

混合扩链剂对聚氨酯弹性体氢键和阻尼性能的影响

易玉华[†], 陈智兴

(华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东广州 510640)

摘要:针对纯 3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷(MOCA)扩链制备的 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)型聚氨酯(PU)弹性体阻尼性能欠佳的问题,采用 MOCA/聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)混合扩链剂,通过预聚体法制备不同扩链剂比例的 PTMG-TDI 型 PU 弹性体.分别采用 FTIR、DSC、DMA 测试发现:随着混合扩链剂中 PTMG1000(M_n 为 1 000)比例增加,PU 的氢键化指数降低,软硬段的微观相分离程度下降,硬段微晶的熔融温度和熔融焓随之减小,损耗因子增大.当 MOCA 与 PTMG1000 的摩尔比为 85:15 时,PU 硬度为 85 A,拉伸强度、撕裂强度分别为 33.1 MPa 和 70.5 kN/m,与纯 MOCA 制备的 PU 相比,硬度下降 5 A,力学强度保持在较高值,损耗因子 $\tan \delta$ 增加,制备的金属轮毂/PU 复合滚轮达到耐久性检测标准,运行噪声降低 3 dB.

关键词:聚氨酯弹性体;扩链剂;氢键;微相分离;阻尼性能

中图分类号:TQ323.8

文献标志码:A

Effect of Mixed Chain Extender on Hydrogen Bond and Damping Properties of Polyurethane Elastomer

YI Yuhua[†], CHEN Zhixing

(College of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Aiming at the problem of poor damping performance of di-phenylmethane diisocyanate (TDI) polyurethane (PU) elastomer prepared by chain extension of pure 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane (MOCA), MOCA/polytetrahydrofuran ether glycol (PTMG) mixed chain extender was used to prepare PTMG-TDI PU elastomer with different chain extender ratios by prepolymer method. FTIR, DSC, and DMA tests showed that with the increase of PTMG1000 ($M_n=1\ 000$) in the mixed chain extender, the hydrogen bonding index of PU reduced, and the microphase separation degree of soft and hard segments decreased leading to the melting temperature and melting enthalpy of hard segment microcrystalline decreased, and the loss factor $\tan \delta$ increased. When the MOCA/PTMG1000 (molar ratio) is 85:15, the PU hardness, tensile strength, and tear strength are 85 A, 33.1 MPa, and 70.5 kN/m, respectively. Compared with the PU prepared by pure MOCA, the hardness is reduced by 5 A, the mechanical strength is maintained at a higher value and the $\tan \delta$ is increased. Finally, the prepared metal hub/PU roller meets the durability test standard, and the operating noise is reduced by 3 dB.

Key words: polyurethane elastomers; chain extender; hydrogen bonds; microphase separation; damping characteristics

* 收稿日期:2021-09-09

基金项目:广东省自然科学基金资助项目(2016A030313520), Natural Science Foundation of Guangdong Province (2016A030313520)

作者简介:易玉华(1969—),女,湖南衡山人,华南理工大学高级工程师,硕士生导师

[†] 通信联系人, E-mail: mmyhyi@163.com

以聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)为软段、2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)和3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷(MOCA)为硬段的聚氨酯(PU)弹性体材料具有模量高、低温柔顺性好、力学强度高、内生热小、承载能力大、与金属黏结性好等特点^[1],适合在动态条件下应用,如各种金属/PU复合结构的轮胎、滚轮、胶辊等。

但某些动态场合应用的PU制品如高速电梯导轨滚轮,除要求承载能力大、使用寿命长之外,还要求运行噪声小^[2-4]。PU弹性体材料常用的改进阻尼性能的方法是在主链或侧链上引入高阻尼基团、互穿网络、共混等^[5-7]。这些方法能有效提高PU的阻尼性能,降低噪声,但内生热也随之大幅增加,不适合重载高速场合。

PU材料分子结构中存在强氢键,硬段间以及软硬段间的氢键度及氢键强度影响着PU的微观相分离程度和聚集态结构,从而影响材料的力学强度和阻尼等性能^[8-9]。

本文通过预聚体法制备PTMG/TDI预聚体,采用MOCA/PTMG1000混合扩链剂制备PU试样。MOCA与异氰酸酯基反应生成脲基,可在硬段间形成强氢键;PTMG1000与软段相容,又能与异氰酸酯基反应,在软硬段间形成氢键。因此,通过混合扩链剂可以调节PU体系的微观相分离程度,获得力学强度、内生热和阻尼性能均衡的PU材料。采用FTIR、DSC、DMA等方法对PU弹性体的氢键、结晶性能、动态性能等进行表征,并分析混合扩链剂对PU力学性能的影响。在此基础上制备出金属轮毂/PU滚轮,对滚轮的耐久性和运行噪声进行分析。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

