

• 研究论文 •

生物基扩链剂呋喃二甲醇对热固性聚氨酯的性能调控

段禧龙^{1,2} 李君华² 刘志春^{1*} 张亚杰¹

(¹中国科学院宁波材料技术与工程研究所 浙江省先进燃料电池与电解池技术重点实验室 宁波 315201)

(²辽宁石油化工大学石油化工学院 抚顺 113005)

摘要: 生物基扩链剂替代石化基扩链剂有助于聚氨酯产业向绿色可持续化方向发展。以生物基扩链剂 2,5-呋喃二甲醇(FDM)、蓖麻油多元醇 1750 (Castor oil-based polyol 1750, COP-1750) 和聚合 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(PMDI)为原料,通过与石化基芳环扩链剂间苯二酚二(2-羟乙基)醚(HER)和无扩链剂做对比,系统探究了生物基扩链剂与石化基扩链剂对热固性聚氨酯性能的影响。生物基扩链剂FDM合成的热固性聚氨酯(TS-PU-FDM)拉伸强度、弯曲强度和压缩屈服强度分别是60.36、66.14和58.25 MPa,优于石化基扩链剂HER(TS-PU-HER)和无扩链剂(TS-PU-CK)的热固性聚氨酯,其中拉伸强度分别提高了34.31%和147.57%,弯曲强度分别提高了16.45%和25.00%。TS-PU-FDM在5 wt% H₂SO₄水溶液、1 wt% NaOH水溶液、去离子水和海水中浸泡21天后拉伸强度均可保持在原始拉伸强度的97%以上。FDM作为生物基芳环扩链剂可以替代石化基芳环扩链剂HER,为将来开发生物基热固性聚氨酯提供了一种绿色可持续扩链剂。

关键词: 生物基扩链剂; 呋喃二甲醇; 热固性聚氨酯; 力学性能; 耐酸碱

Performance Regulation of Thermosetting Polyurethanes Using the Bio-based Chain Extender Furandimethanol

DUAN Xi-long^{1,2}, LI Jun-hua², LIU Zhi-chun^{1*}, ZHANG Ya-jie¹

(¹*Institute of Materials Technology and Engineering Chinese Academy of Sciences, Zhejiang Key Laboratory of Advanced Fuel Cells and Electrolyzers Technology, Ningbo 315201*)

(²*School of Petrochemical Technology, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113005*)

Abstract: The replacement of petrochemical-based chain extenders with bio-based alternatives is essential for driving the polyurethane industry toward green and sustainable development. In this study, the bio-based chain extender 2,5-furandimethanol (FDM), castor-oil-based polyol 1750 (COP-1750), and polymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (PMDI) were employed as raw materials. By comparing the systems formulated with the petrochemical aromatic chain extender hydroquinone di(β -hydroxyethyl) ether (HER) and with no chain extender, the effects of bio-based and petrochemical-based chain extenders on the performance of thermosetting polyurethanes were systematically investigated. The thermosetting polyurethane synthesized using FDM (TS-PU-FDM) exhibited tensile strength, flexural strength, and compressive yield strength values of 60.36, 66.14, and 58.25 MPa, respectively, outperforming both the HER-based (TS-PU-HER) and chain-extender-free (TS-PU-CK) polyurethanes. Compared with TS-PU-HER and TS-PU-CK, the tensile strength of TS-PU-FDM increased by 34.31% and 147.57%, while the flexural strength increased by 16.45% and 25.00%, respectively. After immersion for 21 days in 5 wt%

H₂SO₄, 1 wt% NaOH, deionized water, and seawater, the tensile strength of TS-PU-FDM remained above 97% of its original value. These results demonstrate that FDM, as a bio-based aromatic chain extender, can effectively replace the petrochemical aromatic chain extender HER, providing a green and sustainable chain-extending alternative for the future development of bio-based thermosetting polyurethanes.

Keywords: Bio-based chain extender; Furandimethanol; Thermosetting polyurethane; Mechanical properties; Acid-alkali resistance

引用: 段禧龙, 李君华, 刘志春, 张亚杰. 生物基扩链剂呋喃二甲醇对热固性聚氨酯的性能调控. 高分子通报, 2026, 39(4), 619–630.

Citation: Duan, X. L.; Li, J. H.; Liu, Z. C.; Zhang, Y. J. Performance regulation of thermosetting polyurethanes using the bio-based chain extender furandimethanol. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(4), 619–630.

热固性聚氨酯(thermosetting polyurethane, TS-PU)因其独特的三维交联网络结构,在力学性能、热稳定性和耐溶剂性等方面表现优异,使其在涂料、胶黏剂、密封胶以及结构部件等领域得到广泛应用^[1]。芳环扩链剂广泛应用于高性能热固性聚氨酯合成^[2],当前芳环扩链剂主要来自石化资源,如4,4'-亚甲基二(2-氯苯胺)(MOCA)、对苯二酚二羟乙基醚(HQEE)和间苯二酚二(2-羟乙基)醚(HER)等,存在不可持续性与环保性等问题^[3]。生物基扩链剂直接或间接来自可再生生物质^[4],具有环保和可持续的特点,但目前与传统石化基芳环扩链剂相媲美的生物基芳环扩链剂替代品相对较少。因此,开发高性能的生物基芳环扩链剂,对推动聚氨酯产业的绿色转型与可持续发展具有实际应用意义。

芳环扩链剂通过其刚性芳环结构嵌入聚氨酯硬段来增强分子间作用力与微相分离程度^[5],大幅提升材料的力学、热学和耐溶剂性能。张凯平等^[6]研究发现石化基芳环扩链剂MOCA的聚氨酯拉伸强度比脂肪族扩链剂1,4-丁二醇(BDO)的提高约39%。王雪萌等^[7]选用HQEE为扩链剂的聚氨酯拉伸强度比1,6-己二醇(HDO)的提高约17%。一些研究证明芳环扩链剂HQEE、HER和MOCA的聚氨酯耐温性优,玻璃化转变温度比脂肪族扩链剂BDO提高约6 °C^[8–10]。荆晓东等^[11]研究发现石化基芳环扩链剂二甲硫基甲苯二胺(DMTDA)的聚氨酯70 °C下在50%硫酸水溶液和18%盐酸水溶液中浸泡72 h后拉伸强度恢复率均在68%以上。目前生物基扩链剂主要为脂肪族二醇类扩链剂^[12],如生物基1,3-丙二醇(Bio-PDO),Datta等^[13]使用Bio-PDO合成的聚氨酯拉伸强度仅为25.5 MPa。含有刚性芳环的二醇类生物基扩链剂还相对较少,Duval等^[14]通过咖啡酸制

