

耐高温聚氨酯弹性体

李再峰^{1*}, 元 伟¹, 李金艳¹, 徐 涛¹, 王民轩²

(1 青岛科技大学化学与分子工程学院, 青岛 266042;

2 胜利油田采油院, 山东 266033)

摘要: 简述了聚氨酯的结构以及与其它材料复合对改善聚氨酯弹性体耐热形变性能的影响。结构上从形成硬段和软段的原料出发, 引入刚性结构, 分别提高硬段和软段的耐温性, 从而加强材料耐温性。聚氨酯分别与无机材料复合和有机材料复合, 以及形成互穿网络结构, 都可以提高聚氨酯复合材料的耐高温性能。

关键词: 聚氨酯; 弹性体; 耐高温

聚氨酯(PU)弹性体由于具有强度高、韧性好、耐磨、耐油等优异性能, 广泛用于工业生产的各个领域。普通 PU 弹性体在 80℃ 以下可以长期使用, 120℃ 仅数小时。由于 PU 弹性体在常温下的优异性能无法在高温下保持, 所以开发耐高温特种弹性体日益成为 PU 研究的前沿问题。本文就影响聚氨酯弹性体耐高温的一系列因素进行综述。

1 聚氨酯 PU 的结构对耐热性能的影响

PU 是软链段和硬链段交替的嵌段共聚物。由于软/硬链段的热力学不相容性, 使共聚物的分子聚集态分离成软链段区和硬链段区, 成为两相结构。软链段区和硬链段区分离得越好, PU 的综合性能越好, 耐热性能也好。总的来说, PU 的耐热性能较差, 使用温度为 80℃ 左右, 短期使用温度可达 120℃。PU 的耐热性能可用它的软化温度和热分解温度来衡量。PU 的软化温度和热分解温度主要取决各基团的热稳定性。脲基、缩二脲、氨基甲酸酯基、脲基甲酸酯的热分解温度分别为 260℃, 144℃, 240℃, 146℃。由此可知, 用二胺扩链硫化生成的脲基, 具有最好的热稳定性; 而由过量的 NCO 基与脲基、氨基甲酸酯基反应生成的缩二脲和脲基甲酸酯其热稳定最差。用多元醇扩链硫化生成的氨基甲酸酯基具有较好的热稳定性, 随着 NCO/OH 的比率的增高, 热稳定性也有所提高^[1]。

1.1 硬段与耐热性能的关系

1.1.1 异氰酸酯 异氰酸酯是合成聚氨酯的主要原料。多异氰酸酯主要有 TDI、MDI、NDI、HDI、PAPI、PPDI 和 CHDI 等, 反应中与扩链剂作用形成聚氨酯的硬段。由于硬段结构对聚氨酯耐热形变性有很大影响。一般说来, 它们的刚性、规整性、对称性越好, 其弹性体的热稳定性亦越高。芳香族异氰酸酯制备的 PU 较好, 耐热降解性能强于脂肪族的, 如 MDI、NDI。对同类异氰酸酯而言, 分子对称性越高, 刚性基团含量越高, PU 的热稳定性越好。多苯基多次甲基异氰酸酯 PAPI, 官能度较高, 苯环含量高, 常在耐热形变聚氨酯中应用。

由于 CHDI 分子规整对称, 改善了聚氨酯的相分离度, 从根本上提高了聚氨酯的耐温性。赵博等研究表明 CHDI 型弹性体玻璃化温度低达 -80℃ 左右, 软化温度却高达 270℃ 以上, 故而性能远比 MDI 型、HMDI 型好^[2]。TCHDI(1,4-反式环己烷二异氰酸酯)浇注 PU 弹性体使用性能与其热塑弹性体(TPU)相似, 这些 TPU 的软化点可达 220℃^[3]。

1.1.2 扩链剂 含羟基或胺基的低分子量多官能团化合物与异氰酸酯共同使用时起扩链剂和交联剂的

基金项目: 石油大学重质油国家重点实验室开放基金; 胜利石油管理局博士后项目(YKB0612)和山东省教育厅科技发展计划重点资助(J05D06)资助; China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

* **通讯联系人:** 李再峰(1967—), 男, 教授, 博导, 研究方向为材料物理化学, E-mail: lizfengphd@126.com, Tel: 13361266306.