聚四氢呋喃醚二醇(PTMG, M_n 分别为1 000, 2 000),日本三菱化学株式会社;2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI-100),日本三井化学公司;3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷(MOCA),苏州湘园特种精细化工有限公司。图1为3种材料的结构式。

1.2 PU弹性体的制备

称取适量PTMG2000(M_n 为2 000),加到配有搅拌器、真空系统和温度计的三口烧瓶中,升温至100~120℃,抽真空脱水2~3 h,取样测定水分,当水分质量分数小于0.05%时视为合格。将PTMG2000冷却至40~60℃,加入计量的TDI(NCO与OH摩尔比为2:1),边搅拌边缓慢升温至(80±2)℃,反应2 h,制

得PTMG2000-TDI预聚体。

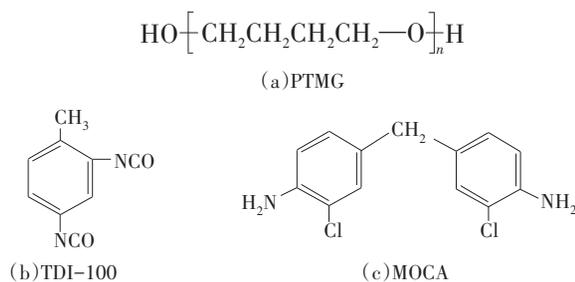


图1 实验材料结构式

Fig.1 Structural formula of experimental materials

取适量预聚体,加热至80~90℃,分别加入计量的MOCA/PTMG1000混合扩链剂,快速搅拌30~60 s,立即倒入预热好的试片模具中,100℃时平板硫化30 min,在100℃烘箱中二次硫化12 h,制得PU弹性体测试样品。不同配比的混合扩链剂制备的PU试样如表1所示。

表1 不同配比的混合扩链剂制备的PU试样

Tab.1 PU samples prepared by mixed chain extenders with different proportions

试样	PU1	PU2	PU3	PU4	PU5
$n_{(\text{MOCA})}:n_{(\text{PTMG1000})}$	100:0	92.5:7.5	85:15	80:20	75:25

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱测试

使用德国Bruker公司的VERTEX 70型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对试样进行测试。扫描波数为500~4 000 cm^{-1} ,扫描次数为64次。

1.3.2 差示扫描量热测试

使用德国耐驰公司的DSC214差示扫描量热仪,气流速度设定为40.0 mL/min,在 N_2 气氛中以10℃/min的加热速率在-40~250℃内进行分析。

1.3.3 动态力学性能测试

采用德国耐驰公司生产的DMA242C型动态热机械分析仪对聚氨酯材料动态力学性能进行测试。设定模式为拉伸模式,温度为-80~120℃,升温速率为5℃/min,频率为10 Hz,最大负荷3 N,最大振幅为40 μm 。

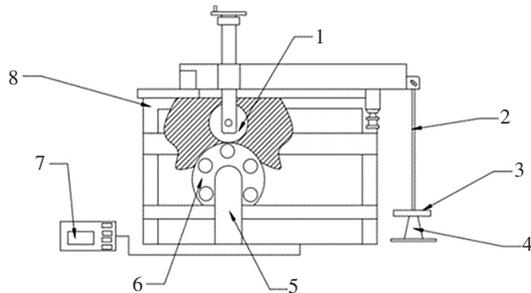
1.3.4 力学性能测试

采用深圳兰博新三思材料检测有限公司的LD24.104型万能材料试验机对材料力学性能进行测试。其中拉伸强度和断裂伸长率按照《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》(GB/T 528—2009)^[10]标准测定;撕裂强度按照《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试

样)》(GB/T 529—2008)^[11]标准测定;邵A硬度按照《橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法》(GB/T 531—1999)^[12]标准,采用LX-A型邵氏橡胶硬度计进行测定.

1.3.5 滚轮耐久性和运行噪声测试

采用自制的耐久性检测装备(图2),将金属轮毂/PU滚轮在100 kg负荷下进行测试,测试速度为5 m/s,连续测试336 h,滚轮不出现异常视为合格.