备生物基芳环扩链剂咖啡酸乙酯二醇(EC-diol),以EC-diol为扩链剂的聚氨酯拉伸强度仅为29.8 MPa,其他生物基芳环扩链剂报道较少。

2,5-呋喃二甲醇(FDM)来自生物质果糖脱水生成的5-羟甲基糠醛(HMF)再经还原获得,具有可再生的属性,分子结构中含与石化基苯环相似的呋喃芳环,具有新型生物基芳环二醇扩链剂的潜力。本研究以FDM作为生物基扩链剂,与蓖麻油多元醇1750(Castor Oil-based Polyol 1750)、聚合MDI(PMDI)反应,合成热固性聚氨酯(TS-PU-FDM),通过与无扩链剂(TS-PU-CK)和石化基扩链剂HER(TS-PU-HER)对比,评估FDM替代HER的可行性,为开发高性能绿色生物基聚氨酯材料提供理论依据与技术基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,5-呋喃二甲醇(FDM),纯度≥99.5%,实验室自制;间苯二酚二(2-羟乙基)醚(HER),纯度≥98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;蓖麻油多元醇1750(Castor oil-based polyol 1750,COP-1750),工业级,普尔米高新材料(佛山)有限公司;聚合4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(PMDI),WANNATE[®] PM-200,万华化学集团股份有限公司;有机硅消泡剂,工业级,临沂仁达新材料科技有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪:型号NICOLET 6700,美国Thermo公司;热重分析仪:型号TG 209 F1,德国耐驰公司;动态热机械分析仪:型号DMAQ800,TA Instruments公司;1 kN电子万能试验机:型号JZL-D,扬州市精卓试验机械厂;30 kN万能材料试验机:型号Z1.0/30.0, ZwickRoell GmbH & Co.KG。

1.2 热固性聚氨酯(TS-PU)合成

TS-PU-CK的合成是在25℃下,将38.16 g COP-1750与有机硅消泡剂(TS-PU-CK 0.1 wt%)加入单口烧瓶(250 mL)中,加入30.00 g PMDI,搅拌10 min (转速1000 r/min),得到均匀的预聚物。

TS-PU-HER合成是在25℃下,将4.05 g HER与30.53 g COP-1750加入单口烧瓶(250 mL)中,加入有机硅消泡剂(TS-PU-HER 0.1 wt%)和30.00 g PMDI,搅拌10 min (转速1000 r/min),得到均匀的预聚物。

TS-PU-FDM合成是在25℃下,将2.61 g FDM与30.53 g COP-1750加入单口烧瓶(250 mL)中,加入有机硅消泡剂(TS-PU-FDM 0.1 wt%)和30.00 g PMDI,搅拌10 min (转速1000 r/min),得到均匀的预聚物。

将上述3组预聚物样品抽真空至0.1 kPa,直至无气泡,快速将预聚物倒入模具,在25℃恒温

箱中固化24 h,获得不同规格的热固性聚氨酯样条。具体不同原料质量、摩尔量、物料比例见表1,制备流程图如图1所示。

1.3 分析测试方法

1.3.1 密度测试

参考GB/T 6343—2009《泡沫塑料和泡沫橡胶表观密度的测定》,取边长为50 mm且表面规整的立方体样品放置在测量台上,确保其稳定后记录空气中的重量。再将样品放入预先校准的乙醇中,记录其在乙醇中的重量。根据2次测量的重量差,使用阿基米德原理计算样品的密度。

1.3.2 硬度测试

参考GB/T 531.1—2008《橡胶硬度计压入法测定硬度第1部分:邵氏硬度计》使用A型硬度计测试硬度。样品厚度至少6 mm,试样的其他尺寸测量时距离A型硬度计的边缘至少12 mm。取6个

表1 不同热固性聚氨酯网络的原料组成
Table 1 Composition of raw materials for different TS-PU networks

Sample	<i>m</i> (PMDI) (g)	<i>m</i> (COP-1750) (g)	<i>m</i> (HER) (g)	<i>m</i> (FDM) (g)	PMDI/COP-1750/Chain extender (molar ratio)	<i>R</i> ^a
TS-PU-CK	30.00	38.16	—	—	—	1.05
TS-PU-HER	30.00	30.53	4.05	—	5/4/1	1.05
TS-PU-FDM	30.00	30.53	—	2.61	5/4/1	1.05

^a *R*: molar ratio of isocyanate groups (—NCO) to hydroxyl groups (—OH)

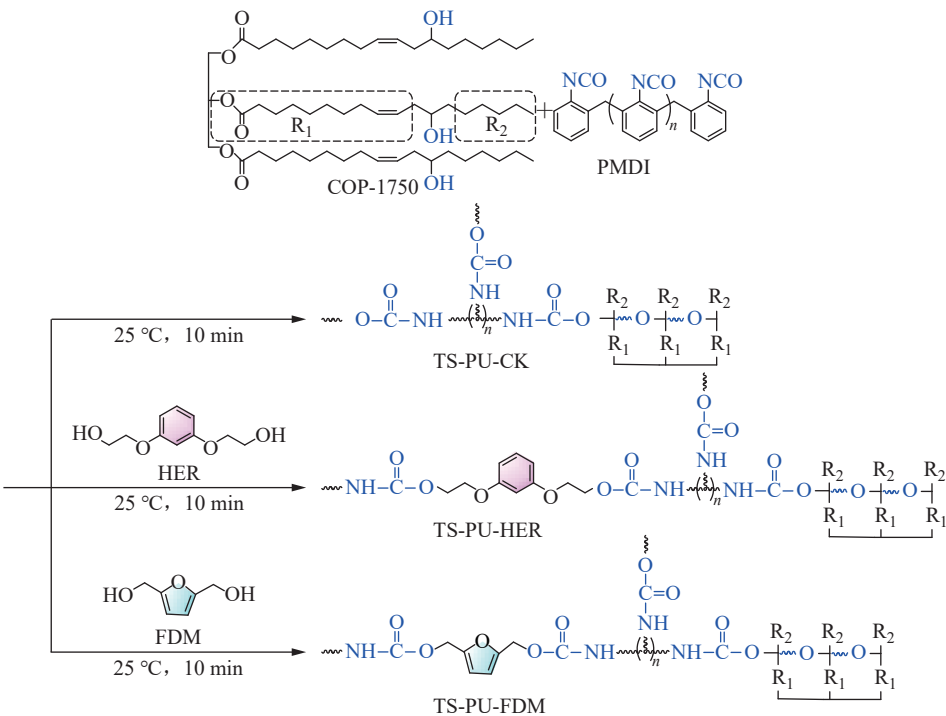


图1 不同热固性聚氨酯网络的合成路线
Figure 1 Synthetic route to different TS-PU networks

不同的点进行测试,求平均值。

1.3.3 生物基含量计算

生物基含量是指来自可再生生物质来源的碳元素质量占产品总有机碳质量的百分比,可通过式(1)计算^[15]:

$$B_c = \frac{m_{c,bio}}{m_{c,total}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, B_c 为生物基含量, %; $m_{c,bio}$ 为样品中由蓖麻油多元醇 1750 和 FDM 引入的碳元素质量, g, 用于表征体系中生物基碳的贡献; $m_{c,total}$ 为 TS-PU-FDM 中总碳元素的质量, g。该方法基于原料来源的假设, 所得生物基含量为理论计算值。

1.3.4 凝胶含量计算

将 3 种样品在 80 °C 真空烘箱中干燥 12 h, 后取约 50 mg 样品记为 m_0 。再将所有样品分别浸于 20 mL 装有乙酸乙酯(EA)、丙酮(AC)、二氯乙烷(EDC)和甲苯(PhMe)的样品瓶中, 然后在 25 °C 下浸泡 48 h。最后在 60 °C 真空烘箱中干燥 24 h 后取出称重, 记为 m_1 。

$$\omega_g = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, ω_g 为凝胶质量分数, %。

