·研究论文·

盾构机主驱动密封用聚氨酯脲弹性体密封材料的研究*

杨 靖 李彦辉 陈守兵 张新瑞 王廷梅 王齐华 张耀明**

(中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室 兰州 730000)

摘 要 以聚四氢呋喃二醇(PTMEG)、甲苯2,4-二异氰酸酯(TDI)和3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA)为原料，通过使用不同含量的有机硅树脂(PDMS)对其改性，制备了4种浇注型聚氨酯脲弹性体(PUU-s). 系统地研究了PDMS的含量对聚氨酯脲弹性体力学性能、耐热性能、耐疲劳性能、可回复性能、耐介质性能以及摩擦学性能的影响. 结果表明，PDMS改性的PUU-s弹性体，不仅具有较高的机械性能，且具有优异的耐磨性和耐介质性以及较高的可回复性，可作为苛刻工况下的密封材料. 其有望作为盾构机主驱动密封用材料，提高了密封部件的长寿命服役，解决了磨损失效等问题.

关键词 聚氨酯脲，摩擦学性能，有机硅树脂，密封材料

密封材料能够有效防止相邻界面间流体或固体微粒的泄漏，密封材料在国防、化工、石油、煤炭、交通运输和机械制造等行业中决定运动部件的可靠性及寿命，在经济发展中占有相当重要的地位. 聚氨酯弹性体(PU)具有耐磨、耐老化、应用温度范围广、耐介质、动态性能优异等特点，在密封领域占据主导地位，适用于液压密封[1]、油封、汽车、水润滑轴承[2]、航空航天、民用工业[3,4]以及盾构机等大型特种设备密封件领域，尤其是在液压密封领域，在相同的运行工况下，聚氨酯密封件的使用寿命可达丁腈橡胶使用寿命的数倍之多[5].

通常，影响聚氨酯弹性体密封材料适用条件及使用寿命的主要因素有机械强度、回弹性、耐热性、耐磨性能以及耐介质性等因素[6~8]，通过分子工程可以实现这些性能的调控. 针对盾构机等大型设备，其密封件一端接触润滑介质，另一端与外部环境(泥沙、水溶液等)接触，复杂的运行工况要求密封件具有高强韧、高耐磨性、高回弹性等. 此外，使用过程中实际运行温度高达80 ℃，对密封材料的耐温性能尤为重要. 吴斌等[9]对比了不同软段聚氨酯的耐介质性能，其中聚四氢呋喃二醇(PTMEG)型聚氨酯的耐介质性能最为优异. 此外，扩链剂系数对聚氨酯理化性能的影响结果表明，扩链剂系数对材料的性能能够进行有效调控[10]. 除此之外，聚氨酯制品的最终性能取决于多种因素，例如软/硬链段的比例、软链段的分子量、2种链段的分子结构等[11~15]. 赵云行等[16]利用不同分子量的3-甲基四氢呋喃/四氢呋喃共聚醚二醇(3MCPG)作为软段制备聚氨酯弹性体，由于低结晶特性其在−40 ℃仍保持较好弹性. 聚氨酯弹性体材料由于其特殊的嵌段共聚物分子结构及微相分离的聚集态，在密封摩擦过程中易导致摩擦热聚集，发生磨损导致密封失效[17]. 因此，通过对聚氨酯弹性体分子链的结构设计或引入无机填料等物理或化学改性的方法，有效耗散摩擦热，降低磨损可以提高其使用寿命[2,18~20]. 湖北工业大学的李娇等[21]利用超高分子量聚乙烯(UHMWPE)和聚乙烯接枝马来酸酐对聚氨酯进行了减摩改性，随着UHMWPE含量的

* 2023-06-12收稿，2023-08-07录用，2023-09-23网络出版；国家重点研发计划(项目号2020YFB2006902)、中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划(项目号YSBR-023)、中国科学院B类先导专项(项目号XDB0470000)和中国科学院兰州化学物理研究所一三五重点培育项目(项目号ZYFZFX-7)资助.

** 通讯联系人，E-mail: yaomingzhang@licp.cas.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23159

增加，共混体系的摩擦因数1.48降低到0.77，改善了聚氨酯的耐磨性.

在本研究中，针对盾构机主驱动密封材料的耐高温、耐磨、高强韧的要求，以聚四氢呋喃二元醇(PTMEG)与2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)合成预聚体，选择小分子二胺3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA)作为扩链剂与TDI生成脲基，在聚氨酯分子结构中形成大量的高强度氢键，增加分子链段间的物理交联密度，赋予其高强度. 此外，利用羟基封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为改性剂，以调控聚氨酯脲弹性体的微观结构并进一步调控其力学性能、热性能、表面性能以及摩擦磨损性能.

聚二甲基硅氧烷因其良好的热稳定性、疏水性、耐磨性、低表面能、耐介质性广泛应用于生物医学、电子设备、可穿戴材料、传感器等领域[22~24]. 但是，由于PDMS的分子链柔顺性，其聚氨酯制品通常具有较低的机械强度[25]. 选择羟基封端的PDMS作为二元醇通过化学键方式改性PTMEG和TDI合成的PUU能够大大提高PUU的疏水性、耐磨性、耐热性与耐液体性能. 结果表明改性后的聚氨酯脲弹性体具有较高的机械性能与回弹性，4 wt% PDMS改性的PUU弹性体不仅具有优异的耐齿轮油性能和耐介质性能，而且在100 ℃下的阿克隆磨耗量<0.05 cm^3/1.61km，推动了聚氨酯弹性体作为盾构机主驱动密封材料的发展.