1—金属轮毂/PU;2—加载杠杆;3—砝码底座;4—砝码;
5—连接轴;6—主动轮;7—控制系统;8—底座

图2 耐久检测装备结构示意图

Fig.2 The diagram of the durability testing equipment

2 结果与讨论

2.1 PU材料的FTIR分析

不同配比的混合扩链剂制备的PU材料的红外光谱如图3所示.从图3可以看出,5种PU材料在 $2\,270\text{ cm}^{-1}$ 处均未出现异氰酸酯基团($-\text{NCO}$)的特征吸收峰,表明PU预聚体中异氰酸酯基团全部与扩链剂反应,成功合成了PU弹性体.在 $3\,280\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,730\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,092\text{ cm}^{-1}$ 处分别为PU中亚氨基($-\text{NH}$)、氨基羰基($\text{C}=\text{O}$)、醚氧基的伸缩振动吸收峰.在 $3\,350\sim 3\,600\text{ cm}^{-1}$ 波数范围没有出现游离 $-\text{NH}$ 伸缩振动峰,说明 $-\text{NH}$ 完全氢键化^[13],并在 $3\,280\text{ cm}^{-1}$ 处产生氢键化 $-\text{NH}$ 伸缩振动峰.几个PU试样的差别在于混合扩链剂MOCA/PTMG1000的比例不同,MOCA与 $-\text{NCO}$ 反应生成脲基,PTMG1000与 $-\text{NCO}$ 反应生成氨基,主要影响羰基的红外吸收.因此,对 $1\,600\sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$ 羰基区进行氢键化程度分析.对该区域进行傅里叶去卷积处理,在 $1\,700\sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$ 内主要为游离和氢键化氨基羰基;在 $1\,600\sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$ 内主要为游离和氢键化脲基,其伸缩振动峰的位置分别位于 $1\,731\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,717\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,694\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 附近^[14],如图4所示.对傅里叶去卷积后的特征峰进行Gaussian拟合,通过拟合后的拟合峰与相应的峰面积计算出氢键化指数(Hydrogen Bonding Index, HBI)值,结果如表2所示.

羰基的氢键化指数(HBI)的计算公式为^[15-17]:

$$\text{HBI} = \frac{\sum S_b}{\sum S_f} \quad (1)$$

式中: S_f 和 S_b 分别为游离和氢键化羰基特征峰面积.

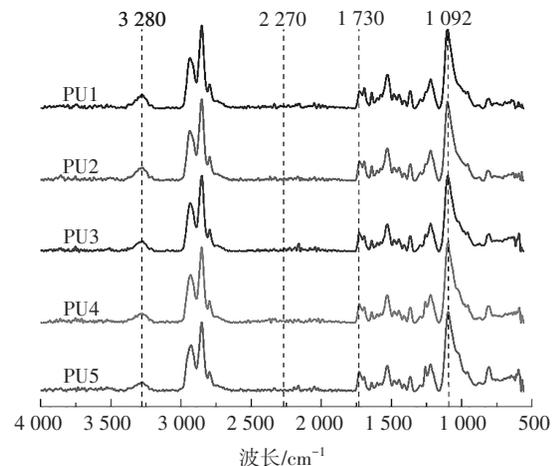


图3 PU材料的红外光谱图

Fig.3 Infrared spectrum of PU materials

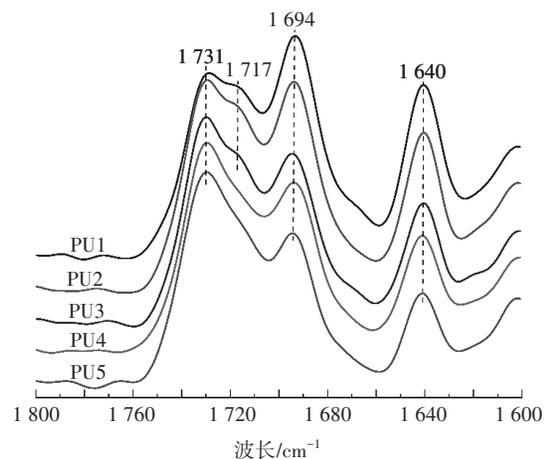


图4 PU材料的傅里叶去卷积图

Fig.4 Fourier deconvolution graph of PU materials

表2 羰基氢键化拟合结果

Tab.2 Fitting results of carbonyl hydrogen bonding

试样	分峰面积				HBI
	氢键化 脲基	游离脲基	氢键化 氨基羰基	游离 氨基羰基	
PU1	1.741 29	2.971 78	1.221 17	1.574 56	0.651 6
PU2	1.516 74	2.772 99	1.293 33	1.980 44	0.591 2
PU3	1.097 32	2.283 88	1.174 28	2.020 02	0.527 8
PU4	1.183 99	2.184 95	0	2.146 35	0.273 4
PU5	0.708 36	1.722	0	2.024 82	0.189 1