1.3.5 傅里叶变换红外光谱测试

模式为全反射, 波数范围为 400~4000 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。根据红外光谱分析样品中游离羰基和氢键缔合羰基, 经高斯方程分峰和峰面积拟合, 对 2 种特征峰面积进行计算。通过式(3)~(5)计算氢键结合度(r)、相分离度(S_p)和相混合度(M_p)^[16-18]。

$$r = \frac{A_{1705}}{A_{1733}} \quad (3)$$

$$S_p = \frac{r}{r+1} \quad (4)$$

$$M_p = 1 - S_p \quad (5)$$

其中, A_{1733} 为游离羰基拟合峰的面积; A_{1705} 为氢键缔合羰基拟合峰的面积。

1.3.6 热重分析

参考 ISO 11358《塑料—聚合物热重分析(TG)—通则》, 称取 5 mg 左右样品置于坩埚内, 在氮气氛围下对 TS-PU 进行分析, 测试温度为 25~810 °C, 升温速率为 10 °C/min。

1.3.7 动态热机械性能测试

参考 GB/T 33061—2016《塑料动态力学性能

的测定》, 样品规格控制在 30 mm × 4 mm × 1 mm (长×宽×厚), 升温速率为 5 °C/min, 测温范围为 -100 °C 升至 125 °C, 最大动态负荷为 2 N, 频率为 1 Hz, 最大振幅为 5 μm , 采用拉伸模式。

1.3.8 常温拉伸测试

参考 GB/T 528—2009《橡胶拉伸应力—应变性能的测定》, 哑铃型试样尺寸约为 35 mm × 6 mm × 1 mm (长×宽×厚), 温度 (23±2) °C, 拉伸速度 50 mm/min, 每个样品测试 3 次, 取平均值。

1.3.9 压缩测试

参考 GB/T 2567—2021《树脂浇铸体性能试验方法》, 试样尺寸约为 25 mm × 10 mm × 10 mm (长×宽×厚), 温度 (23±2) °C, 相对湿度 (50±5)%, 试验速度为 5 mm/min。每个样品测试 3 次, 取平均值。

1.3.10 抗弯曲测试

参考 GB/T 9341—2008《塑料弯曲性能的测定》, 弯曲试样尺寸约为 80 mm × 10 mm × 4 mm (长×宽×厚), 温度 (23±2) °C, 相对湿度 (50±5)%, 试验速度 2 mm/min, 跨度 64 mm。每个样品测试 3 次, 取平均值。

1.3.11 耐酸、碱、水和海水性能测试

参考 GB/T 11547—2008《塑料耐液体化学试剂性能的测定》, 对浸泡前的 3 种样品进行拉伸测试, 记录拉伸强度为 Y_1 。将 3 种样品的拉伸样条分别完全浸没在装有 20 mL 5 wt% H_2SO_4 水溶液、20 mL 1 wt% 的 NaOH 水溶液、20 mL 去离子水和 20 mL 海水的样品瓶中, 在 25 °C 下浸泡 3、7 和 21 天, 泡周期结束后用清水冲洗试样后擦干。最后在 60 °C 真空烘箱中干燥 2 h 后, 取出进行拉伸测试, 记录拉伸强度为 Y_2 , 通过式(6)计算浸泡后性能恢复率 R_r 。

$$R_r = \frac{Y_2}{Y_1} \times 100\% \quad (6)$$

2 结果与讨论

2.1 TS-PU 结构分析

TS-PU 的傅里叶变换红外光谱(FTIR)如图 2(a)所示, 3 个样品 TS-PU-CK、TS-PU-HER 和 TS-PU-FDM 结构相似均符合热固性聚氨酯基本特征峰。1718 cm^{-1} 处为氨基甲酸酯上的 C=O 伸缩振动峰, 1538 cm^{-1} 处为氨基甲酸酯上形成缔合氢键的 C—N 伸缩振动峰。1066 cm^{-1} 处为氨基甲

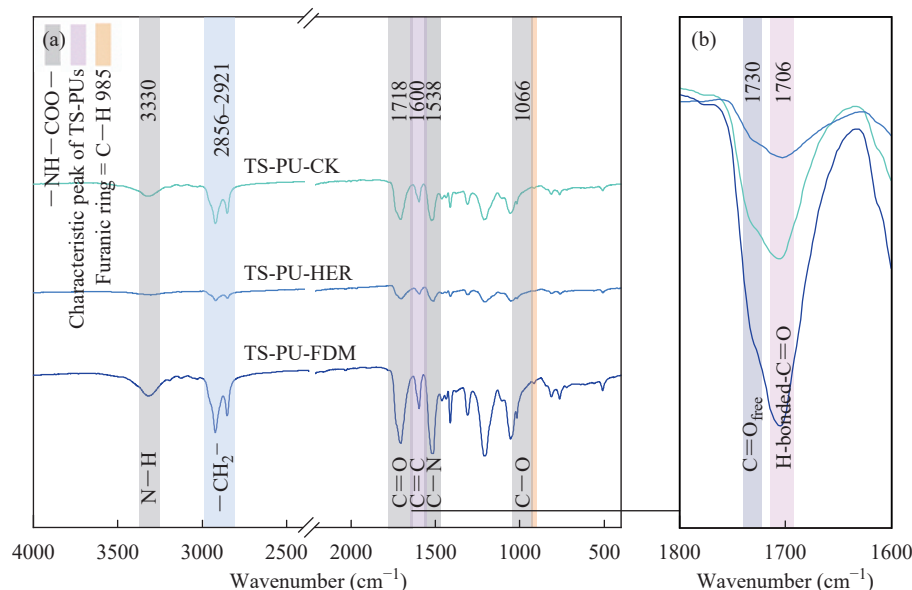


图2 不同热固性聚氨酯网络的傅里叶变换红外光谱(a)和在波长1600~1800 cm^{-1} 处的局部放大图(b)

Figure 2 (a) Fourier transform infrared spectra and (b) locally amplified infrared spectra in the range of 1600~1800 cm^{-1} of different TS-PU networks

酸酯上的C—O伸缩振动峰^[19]。其中3330 cm^{-1} 处的峰值比较宽阔,表明氨基甲酸酯中N—H键的伸缩振动峰的出现,且N—H基团存在大量氢键^[20]。2856~2921 cm^{-1} 处的峰为蓖麻油多元醇1750中—CH₂—的特征峰。985 cm^{-1} 处为呋喃环上的C—H弯曲振动峰,说明生物基扩链剂FDM参与了聚合反应。

通过对红外光谱进一步的解析,研究TS-PU的微相分离情况。如图2(b)所示,将1718 cm^{-1} 分峰为1730和1706 cm^{-1} ,分别代表游离羰基和缔合氢键的羰基。基于羰基区特征峰积分计算游离羰基和缔合氢键的羰基含量,根据式(3)、(4)、(5)计算氢键结合度(r)、相分离度(DPS)和相混合度(DPM)。结果如表2所示,TS-PU-FDM的相分离度最高为0.87,TS-PU-HER的相分离度最低为0.77,表明生物基扩链剂FDM对TS-PU的微相分离有促进作用,链段间形成的氢键作用增强。在TS-PU-FDM网络中的微相结构形成密堆积相区,