作用。它们影响聚氨酯硬段和软段的关系。扩链剂主要为醇类和胺类。由于扩链剂相对分子质量小,链节短,故增加其用量,聚氨酯中硬段含量提高,将使聚氨酯玻璃化转变温度、硬度、拉伸强度、定伸应力、撕裂强度和耐热形变性能均有所提高。以二胺类扩链剂合成的聚氨酯又好于以二醇类扩链剂合成的聚氨酯,这主要因为前者与异氰酸酯基反应生成脬基(其分解温度为 260°C),可有 2 个氢原子形成氢键,有助于弹性体形成微相分离结构;后者与异氰酸酯基反应生成氨基甲酸酯基(其分解温度为 241°C),只有 1 个氢可以形成氢键。胺类扩链剂中又以含有苯环等刚性杂环的效果较好。另外,一些新型扩链剂,如 1,4-二羟乙氧基苯,使其 PU 耐热形变性能提高很大。扩链剂对称性越高,弹性体耐热性也越好。

用三羟基甲基丙烷作扩链剂制得的 PU(MDI/PPG/TMP-T)材料在 270°C 基本无热失重^[4]。HQEE(1,4-丁二醇和氢醌(双-1,4-羟乙基)醚)是对称的刚性结构,其熔点高(120°C)、结晶性强,用其作扩链剂制得的弹性体比 MOCA 制得的聚氨酯耐热性好^[5]。Kendaganna 用蓖麻油作扩链剂,4,4-氨基联苯砒作为芳香二胺扩链剂,制成用淀粉作填料的聚氨酯复合材料,热稳定温度达 235°C ^[6]。用八氨基苯基多面体低聚硅倍半氧烷(Octaaminophenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (OapPOSS))作为交联剂制得的聚氨酯网络结构材料,热稳定性提高^[7]。采用 MOCA/BMI 做扩链剂制得的聚氨酯在 150°C 下 3 天后拉伸强度保留 80% 以上,结果表明引入 BMI 刚性环后改善了聚氨酯的耐温性能。

1.2 软段与耐热性能的关系

合成聚氨酯软段材料是聚合物多元醇。聚合物多元醇主要为聚醚型和聚酯型,还有其它一些多元醇如聚丙烯酸类多元醇、聚烯烃类多元醇、植物油多元醇、环氧树脂等。聚合物多元醇的化学结构中含有两个或两个以上的羟基,分子量在几百到几千的范围内。多元醇分子结构热稳定性决定了其对 PU 耐热性能的影响,耐热温度高的基团能够提高分子的相对稳定性,减缓 PU 材料的热降解速率,改善 PU 的耐热性能,如苯环、联苯环和脂肪环等。由于聚酯型多元醇中含有极性较大的羰基,分子间的作用力大于聚醚型,因此聚酯型 PU 耐热性能一般要好于聚醚型的。

以高分子量聚乙二醇(PEG)为软段,采用两步溶液法合成的聚氨酯材料,起始分解温度为 280°C ^[8]。聚碳酸酯二元醇(PCDL)是分子内有多个碳酸酯基、分子两端带有羟基的聚合物,可用来合成新一代聚碳酸酯型聚氨酯,具有优良的力学性能、耐水解性、耐热性、抗氧化性及耐磨性^[9]。Wang 等用 MDI、PEO 和聚己酸内酯三元醇制得星状聚合物,提高了软段的耐温性。聚合物在 300°C 时热失重很少,显示了优异的耐温性能^[10]。

