

· 研究论文 ·

高强度、耐低温压缩的聚氨酯弹性体的设计与性能

李嘉宇¹ 李敬喆² 苏明朋¹ 赵秀英¹ 王嘉栋^{1*} 秦璇^{1*} 张立群^{1,3*}

(¹北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

(²哈尔滨第一机械集团有限公司 哈尔滨 150056)

(³西安交通大学化学工程与技术学院 西安 710049)

摘要 极地的严苛环境对科考设备的密封、运输与行走用弹性体材料的低温弹性与物理机械性能提出了极限挑战. 然而传统橡胶材料存在低玻璃化转变温度(T_g)、高压压缩耐寒性能与高力学性能无法兼顾的问题. 本研究通过选择不同规整性的软段, 制备了一系列 T_g 低于 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 的聚氨酯弹性体(PU), 并通过探究 PU 分子结构与力学性能、压缩耐寒性能的关系, 明晰了 PU 低温压缩回弹的机理. 研究表明, 随着其软段规整性降低, PU 的软段结晶能力减弱, 拉伸强度降低; 聚酯型软段 PU 分子间相互作用更强, 容易形成紧密的硬相微区, 拉伸强度提高; 同时, 低温压缩作用下, 具有不规整软段的 PU, 其软段结晶度更低、软段结晶没有形成连续相, 因此具有更好的压缩耐寒性能. 其中, PO3G-PU 的 T_g 为 $-68.2\text{ }^\circ\text{C}$, 拉伸强度为 44.0 MPa , $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 压缩耐寒系数为 0.632 , $-55\text{ }^\circ\text{C}$ 压缩耐寒系数为 0.459 , 均优于传统橡胶材料. 本研究为高强度、耐低温压缩的 PU 的设计与制备提供了新思路.

关键词 聚氨酯弹性体; 微相分离; 结晶性; 力学性能; 耐低温性能

引用: 李嘉宇, 李敬喆, 苏明朋, 赵秀英, 王嘉栋, 秦璇, 张立群. 高强度、耐低温压缩的聚氨酯弹性体的设计与性能. 高分子学报, 2026, 57(4), 856-867.

Citation: Li, J. Y.; Li, J. Z.; Su, M. P.; Zhao, X. Y.; Wang, J. D.; Qin, X.; Zhang, L. Q. Design and performance of polyurethane elastomers with high strength and low-temperature compression resistance. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(4), 856-867.

极地的极端环境对科考设备密封、运输与行走系统、防护与安全装备用弹性体的低温弹性与物理机械性能提出了极限挑战. 弹性体材料需在低温下保持弹性以起到密封、缓冲、减震、防护等作用, 同时具备高强度以应对冰面、器械的物理损伤. 为在低温环境下保持弹性, 弹性体材料需要具备低 T_g 及在低温或低温压缩环境下结晶弱或不结晶的特性^[1-4]. 传统橡胶材料如硅橡胶^[5-7]、顺丁橡胶^[8,9]等虽然具有较低的 T_g , 但这2种橡胶的强度较低无法满足极地环境对弹性体材料的强度要求, 且硅橡胶还存在低温结晶的问

题^[10]. 天然橡胶^[11-13]、丁苯橡胶^[14-16]、丁腈橡胶^[17]、丁基橡胶^[18,19]等虽然具有较好的力学性能, 但 T_g 较高, 在低温下会转变为丧失弹性的玻璃态, 难以满足极地环境对弹性体低温性能的需求. 通过添加增塑剂可提高橡胶分子链的运动能力, 降低橡胶的 T_g , 但降低程度有限, 且橡胶的强度也将下降^[20]. 设计并制备一种兼具低 T_g 、高压压缩耐寒性能与高力学性能的弹性体材料对于保障极地科考的顺利开展意义重大.

聚氨酯弹性体(PU)是一种主链含有氨基甲酸酯基团的嵌段共聚物, 其软硬段间形成的微相分离

“庆祝塞锡高院士80华诞专辑”特约论文; 2025-12-13收稿, 2026-01-13录用, 2026-02-28网络出版.

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(项目号 JD2510).

* 通信联系人, E-mail: jiadongwang@buct.edu.cn; qinxuan@mail.buct.edu.cn; zhanglq@mail.buct.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.25275; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7552

结构为PU提供了物理交联点,使得PU具有自增强的特点^[21].通过对PU软硬段的选择与微相分离结构的控制^[22],可调节PU的耐寒^[23,24]、耐候^[25,26]、回弹^[27,28]等性能,这使得PU在极地科考中具有广阔的应用前景.但目前针对PU低温压缩回弹性能的研究较少,对于PU微观结构与低温压缩回弹性能的探讨不足.本研究采用5种不同规整性的软段与高刚性硬段制备了一系列 T_g 低于 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 的PU,通过分析不同软段PU的 T_g 和结晶性,结合微观结构表征、力学性能与压缩耐寒系数,阐明了压缩耐寒性能的影响因素,为设计与制备高强度、耐低温压缩的PU提供了实验基础和理论依据.

1 实验部分

1.1 实验原料

聚三亚甲基醚二醇(PO3G, $M_n=2000\text{ g/mol}$)购自广州昊毅新材料科技股份有限公司;聚四氢呋喃醚二醇(PTMG, $M_n=2000\text{ g/mol}$)购自上海麦克林生化科技股份有限公司;3-甲基四氢呋喃/四氢呋喃共聚醚二醇(3MPTMG/PTMG, $M_n=2000\text{ g/mol}$)购自英威达尼龙化工(中国)有限公

司;己内酯/四氢呋喃共聚二醇(PCL/PTMG, $M_n=2000\text{ g/mol}$)购自湖南聚仁新材料股份公司;聚己内酯二醇(PCL, $M_n=2000\text{ g/mol}$)购自上海沂庆贸易有限公司;1,5-萘二异氰酸酯(NDI, 98%)购自天津希恩思奥普德科技有限公司;1,4-丁二醇(BDO, $\geq 99\%$)与三羟甲基丙烷(TMP, $\geq 98\%$)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

1.2 PU的合成

本研究采用2步法进行PU的合成,软段:硬段=78:22 ($W:W$),其中TMP:BDO=1:3 ($W:W$).图1为本实验的聚合反应路线.第一步为预聚反应:将低聚物二醇加入到装有机械搅拌装置的三口烧瓶中,保持真空度低于 -0.097 MPa ,在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下脱水2 h.随后降温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$,通入氮气恢复常压,将研磨后的NDI粉末加入三口烧瓶中,保持搅拌速率为 300 r/min ,待NDI全部溶解后反应2 h得到预聚物.第二步为扩链反应:在反应完成的预聚物中加入BDO/TMP混合物,混合均匀后脱泡,倒入预热后的模具中,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下固化1 h得到PU样品.随后将样品置于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱后固化24 h.室温停放7天后进行PU的表征.