1 实验部分

1.1 材料

聚四氢呋喃二元醇(PTMEG, M_n=1000)购于济宁宏明化学试剂有限公司；甲苯1,4-二异氰酸酯(TDI)购于安耐吉化学；3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MOCA)，购于衢州聚科化工有限公司；羟基封端聚二甲基硅氧烷(PDMS，MW=4200)购于山东大易化工有限公司. PTMEG和PDMS在使用前均真空脱水处理.

1.2 PUU弹性体的合成

采用预聚体法合成PUU弹性体，首先将PTMEG和PDMS加入带有机械搅拌的三口烧瓶中，并加入一定量的TDI，使得－NCO与－OH的摩尔比为1.5，在N_2保护下将温度升高至75 ℃并保持2 h，得到－NCO封端的聚醚型预聚体. 然后，以－NH_2/－NCO的摩尔比为1，加入扩链剂MOCA，搅拌均匀，脱气后浇注于聚四氟乙烯模具中，并在100 ℃下固化24 h后脱模，在室温放置7天后进行性能测试. 在本研究中，PMDS的添加量分别为PTMEG的2 wt%、3 wt%、4 wt%，并分别命名为PUU-s (s代表PDMS的含量)，未添加PDMS的样品命名为PUU.

1.3 性能测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR，V70)对聚氨酯脲弹性体的化学结构进行表征，测试波数范围为4000~500 cm^{-1}.

聚氨酯脲弹性体的热机械性能采用动态热机械分析仪(DMA，242C)进行测试，样品的尺寸为30 mm × 2 mm × 1 mm，升温速率为10 ℃/min，频率为1 Hz，测试温度范围为−100~200 ℃.

聚氨酯脲弹性体的热性能采用同步热分析仪(NETZSCH，STA449F3)进行测试，升温速率为10 ℃/min，测试温度范围为室温~650 ℃.

采用邵氏A型硬度计对聚氨酯脲弹性体的硬度进行测试，按照GB/T 531.1-2008中的测试方法进行测试，样品的尺寸为50 mm × 50 mm × 6 mm.

采用万能电子拉伸试验机(Shimadzu，AD-X，5 kN)对聚氨酯脲弹性体的力学性能进行测试，样品按照GB/T 528-2009裁剪成哑铃型，拉伸速率为10 mm/min. 聚氨酯脲弹性体的韧性(τ)是通过对其应力-应变曲线进行积分得到的，公式(1)如下所示：

$$\tau = \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\varepsilon_{max}} \sigma \mathrm{d}\varepsilon \tag{1}$$

其中ε为弹性体的应变，σ为弹性体的应力.

在循环拉伸实验中，加载和卸载过程是在室温下以10 mm/min的拉伸速度进行的，在2次循环过程中没有等待时间.

采用接触角测量仪(OCA 20)对聚氨酯脲弹性体的水接触角进行测试.

采用高温阿克隆磨耗实验机(GT-7012-AH1)对聚氨酯脲弹性体的耐磨性能测试，按照GB/T 1689-2014标准进行测试，在标准条件下累计摩擦长度为1.61 km时，弹性体的磨损体积值表示；水润滑摩擦系数按照GB/T 12444-2006标准测试；压缩永久变形性能按照GB/T 1683-2018标准测试；耐介质性能按照GB/T 1690-2010标准

测试.

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM，Tescan Mira3，Brno，Czech Republic)研究了聚氨酯脲弹性体的磨损微观形貌. 此外，利用能谱仪(EDS)结合扫描电镜(SEM)对聚氨酯脲弹性体表面形貌及元素组成进行分析.

利用X射线光电子能谱仪(XPS，ESCALAB 250Xi)对聚氨酯脲弹性体表面的元素进行分析.

2　结果与讨论

按照图1(a)的合成路线得到了一系列具有不同PDMS含量的聚氨酯脲弹性体(PUU-s)，选择小分子二胺(MOCA)作为扩链剂，与－NCO生成脲基，使得PUU弹性体分子结构中形成大量的高强度氢键，赋予其高强度、高韧性. 其FTIR光谱如图1(b)所示，在聚合物中未检测到2270 cm^{-1}处－NCO的特征峰，表明－NCO反应完全，与－OH形成了氨基甲酸酯键(或与－NH_2反应形成了脲基)[26]. 在3282 cm^{-1}处的特征峰归属于N－H的伸缩振动峰，N－H的弯曲振动则出现在1531 cm^{-1}处. 在1728 cm^{-1}处的特征峰属于氨基甲酸酯中C＝O的伸缩振动，而1638 cm^{-1}处的特征峰为脲基中C＝O的伸缩振动. Si－O－Si的特征峰出现在1102 cm^{-1}处，与C－O－C特征官能团重合. 以上结果表明成功制备了不同PDMS含量的聚氨酯脲弹性体. 对不同PDMS改性的PUU弹性体进行XPS分析，结果如图1(c)所示，在薄膜表面上均检测到元素C、N、O、Cl和Si元素，随着PDMS含量的增加，PUU-s表面Si元素吸收峰的强度不断增加. 图1(d)中展示了PUU-2 wt%的聚氨酯脲弹性体材料的表面微观形貌，表面含有大量的C和O元素，Cl、N和Si的相对含量较少，而且Si元素在弹性体表面呈现均匀分布. 此外，由于具有较低表面能的PDMS在固化过程中易迁移到表面，在PUU-2 wt%的表面观察到3.38 wt%的Si元素，表面的PDMS层有助于提高材料的疏水性、耐热性能及耐磨性能[27].