端羟基液体硅橡胶或端羟基丁腈橡胶独特的分子结构,赋予了以其为原料制得的聚氨酯合成材料具有较好的耐热性。硅橡胶是以硅-氧键为主链的有机硅聚合物,侧基通常由甲基、苯基、三氟丙基等取代基构成,它的分子主链是由硅原子和氧原子交替组成($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$),这赋予硅橡胶良好的耐候、耐久性、耐热、耐寒及电绝缘等性能。硅氧键的键能达 370kJ/mol ,比一般橡胶的碳-碳结合键能 240kJ/mol 要大得多,硅橡胶具有很高热稳定性,可提高聚氨酯耐温性。丁腈烃的分子主链含有极性很强的腈基,软段之间具有较强的氢键作用,使分子的内聚能密度增高,从而增加聚氨酯的耐温性能。Prasath 等用 Ca、Mn、Pb 与 1,4-丁二醇和含三环的酸酐制成了含六环的 $\text{M}(\text{HBH})_2$ 型的二醇,与 HMDI 反应形成聚氨酯。结果表明 Ca、Mn、Pb 的引入提高了聚氨酯弹性体的耐热性,且影响大小为 $\text{Ca} > \text{Mn} > \text{Pb}$ ^[14]。

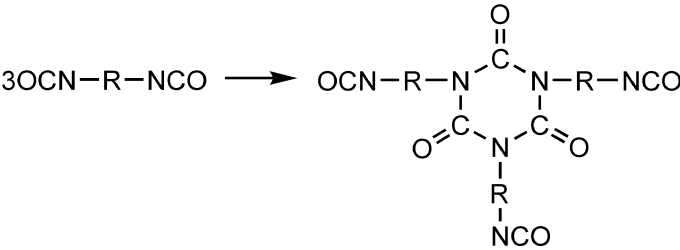
从天然产物中提取的醇类也可改善聚氨酯的热稳定性。高沸醇木质素合成的聚氨酯具有较好的耐热性^[11]。由经过臭氧化处理的加拿大菜籽油(芥花籽油)、三亚麻油酸甘油酯油、大豆油而得到的多羟基化合物与 MDI 反应生成的聚氨酯 330°C 左右热失重仅为 3%^[12]。由腰果酚经过各种处理得到的二醇和腰果酚三醇与异氰酸酯形成的聚氨酯在 300°C 左右热失重 10%,热稳定性好于由聚丙二醇制得的聚氨酯^[13]。

1.3 主链上引入杂环

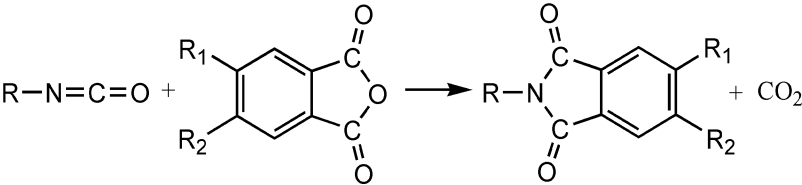
在聚氨酯分子主链上引入热稳定性好的杂环(如异氰脲酸酯环、聚酰亚胺环、咪唑烷酮环等)或者苯环、联苯、脂肪环等结构,利用环体较大空间位阻,阻碍分子链段在受热过程中的相对运动,能显著提高 PU 耐热形变性能。但是有些杂环的引入降低了材料的力学性能,我们需要按照实际性能的要求做好材

料结构设计的平衡。

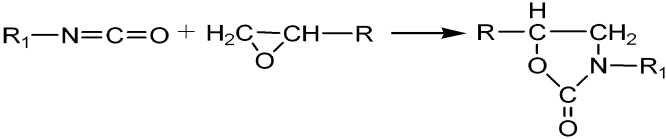
(1) 异氰脲酸酯环 异氰酸酯可在催化剂[1,3,5-三(二甲氨基丙基)对称六氢三嗪,2,4,6-三(二甲基胺甲基)苯酚(DMP-30)等^[15]]作用下三聚形成异氰脲酸酯环,该环具有优良耐热性和尺寸稳定性。王建军等催化合成了甲苯二异氰酸酯的部分三聚体异氰脲酸酯,然后与聚醚二元醇反应,用二步法手工浇注成异氰脲酸酯改性的聚氨酯弹性体,异氰脲酸酯三聚体在 400℃ 附近的热稳定性能好^[16]。