从表2可以看出,纯MOCA扩链的PU1氢键化指数为0.651 6,随着混合扩链剂中PTMG1000比例提

高,PU 中羰基的氢键化指数逐步降低,当 MOCA 与 PTMG1000 摩尔比为 85:15 时,PU3 的氢键化指数下降至 0.527 8.这是由于 PTMG 与—NCO 反应生成的氨基,极性与内聚能均比 MOCA 与—NCO 反应生成的脲基低,不利于硬段间形成强氢键. MOCA 与 PTMG1000 摩尔比达到 80:20 后,PU4 与 PU5 中氢键化氨基羰基吸收峰消失,PU 的氢键化指数急剧减小,仅分别为 0.273 4 和 0.189 1.这是由于 PTMG 与软段相容,溶解于软段中的硬段增加,从而导致硬段间氢键作用减弱.

2.2 PU 材料的 DSC 分析

不同比例混合扩链剂制备的 PU 材料的 DSC 实验结果如图 5 所示.从图 5 可以看出,5 个试样均在 $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近出现了软段玻璃化转变温度、软段结晶熔融峰和硬段结晶熔融峰.从 PU1 至 PU5,软段玻璃化转变温度 $T_{g,s}$ 相近;软段熔融焓 $\Delta H_{m,s}$ 逐步提高;硬段熔融焓 $\Delta H_{m,h}$ 则逐步下降,熔融焓的计算结果如表 3 所示.这是 PU 中软硬段的微观相分离程度和交联密度共同作用的结果, $T_{g,s}$ 随微观相分离程度的增加而下降,随交联密度的增加而增加. PU1 的软段熔融焓为 3.161 J/g ,至 PU3 和 PU5 分别提高到 5.997 J/g 和 7.152 J/g ,这是由于扩链剂 MOCA 分子结构中有 4 个活泼氢,可形成一定的交联,随着混合扩链剂中 PTMG 含量增加,PU 体系中的交联密度逐步降低,有利于软段结晶,软段熔融焓升高.硬段熔融焓的变化情况则相反,PU1 的硬段熔融焓为 8.089 J/g ,PU3 和 PU5 分别下降到 6.639 J/g 和 4.358 J/g .这是由于随着混合扩链剂中 PTMG 含量增加,软硬段间相容性增加,更多的软段溶解于硬段相中,不利于硬段相的聚集和结晶.

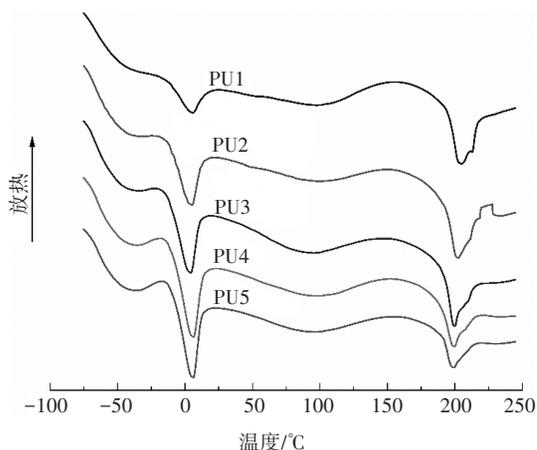


图 5 PU 材料的 DSC 实验结果

Fig.5 DSC experimental results of PU materials

表 3 PU 材料的 DSC 特征温度与熔融焓

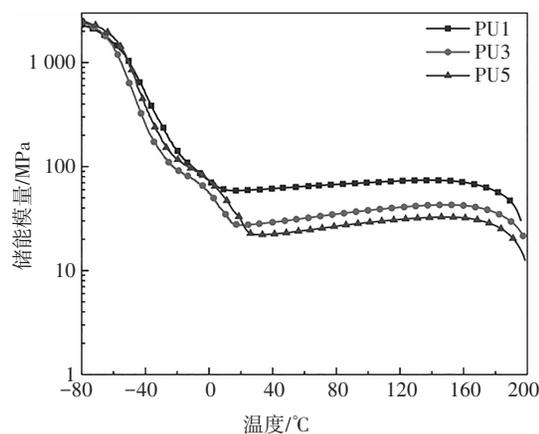
Tab.3 DSC characteristic temperature and melting enthalpy of PU materials