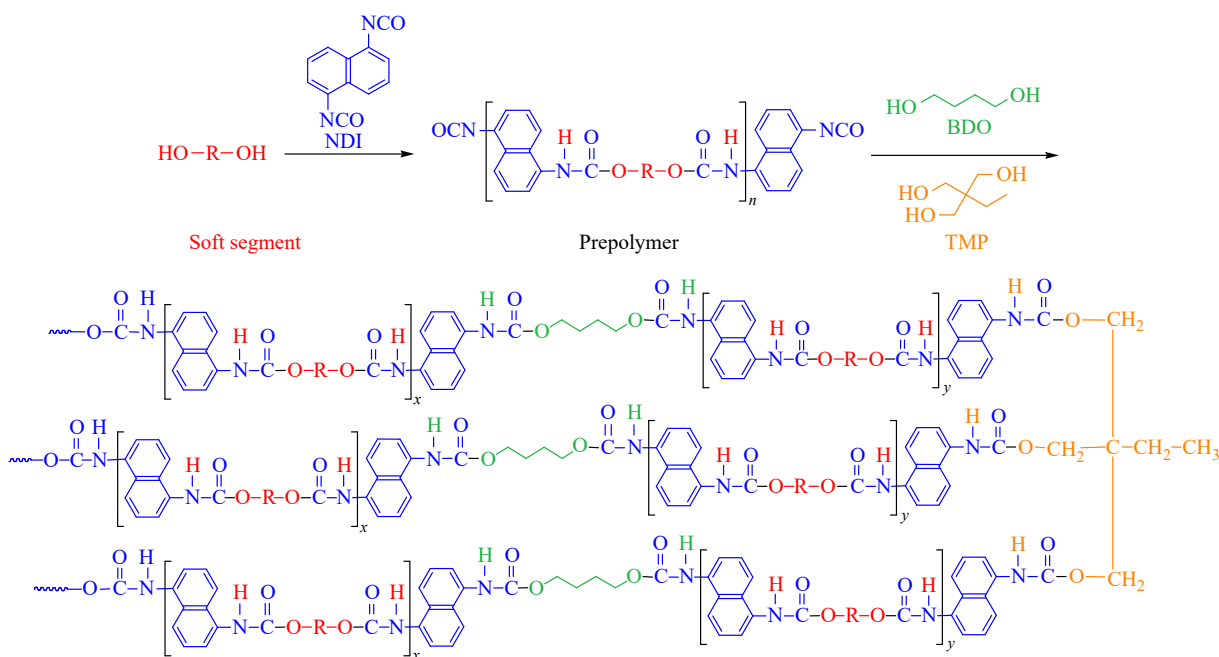


Fig. 1 Polymerization route to PU.

1.3 测试与表征

核磁共振氢谱分析($^1\text{H-NMR}$): 测试前将样品充分溶解于 CDCl_3 中, $^1\text{H-NMR}$ 测试在德国Bruker400 AVANCE III的核磁共振仪中,以

400 MHz的共振频率进行测试.

傅里叶变换红外光谱分析(FTIR): FTIR测试在美国Thermo Scientific Nicolet iS10傅里叶变换红外光谱仪上进行,在红外衰减全反射(ATR)

模式下,对波数 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 的范围进行扫描.

示差扫描量热分析(DSC): DSC分析在瑞士Mettler Toledo DSC1示差扫描量热仪上进行.称取 $5.5\sim 6.5\text{ mg}$ 样品,在氮气氛围下,以 $-10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率将样品从室温降至 $-100\text{ }^\circ\text{C}$,保温 5 min 后,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$.

广角X射线衍射分析(WAXD): WAXD分析在日本理学Rigaku Ultima IV广角X射线衍射仪上进行.在 $5^\circ\sim 90^\circ$ 的角度范围,采用 $5\text{ }^\circ/\text{min}$ 的扫描速度,使得X射线透过PU样品,使用二维面探测器采集二维图像.得到结果后进行径向积分,将2D衍射图像转为1D WAXD衍射图.

小角X射线散射分析(SAXS): SAXS分析在法国Xenocs Xuess2-0小角X射线散射仪上进行.X射线的波长为 0.154 nm ,样品到检测器的距离为 1682 mm .得到结果后进行径向积分,将2D散射图像转为1D SAXS散射图.

原子力显微镜分析(AFM): AFM分析在德国Bruker Nanoscope IV原子力显微镜上进行.在测试前,PU需要通过超薄切片机在液氮条件下进行表面抛光处理,从而得到平整的测试面.将抛光后的PU样品固定于样品台上,以峰值力-纳米力学模式进行测试.

力学性能分析:力学性能测试在中国SANS CMT4104电子拉力机上进行.根据GB/T 528—2009标准《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行拉伸实验测试,每个样品取5根哑铃型样条进行测试.样品厚度为 2 mm ,工作区的尺寸为 $25\text{ mm}\times 6\text{ mm}$,拉伸速率 $500\text{ mm}/\text{min}$.

动态力学分析(DMA): DMA分析在瑞士Mettler Toledo DMA1动态热机械分析仪上进行.在拉伸模式下,以 0.1% 的应变、 1 Hz 的频率、以 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率在 $-100\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围进行测试.样品的宽度为 6 mm ,厚度为 2 mm .

压缩耐寒系数分析:压缩耐寒系数测试在扬州昌隆试验机械有限公司的CL-1006型压缩耐寒系数测定仪上进行.将压缩装置放于指定温度冷却介质中预冷,测试试样初始高度 $h_0\text{ (mm)}$,将试样放置在压缩装置上压缩至指定高度 $h_1\text{ (mm)}$ 浸入冷却介质 5 min ,释放压缩装置使样品在冷却介质中恢复 3 min ,记录此时样品高度 $h_2\text{ (mm)}$,通过公式计算样品压缩耐寒系数 $K_c = (h_2 - h_0)/(h_1 - h_0)\text{ (mm)}$.

2 结果与讨论

2.1 PU的合成与结构表征

图2(a)~2(e)为不同软段的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图.软段端羟基 α 碳上的氢(如PO3G的 a' , 3MPTMG/PTMG的 a' 和 c')由于羟基的吸电子作用产生较大的化学位移.核磁中其他的峰位置可与分子结构相对应.以PO3G为例, $\delta=3.72$ 处为链端 a'' 的峰, $\delta=3.58$ 处为链端 a'' 的峰,峰 $a+a'+a''$ 的面积为峰 b 的面积 2 倍,与其结构相对应.通过对3MPTMG/PTMG的 g 峰和 b 峰与PCL/PTMG的 c 峰和 f 峰的面积积分定量计算2种共聚单体的摩尔比分别为 $1.0:9.0$ 和 $1.0:1.5$.图2(f)为不同软段的DSC曲线. PO3G、PTMG、PCL软段由重复的链节组成,在DSC曲线上表现出较大的熔融峰,结晶程度较高.这3种软段的结晶峰温度与分子链间的相互作用和分子结构规整性有关,软段分子间相互作用越强,分子结构规整性越好,有利于形成稳固且有序的结晶结构,因此PCL软段的熔点最高;同时,在玻璃化转变区域由于大部分分子链为结晶的冻结状态,只有较少的分子链可以发生玻璃化转变,因此在 $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 这3种软段的热焓变化很小,玻璃化转变现象微弱. 3MPTMG/PTMG软段由于含侧甲基,分子链规整程度下降,熔融峰面积下降,结晶度下降. PCL/PTMG软段虽然具备两种规整结构的单元,但共聚后由于2种结构长度均较短,即2种结构的结晶互相抑制,使PCL/PTMG软段2种结构的熔融焓与熔点均明显下降.

图3(a)为不同软段种类PU的FTIR谱图.所有PU的红外谱图中在 $2260\sim 2280\text{ cm}^{-1}$ 没有出现异氰酸酯基团的特征吸收峰,表明NDI已反应完全. 3300 cm^{-1} 处为亚氨基的伸缩振动峰, 2964 与 2860 cm^{-1} 处为软段与扩链剂部分中亚甲基上的C—H伸缩振动, 1546 cm^{-1} 处为C—N—H弯曲振动, 1105 cm^{-1} 处为醚键伸缩振动, 802 cm^{-1} 为羰C—H面外弯曲振动峰, 1732 与 1692 cm^{-1} 处为羰基的吸收峰,其中 1732 cm^{-1} 处为自由羰基的吸收峰, 1692 cm^{-1} 处为氢键化羰基的吸收峰.如图3(b)所示,在聚醚型PU中, PO3G-PU与PTMG-PU氢键化羰基比例基本相同,表明重复单元长度对硬段间相互作用影响较小. 3MPTMG/PTMG-PU的氢键化羰基比例降低,表明侧甲基的存在对氢键相互作用的形成具有抑制作用.聚