采用DMA对PUU-s弹性体的热机械性能进行测试. 图2(a)中展示了PUU-s弹性体的损耗因子(tanδ)曲线随温度变化关系图. 在温度范围−80~120 ℃时，PUU-s弹性体的tanδ分别为0.36、0.315、0.328、0.305，与PUU相比，PDMS的加入增加了分子链的柔顺度，内摩擦降低. 此外，与PUU的玻璃化转变温度(−24.3 ℃)相比，PUU-s的T_g逐渐降低，PDMS的含量从2 wt%增加到4 wt%，T_g从−25.5 ℃降低至−26.4 ℃，由于自由度较大的Si－O键增加分子链的运动自由度，导致玻璃化转变温度的降低. 图2(b)为PUU-s弹性体储能模量(E')随着温度变化关系，随着温度逐渐增加，在其玻璃化转变温度段，储能模量急剧降低. 在低于玻璃化转变温度时，聚合物链段的运动被冻结表现出高模量，随着温度的提高，聚合物链段开始运动进入弹性态，模量降低，具有较大的可变形性. 在储能模量平台区(0~120 ℃)内，PUU-s的E'保持相对稳定，间接说明了PUU-s具有较宽的使用温域. 这主要归结于MOCA作为扩链剂的原因，－NH_2与－NCO反应生成脲基，可以提高其内聚能，与此同时，脲基的活泼氢原子可以与C＝O形成双重氢键，有利于硬段的聚集，进而起到交联作用[28]. 此外，利用PDMS改性的PUU-s弹性体在平台区储能模量均大于PUU弹性体的储能模量，这是由于PDMS的引入，提高了PUU-s的耐热性能，进而使得PUU-s的储能模量在较宽的温度范围内保持稳定.

采用热重分析(TGA)研究了不同PDMS含量的聚氨酯脲弹性体的热稳定性，结果如图2(c)所示. PUU的初始降解温度在270~300 ℃左右，由于C－N的键能可能比C－O和C－C的键能弱，因此这一阶段主要是C－N键的分解，另一方面是由于硬段(HS)的分子量比软段(SS)分子量低. 随着温度的升高，失重10%和50%的温度曲线更加明显. 随着PDMS含量的增加，PUU-4 wt%的热分解温度从273.90 ℃提高至291.82 ℃，主要是由于聚氨酯脲弹性体的表面含有较多的Si元素，在表面形成了Si－O－Si保护层，而Si－O键的键能高于C－C键的键能，有助于提高耐热性能. 从DTG结果来看(图2(d))，相比于PUU，PUU-s出现了3个最大分解温度，这可能是硬段与软段(PTMEG、PDMS)之间的不相容性导致的[29]. 通常，耐热指数(T_{HRI})值可以用于评价聚合物的耐热性，热稳定性越好，T_{HRI}值越高[30,31]. 利用下列公式2计算T_{HRI}[32]，结果如表1所示，耐热指数与PDMS的含量成正比，PDMS含量从0 wt%增加至4 wt%，其耐热指数从156.28 ℃提高至165.95 ℃，说明了PDMS有助于提高其耐热性能.