在高应力作用下有效分散和传递应力,防止局部应力集中、有效限制分子链的滑移和形变^[21]。

对TS-PU网络聚合物进行凝胶含量测试。如图3(a)所示,TS-PU网络聚合物在EA、AC、EDC和PhMe中25 $^{\circ}\text{C}$ 浸泡48 h后不会发生溶解。TS-PU网络聚合物凝胶含量见表3,3种样品的凝胶含量均超过90%。这表明所有TS-PU网络聚合物都形成了高度交联的三层网络结构。其中TS-PU-FDM凝胶含量均高于TS-PU-HER与TS-PU-CK对照,说明FDM合成的聚氨酯交联度高于HER和无扩链剂。这与其耐溶剂和水解性能优异是一致的。

2.2 TS-PU热学性能分析

TS-PU网络聚合物的TGA曲线如图4(a)~4(c)所示。TS-PU-CK、TS-PU-HER和TS-PU-FDM的初始热降解温度($T_{d,5\%}$)见表4,分别为185.2、199.2和177.6 $^{\circ}\text{C}$,3种样品均能满足热固性聚氨酯的常规温度使用范围^[22~24]。TS-PU网络聚合物的

表2 不同热固性聚氨酯网络中游离C=O的拟合峰及缔合氢键C=O的面积分数

Table 2 Area fractions of the fitting peaks of free C=O and associated hydrogen bonds of C=O in TS-PU different networks

Sample	Free C=O		H-bonded C=O		r^a	M_p	S_p
	Wavenumber (cm^{-1})	Peak area (%)	Wavenumber (cm^{-1})	Peak area (%)			
TS-PU-CK	1734	16.84	1706	83.15	4.93	0.83	0.17
TS-PU-HER	1724	22.79	1700	77.20	3.38	0.77	0.23
TS-PU-FDM	1733	12.89	1704	87.10	6.75	0.87	0.13

^a r : degree of hydrogen bonding of the carbonyl group

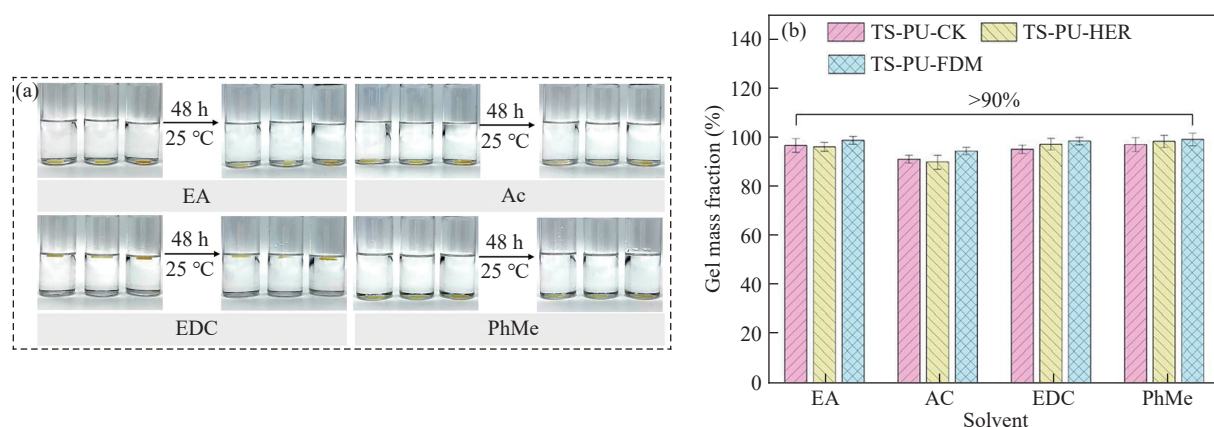


图3 (a)不同热固性聚氨酯网络在25 °C下不同溶剂中浸泡48 h的照片;(b)在乙酸乙酯、丙酮、二氯乙烷和甲苯中不同热固性聚氨酯网络的凝胶质量分数

Figure 3 (a) Photographs of different TS-PU networks after immersion in various solvents at 25 °C for 48 h; (b) Gel mass fraction of different TS-PU networks in EA, AC, EDC, and PhMe

表3 不同热固性聚氨酯网络在不同溶剂中的凝胶质量分数

Table 3 Gel mass fraction of different TS-PU networks in various solvents

Sample	$\omega_{g,EDC}$ (%)	$\omega_{g,EA}$ (%)	$\omega_{g,AC}$ (%)	$\omega_{g,PhMe}$ (%)
TS-PU-CK	95.82±1.75	97.40±2.85	91.77±1.64	97.76±1.64
TS-PU-HER	97.91±2.42	96.80±1.82	90.61±2.75	99.06±2.75
TS-PU-FDM	99.23±1.54	99.49±1.58	95.11±1.48	99.87±1.48

DTG 曲线如图4(a)~4(c)所示, 3种样品的热分解均分为3个阶段。第一阶段, 主要为氨基甲酸酯键发生断裂和分解^[25]; 第二阶段异氰酸酯的苯环结构氧化或断裂^[26], 软段开始分解; 第三阶段主要是软段分解和芳香环碳化^[27]。在氮气氛围下, TS-PU-FDM在800 °C的残余含量比TS-PU-CK和TS-PU-HER的残余含量有所增加, 从6.5% (TS-PU-CK) 和7.8% (TS-PU-HER) 增加至11.5% (TS-PU-FDM)。这归因于TS-PU-FDM中含有刚性咪唑环, 高温下易形成碳层^[28]。

由图4(d)、4(e)和表5可知, 3种样品储能模量-温度曲线呈现出相同的趋势, 随着温度升高, 储能模量持续下降后达到橡胶平台并保持稳定。无扩链剂、石化基扩链剂HER和生物基扩链剂FDM的TS-PU初始模量分别为2860.4, 5103.6和6794.5 MPa。这是由于含生物基扩链剂FDM与石化基扩链剂HER的热固性聚氨酯交联密度较高(表5), 导致分子链运动难度上升, 刚性变大^[31], 使得TS-PU-HER和TS-PU-FDM的储能模量增加。TS-PU-FDM的 T_g (89.2 °C) 低于TS-PU-HER的 T_g

(99.9 °C), 均高于对照组TS-PU-CK的 T_g (84.3 °C) (图4f), 说明生物基扩链剂FDM与石化基扩链剂HER均可显著提高热固性聚氨酯的 T_g 。

2.3 TS-PU力学性能分析

如图5(a)和表6所示, 含生物基扩链剂FDM的热固性聚氨酯的硬度、密度和生物碳含量均高于石化基扩链剂的热固性聚氨酯, 硬度由80 HA提升至82 HA, 密度由1.131 g/cm³提升至1.136 g/cm³, 生物碳含量由75.24%提升至77.04%。较高的密度与硬度会显著提升TS-PU-FDM的刚性与强度, 进而表现出较优异的力学性能。

TS-PU网络聚合物的拉伸性能如图5(b)所示, 加入扩链剂后的热固性聚氨酯均优于无扩链剂, TS-PU-FDM的拉伸强度和拉伸模量高于TS-PU-HER, TS-PU-FDM、TS-PU-HER和TS-PU-CK的拉伸强度分别为(60.36±5.21) MPa、(44.94±2.31) MPa和(24.58±0.44) MPa, 拉伸模量分别为(518.20±24.63) MPa、(452.89±36.52) MPa和(376.86±25.33) MPa (表5)。生物基扩链剂FDM含有刚性芳环结构, 且芳环与羟基和异氰酸根形成氨基甲酸酯键间隔短, 较无扩链剂的热固性聚氨酯拉伸强度优。与石化基扩链剂HER苯环中取代基上可旋转的醚键^[32]相比, 生物基扩链剂FDM的咪唑环中的取代基夹角为129°且不可旋转^[33], 不可旋转的取代基刚性更强, 生物基扩链剂FDM的热固性聚氨酯力学拉伸性能优于含石化基扩链剂HER与无扩链剂的热固性聚氨酯。