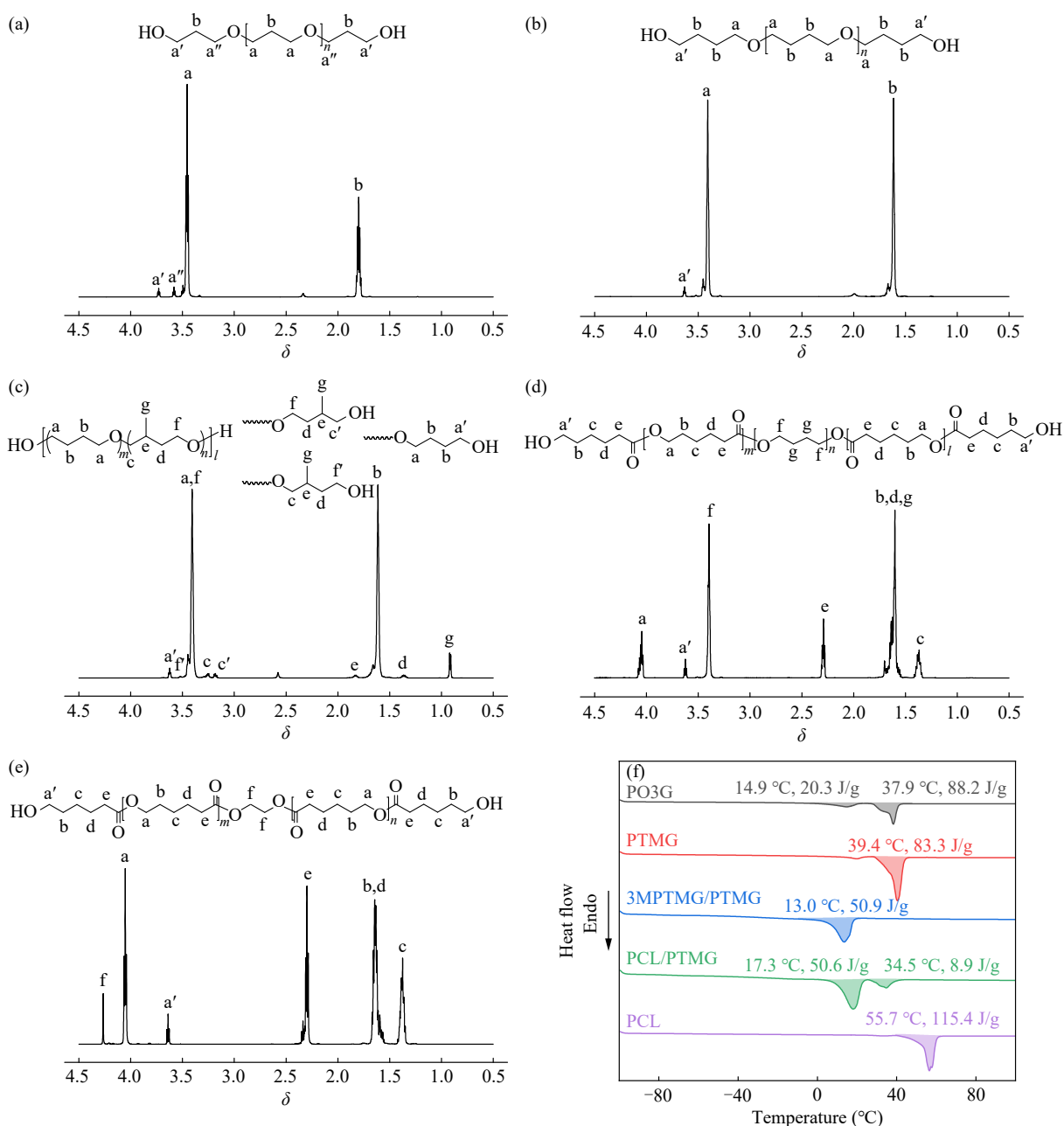


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of different soft segments: (a) PO3G, (b) PTMG, (c) 3MPTMG/PTMG, (d) PCL/PTMG, and (e) PCL; (f) DSC curves of different soft segments.

酯型PU相比聚醚型PU在 1692 cm^{-1} 处具有更强的吸收峰表明有更多的氢键化羰基存在, 意味着聚酯型PU有更强的氢键相互作用.

图3(c)为不同软段种类PU的DSC曲线. 聚醚型PU分子主链中含有大量醚键使分子链柔性更好, 在低温下运动能力更强, 因此聚醚型PU相较于聚酯型PU具有更低的 T_g . PTMG-PU比PO3G-PU醚键含量低, 分子链运动能力最强, T_g 更低. 3MPTMG/PTMG-PU由于含侧甲基, 其分子链运动能力下降, T_g 略有升高. PCL/PTMG-PU中具有

PCL与PTMG链段, 因此其 T_g 介于PTMG-PU与PCL-PU之间. 在结晶性方面, 所有PU在室温下不结晶. 除PCL/PTMG-PU外, 其他PU在低于室温时存在一个软段结晶的熔融峰, 代表样品在降温过程中PU中的软段发生了结晶. 由于软硬段间存在氢键作用, 硬段对软段的结晶具有了明显的抑制作用, PU中的软段较纯软段结晶性有了明显的降低. 其中, PTMG-PU的软段在升温过程中熔融焓最高, 也证明了其软硬段间相互作用最低.

图4(a)为不同软段种类PU的WAXD谱图,

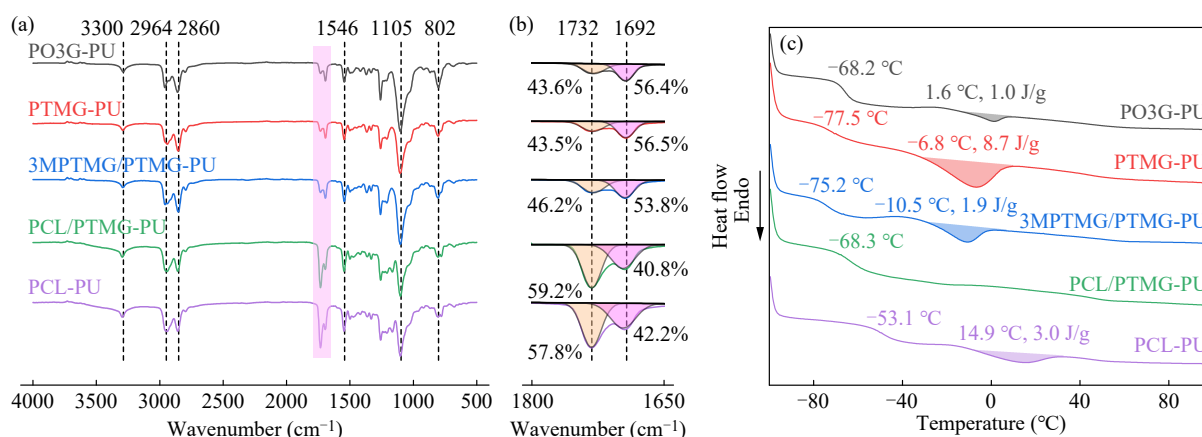


Fig. 3 (a) FTIR spectra, (b) hydrogen bonded and free C=O in FTIR spectra and (c) DSC curves of PU with different soft segments.

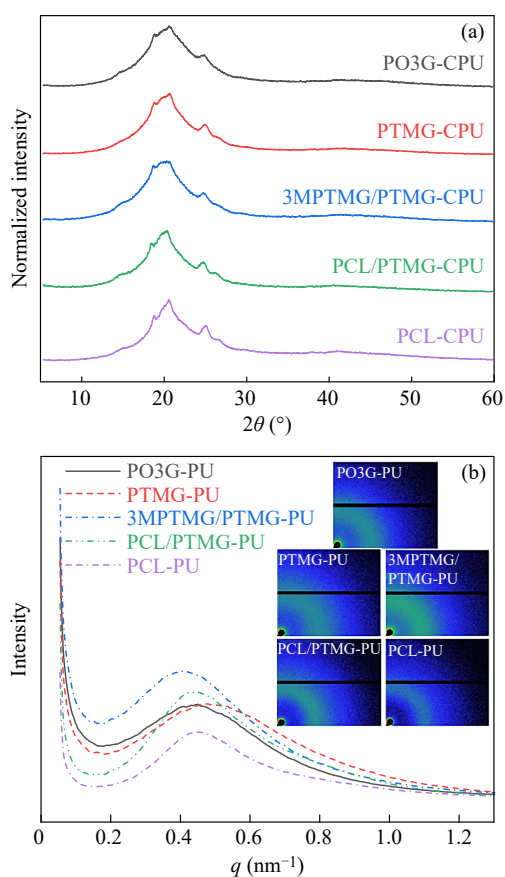


Fig. 4 (a) WAXD patterns and (b) SAXS spectra of PU with different soft segments.