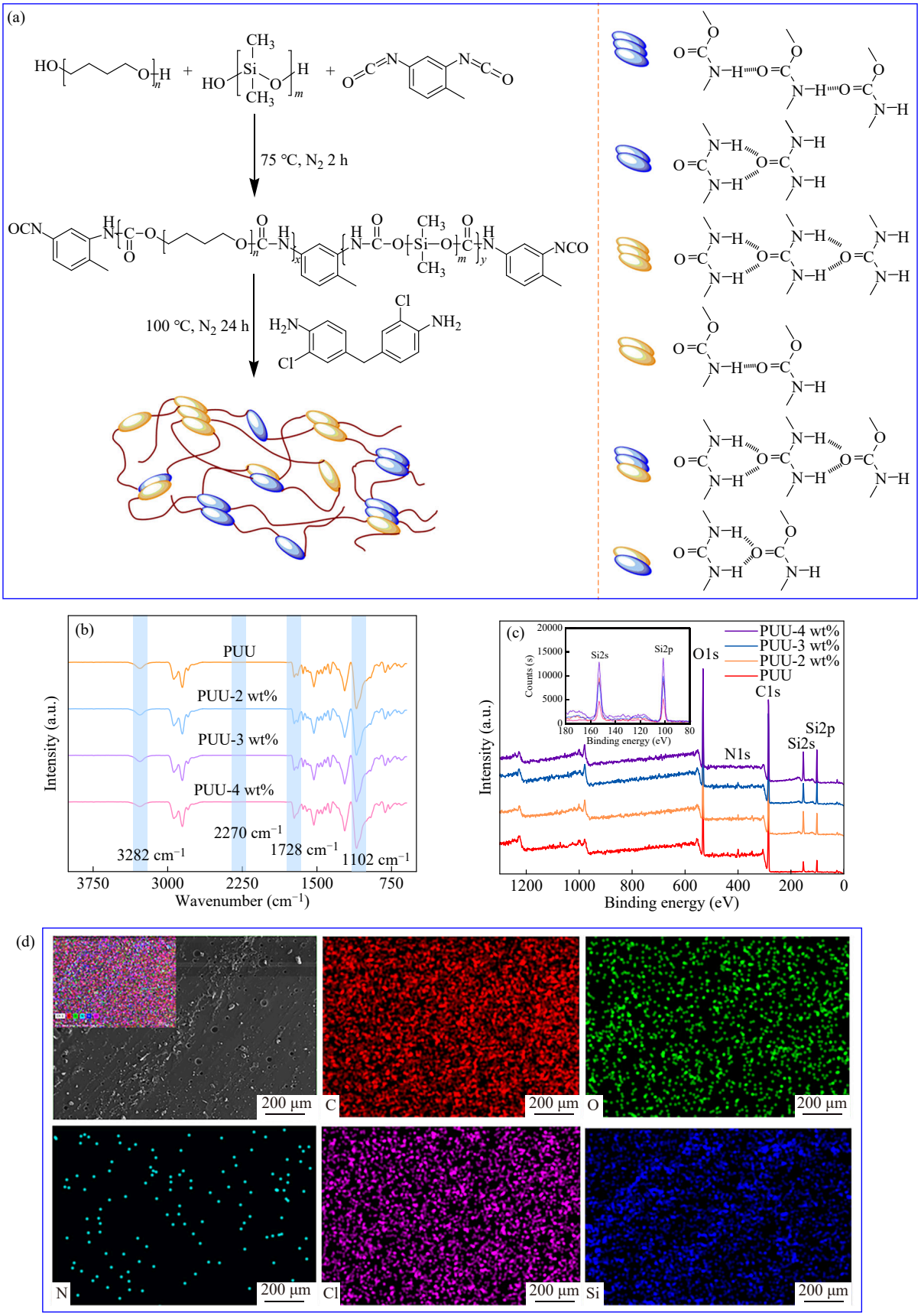


Fig. 1 (a) Synthesis route of PUU elastomer. (b) FTIR spectra of PUU and PUU-s elastomers. (c) Survey XPS spectra for PUU and PUU-s. (d) Surface morphology and element distribution of PUU-2 elastomer. (The online version is colorful.)

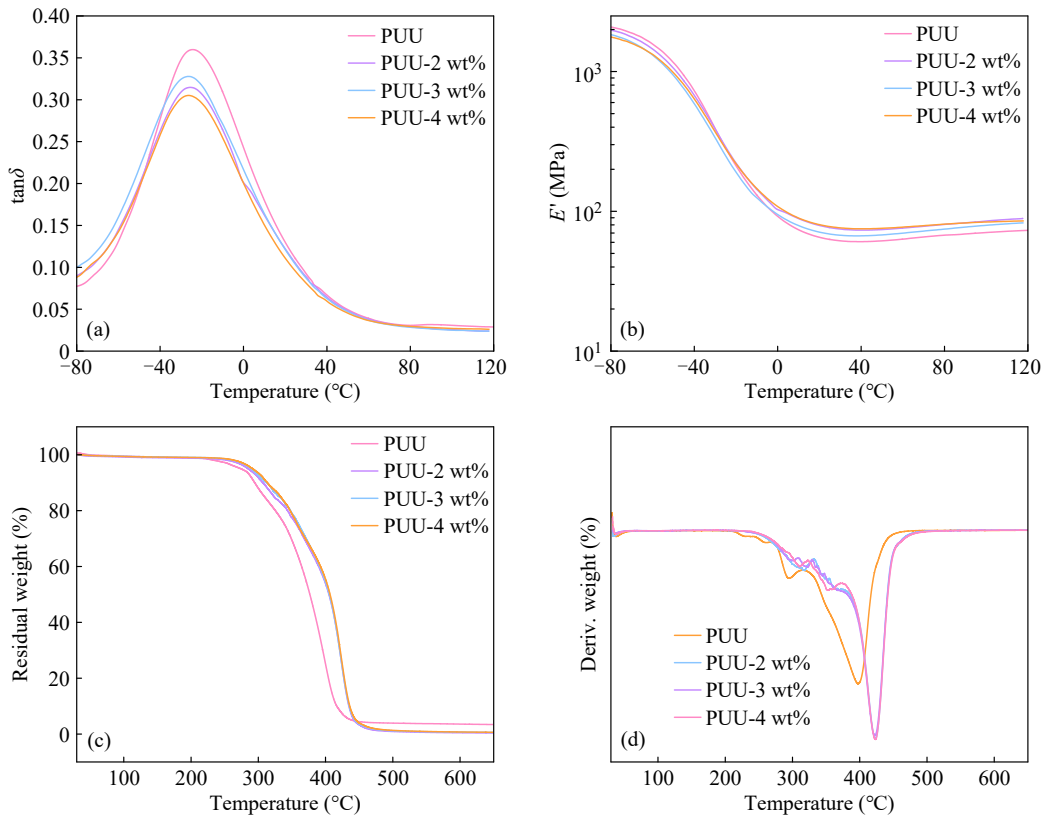


Fig. 2 (a) tanδ curves of PUU-s elastomer. (b) Curves of the E' of PUU-s elastomer. (c) TGA curves of PUU elastomer. (d) DTG curves of PUU-s elastomer. (The online version is colorful.)

Table 1 Thermal properties of PUU elastomers.

Sample	$T_{d,5\%}$ (°C)	$T_{d,10\%}$ (°C)	$T_{d,30\%}$ (°C)	T_{HRI} (°C)	T_{max} (°C)		
					1st	2nd	3rd
PUU	273.90	294.62	348.97	156.28	294.39	398.18	–
PUU-2 wt%	284.76	306.37	368.16	164.05	317.41	368.19	423.16
PUU-3 wt%	289.13	311.97	371.18	165.80	300.20	362.10	422.86
PUU-4 wt%	291.82	313.42	369.92	165.95	310.90	351.35	424.14

$$T_{HRI}=0.49\times\left[T_{5\%}+0.6\times\left(T_{30\%}-T_{5\%}\right)\right] \quad (2)$$

与许多其聚醚型聚氨酯弹性体相比，通过选择二胺类小分子作为扩链剂，与—NCO 反应生成脲基，使 PUU-s 具有较高的强度和韧性[28]. 如图 3 所示，与 PUU 弹性体相比，PDMS 的引入对力学性能的影响较小，PUU-4 wt%弹性体的拉伸强度为 36.6 MPa，断裂伸长率为 527.6%，邵 A 硬度>80. 这主要是由于以—OH 封端的聚二甲基硅氧烷作为软段与—NCO 反应生成氨基甲酸酯，提高了 PDMS 在 PTMEG 中的溶解度，避免了因相容性较差而导致机械性能的降低. 此外，如表 2 所示，所有 PUU-s 均表现出优异的韧性(82.2~99.6 MJ/m^3). 高强度与高韧性的结合有助于提高聚氨酯弹性体的弹性回复与抗疲劳性能.