(2) 聚酰亚胺环 二羧酸酐和二异氰酸反应生成聚酰亚胺环,分解温度高,其制品可耐高温。如均苯四酸酐能够与异氰酸酯反应生成酰亚胺杂环结构,提高了聚氨酯的热稳定性。Lin 制得的均苯四甲酸二酐制得的聚氨酯酰亚胺 PUIP(PTMG(2000)/MDI/PMDA)起始分解温度达 322℃,耐热性能好^[17]。张长生等合成了含二氮杂奈酮结构聚氨酯-酰亚胺(PUI-DHPZ)嵌段聚合物 PUI-DHPZ 聚合物具有良好的热性能^[18]。Mishra 等采用三步法制得聚氨酯/酰亚胺共聚物,显示了良好的热稳定性^[19-20]。以 ε-己内酯,6-氨基己酸、聚乙二醇、2,4-甲苯二异氰酸酯为原料,采用本体熔融聚合法合成了可降解的聚醚酯酰胺基聚氨酯共聚物(PEEA-U-E),298℃ 时热失重 5%^[21]。需要注意的是聚酰亚胺环耐水解性不好。



(3) 唑烷酮环 环氧基与异氰酸酯在催化剂作用下反应生成唑烷酮化合物,该类化合物热稳定性好,热分解温度超过 300℃,玻璃化转变温度达 150℃ 以上,明显高于普通 PU 的玻璃化转变温度,具有优异的热性能^[22]。



2 材料复合对 PU 耐温性的影响

2.1 无机材料复合

2.1.1 碳酸钙 王士财采用原位聚合方法研制了纳米 CaCO₃ 增强 PUI 材料。材料的热下垂随纳米碳酸钙含量的增加而下降,表明材料的热稳定性得到提高^[23]。

2.1.2 硅酸盐 蒙脱土(MMT)、累托石(REC)等层状硅酸盐类填料有较高热稳定性以及硅酸盐片层与 PU 基体较强的作用能够提高聚氨酯热稳定性。PU 分子被束缚在无机夹层中形成准二维受限体系,分子链的转动和平动以及链段的运动都受到极大的阻滞,从而提高了 PU/MMT 纳米复合材料的热稳定性^[24]。随着参与插层的分子链的增加,PU/MMT 纳米复合材料的初始分解温度提高了 13~14℃,最高分解温度也相应提高。吴石山等对 PU/MMT 和 PU/MOMMT 复合材料的研究可看出,无论是 MMT 或者是 MOMMT 的加入,都使其复合材料的耐热性能较纯 PU 有所提升,热分解温度达到 290℃~300℃ 左右^[25]。Jiang 用 C₁₆C₁₈-蒙脱土与聚氨酯复合,得到起始热分解温度达 308.6℃ 的聚氨酯/蒙脱土纳米复合材料^[26]。Sreedhar

等将十六烷基三甲基溴化铵改性的有机蒙脱土加入聚氨酯脲中,提高了聚氨酯脲的稳定性^[27]。Ma 等合成了有机累托石/聚氨酯复合材料(OREC/TPUR)。当有机累托石含量为 2% 时,该复合材料热失重 10% 时的温度达 330℃,热稳定性明显提高^[28]。在聚氨酯/环氧树脂形成的互穿网络里加入有机蒙脱土,可以提高耐温性^[29]。当蒙脱土含量为 5% 时,起始热分解温度为 288.4℃,比无蒙脱土时提高了 11℃^[30]。

2.1.3 纤维 碳纤维自身是由许多与纤维轴近于平行的炭条带所组成,其中夹杂有许多微裂纹和微孔,它与 PUE 预聚体溶液具有很好的亲和性,能够均匀地、无序地分布于其中,在空间形成一种无接点的网状结构。当材料受到热作用时,碳纤维起到刚性链段的作用,牵制住柔性链段的变形移动,从而提高了材料的热稳定性^[31]。Dwan 'Isa 等用从大豆油制得的多元醇与异氰酸酯反应,加入玻璃纤维填料,制得聚氨酯复合材料,提高了其热稳定性^[32]。