TS-PU网络聚合物的弯曲性能如图6(c)所示。TS-PU-FDM的弯曲强度与弯曲模量均远高于TS-

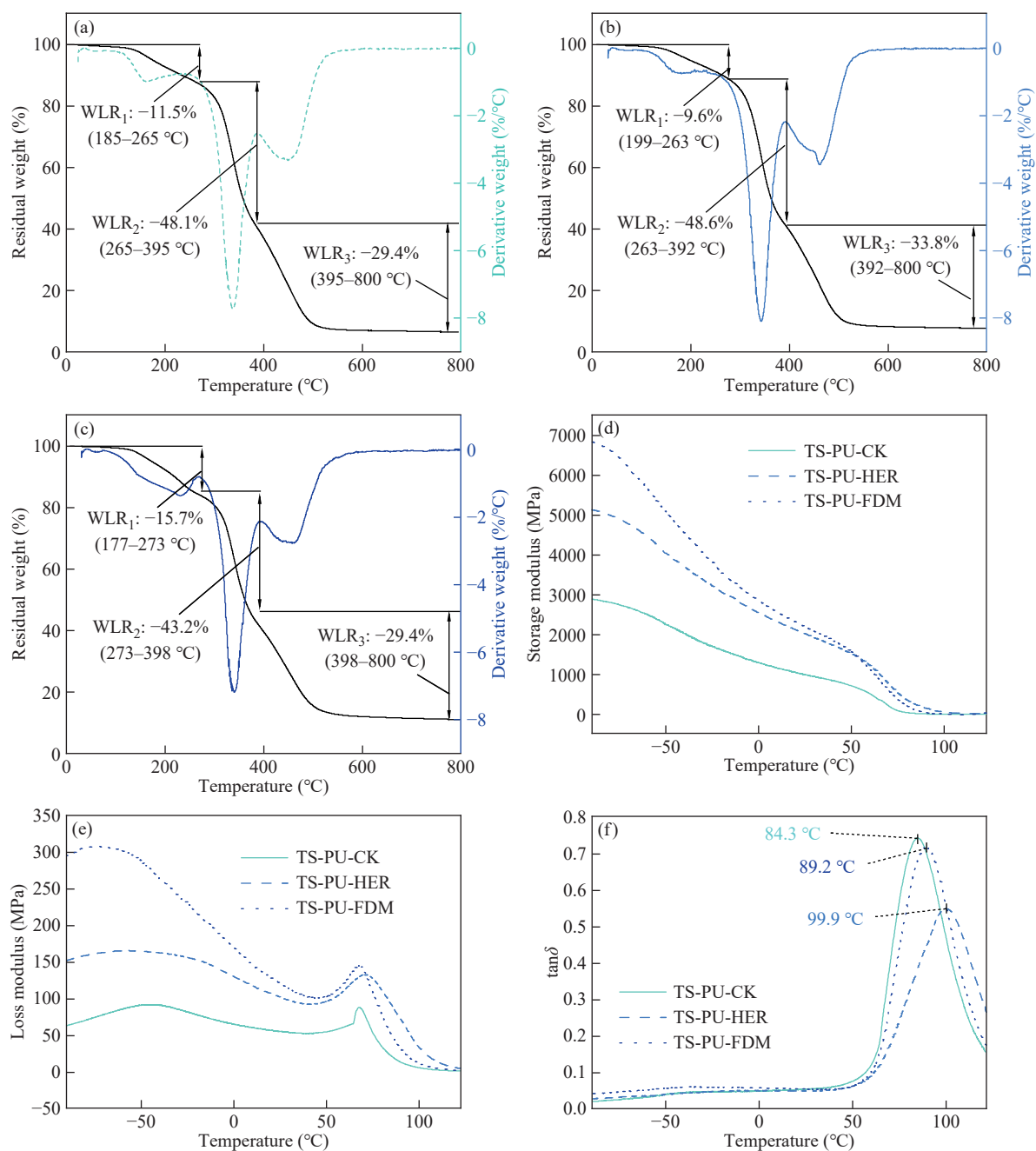


图 4 (a) TS-PU-CK 的 TG 和 DTG 曲线; (b) TS-PU-HER 的 TG 和 DTG 曲线; (c) TS-PU-FDM 的 TG 和 DTG 曲线; 不同热固性聚氨酯网络的 (d) 存储模量曲线; (e) 损失模量曲线; (f) 损失因子曲线 (WLR_x 表示该阶段的质量损失率)

Figure 4 (a) TG and DTG curves of TS-PU-CK; (b) TG and DTG curves of TS-PU-HER; (c) TG and DTG curves of TS-PU-FDM; Different thermosetting polyurethane networks of (d) storage modulus curve; (e) loss modulus curves; (f) loss factor curves (WLR_x denotes the mass loss rate during this stage)

表 4 不同热固性聚氨酯网络的 TGA 数据

Table 4 TGA data of different TS-PU networks

Sample	$T_{d,5\%}$ ^a (°C)	WLR ₁ (%)	$T_{d,1}$ ^a (°C)	WLR ₂ (%)	$T_{d,2}$ ^a (°C)	WLR ₃ (%)	$T_{d,3}$ ^a (°C)	Residual weight at 800 °C (%)
TS-PU-CK	185.2	11.5	185~265	48.1	265~395	33.7	395~800	6.5
TS-PU-HER	199.2	9.6	199~263	48.6	263~392	33.8	392~800	7.8
TS-PU-FDM	177.6	15.7	177~273	43.2	273~398	29.4	398~800	11.5

^a $T_{d,x}$: thermal decomposition temperature range for this stage

PU-HER 和 TS-PU-CK。TS-PU-FDM、TS-PU-HER 和 TS-PU-CK 弯曲强度分别为 (66.14 ± 3.65) MPa、

(49.69 ± 1.94) MPa 和 (52.53 ± 2.33) MPa, 弯曲模量分别为 (1927.80 ± 87.65) MPa、 (1439.40 ± 182.82) MPa 和 (1459.62 ± 106.86) MPa。TS-PU-FDM 较 TS-PU-HER 和 TS-PU-CK 弯曲强度分别提高 16.45% 和 25.00%, 弯曲模量分别提高 33.93% 和 32.07%。与 TS-PU-HER 相比, TS-PU-FDM 微相分离度较高 (表 2), 使得应力在 TS-PU 网络聚合物中均匀传递, 硬段微区有效抑制分子链的局部屈曲和不可逆滑移, 抵抗形变能力强, 同时软段连续相提供足够的形变能力以避免脆性断裂。因此, 含生物基扩链

表 5 不同热固性聚氨酯网络的 DMA 数据
Table 5 DMA data of different TS-PU networks

Sample	T_g^a (°C)	E_0^b (MPa)	E'^c (MPa)
TS-PU-CK	84.3	2860.4	11.3
TS-PU-HER	99.9	5103.6	19.4
TS-PU-FDM	89.2	6794.5	17.0