由于使用工况要求密封材料需要承受较高的压强以防止泄露，因此，密封材料的弹性及可回复性至关重要. 通过加载-卸载循环拉伸实验以评估 PUU-s 弹性体的弹性及可回复性能. 以 PUU 和 PUU-4 wt%弹性体为例，首先，在逐渐增大的应变下对其进行循环拉伸试验，在顺序循环拉伸试验(图 4(a)和 4(b))中，在施加小应变(50%)的第一个循环后，PUU-s 均表现出弹性行为，即柔性链段的弹性和连续的动态氢键所产生的熵促使聚合物网络几乎回到了原始状态，对于许多实际应用都是可行的. 在具有较大应变的连续循环之后，二者均表现出明显的残余应变，得益于拉伸过程中高密度氢键的动态调整，PUU-4 wt%弹性体即

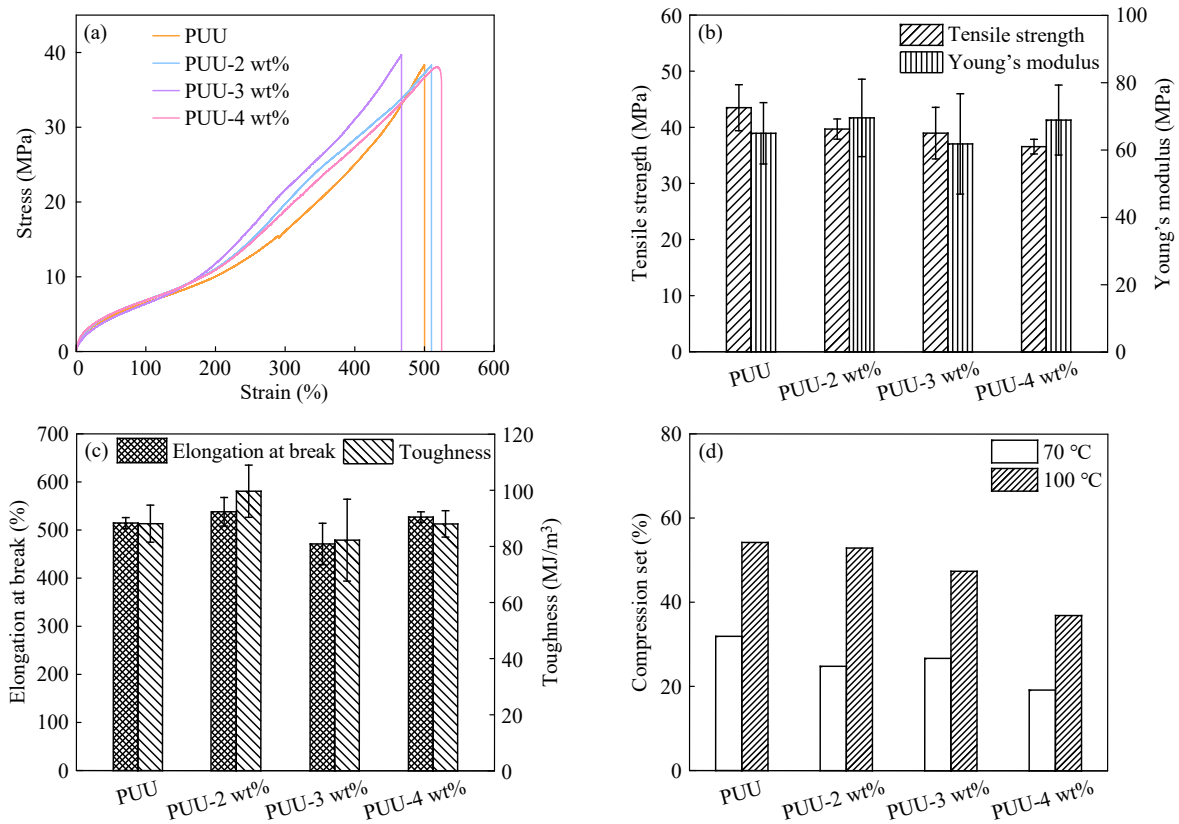


Fig. 3 (a) Stress-strain curve of PUU-s. (The online version is colorful.) (b, c) Bar chart of mechanical properties of PUU-s elastomers with different PDMS contents. (d) Compression set of PUU-s elastomers with different PDMS contents.

Table 2 Mechanical properties of PUU elastomers.

Sample	Elongation at break (%)	Toughness (MJ/m^3)	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (MPa)	Shore hardness (A)
PUU	514.7±11.3	88±6.6	43.5±4.1	64.9±9.1	90
PUU-2 wt%	538.3±29.7	99.6±9.3	39.7±1.8	69.5±11.5	88
PUU-3 wt%	471.6±43.0	82.2±14.6	39.0±4.6	61.8±14.9	89
PUU-4 wt%	527.6±10.9	88.0±4.7	36.6±1.3	68.9±10.4	88

使在300%的大应变下其残余应变均小于30%，表明具有良好的弹性. 其次，为了证明PUU-s的可恢复性，在100%的应变下进行了10次重复的循环拉伸试验. 如图4(c)和4(d)所示，在第一个循环中产生了较大的滞后，表明具有较大的能量耗散功. 而第二个加载-卸载循环过程中，几乎无滞后，表现为可逆的弹性形变. 随着循环次数的增加，滞后的能量略有减小(图4(e)).