利用 WAXD 表征可以分析结晶性差异. 5 组样品均在 21° 附近出现了一个宽的弥散峰, 在弥散峰之上存在着尖锐峰, 表明 5 组样品均具有不完善的结晶. 结合 DSC 曲线, 样品在室温区软段不结晶, 表明结晶结构由硬段结构形成. 聚酯型的 PCL-PU 结晶峰面积大于聚醚型 PU, 这是由于 PCL 的结构更为规整, 有利于连续硬段结晶结构

的形成. PCL/PTMG-PU 由于共聚破坏了化学规整性, 硬段结晶度小于 PCL-PU. 3 种聚醚型 PU 中 PO3G-PU 主链结构醚键含量较高, 不利于硬段间的堆积与结晶, 3MPTMG/PTMG-PU 侧甲基存在破坏了分子链规整性, 故 2 种样品硬段结晶性均弱于 PTMG-PU.

图 4(b) 为不同软段种类 PU 的 1D SAXS 和 2D SAXS 的谱图, 表 1 为不同软段种类的 PU 的周期性参数. 在 2D SAXS 谱图中所有样品表现出明显的弥散峰, 说明了 PU 内部形成了长程有序的结构. 将 2D SAXS 谱图的吸收强度转化为 1D SAXS 谱图. 1D SAXS 谱图峰值对应的位置为 q_{\max} , 根据公式 $L = 2\pi/q_{\max}$ 可以计算得到硬段结晶结构的重复周期 L , 即硬相结晶微区中长程有序的晶片间的平均距离^[29]. 软段结构越规整越有利于晶片的生成与排列, 使得晶片间平均距离越小, 因此 PTMG-PU 与 PCL-PU 具有较小的 L , 而 3MPTMG/PTMG-PU 中侧甲基影响了规整性使得 L 明显增大. 同时, PCL-PU 与 PO3G-PU 的 L 相近, 说明 PCL-PU 软硬段间氢键相互作用降低了硬段间的相互作用, PCL-PU 的硬相倾向于形成更不完善的结晶结构.

Table 1 Parameters q_{\max} and L of PU with different soft segments.

Sample	q_{\max} (nm ⁻¹)	L (nm)
PO3G-PU	0.4472	14.05
PTMG-PU	0.4696	13.38
3MPTMG/PTMG-PU	0.4023	15.62
PCL/PTMG-PU	0.4444	14.14
PCL-PU	0.4528	13.88

图5为不同软段种类PU的AFM模量图. PU的硬段由于自身的结晶性及硬段间氢键相互作用聚集, 形成独立的硬相微区分散于软相之中. 图5中亮的部分为模量较大的组分即硬相微区, 暗的部分为模量较小的组分也即软相区, 介于二者之间的区域即是过渡区域. 为使AFM图更加可视

化, 采用了基于高斯拟合的AFM量化分析方法对AFM模量图进行模量划分和重新染色^[30]. 图6(a)~6(e)为基于高斯拟合对模量划分为低、中、高3个区域重新染色后的AFM模量图, 图6(f)为根据高斯拟合结果计算的低、中、高模量区的面积比例. 在聚醚型PU中PO3G-PU的软段的结晶

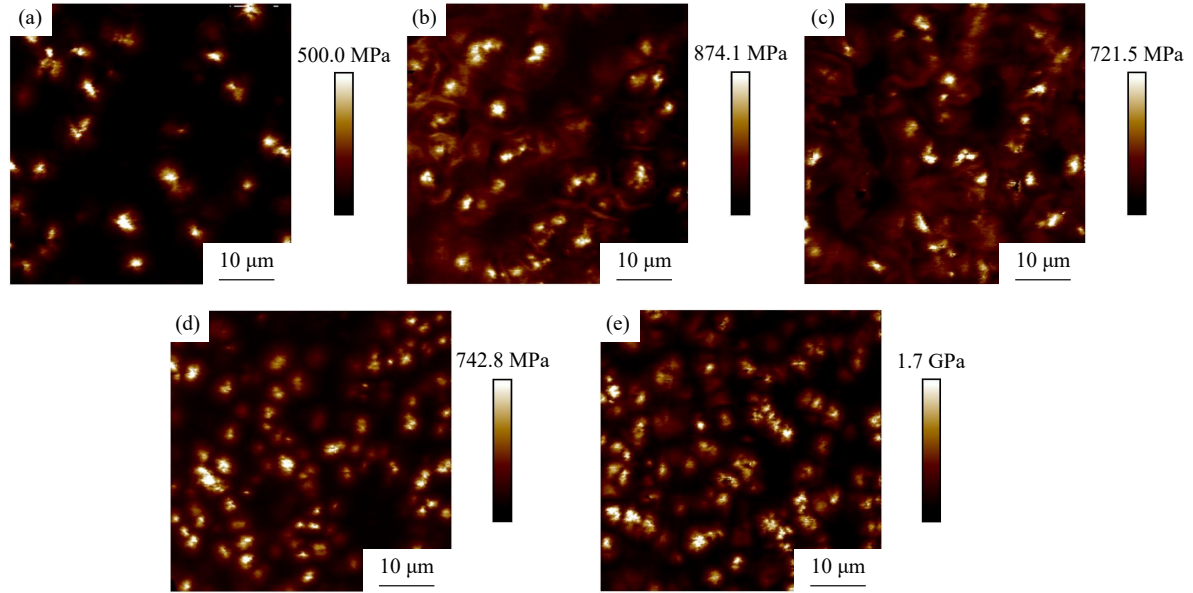


Fig. 5 AFM modulus mapping images of PU with different soft segments: (a) PO3G-PU, (b) PTMG-PU, (c) 3MPTMG/PTMG-PU, (d) PCL/PTMG-PU, and (e) PCL-PU.

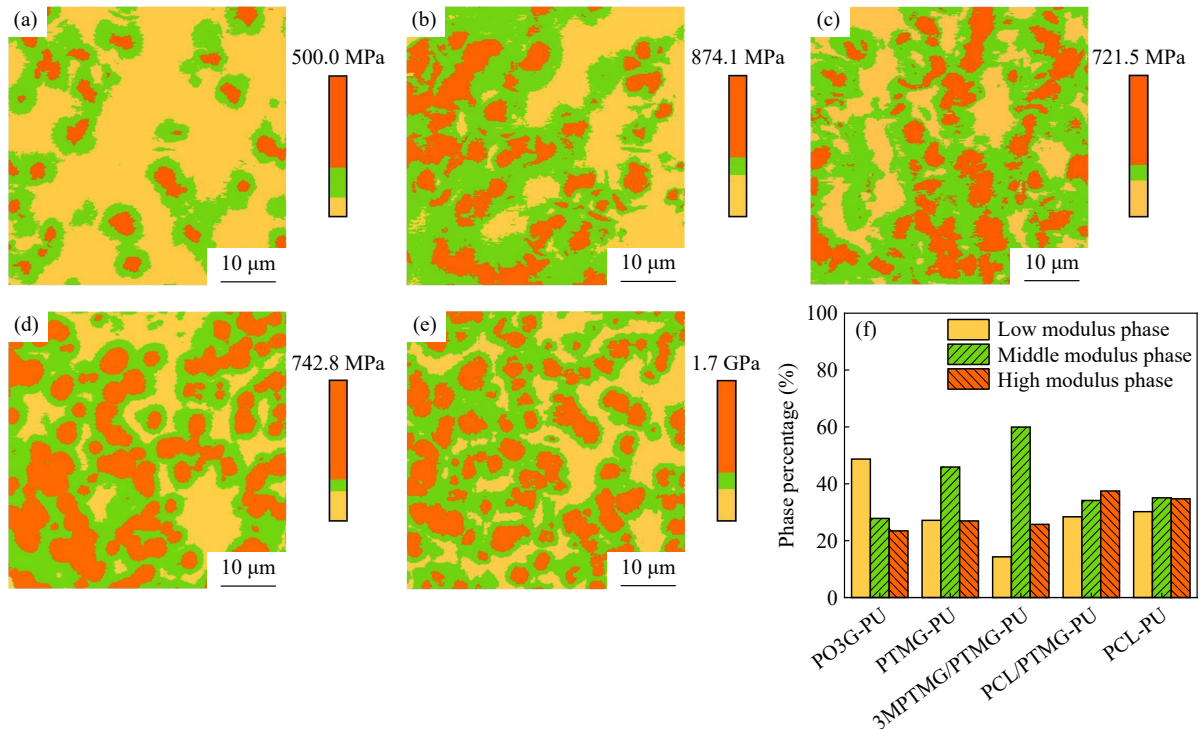


Fig. 6 The recolored AFM modulus mapping images of PU with different soft segments: (a) PO3G-PU, (b) PTMG-PU, (c) 3MPTMG/PTMG-PU, (d) PCL/PTMG-PU, and (e) PCL-PU. (f) AFM phase percentage of PU with different soft segments.