^a T_g : glass transition temperature; ^b E_0 : initial modulus^[29]; ^c E' : storage modulus of the DMA curve at $T_g + 30$ °C, that is, the storage modulus of TS-PU when it reaches the rubbery plateau region^[30]

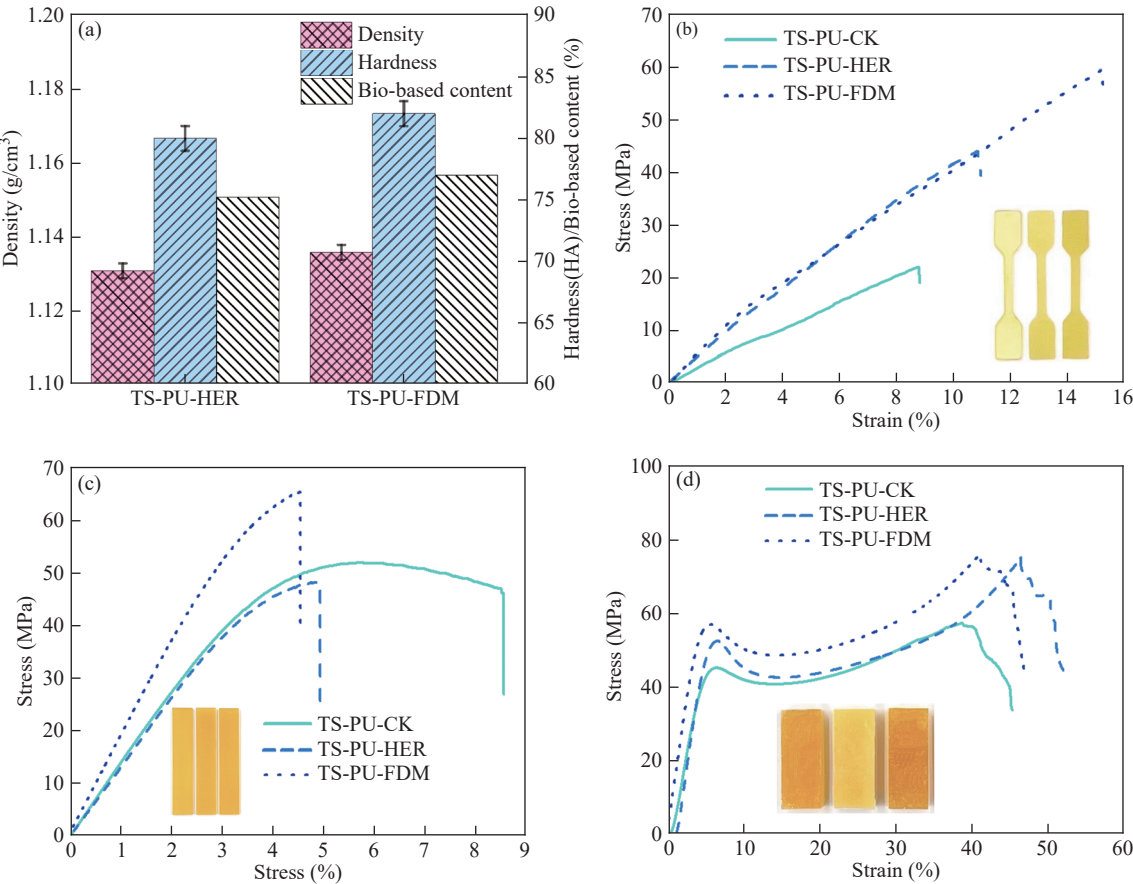


图 5 不同热固性聚氨酯网络的(a)物理参数;(b)拉伸应力-应变曲线;(c)弯曲应力-应变曲线;(d)压缩应力-应变曲线
Figure 5 (a) Physical parameters, (b) tensile in curves, (c) flexural stress-strain curves, (d) compressive stress-strain curves of different TS-PU networks

表 6 不同热固性聚氨酯网络的力学数据
Table 6 Summary of mechanical properties of different TS-PU networks

Sample	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (MPa)	Tensile strain (%)	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (MPa)	Flexural strain (%)	Compressive yield strength (MPa)	Compressive yield strain (%)
TS-PU-CK	24.58±0.44	376.86±25.33	8.94±0.21	52.53±2.33	1459.62±106.86	6.98±1.39	46.07±0.16	6.78±0.43
TS-PU-HER	44.94±2.13	452.89±36.52	11.00±0.12	49.69±1.94	1439.40±182.82	4.65±1.12	54.13±1.68	6.59±0.40
TS-PU-FDM	60.36±5.21	518.20±24.63	14.67±1.17	66.14±3.65	1927.80±87.65	4.49±0.91	58.25±1.57	6.13±0.09