与PUU相比，引入PDMS可以有效地提高PUU弹性体的耐疲劳性能，如图4(f)所示，PUU弹性体连续10次循环拉伸后，样品的强度由原始的8.48 MPa降低至7.45 MPa，降低了11.55%. 而对于PUU-4 wt%弹性体，在相同的条件下，拉伸强度从8.83 MPa降低至8.04 MPa，仅降低了8.9%，这种优异的抗疲劳性可以防止泄露. 将循环拉伸后PUU和PUU-4 wt%弹性体分别在室温下放置1 h和加热1 h，并进行第11与12次循环拉伸时，其能量耗散能力和最大拉伸强度表现出明显的恢复，说明了聚合物网络的熵弹性可以在长时间或加热条件下可以回复至原始状态. 而且，即使将样品压缩至25%，在70或100 ℃下放置24 h，与PUU相比，PUU-s弹性体表现优异的回弹性. 如图3(d)所示，随着PDMS含量的增加，PUU-s弹性体表现压缩永久变形率的降低，即使在100 ℃下，其压缩永久变形率从54.2%降低至36.9%. 这种良好的弹性及可恢复性可以满足其在苛刻工况下的密封应用需求.

通常，PDMS在聚合物表面的聚集或交联会

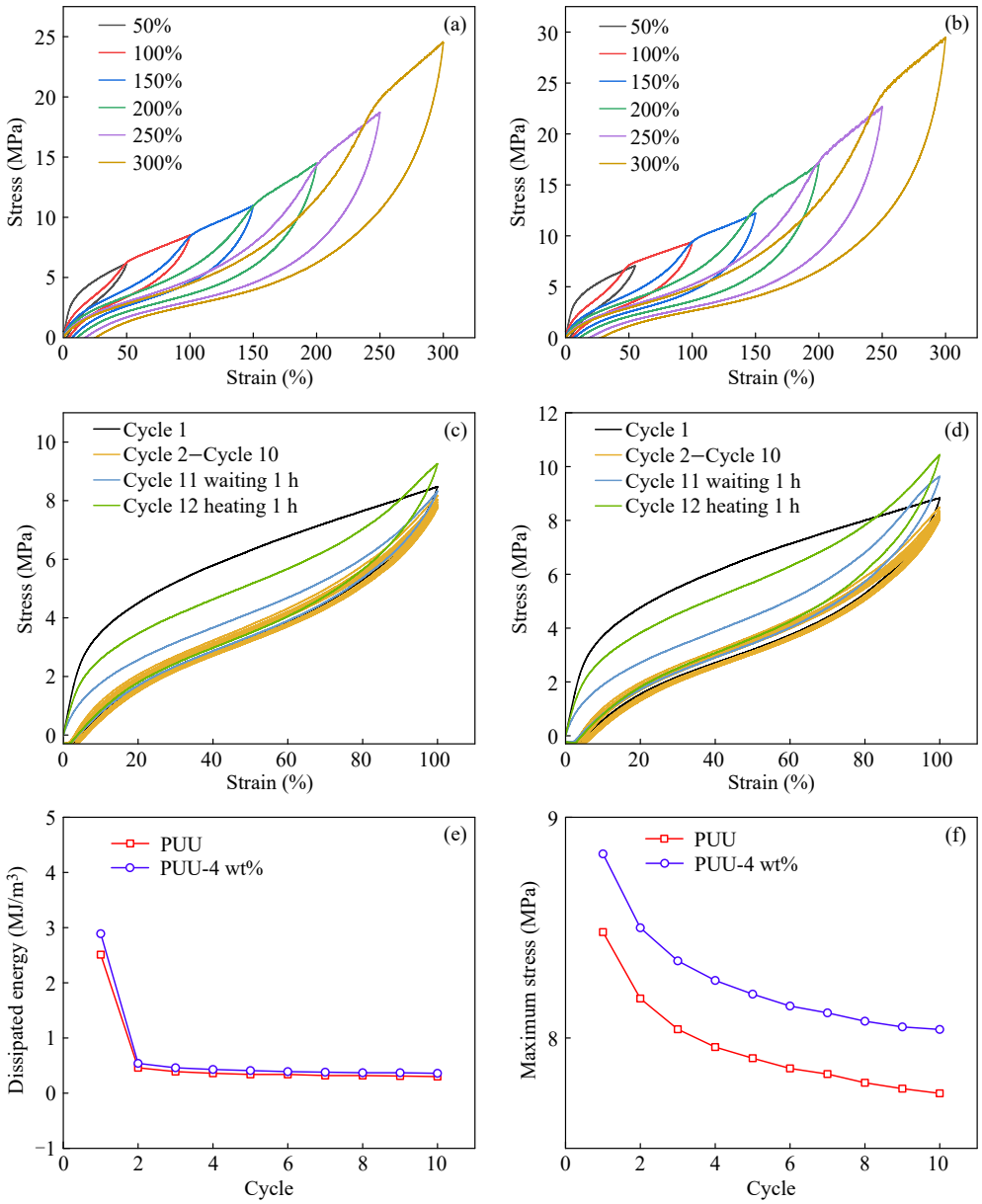


Fig. 4 Loading and unloading curves of PUU (a) and PUU-4 wt% (b) under different strains. Cyclic tensile tests of PUU (c) and PUU-4 wt% (d). Dissipated energy (e) and maximum stress (f) of PUU and PUU-4 wt% with the number of cycles. (The online version is colorful.)