性差,影响了硬段的聚集,故形成的硬相微区数量少;PTMG-PU的软段的结晶性较高,故硬相微区尺寸较大且数量较多;由于侧甲基的存在3MPTMG/PTMG-PU规整性较低,降低了硬段的结晶性,硬相微区尺寸较小.聚酯型PU相比聚醚型PU,由于分子间相互作用更强,硬相区域结合更加紧密,硬相区域尺寸较聚醚型PU小.聚酯型PCL-PU硬相微区呈现的尺寸小、数量多,与PCL-PU本身结晶结构不完善、结晶性较高、长程有序结构间平均间距较小相呼应.PCL/PTMG-PU由于PTMG的引入分子间相互作用减弱,硬相区域尺寸增大.

2.2 不同软段种类PU的力学及动态力学性能

图7(a)和7(b)为不同软段种类PU的应力应变曲线及拉伸强度和断裂伸长率对比.结晶性较低的PO3G-PU与结晶性较高的PCL-PU、PTMG-PU均展现出明显的拉伸取向现象.一方面由于PO3G-PU的微相分离程度大,软段分子链运动受硬相限制影响小;另一方面由于PO3G软段本

身柔顺性好,在外力下易于伸展、拉直,原本无序的分子链产生一定程度的局部有序,沿拉伸方向排列发生取向,因此具有较高的拉伸强度^[31].PO3G-PU的断裂伸长率明显更高,这是因为PO3G-PU分子间相互作用较弱,结晶能力不足,自增强效果弱,分子链容易发生滑移和取向,在拉伸时产生了较大的形变.而3MPTMG/PTMG-PU与PCL/PTMG-PU由于分子链规整性不足,在拉伸过程中分子链间氢键作用较弱,对应力集中的缓解不足,断裂伸长率与拉伸强度均较低.图7(c)为不同软段种类PU的储能模量曲线.随着温度的上升,软段分子链逐渐由玻璃态转变为橡胶态,运动能力逐渐上升,储能模量明显下降,该阶段的温度对应了PU的 T_g .PTMG-PU与PCL-PU在发生玻璃化转变时曲线有较缓的走势,发生玻璃化转变的过渡区域范围更宽,这会对PU的低温回弹性能产生不利的影响,导致在较高的温度时部分链段仍为玻璃态,回弹性能变差;而PO3G-PU发生玻璃化转变的温度区域较窄,在

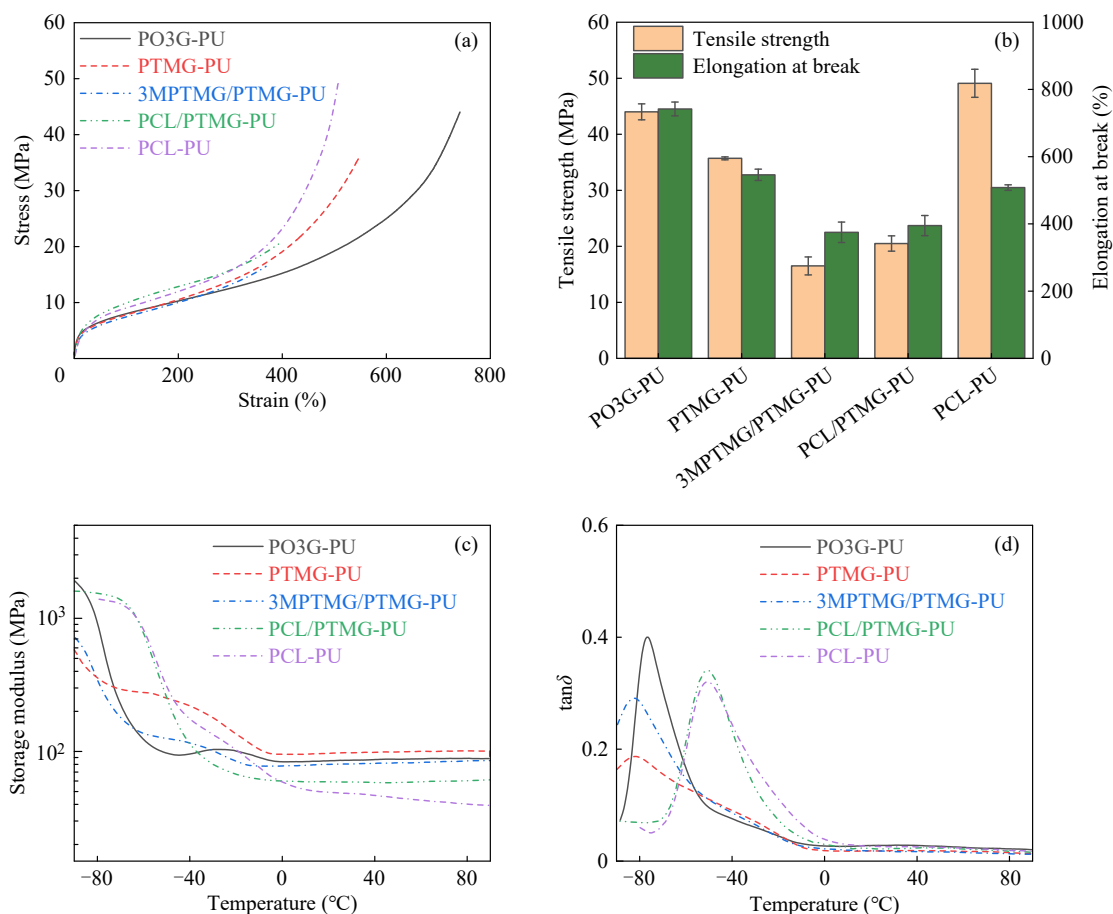


Fig. 7 (a) Stress-strain curves, (b) tensile strength and elongation at break, (c) storage modulus curves and (d) loss factor curves of PU with different soft segments.

较低温度下依旧能保持较高的回弹性能. 值得注意的是, PO3G-PU 在 T_g 以上储能模量曲线存在一个较小的峰, PTMG-PU、3MPTMG/PTMG-PU 和 PCL-PU 在 T_g 以上储能模量曲线出现平台的现象, 表明在 DMA 测试的升温过程中链段运动启动以后发生了再结晶的过程, 结晶度提高. 压缩载荷会诱导分子链发生取向结晶, 对低温压缩回弹性能产生不利的影响. PO3G-PU 的模量上升较小, 3MPTMG/PTMG-PU 出现较小的平台, 软段结晶微弱; PTMG-PU 和 PCL-PU 在玻璃化转变后期出现较明显的平台, 表明软段结晶程度更高. 图 7(d) 为不同软段种类 PU 的损耗因子曲线, 表 2 为不同软段种类 PU 的损耗峰温度、峰值和 60 °C 损耗因子. 3 种聚醚型 PU 损耗峰温度远低于 PCL-PU 和 PCL/PTMG-PU, 这与 DSC 中的 T_g 是一致的. 由于不同软段的 PU 均采用高刚性 NDI

Table 2 T_{\max} , $\tan\delta_{\max}$ and $\tan\delta$ at 60 °C of PU with different soft segments.

Sample	T_{\max} (°C)	$\tan\delta_{\max}$	$\tan\delta$ at 60 °C
PO3G-PU	-76.9	0.402	0.022
PTMG-PU	-82.0	0.187	0.017
3MPTMG/PTMG-PU	-81.8	0.291	0.015
PCL/PTMG-PU	-49.5	0.340	0.022
PCL-PU	-50.7	0.321	0.023

作为硬段, 硬段间相互作用较强, 使得分子链间相对摩擦较小, 60 °C 损耗因子较低, 若应用于轮胎材料将具有低滚动阻力的特性.