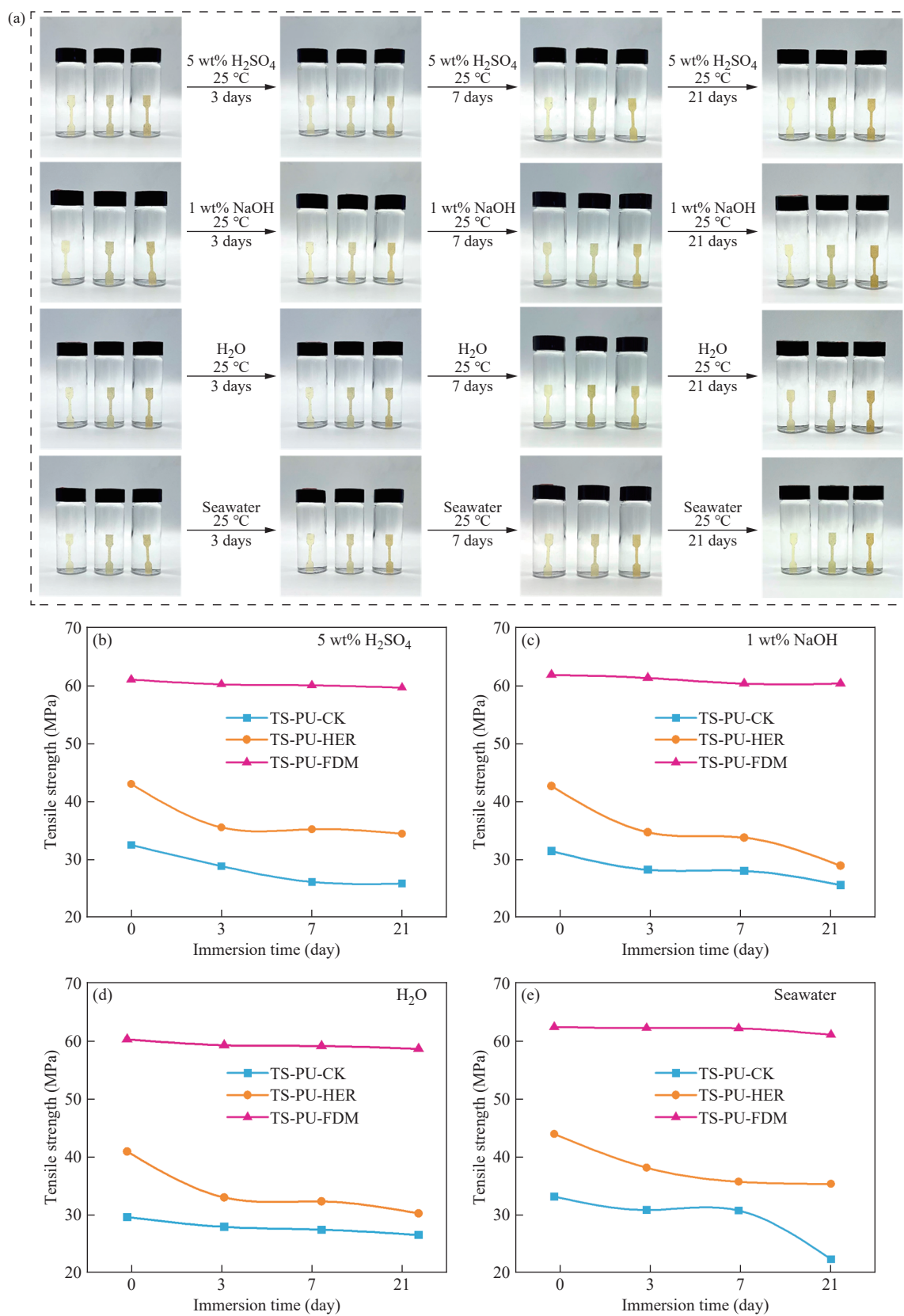


图 6 (a)样品浸泡过程的实物照片;(b~e)样品在不同介质中拉伸强度随浸泡时间的变化曲线

Figure 6 (a) Photographs of the samples during immersion; (b~e) Variation of tensile strength of the samples with immersion time in different medias

剂FDM的热固性聚氨酯比含石化基扩链剂HER的热固性聚氨酯表现出高弯曲性能。

TS-PU网络聚合物的压缩性能如图5(d)所示。TS-PU-FDM的压缩屈服强度与TS-PU-HER相似,且均高于TS-PU-CK,3种样品压缩屈服应变相似。由表6可知,TS-PU-FDM、TS-PU-HER和TS-PU-CK的压缩屈服强度分别是 (58.25 ± 1.57) MPa、 (54.13 ± 1.68) MPa和 (46.07 ± 0.16) MPa,压缩屈服应变分别为 $(6.13 \pm 0.09)\%$ 、 $(6.59 \pm 0.40)\%$ 和 $(6.78 \pm 0.43)\%$ 。生物基扩链剂FDM和石化基扩链剂HER的引入,提高了TS-PU网络聚合物交联密度(表3)与刚性结构,促进更有序的氢键网络形成,减少在压缩时发生分子链的永久位移,提升了压缩性能。

2.4 TS-PU耐酸、碱、水和海水性能

如图6(a)所示,对5 wt% H_2SO_4 水溶液,1 wt% NaOH水溶液,去离子水和海水耐受性,TS-PU浸泡后均无溶胀、无颜色和无碎裂变化,TS-PU-FDM、TS-PU-HER和TS-PU-CK拉伸强度浸泡后下降趋势相同,略有降低。TS-PU-FDM在4种溶液中的拉伸性能均远优于TS-PU-HER与TS-PU-CK。TS-PU-FDM浸泡后性能恢复率最高,21天内拉伸强度均保持在原始拉伸强度的97%以上。TS-PU-HER与TS-PU-CK浸泡21天性能恢复率降至70%(图6(b)和表7)。TS-PU-FDM具有丰富的刚性结构和较高的交联强度,对酸、碱、去离子水和海水均具有优异的耐受能力,经酸、碱、去离子水和海水处理后仍能保持良好的拉伸强度^[34]。

表7 不同热固性聚氨酯网络的耐酸、碱、水和海水性能数据汇总

Table 7 Resistance of different TS-PU networks to acid, alkali, water, and seawater

Sample	The number of days of invasion	TS-PU-CK		TS-PU-HER		TS-PU-FDM	
		Tensile strength (MPa)	Recovery percent (%)	Tensile strength (MPa)	Recovery percent (%)	Tensile strength (MPa)	Recovery percent (%)
—	0	32.60	—	43.06	—	60.97	—
5 wt% H_2SO_4	3	28.98	88.89	35.61	82.69	60.15	98.65
	7	26.27	80.58	35.31	82.00	59.97	98.35
	21	26.00	79.75	34.53	80.19	59.57	97.70
	21	26.00	79.75	34.53	80.19	59.57	97.70
1 wt% NaOH	3	29.57	90.70	35.58	82.62	60.48	99.19
	7	29.39	90.15	34.74	80.67	59.57	97.70
	21	27.09	83.09	30.18	70.08	59.56	97.68
H_2O	3	31.03	95.18	35.75	83.02	60.03	98.45
	7	30.59	93.83	35.11	81.53	59.88	98.21
	21	29.75	91.25	33.18	77.05	59.43	97.47
Seawater	3	30.34	93.06	37.44	86.94	60.78	99.68
	7	30.22	92.69	35.05	81.39	60.73	99.60
	21	22.07	67.69	34.71	80.60	59.65	97.83

3 结论

通过引入生物基扩链剂FDM,成功合成了一种生物碳含量高达77%、兼具环保性及优异力学与热学性能的生物基热固性聚氨酯(TS-PU-FDM)。与无扩链剂和含石化基扩链剂HER相比,生物基扩链剂FDM向热固性聚氨酯中引入刚性呋喃环结构与不可旋转取代基赋予TS-PU-FDM更优异的力学性能与热学性能,拉伸强度和弯曲强度分别达到 (60.36 ± 5.21) MPa和 (66.14 ± 3.65) MPa,玻璃化转变温度达到89.2 °C。此外,TS-PU-FDM具有优异的耐酸碱性、耐水解和耐海水性,可在

多种水环境中保持良好稳定性。因此,生物基扩链剂FDM有潜力作为传统石化基扩链剂HER的一种可行替代方案。

参考文献

- Gu, Y. W.; Zhao, J. L.; Johnson, J. A. Polymer networks: from plastics and gels to porous frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(13), 5022–5049.
- Delebecq, E.; Pascault, J. P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane. *Chem. Rev.*, **2013**, 113(1), 80–118.
- Raza, S.; Zhang, J. Y.; Ali, I.; Li, X. L.; Liu, C.