试样	$T_{g,s}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{m,s}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_{m,h}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PU1	-66.95	3.161	8.089
PU2	-64.38	4.818	7.904
PU3	-66.87	5.997	6.639
PU4	-65.03	7.043	5.372
PU5	-63.82	7.152	4.358

2.3 PU 材料动态力学性能

不同比例混合扩链剂制备的 PU 试样储能模量 E' -温度关系如图 6(a) 所示.由图 6(a) 可以看出,在 $-80\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内,3 个试样的 E' 均随温度的增加而下降;在 $20\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内, E' 相对稳定,这个温度范围被称作储能模量平台区,也是 PU 制品的主要使用温度范围.平台区储能模量大小为:PU1>PU3>PU5.这是由于 PU1 为纯 MOCA 扩链,生成脲基,内聚能高.同时脲基有 2 个活性氢可以形成双配位的氢键,构成平面状双分叉结构,在硬段微区产生较强的内聚力,有利于硬段聚集形成硬段微晶,从而起到交联作用.在 PU 的 DMA 测试中,常用 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时储能模量的比值表征 PU 体系微相分离程度, E'_{-30}/E'_{70} 越小,PU 的微相分离程度越高^[18].3 个试样在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时储能模量值如表 4 所示.比较 E'_{-30}/E'_{70} 的值,可得 PU1<PU3<PU5,与红外分析结果一致.

3 种 PU 试样的损耗因子 $\tan\delta$ -温度关系图如图 6(b) 所示.由图 6(b) 可知,PU1、PU3 和 PU5 的软段玻璃化转变温度接近;在 $-30\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内,3 种 PU 的 $\tan\delta$ 值大小顺序为:PU1<PU3<PU5.这是由于随着混合扩链剂中 PTMG 含量增加,软硬段相容性增大,微相分离程度减小,溶于软段相中的硬段增加,软段运动



(a) 储能模量

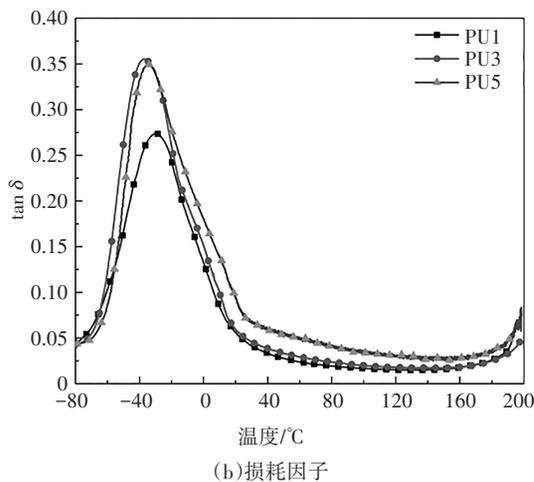


图6 PU材料的动态力学性能图

Fig.6 The dynamic mechanical properties of PU materials

表4 PU试样材料的动态力学数据分析

Tab.4 Dynamic mechanical data analysis of PU materials

试样	储能模量 E'/MPa		E'_{-30}/E'_{70}
	-30 °C	70 °C	
PU1	258.2	66.2	3.90
PU3	137.6	33.4	4.12
PU5	184.7	25.4	7.27

能力减弱,内摩擦力增加,将外界机械振动转化为热能的能力增强,有利于减小PU电梯轮在使用过程中的噪声.