2.3 不同软段种类 PU 的低温性能

图 8(a) 为不同软段种类 PU 的压缩耐寒系数. 压缩耐寒系数代表着材料在低温环境下承受外力压缩后形变的恢复能力, 压缩耐寒系数越高, 材

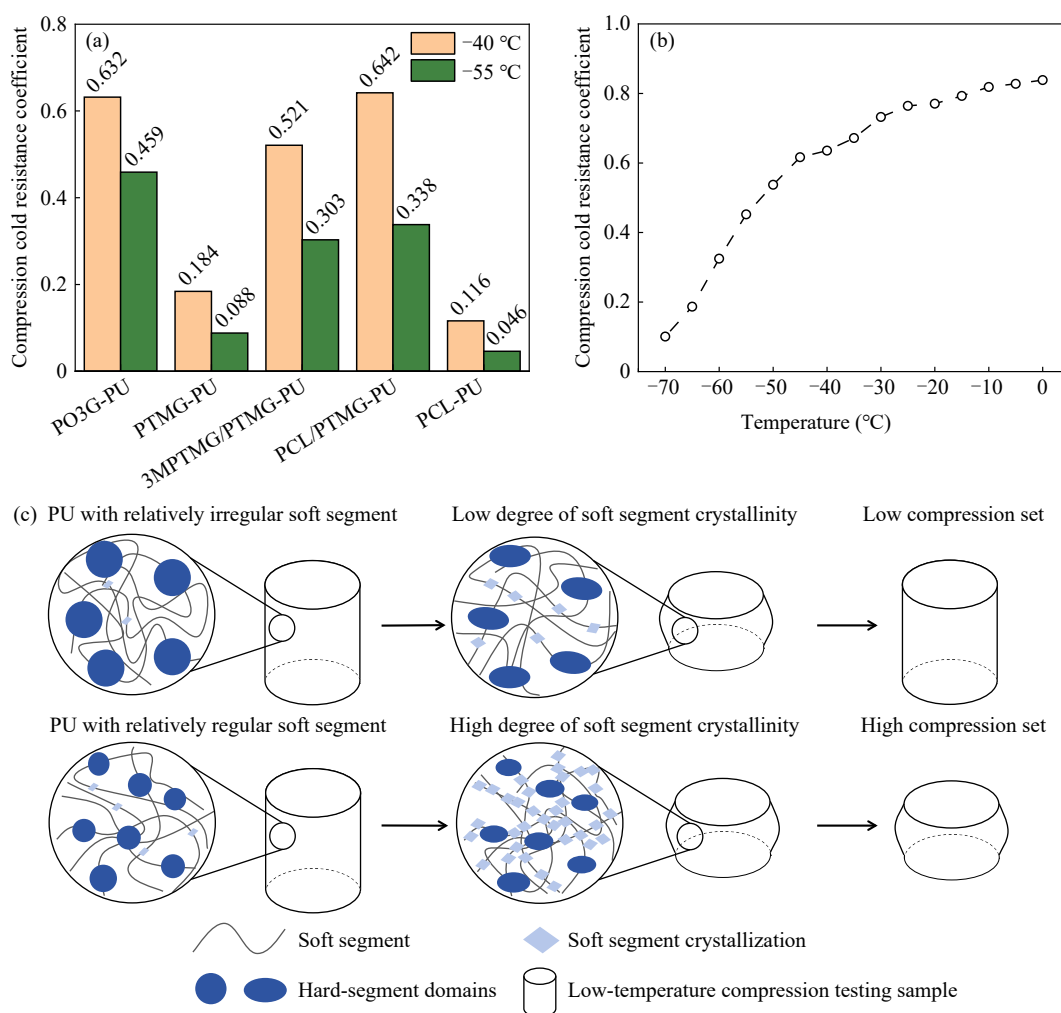


Fig. 8 (a) Compression cold resistance of PU with different soft segments; (b) Compression cold resistance coefficient of PO3G-PU at various temperatures; (c) Schematic diagram of the effect of different soft segment crystallinity in PU on compression cold resistance.

料在低温下承受载荷发生形变后回弹能力越好. 测试时选取的试验温度为 -40 与 -55 $^{\circ}\text{C}$, 这2个温度分别为常用测试温度与南极冬季内陆平均气温. 在2个试验温度下, PU中软段结晶性较低的PO3G-PU、3MPTMG/PTMG-PU和PCL/PTMG-PU均具有较高的压缩耐寒系数, 其中PO3G-PU的压缩耐寒系数最高. 软段分子结构规整的PCL-PU与PTMG-PU 2组试验温度下的压缩耐寒系数均较低, 这主要是由于PCL-PU与PTMG-PU发生玻璃化转变的温度范围较宽及存在降温过程中产生的软段冷结晶, 在测试温度下已经有部分链段被冻结. 其中在 -55 $^{\circ}\text{C}$ 已经低于PCL-PU的 T_g , 弹性已基本丧失. 在 -40 $^{\circ}\text{C}$ 时, PCL-PU与PTMG-PU储能模量略高于其他3种PU的样品, 但这2个样品在 -40 $^{\circ}\text{C}$ 时的压缩耐寒系数大幅低于其他3种PU的样品, 是因为PCL-PU与PTMG-PU受压缩外力分子链发生取向诱导结晶, 且结晶较为连续, 材料的弹性急剧下降, 故压缩耐寒性能较差. PCL/PTMG-PU压缩耐寒系数在试验温度为 -40 $^{\circ}\text{C}$ 时高于PO3G-PU, 而在试验温度为 -55 $^{\circ}\text{C}$ 时远低于PO3G-PU. 其原因在于PCL/PTMG-PU在 -40 $^{\circ}\text{C}$ 以下处于玻璃化转变的过渡区域, 部分链段运动被冻结, 导致材料的压缩耐寒系数会随着温度的降低而发生大幅度衰减.

为了进一步明确压缩耐寒机理, 测试了不同温度下PO3G-PU的压缩耐寒系数(图8(b)). PO3G-PU压缩耐寒系数随温度升高而升高, 且升高速

率逐渐减缓. 结合储能模量曲线分析, 当温度从 -70 $^{\circ}\text{C}$ 升高至 -45 $^{\circ}\text{C}$ 时, 样品处于玻璃化转变的温度区间内, 其压缩耐寒系数迅速升高. 当温度处于 -45 ~ -20 $^{\circ}\text{C}$ 之间时, 样品软段处于橡胶态的温度, 但由于压缩外力的作用, 软段出现了部分结晶, 压缩耐寒系数上升的趋势发生改变. 当温度大于 -20 $^{\circ}\text{C}$ 时, 样品不再出现压缩应力产生的软段结晶, 同时PO3G-PU的储能模量不断升高, 因此压缩耐寒系数随温度的升高而升高. 图8(c)为不同结晶性软段PU的压缩耐寒机理. 当软段结构较为规整时, PU会形成微相分离程度更低、硬相尺寸更小的微相分离结构. 此时PU由于具有更多的物理交联点, 拉伸强度会更高. 在压缩状态下, 若软段具有结晶性, PU会在压缩应力下产生取向结晶. 若软段的结晶性较高, 取向结晶结构会彼此连接, 形成连续的结晶结构, 使得PU在被压缩后弹性丧失, 压缩耐寒系数低. 当软段结构的结晶度较低时, PU在被压缩时虽软段也会形成一定的取向结晶, 但结晶度较小、结晶结构在PU中不连续, 使得PU仍可保持较好的弹性, 压缩耐寒系数高. 因此, 选择低 T_g 的软段的同时, 适当提高分子链结构的无序性、降低压缩应力下PU软段的结晶性, 对于PU低温压缩性能的提高具有重要的意义. 表3为PO3G-PU与文献报道的橡胶材料的拉伸强度及压缩耐寒系数的对比, PO3G-PU的拉伸强度及两个温度下的压缩耐寒系数均较高, 可满足极地对弹性体材料的性能需求.

Table 3 Comparison of tensile strength and compression cold resistance coefficient for various elastomers.