2.1.4 石英石 石英石的传热好,可使弹性体内的热及时传递,不致使弹性体内部存储的过多的能量而破坏化学键,降低其性能。将经过处理的自然无定型 SiO₂ 纤维加入聚氨酯,做为增强填料,在 150℃~300℃ 之间仅有 2.1% 的热失重,耐热性很好^[33]。采用经硅烷偶联剂表面处理的纳米 SiO₂ 粒子制备了形状记忆聚氨酯/SiO₂ 纳米复合材料。结果表明,形状记忆聚氨酯中加入纳米 SiO₂ 后,其热稳定性能提高了^[34]。Xiang 等用纳米 SiO₂ 作为填料而得到的聚氨酯复合材料,耐高温与耐低温的性能均好于未加填料的聚氨酯^[35,36]。

2.1.5 其它 将纳米 TiO₂ 利用原位聚合的方法添加到聚合物中制备得到的 PU/nano-TiO₂ 复合材料和纯的 PU 相比,降解温度提高了 44℃。杨茹果等采用预聚法制备了聚氨酯(PU)/沸石分子筛(zeolite 13X)复合材料。开始分解后,PU/分子筛复合材料表现出更好的耐热性能。这主要是无机粒子改变了热传导过程。无机纳米粒子和分子筛都具有比表面积大、活性高,与聚合物分子结合力强的性能,且溶剂对它的溶胀很小,它们的耐热性能和耐溶剂性能都有不同程度的提高^[37]。

2.2 有机材料复合

2.2.1 与聚苯乙烯的共混 武新波等用同步聚合法制备了一系列 HIPB 和液化 MDI 型聚氨酯与聚苯乙烯的共混材料(HIPB),共混材料的起始热分解温度为 280℃ 左右。共混物的热稳定性明显提高,而且失重 15% 以后的温度高于任一纯组分的分解温度。这是由于 PS 及其降解产物起自由基捕捉剂的作用,从而保护了 PU,延滞了 PU 的降解作用^[38]。

2.2.2 与环氧树脂的共混 以环己烷为溶剂,浓硫酸和丙酸酐为磺化剂,采用非均相磺化方法,在少量分散剂作用下,制备不同磺化度的磺化聚苯乙烯(SsPSH)。再以 SsPSH 和环氧树脂经加成、取代合成梳形聚苯乙烯环氧苯醚,最后加入固化剂制得聚苯乙烯环氧醚聚氨酯,耐热性能好^[39]。用 PPG-1000 与 MDI 合成聚氨酯预聚体,然后经环氧树脂修饰,再与聚苯胺形成 PANI/PU-epoxy 复合材料,350℃ 左右热失重约 2%,耐热性能优异^[40]。

2.2.3 与硅材料共混 有机硅改性聚氨酯弹性体具有较高的耐热性,一方面是因为 S—O 键(键能达 451.4kJ/mol)热稳定性好,另一方面是以硅氧烷为主体的软段有很好的柔顺性,对微相分离有利。谭岱云等采用两段共混工艺制成了聚氨酯/硅橡胶共混物,当聚氨酯、硅橡胶的质量比为 85/15 时,共混物的耐热性最好^[41]。Zhu 等制得硅氧烷改性的羟基丙烯酸聚氨酯,随着硅的含量的增加,热稳定性提高,在硅含量为 2.5%(wt)时,各项力学性能优越^[42]。以聚-甲基硅氧烷(PDMS)与聚丁醚(PTMG)为混合软段制备出的聚氨酯共聚物,比纯聚氨酯具有更好的热稳定性^[43]。

2.2.4 与乙酸木素复合 以乙酸木质素代替部分聚乙二醇合成了聚醚型聚氨酯,木质素的添加使 PU 的玻璃化转变温度升高和在 600℃ 以下的分解百分率下降,说明以乙酸木质素为原料的 PU 高分子具有较好的耐热性能^[44]。木质素用量为 20% 时的耐热性最佳,这可能是因为发生反应后的木素结构在 PU 片中起着阻碍 PU 分解的作用^[45]。

2.2.5 引入金属离子 具有络合能力的金属离子可以接受其他配体起到交连的目的,加强了聚合物的交连程度,提高了其耐温性能。Senthilkumar 等在聚氨酯链中引入含二价金属的四配位基的 Schiff 碱二醇复合物,明显提高了耐温性能^[46]。