2.4 PU材料的力学性能

不同比例混合扩链剂制备的PU试样的拉伸强度、撕裂强度、断裂伸长率、硬度的力学性能结果如表5所示.由表5可知,5个试样的拉伸强度、撕裂强度和硬度值的大小排序为:PU1 > PU2 > PU3 > PU4 > PU5.纯MOCA扩链的PU1硬度达到90 A,拉伸强度和撕裂强度也比较高,分别为39.8 MPa与75.8 kN/m;随着混合扩链剂中PTMG含量增加,PU材料的硬度和力学强度均逐步下降.MOCA扩链时生成脲基,脲基的内聚能为47.9 kJ/mol;PTMG扩链生成氨基酯基,内聚能为36.3 kJ/mol.脲基具有更高的极性,还可形成双配位氢键,这些都有利于软硬段间的微观相分离,促进硬段聚集形成微晶,起到交联点的作用,有利于提高PU的力学强度和硬度.本文中,PTMG起到了扩链剂与内增塑剂的双重作用,其分子结构与PU软段主链结构相同,与软段可以互溶;同时端羟基与预聚体中的NCO反应生成氨基甲酸酯.由表5可知,PU3的拉伸强度、撕裂强度分别为33.1 MPa和

70.5 kN/m,与PU1相比,PU3强度下降不多,在保证较高力学强度的同时,硬度有效的减小到85 A.在实际应用中,硬度降低后,PU电梯滚轮在运行中变形量增加,运行更平稳,同时噪声小.随着混合扩链剂中PTMG比例进一步增加,PU中的交联密度减小,硬段含量降低,PU呈现出较大塑性,PU4和PU5断裂伸长率增大,硬度和力学强度降低.

表5 PU试样材料力学性能

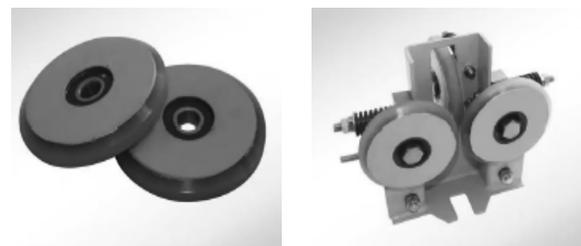
Tab.5 Mechanical properties of PU materials

试样	拉伸强度/MPa	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	断裂伸长率/%	硬度/A
PU1	39.8(1.4)	75.8(2.3)	558(23)	90(1)
PU2	34.8(0.8)	72.9(1.4)	552(14)	88(1)
PU3	33.1(0.7)	70.5(1.5)	575(11)	85(1)
PU4	30.2(1.3)	65.6(2.4)	649(29)	83(1)
PU5	28.4(1.1)	57.0(1.9)	695(13)	80(1)

注:括号内数字为标准偏差.

2.5 耐久性能分析

采用PU1、PU3、PU5聚氨酯体系,通过预聚体法制备金属轮毂/PU复合滚轮,金属轮毂材质为Q235普通碳素结构钢,直径为101 mm,PU厚度为12 mm.复合滚轮与滚动导靴实物如图7所示.



(a)金属轮毂/PU复合滚轮

(b)滚动导靴

图7 复合滚轮与滚动导靴实物图

Fig.7 Physical picture of roller and rolling guide shoe

金属轮毂/PU复合滚轮为高速电梯滚动导靴滚轮,运行速度大于5 m/s的电梯称为高速电梯.滚轮耐久性检测标准为:100 kg载荷、速度5 m/s条件下,连续测试336 h,滚轮不出现任何问题.

测试中发现:PU1和PU3制备的滚轮能通过检测,测试过程中滚轮运行平稳,维持在50 °C左右.PU5在开始测试8 h左右产生晃动,温度上升至65 °C,30 min后晃动加剧,PU熔化脱层.

将PU1和PU3制备的滚轮,装配成滚动导靴,安装到电梯上,在楼盘上进行噪声检测.在其他条件相同的情况下,与PU1制备的滚轮相比,PU3制备的滚

轮运行噪声降低3 dB,基本满足楼宇电梯的使用要求.

3 结论

基于PTMG-TDI型聚氨酯预聚体,采用MOCA/PTMG混合扩链剂制备PU弹性体,PTMG起到扩链剂和内增塑剂的双重功效.当MOCA与PTMG混合摩尔比为85:15时,PU3微观相分离程度适中,与纯MOCA扩链制备的PU1相比,硬度降低5 A,力学强度保持较高值, $\tan\delta$ 值增加.PU3具有力学性能、动态性能和阻尼性能均衡的优点.由PU3制备的复合结构滚轮同时满足耐久性和降噪的要求,可为动态条件下使用的PU材料的研制提供借鉴.