- K. Recent trends in the development of biomass-based polymers from renewable resources and their environmental applications. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2020**, 115, 293–303.
- 4 Wendels, S.; Avérous, L. Biobased polyurethanes for biomedical applications. *Bioact. Mater.*, **2021**, 6(4), 1083–1106.
- 5 Azzam, R. A.; Mohamed, S. K.; Tol, R.; Everaert, V.; Reynaers, H.; Goderis, B. Synthesis and thermomechanical characterization of high performance polyurethane elastomers based on heterocyclic and aromatic diamine chain extenders. *Polym. Degrad. Stab.*, **2007**, 92(7), 1316–1325.
- 6 张凯平, 张华, 张淑芳. PTMG与MDI预聚体MOCA/BDO扩链弹性体的研究. 中国聚氨酯工业协会弹性体专业委员会2015年年会论文集. 淄博华天橡塑科技有限公司, **2015**. 215–218.
- 7 王雪萌, 赵东旭, 刘丽, 刘锦春. 扩链剂对混炼型聚氨酯弹性体性能的影响. 热固性树脂, **2024**, 39(2), 30–32.
- 8 李玲玲, 张赛, 吕敬坡, 乔文强, 王植源. HQEE和BDO扩链XDI型聚氨酯弹性体的制备及表征. 聚氨酯工业, **2021**, 36(3), 34–37.
- 9 李玲玲. 基于间苯二亚甲基二异氰酸酯聚氨酯弹性体的合成与表征. 大连理工大学博士学位论文, **2021**.
- 10 周鑫, 易玉华, 陈智兴. 扩链剂对MDI型聚氨酯结构与性能的影响. 高分子材料科学与工程, **2022**, 38(6), 15–21.
- 11 荆晓东, 柴可军, 赵冠宇. 不同芳香二胺扩链剂对聚氨酯弹性体工艺和性能的影响. 聚氨酯工业, **2020**, 35(6), 48–50.
- 12 Javaid, M. A.; Waqar, M.; Ayub, M. A.; Alanazi, Y. M.; Shoaib, M.; Tanveer, Z.; Ahmad, S.; Li, D. Q.; Ummer, K.; Hussain, M. T. Use of carboxymethyl cellulose in polyurethane synthesis for thermal applications. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2025**, 288, 138298.
- 13 Datta, J.; Kasprzyk, P.; Błażek, K.; Włoch, M. Synthesis, structure and properties of poly(ester-urethane)s obtained using bio-based and petrochemical 1, 3-propanediol and 1, 4-butanediol. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2017**, 130(1), 261–276.
- 14 Duval, A.; Avérous, L. From thermoplastic polyurethane to covalent adaptable network via reversible photocrosslinking of a biobased chain extender synthesized from caffeic acid. *Polym. Chem.*, **2023**, 14(22), 2685–2696.
- 15 Guo, Y.; Song, N. N.; Huo, S. Q.; Wang, C.; Ye, G. F.; Hong, M.; Pan, Y. T.; Chen, T. T.; Chen, Z. W.; Yu, Y.; Song, P. G.; Wang, H. Strong, recyclable, bio-based vitrimers by tailored rigid-flexible structures for advanced carbon fiber-reinforced polymers. *Adv. Sci.*, **2026**, 13(3), e13935.
- 16 Kim, H. J.; Kang, M. S.; Knowles, J. C.; Gong, M. S. Synthesis of highly elastic biocompatible polyurethanes based on bio-based isosorbide and poly(tetramethylene glycol) and their properties. *J. Biomater. Appl.*, **2014**, 29(3), 454–464.
- 17 Chen, T. K.; Tien, Y. I.; Wei, K. H. Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites. *Polymer*, **2000**, 41(4), 1345–1353.
- 18 Seymour, R. W.; Estes, G. M.; Cooper, S. L. Infrared studies of segmented polyurethane elastomers. I. hydrogen bonding. *Macromolecules*, **1970**, 3(5), 579–583.
- 19 Li, S. J.; Jose, J.; Bouzidi, L.; Leao, A. L.; Narine, S. S. Maximizing the utility of bio-based diisocyanate and chain extenders in crystalline segmented thermoplastic polyester urethanes: effect of polymerization protocol. *Polymer*, **2014**, 55(26), 6764–6775.
- 20 Reulier, M.; Avérous, L. Elaboration, morphology and properties of renewable thermoplastics blends, based on polyamide and polyurethane synthesized from dimer fatty acids. *Eur. Polym. J.*, **2015**, 67, 418–427.
- 21 Liu, X.; Wu, H. H.; Xu, W.; Jiang, Y.; Zhang, J. H.; Ye, B. J.; Zhang, H. J.; Chen, S. F.; Miao, M. H.; Zhang, D. H. Ultrastrong and high-tough thermoset epoxy resins from hyperbranched topological structure and subnanoscaled free volume. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(9), 2308434.
- 22 Mishra, A. K.; Narayan, R.; Raju, K. V. S. N.; Aminabhavi, T. M. Hyperbranched polyurethane (HBPU)-urea and HBPU-imide coatings: effect of chain extender and NCO/OH ratio on their properties. *Prog. Org. Coat.*, **2012**, 74(1), 134–141.
- 23 Hui, B.; Ye, L. Highly heat-resistant silicon-containing polyurethane-imide copolymers: synthesis and thermal mechanical stability. *Eur. Polym. J.*, **2017**, 91, 337–353.
- 24 Pagacz, J.; Hebda, E.; Janowski, B.; Sternik, D.; Jancia, M.; Pieliowski, K. Thermal decomposition studies on polyurethane elastomers reinforced with polyhedral silsesquioxanes by evolved gas analysis. *Polym. Degrad. Stab.*, **2018**, 149, 129–142.
- 25 Grobelny, Z.; Golba, S.; Jurek-Suliga, J. A new cyclic initiator system for the synthesis of novel star-shaped polyether-polyols (PEPOs) for fabrication of rigid cross-linked polyurethanes. *Iran. Polym. J.*, **2018**, 27(10), 745–754.
- 26 Pu, C. Z.; Lin, D. L.; Xu, H. J.; Liu, F. Z.; Gao, H.; Tian, G. F.; Qi, S. L.; Wu, D. Z. Clarifying the effect of chemical structure on high-temperature resistance of polyimides based on DFT and ReaxFF based molecular dynamic simulation. *Polymer*, **2022**, 255, 125119.
- 27 Wu, G.; Li, J. Q.; Luo, Y. J. Flame retardancy and thermal degradation mechanism of a novel post-chain extension flame retardant waterborne polyurethane.

- Polym. Degrad. Stab.*, **2016**, 123, 36–46.
- 28 Zhang, X. Z.; Han, W. K.; Zhang, Y. Y.; Zhan, D. T.; Qi, Z. X.; Wang, J.; Dong, W. L.; Chu, H. Q. Formation mechanism of soot in pyrolysis of 2-methylfuran under high temperature based on ReaxFF molecular dynamics simulation. *J. Energy Inst.*, **2025**, 118, 101879.
- 29 孙绍广, 王青, 许磊, 周勃, 谢广群, 吕丹, 苏洪英. DP 钢弹性模量衰减和拉伸-压缩循环加载试验研究. *塑性工程学报*, **2025**, 32(5), 133–142.
- 30 Žagar, E.; Grdadolnik, J. An infrared spectroscopic study of H-bond network in hyperbranched polyester polyol. *J. Mol. Struct.*, **2003**, 658(3), 143–152.
- 31 侯方健. 基于PPG多元醇的聚氨酯的制备与性能研究. 大连理工大学博士学位论文, **2024**.
- 32 Cong, L.; Yang, F.; Guo, G. H.; Ren, M. D.; Shi, J. C.; Tan, L. The use of polyurethane for asphalt pavement engineering applications: a state-of-the-art review. *Constr. Build. Mater.*, **2019**, 225, 1012–1025.
- 33 陆贻超, 刘志春, 张亚杰. 2, 5-呋喃二甲酸的结晶和晶体结构解析. *高校化学工程学报*, **2020**, 34(3), 688–696.
- 34 Wang, M. Y.; Dong, W. T.; Lu, X.; Yang, Q.; Yan, B. High strength lignocellulose derived epoxy adhesive with heat and acid-base resistance. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 502, 157795.