改变材料的表面结构，进而影响其亲疏水性能[33]. 通过测试水滴与样品表面之间的接触角来探究 PUU-s 的表面亲疏水性能，如图 5(a)所示. 通过使用微量注射器将水滴放置在样品表面的 3 个不同区域下，测量其平均值作为样品的接触角. 结果表明：随着 PDMS 含量的增加，PUU 的水接触角从 75.2°提高至 95.2°，PUU-4 wt%的接触角增加了 26.6%. 由于 PDMS 具有较低的表面能，在聚合物表面形成了致密的保护层，降低了 PUU 弹性体的表面张力，削弱了亲水能力，最终导致表面自由能的降低[34]. 根据 Fowkes 法利用水的液-气界面处的表面张力(γ_{LV} = 72.7 mN/m)和水的表面张力(γ_L^d = 23.9 mN/m)，并结合水接触角计算 PUU 及其弹性体复合材料的表面能(公式(3))[35]. 随着 PDMS 含量从 0 wt%增加至 4 wt%，PUU-s 的表面能依次为 90.2、82.8、73.6 和 44.8 mN/m. 与 PUU 相比，PUU-4 wt%的表面能降低了 50.3%. 因此，采用 PDMS 对 PUU 弹性体进行改性，有助于改善其表面性能. 根据以往的报道，材料的耐磨性以及耐液体性能受表面性能的影响[36,37]，表面能的降低可能有助于提高材料的耐磨性能以及耐介质性能.

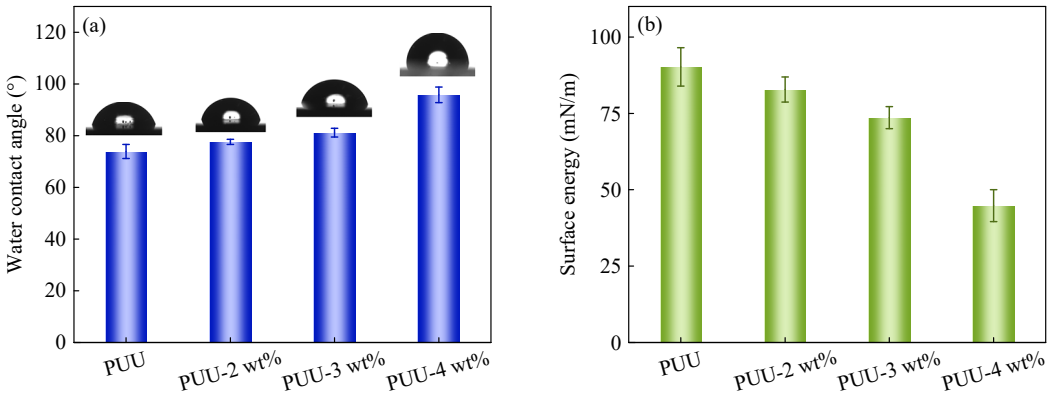


Fig. 5 Contact angle (a) and surface energy (b) of PUU-s elastomers with different PDMS contents.

$$\gamma_s^d = \left[\gamma_{LV}(1+\cos\theta)\right]^2/4\gamma_L^d \quad (3)$$

润滑油脂是掘进机主驱动密封工作过程中接触的主要介质，油脂中所包含的极性助剂(抗腐蚀剂、抗氧化剂、抗泡剂等)会破坏聚氨酯中极性基团产生的氢键，进而对其机械性能造成影响，从而降低材料的使用寿命. 将PUU与PUU-4 wt%样品浸泡在320齿轮油中，以测试其耐油性能，结果如图6(a)和6(b)所示. 随着时间的增加，PUU弹性体的溶胀率为(2.75±0.17)% (120 h)，而PUU-4 wt%的溶胀率仅为(1.93±0.15)%. 对在齿轮油中浸泡48 h后的样品进行力学性能测试，结果如图6(c)所示，PUU-4 wt%样品的拉伸强度((34.05±1.64) MPa)是原始样品((36.61±1.33) MPa)的93%. 而PUU弹性体的拉伸强度是原始强度的62.4%，降低了37.6%，表明改性后的PUU弹性体具有良好的耐油性能. 此外，水是掘进机主驱动密封件工作过程中接触的另一种主要介质，在聚氨酯弹性体分子结构中，氨基甲酸酯基团具有一定的亲水能力，根据分子结构不同表现出一定的吸水性[37]. 在本研究中，疏水性能的PDMS协同脲基改善PUU的耐水解性能. 通过对比PUU与PUU-4 wt%弹性体在80 ℃热水中浸泡不同时间后的拉伸强度，以探究改性剂PDMS对其耐水解性能的影响，结果如图6(d)所示，与原始拉伸强度((36.61±1.33) MPa)相比，PUU-4 wt%在热水中浸泡一周后的拉伸强度为(45.48±7.3) MPa，并未出现明显降低. 一方面，由于PUU-4 wt%具有较低的表面能，抑制水分子对聚合物基体的浸入和水解；另一方面，在高温条件下，激活部分聚合物分子链段的运动促进氢键重排，使其拉伸强度略有提高. 而PUU具有较高亲水性，水浸入聚合物网络的微溶胀会使其拉伸强度降低为(25.67±3.49) MPa，降低了41%. 说明利用PDMS改性的聚氨酯脲弹性体由于较低的表面能，使其具有优异的耐水解性能. 说明利用PDMS改性的聚氨酯脲弹性体由于较低的表面能，使其具有优异的耐水解性能.