2.3 生产工艺的影响

以制造工艺分类,聚氨酯合成材料分为浇注型、热塑型和混炼型三大类。一般都可采用一步法、预聚法合成。对于浇注型来说,采用一步法,反应较难控制,所得弹性体分子结构不规整,力学性能不如预聚体法好,故大多数浇注型聚氨酯弹性体都用预聚体法。半预聚体法与预聚体法的区别是将部分聚酯多元醇或聚醚多元醇留待扩链时与扩链剂、催化剂等以混合物的形式添加到预聚物中。也就是说配方中的低聚物多元醇分为两部分,一部分与过量二异氰酸酯反应合成预聚体,另一部分与扩链剂混合,在浇注时加入。对于热塑型聚氨酯弹性体来说,一步法生产效率高,而且性能好,故常用于工业生产,而预聚体法常用于小规模的生产。对于混炼型聚氨酯弹性体,一般采用一步法制备生胶,有利于连续生产。

Bajsić等研究发现UV辐射后的聚氨酯弹性体初始热降解温度提高了,表明了UV辐射增强了聚合物的交联度,使其耐温性提高^[47]。

2.4 聚合物互穿网络结构对PU耐热性能的影响

互穿网络结构是指由两种或两种以上聚合物相互贯穿而形成的聚合物网络体系,参与互穿的聚合物之间并未发生化学反应,仅仅相互交叉渗透,机械缠结,起到“强迫互溶”和“协同效应”的作用。这种网络结构可以明显地改善体系的分散性、界面亲和性,从而提高相稳定性,实现聚合物性能互补,达到改善材料热稳定性的目的。PU预聚体易于与其它耐热降解性能优异的单体或聚合物混合,进行互不干扰的平行反应,得到耐热聚氨酯互穿网络材料。

Mahesh等采用可扩链的双马来酰亚胺(BMI)和聚氨酯改性环氧树脂在4,4'-二氨基二苯基甲烷存在下固化制备了BMI改性聚氨酯-环氧树脂内部交联网络聚合物,提高了材料的热稳定性^[48]。聚碳酸酯型聚氨酯(polycarbonate urethane, PCU)互穿网络聚合物是将丙烯酸单体加入到纯化后的聚碳酸酯中,加入多异氰酸酯和引发剂、交联剂,混合反应一段时间后,固化后即制得同步IPN,具有很好的耐溶剂性、耐热性和相容性^[49]。

完全固化后的双酚S环氧树脂的玻璃化温度比双酚A环氧树脂在相同条件下高40~50℃。李燕芳等研究了双酚S环氧树脂/聚氨酯(BPSE/PU)互穿网络的性能,BPSE的加入可提高PU的初始热分解温度。由于BPSE中有极性砜基的存在,增大了分子间作用力,具有更高的耐热性^[50]。

Sriram等用乙烯基封端的聚氨酯与甲基丙烯酸甲酯在引发剂AIBN的引发下,自由基聚合形成A-B互穿网络结构聚合物。该聚合物在达300℃时,没有明显的热失重,显示了良好的热稳定性^[51]。Kannan等制备的此类AB互穿网络聚合物,随着甲基丙烯酸甲酯的增多,热稳定性有所提高^[52]。Kumar等合成聚氨酯/聚甲基丙烯酸甲酯半互穿网络结构复合材料。这些复合材料在325℃时热稳定性好^[53]。

用两端含羟乙基的直链有机硅(PDMS)和二羟甲基丙酸(DMPA)进行扩链改性,得到羟基封端的有机硅改性的含羧基的聚氨酯齐聚物,用此齐聚物作为增韧剂去接枝改性环氧树脂,然后用甲基四氢苯酚进行固化,得到了聚氨酯(PU)/环氧树脂(EP)互穿聚合物网络。PU/EP在一定的配比范围内可以得到冲击强度、模量及耐热性同时得到提高^[54]。Chen等也制得了聚氨酯(PU)/环氧树脂(EP)互穿聚合物网络,耐温性能也得到了提高^[55]。Jaisankar等研究了PVC与PU形成互穿网络结构聚合物,其热稳定性也得到明显提高^[56]。付丽华将插层纳米复合技术与互穿聚合物网络(IPN)技术相结合,通过同步插层聚合法制备了聚氨酯/聚甲基丙烯酸甲酯/有机蒙脱土(PU/PMMA/OMMT)纳米复合材料,其热分解温度为318℃^[57]。Begum等制得了聚氨酯/聚异丁烯酸酯互穿网络结构复合材料,300℃时热失重<5%^[58]。