Sample	Tensile strength (MPa)	Compression cold resistance		Ref.
		coefficient at -40 $^{\circ}\text{C}$	coefficient at -55 $^{\circ}\text{C}$	
PO3G-PU	44.0	0.632	0.459	Our work
NR	—	0.237	0.048	[32]
NBR	—	0.662	0.056	[32]
CIIR	—	0.630	0.192	[32]
FVMQ	8.0	0.690	—	[33]
FFKM	12.6	0.270	—	[33]
FKM	21.4	0.010	—	[34]

3 结论

采用5种不同结晶性的软段与高刚性硬段制备了一系列 T_g 低于 -50 $^{\circ}\text{C}$ 的PU. 随着软段分子结构无序性增加, PU羰基的氢键化程度下降, 软硬段间相互作用减弱; 软段结构越柔顺、软硬段间

相互作用越弱, 硬段与软段的相容性越低, 使得PU的 T_g 由 -53.1 $^{\circ}\text{C}$ 降低至 -68.2 $^{\circ}\text{C}$. 软段结晶性越高, PU硬相结晶度越高, PU硬相晶片的平均间距越小. 随软段分子链结晶性与软硬段间相互作用的下降, PU硬相尺寸逐渐增大, 微相分离程度提高. 耐低温压缩的PU需要其软段在低温压

缩时仍保持橡胶态, 即PU软段的 T_g 较低, 在低温下仍具备链段运动能力, 同时PU中的软段在被压缩时不能形成连续的软段结晶. PO3G-PU在低温压缩时软段结晶较弱, 因此具有优异的耐低

温性能, $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 压缩耐寒系数为0.632, $-55\text{ }^\circ\text{C}$ 压缩耐寒系数为0.459. 本研究制备了兼具低 T_g 、高压压缩耐寒性能与高力学性能的高性能PU, 为极地用弹性体材料的设计与制备提供了新思路.

REFERENCES

- 1 Ma, Q.; Liao, S. L.; Ma, Y. C.; Chu, Y. J.; Wang, Y. P. An ultra-low-temperature elastomer with excellent mechanical performance and solvent resistance. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(36), 2102096.
- 2 Niu, Z.; Wu, R. Y.; Huang, L. Y.; Yang, Y. X.; Xia, Z.; Fan, W. F.; Sun, W.; Dai, Q. Q.; He, J. Y.; Bai, C. X. A poly(dimethyl-*co*-methylvinyl)siloxane-based elastomer with excellent ultra-low temperature elasticity driven by flexible alkyl branches. *Eur. Polym. J.*, **2022**, 174, 111303.
- 3 Xu, C. X.; Tian, Y. S.; Xiong, Z. X.; Wang, J. D.; Yang, B.; Wang, R. G.; Mao, L. X.; Qin, X.; Zhang, L. Q. Fabrication of polydimethylsiloxane-based thermoplastic polyurethanes with excellent toughness and cold resistance. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, 4(3), 1551–1558.
- 4 史翔, 张艳朋, 张燕, 闫旭焕, 王中丽, 耿建新. 耐低温水性聚氨酯胶黏剂的分子设计及性能研究. *高分子学报*, **2025**, 56(4), 644–652.
- 5 Wang, R. Y.; Xu, T.; Yang, Y. X.; Zhang, M. Y.; Xie, R. L.; Cheng, Y. L.; Zhang, Y. F. Tough polyurethane hydrogels with a multiple hydrogen-bond interlocked bicontinuous phase structure prepared by *in situ* water-induced microphase separation. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(6), 2412083.
- 6 Ali, M. A.; Jiang, X. L.; Hu, Q.; Zhang, H.; Menesy, A. S.; Deusedith, R. W. Enhancing the hydrophobic, mechanical, and insulation properties of silicone rubber insulators by incorporating WS₂ and MoS₂ 2D nanosheets. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2025**, 142(39), e57532.
- 7 Wang, Z. Y.; Lin, Y. K.; Li, Z. X.; Yang, Y. M.; Lin, J.; He, S. J. Effect of fluorosilicone rubber on mechanical properties, dielectric breakdown strength and hydrophobicity of methyl vinyl silicone rubber. *Polymers*, **2023**, 15(16), 3448.
- 8 Zhang, Y. L.; Zang, C. G.; Shi, L. P.; Jiao, Q. J.; Pan, H. W.; She-li, Y. F. Preparation of boron-containing hybridized silicon rubber by *in-situ* polymerization of vinylphenyl-functionalized polyborosiloxane and liquid silicone rubber. *Polymer*, **2021**, 219, 123541.
- 9 Bulbul, S.; Gokmese, H.; Ergun, M. E. Effect of microstructure on mechanical properties of activated carbon (green filler) produced as a filler in styrene butadiene rubber matrix compounds. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2025**, 35, 1574–1451.
- 10 吴超, 王言鼎, 贾春, 王霞, 吴锴. 低温环境下电缆附件硅橡胶绝缘力学可靠性的影响机理. *高电压技术*, **2025**, 51, 1–10.
- 11 Hartquist, C. M.; Lin, S. T.; Zhang, J. H.; Wang, S.; Rubinstein, M.; Zhao, X. H. An elastomer with ultrahigh strain-induced crystallization. *Sci. Adv.*, **2023**, 9(50), eadj0411.
- 12 Toki, S.; Hsiao, B. S. Nature of strain-induced structures in natural and synthetic rubbers under stretching. *Macromolecules*, **2003**, 36(16), 5915–5917.
- 13 Gupta, G.; Wehmeier, A.; Sattler, R.; Kiesewetter, J.; Beiner, M. Temperature dependence of strain-induced crystallization in silica- and carbon black-filled natural rubber compounds. *Polymers*, **2025**, 17(16), 2266.
- 14 Wang, W. H.; Zhang, C. Q.; Liao, M. Y. The influence of the molecular structure of binary block-type styrene-butadiene rubber on dynamic mechanical properties under normal and high-pressure conditions. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2024**, 141(42), e56118.
- 15 Mazumder, A.; Chanda, J.; Bhattacharyya, S.; Dasgupta, S.; Mukhopadhyay, R.; Bhowmick, A. K. Improved tire tread compounds using functionalized styrene butadiene rubber-silica filler/hybrid filler systems. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138(42), 51236.
- 16 Sarih, N. M.; Peei, L. C.; Rashid, A. A. The influence of palm oil-derived plasticizers and lubricants on the rheological and mechanical properties of styrene butadiene rubber. *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.*, **2025**, 41(1), 66–79.
- 17 Sathishkumar, N.; Anandha Kumar, S.; Harichandran, G. Effects of green silica on nitrile butadiene rubber composite on its enhanced mechanical characteristics. *Polym. Adv. Technol.*, **2025**, 36(6), e70219.
- 18 Makhyanov, N.; Khasanov, M. N. Glass transition parameters of polyisoprene rubbers: differential scanning calorimetry study. *Polym. Sci. Ser. A*, **2021**, 63(3), 220–227.