参考文献

- [1] 刘凉冰,温卫东,刘红梅,等. PTMG/MDI体系聚氨酯弹性体的力学性能研究[J]. 聚氨酯工业,2009,24(2):13-16.
LIU L B, WEN W D, LIU H M, *et al.* Study on mechanical properties of MDI/PTMG type polyurethane elastomer[J]. Polyurethane Industry, 2009, 24(2): 13-16. (In Chinese)
- [2] ZHAO X Y, SHOU T, LIANG R R, *et al.* Bio-based thermoplastic polyurethane derived from polylactic acid with high-damping performance [J]. Industrial Crops and Products, 2020, 154: 112619.
- [3] CHEN S B, WANG Q H, WANG T M. Mechanical, damping, and thermal properties of calcium sulfate whisker-filled castor oil-based polyurethane/epoxy IPN composites [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2011, 30(6): 509-515.
- [4] ZHU X D, KIM B J, WANG Q W, *et al.* Recent advances in the sound insulation properties of bio-based materials [J]. BioResources, 2013, 9(1): 1764-1786.
- [5] 李会. MDI型聚氨酯阻尼材料的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2010:39-41.
LI H. Synthesis and properties of damping material based on polyurethane elastomers[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010:39-41. (In Chinese)
- [6] LÜ X S, HUANG Z X, HUANG C, *et al.* Damping properties and the morphology analysis of the polyurethane/epoxy continuous gradient IPN materials [J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 88: 139-149.
- [7] ZHANG X L, XIAO J J, ZHOU H J, *et al.* Synthesis and characterization of damping polyurethane derived from poly (neopentyl glycol propoxylated succinic acid) [J]. Journal of Polymer Research, 2015, 22(6): 1-8.
- [8] 李会,周青,杨万泰,等. MDI异构体对聚氨酯弹性体微观结构和性能的影响[J]. 聚氨酯工业, 2010, 25(3): 22-25.
LI H, ZHOU Q, YANG W T, *et al.* The effects of MDI isomer on the micro-structure and property of polyurethane elastomer [J]. Polyurethane Industry, 2010, 25(3): 22-25. (In Chinese)
- [9] 余成科,崔屹,付会娟,等. NDI型聚氨酯弹性体的氢键研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2012, 39(6): 52-57.
YU C K, CUI Y, FU H J, *et al.* Hydrogen bonding in polyurethane elastomers based on 1,5-naphthalene diisocyanate [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2012, 39(6): 52-57.
- [10] 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定:GB/T 528—2009[S]. 北京:中国标准出版社, 2009.
Rubber, vulcanized or thermoplastic—determination of tensile stress-strain properties: GB/T 528—2009 [S]. Beijing: China Standards Press, 2009. (In Chinese)
- [11] 硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样):GB/T 529—2008[S]. 北京:中国标准出版社, 2008.
Rubber, vulcanized or thermoplastic—determination of tear strength (trouser, angle and crescent test pieces): GB/T 529—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008. (In Chinese)
- [12] 橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法:GB/T 531—1999[S]. 北京:中国标准出版社, 1999.
Rubber—determination of indentation hardness by means of pocket hardness meters: GB/T 531—1999[S]. Beijing: China Standards Press, 1999. (In Chinese)
- [13] LIU J Z, PAN Z Q, GAO Y. Influence of the hard-segment content on the structure and properties of segmented polyurea [J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2006, 32(10): 1187-1191.
- [14] FESTE L G. Synthesis and properties of segmented polyurethane elastomers with molecularly uniform hard segments based on 1,5-naphthalene diisocyanate and 1,4-butanediol [J]. Polymer Bulletin, 2004, 6: 42-62.
- [15] KONG Z Y, TIAN Q, ZHANG R Y, *et al.* Reexamination of the microphase separation in MDI and PTMG based polyurethane: fast and continuous association/dissociation processes of hydrogen bonding [J]. Polymer, 2019, 185: 121943.
- [16] LEI W Q, FANG C Q, ZHOU X, *et al.* Polyurethane elastomer composites reinforced with waste natural cellulosic fibers from office paper in thermal properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 197: 385-394.
- [17] XU W, ZHANG R Y, LIU W, *et al.* A multiscale investigation on the mechanism of shape recovery for IPDI to PPDI hard segment substitution in polyurethane [J]. Macromolecules, 2016, 49(16): 5931-5944.
- [18] 郭留杰. 低生热聚氨酯弹性体的研制及其在高速造纸胶辊上的应用研究[D]. 广州:华南理工大学, 2015:28-30.
GUO L J. Preparation of low heat-generating polyurethane elastomer and application in the paper making roller with high speed [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015: 28-30. (In Chinese)