3 结 论

影响PU弹性体耐热性能的因素从结构上看,对原料进行选择或引入刚性,规整性好的环,可以在提高原料耐热性能的基础上,提高聚氨酯弹性体的耐高温性。其次,聚氨酯与无机材料或有机材料共混,也可提升耐温性能。聚氨酯还可以与其它单体或聚合物混合,进行互不干扰的平行反应得到耐热聚氨酯互穿网络材料,从而提高耐温性能。

参考文献:

- [1] Dutta S, Karak N. *Polym Int*, 2006, 55, 49~56.
- [2] 赵博, 丛津生, 杨雨富, 等. 弹性体, 2004, 14(1), 43~47.
- [3] 叶青萱译. 黎明化工, 1993, 1, 47~51.
- [4] 罗华, 莫健华, 张玲玲. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3), 113~116.
- [5] 赵雨花, 张永成, 亢茂青, 等. 弹性体, 2003, 13(5), 28~31.
- [6] Kendaganna B K, Siddaramaiah. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90, 2945~2954.
- [7] Liu H Z, Zheng S X. *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, 26(3), 196~200.
- [8] 粟劲苍, 刘朋生. 华东理工大学学报, 2006, 32(2), 197~200.
- [9] 刘晓燕, 等. 聚氨酯工业, 2004, 19(1), 6~8.
- [10] Wang T L, Huang F J, Lee S W. *Polym Int*, 2002, 51, 1348~1352.
- [11] 吴耿云, 程贤懿, 杨相玺. 精细化工, 2006, 23(2), 165~169.
- [12] Petrovic Z S, Zhang W, Javn I. *Biomacromolecules*, 2005, 6, 713~719.
- [13] Suresh K I, Kishanprasad V S. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44, 4504~4512.
- [14] Prasath R A, Vijayanand P S, Nanjundan S. *Polym Int*, 2000, 49, 1464~1472.
- [15] 高喜平, 张玉清, 曹光宇, 等. 化学推进剂与高分子材料, 2005, 3(4), 10~18.
- [16] 王建军, 史铁钧. 合成橡胶工业, 2001, 24(6), 347~349.
- [17] Lin M F, Shu Y C, Tsen W C, et al. *Polym Int*, 1999, 48, 433~445.
- [18] 张长生, 尚蕾, 等. 化工新型材料, 2005, 33(10), 42~44.
- [19] Mishra A K, Chattopadhyay D K, Sreedhar B, et al. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102, 3158~3167.
- [20] Gnanarajan T P, Nasar A S, Iyer N P, et al. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2000, 38, 4032~4037.
- [21] 钱志勇, 罗怡, 刘彩兵, 等. 四川大学学报(工程科学版), 2006, 38(1), 136~140.
- [22] 刘晓华, 亢茂青, 王心葵. 合成橡胶工业, 1997, 20(6), 377~379.
- [23] 王士财, 李宝霞, 张晓东. 塑料, 2006, 35(1), 50~53.
- [24] 梁成刚等. 聚氨酯工业. 2005, 20(1), 13~16.
- [25] 吴石山, 程爱民, 罗艳铃, 等. 高分子学报, 2005, 5, 796~800.
- [26] Jiang H B, Qian J W, Bai Y X. *Polym Compos*, 2006, 27, 470~474.
- [27] Sreedhar B, Chattopadhyay D K, Swapna V. *J Appl Polym Sci*, 2006, 100, 2393~2401.
- [28] Ma X Y, Lu H J, Lian G Z, et al. *J Appl Polym Sci*, 2005, 96, 1165~1169.
- [29] Li J B. *Polymer Bulletin*, 2006, 56, 377~384.
- [30] Jia Q M, Zheng M S, Shen R J, et al. *Polym Int*, 2006, 55, 257~264.
- [31] 殷宁, 亢茂青, 冯月兰, 等. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(4), 27~30.
- [32] Dwan 'Isa J P L, Mohanty A K, Misra M, et al. *J Materials Sci*, 2004, 39, 2081~2087.
- [33] Barra G M O, Fredel M C, Al-Qureshi H A, et al. *Polym Compos*, 2006, 27, 582~590.
- [34] 陈少军, 赵文彬, 刘朋生. 聚氨酯工业, 2005, 20(1), 26~29.
- [35] Xiang X J, Qian J W, Yang W Y, et al. *J Appl Polym Sci*, 2006, 100, 4333~4337.
- [36] Chen Y C, Zhou S X, Yang H H, et al. *J Appl Polym Sci*, 2005, 95, 1032~1039.
- [37] 杨茹果, 吕志平, 白少敏, 等. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(1), 178~181.
- [38] 武新波, 刘朋生. 弹性体, 2002, 12(6), 23~27.
- [39] 周文富. 三明学院学报, 2005, 22(4), 396~400.
- [40] Chiou W C, Yang D Y, Han J L, et al. *Polym Int*, 2006, 0959~8103.
- [41] 谭岱云, 任梵, 刘保龄. 特种橡胶制品, 2004, 25(5), 11~13.
- [42] Zhu F, Zhang G Y, Xu S Y, et al. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101, 1866~1871.
- [43] 文胜, 李吉贞, 叶正涛. 胶体与聚合物, 2006, 24(1), 19~21.
- [44] 王鹏, 谢益民, 敖日格勒, 等. 林产化学与工业, 2004, 24(2), 6~10.
- [45] 邓韵, 蔡妙颜, 胡松青, 等. 广东化工, 2005, 6, 30~33.
- [46] Senthilkumar N, Raghavan A, Nasar A S. *Macromol Chem Phys*, 2005, 206(24), 2490~2500.
- [47] Bajsi E C. *Polym Int*, 2001, 50, 864~873.
- [48] Mahesh K P O, Alagar M. *J Appl Polym Sci*, 2003, 87, 1562~1568.
- [49] Frisch H L, Zhou P. *J Polym Sci; Part A*, 1991, 29, 1031~1038.