- 19 Ranaei, O.; Aghakouchak, A. A. Experimental and numerical study on developed elastomeric layers based on natural and butyl matrix rubbers for viscoelastic dampers. *Mech. Time Depend. Mater.*, **2022**, 26(1), 211–233.
- 20 Kim, D. Y.; Kim, G. H.; Nam, G. M.; Kang, D. G.; Seo, K. H. Oil resistance and low-temperature characteristics of plasticized nitrile butadiene rubber compounds. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2019**, 136(32), 47851.
- 21 Rogozhina, L. G.; Kuz'min, M. V.; Ignat'ev, V. A.; Kolyamshin, O. A.; Kol'tsov, N. I. Frost- and heat-resistant composite materials based on polyurethanes. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2014**, 87(7), 957–965.
- 22 Wu, L. F.; Liao, S. L.; Wang, Y. P. Cold-resistant rubbers based on flexible polymer chains. *Chin. J. Chem.*, **2023**, 41(17), 2197–2205.
- 23 Akindoyo, J. O.; Beg, M. D. H.; Ghazali, S.; Islam, M. R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A. R. Polyurethane types, synthesis and applications—a review. *RSC Adv.*, **2016**, 6(115), 114453–114482.
- 24 Wang, W. J.; Li, Y. X.; Ma, Z. W.; Chen, Q.; Zhang, W. K.; Yang, T. T.; Xie, Y. H.; Sun, J. Q. Ultra-tough poly(urea-urethane) plastics with superior impact resistance for cryogenic applications. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(39), e2509421.
- 25 Li, Z. H.; Hong, H. J.; Wu, H.; Wang, D. F.; Liu, L.; Puchalski, M.; Yao, J. M. Lignin defined ordered hard domains toward mechanically robust, long-term weather resistant bio-elastomer. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2025**, 318, 144895.
- 26 Qi, Y.; Xiao, Y. T.; Zhu, M. Y.; Shen, X. J.; Li, S. J. A superhydrophobic coating with sturdy abrasion and weather resistance. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2024**, 34(10), 4996–5005.
- 27 岳航宇, 韩飞龙, 张亚, 王程浩, 宗立率, 王锦艳, 塞锡高. 聚多巴胺和 SiO₂ 界面改性对芳纶/聚氨酯复合材料防弹性能的影响. *高分子学报*, **2024**, 55(10), 1365–1380.
- 28 Qian, Y. H.; Dong, F. H.; Wang, S. S.; Jiang, Y. M.; Xu, X.; Liu, H. Ultrarobust, stretchable, and highly elastic supramolecular elastomer with hydrogen-bond interactions via sp² hybridized boron-urethane bonds. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(21), e202421099.
- 29 Song, Y. M.; Chen, W. C.; Yu, T. L.; Linliu, K.; Tseng, Y. H. Effect of isocyanates on the crystallinity and thermal stability of polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, 62(5), 827–834.
- 30 Wang, J. D.; Wang, M.; Zhang, X.; Han, Y.; Wu, Y. X.; Wang, D.; Qin, X.; Lu, Y. L.; Zhang, L. Q. Quantification characterization of hierarchical structure of polyurethane by advanced AFM and X-ray techniques. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(38), 45388–45398.
- 31 田娟, 李佳林, 宋红玮, 马远驰, 李志波. 基于立体异构氢键的高强高韧聚氨酯弹性体合成及性质研究. *高分子学报*, **2025**, 56(9), 1557–1572.
- 32 丁文皓, 张霞, 王惠馨. 橡胶压缩耐寒系数的测定能力验证方案研究. *特种橡胶制品*, **2023**, 44(6), 64–67.
- 33 黄艳华, 薛磊, 苏正涛, 刘嘉. 航空用氟硅橡胶和氟醚橡胶的性能对比研究. *有机硅材料*, **2021**, 35(3), 1–4.
- 34 王珍, 陆明, 杨睿, 孙霞容, 蒋洪罡, 刘金岭. 三种含氟橡胶的性能对比. *弹性体*, **2020**, 30(4), 26–32.

Research Article

Design and Performance of Polyurethane Elastomers with High Strength and Low-temperature Compression Resistance

Jia-yu Li¹, Jing-zhe Li², Ming-peng Su¹, Xiu-ying Zhao¹, Jia-dong Wang^{1*}, Xuan Qin^{1*}, Li-qun Zhang^{1,3*}

⁽¹⁾School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029

⁽²⁾Harbin First Machinery Group Corporation, Harbin 150056

⁽³⁾School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

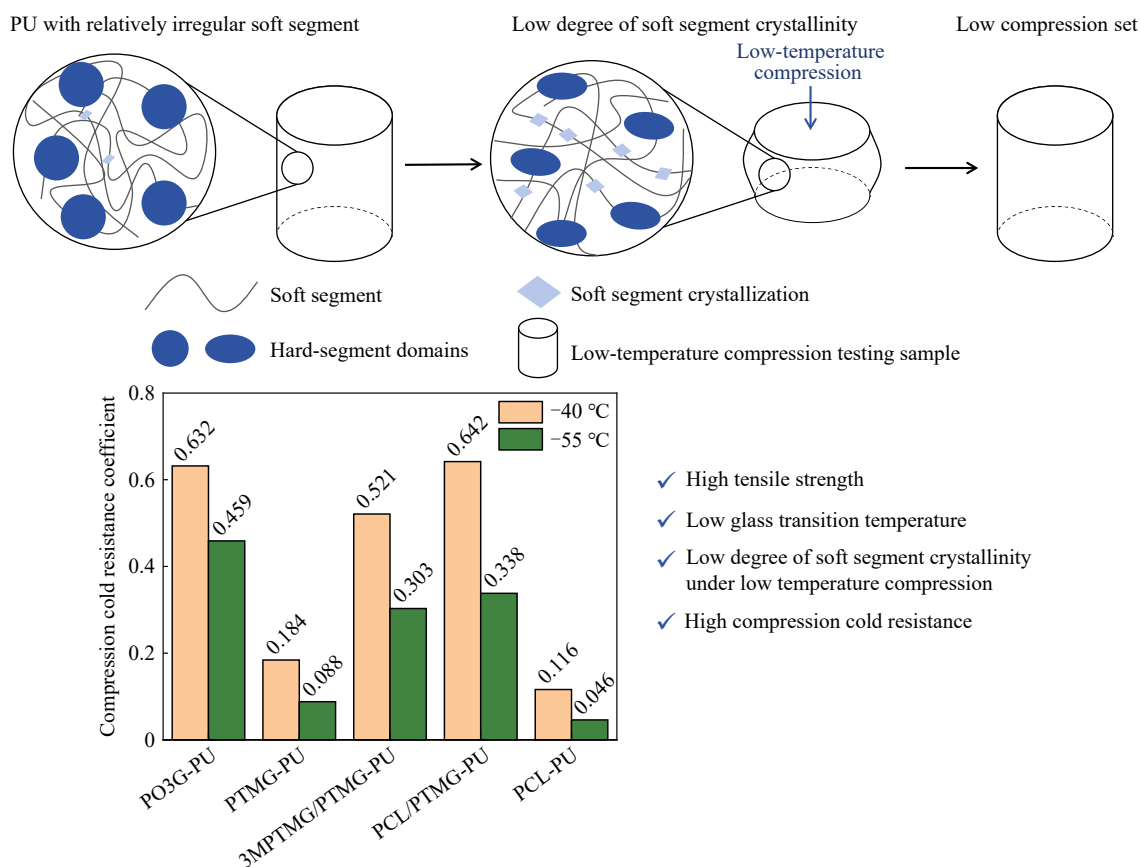
Abstract The harsh polar environments pose extreme challenges to the low-temperature elasticity and physical-mechanical properties of elastomer used for sealing, transportation, and mobility in scientific expedition equipment. However, traditional rubber materials face a trilemma in balancing a low glass transition temperature (T_g), high

* Corresponding authors: Jia-dong Wang, E-mail: jiadongwang@buct.edu.cn

Xuan Qin, E-mail: qinxuan@mail.buct.edu.cn

Li-qun Zhang, E-mail: zhanglq@mail.buct.edu.cn

compression resistance at low temperatures, and high mechanical properties. In this study, we prepared a series of polyurethane elastomers with T_g below $-50\text{ }^\circ\text{C}$ by selecting soft segments with different structural regularities. By investigating the relationship between the molecular structure of PU and their mechanical properties as well as compression resistance at low temperatures, the mechanism of low-temperature compression resilience of PU was elucidated. The results indicated that as the regularity of its soft segments decreased, the crystallization ability of the soft segments in polyurethane weakened, leading to a reduction in tensile strength. Polyurethane with polyester-based soft segments exhibited stronger intermolecular interactions, facilitating the formation of dense hard phase microdomains, thereby enhancing tensile strength. Simultaneously, under low-temperature compression, the PU with irregular soft segments exhibited superior cold compression resistance, due to their lower degree of soft segment crystallization. Among them, PO3G-PU demonstrated a T_g of $-68.2\text{ }^\circ\text{C}$, a tensile strength of 44.0 MPa, a compression resistance coefficient of 0.632 at $-40\text{ }^\circ\text{C}$, and 0.459 at $-55\text{ }^\circ\text{C}$, all of which surpassed traditional rubber materials. This study provides new insights for the design and preparation of high-strength, low-temperature compression-resistant PU.



Keywords Polyurethane elastomer; Microphase separation; Crystallinity; Mechanical property; Low-temperature resistance