- [50] 李燕芳,赵洪池,刘艳红,等. 热固性树脂,2005,20(2):25~27.
- [51] Sriram V, Subramani S, Radhakrishnan G. Polym Int, 2001, 50:1124~1131.
- [52] Sriram V, Kannan T, Radhakrishnan G. Polym Int, 2006, 0959~8103.
- [53] Kumar H, Kumar A A, Siddaramaiah. Polymer Degradation & Stability, 2006, 91(5):1097~1104.
- [54] 刘鸿志,甘文君,葛韬,等. 绝缘材料,2005,4:1~5.
- [55] Su C, Yuan T, Li C, et al. Chem Mater, 2006, 18:2159~2163.
- [56] Jaisankar S N, Lakshminarayana Y, Ganga Radhakrishnan. Advances in Polymer Technology, 2004, 23(1):24~31.
- [57] 付丽华,贾德民,刘卅. 功能材料,2005,36(10):1638~1644.
- [58] Begum M, Siddaramaiah. J Mater Sci, 2004, 39:4615~4623.

Heat-resistance of Polyurethane Elastomers

LI Zai-feng^{1*}, YUAN Wei, LI Jin-yan¹, XU Tao¹, WANG Min-xuan²

(¹ College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

² Institute of oil process of Shengli Oilfield, Shandong 266033, China)

Abstract: In this paper, the effects of structure of polyurethane and the mixture of other materials with polyurethane on the heat-resistance of polyurethane elastomers were reviewed. The introduction of rigid groups, the structure of hard segment and soft segment all can improve the thermal stability of polyurethane. Both the mixture of inorganic materials, organic materials with polyurethane and the interpenetrating polymer networks can reinforce the heat-resistance of polyurethane.

Key words: Polyurethane; Elastomer; Heat-resistance