除了润滑油和水介质以外，不同工况条件下的极性液体也会影响材料的使用寿命，聚氨酯的耐介质能力在一定程度上可以反应出材料对不同工况介质下的适配性. 将PUU和PUU-4 wt%分别在不同极性的溶剂中浸泡72 h后，如图6(e)所示，二者均表现出不同程度的溶胀，PUU-4 wt%的溶胀率均略小于PUU弹性体. 值得注意的是，除了PUU在*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)中的凝胶含量(42.09%)略低之外，其余二者在不同极性溶剂中的凝胶含量均>95%，而且结合PUU-4 wt%与PUU弹性体在80 ℃水中和齿轮油中浸泡后的力学性能对比，充分说明了改性后聚氨酯脲弹性体具有优异的耐液体性能(图6(f)).

密封材料在使用过程中除了润滑油和介质的腐蚀外，摩擦磨损也是造成密封失效的主要影响因素之一. 以不同PDMS含量改性的4种PUU-s弹性体的耐磨性能如图7(a)所示. 随着PDMS含量的增加，PUU-s的耐磨性能显著提高. 当PDMS含量增加至4 wt%时，PUU-4 wt%的阿克隆磨耗仅为0.022 cm^3/1.61km，对比PUU (0.074 cm^3/1.61km)阿克隆磨耗值降低了70%，可以与商用的高性能热塑性聚氨酯(C85A HPM，BASF)相媲美[38]. 一方面由于PDMS的加入提高了分子链的柔顺度，从而降低分子内摩擦；另一方面，高密度氢键的动态解离与重组消耗了部分摩擦热，减少由于摩擦热聚集的问题而产生的磨损.

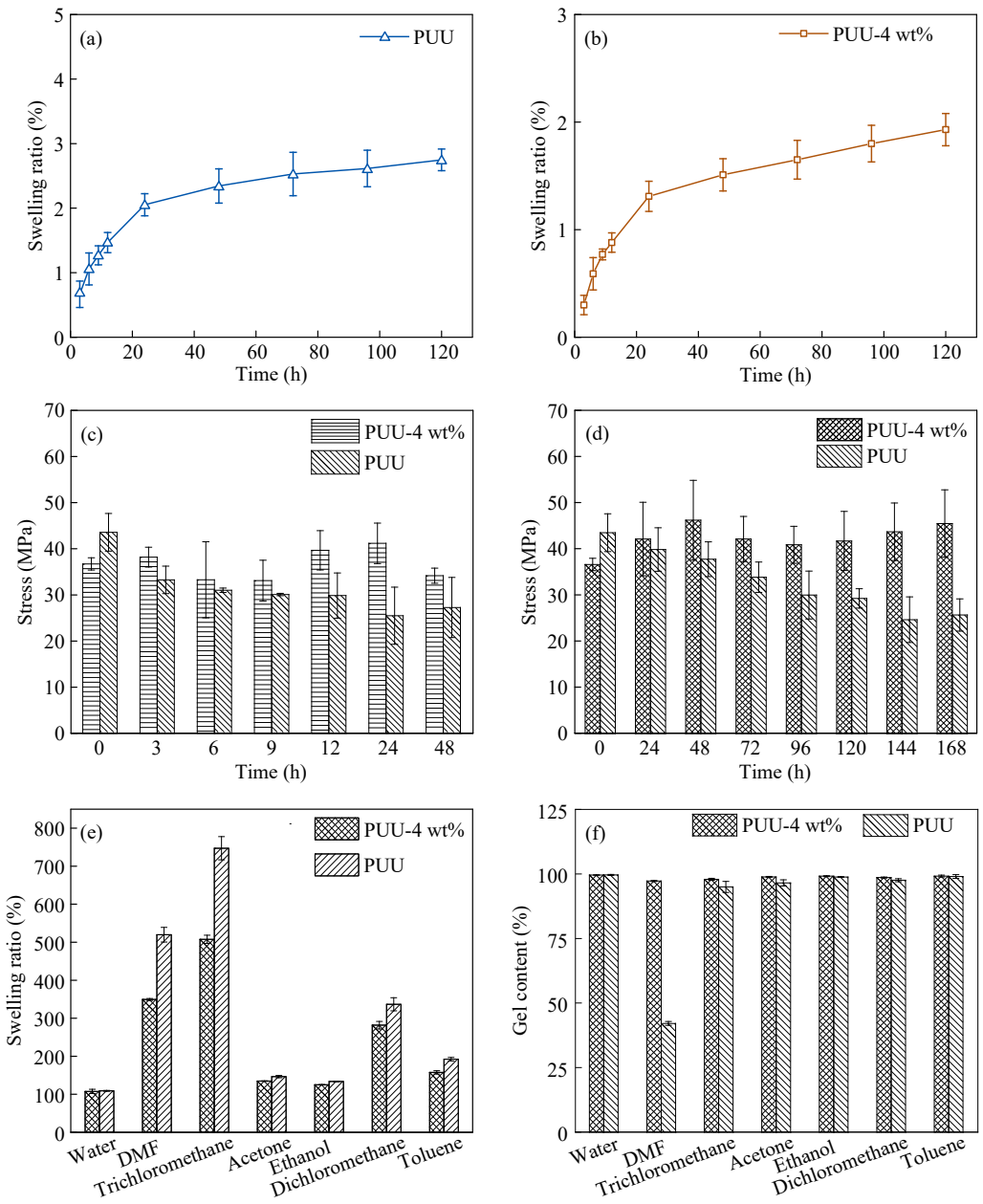


Fig. 6 Swelling ratio of PUU (a) and PUU-4 wt% (b) soaked in gear oil for different time. (c) Stress of PUU-4 wt% and PUU soaked in gear oil for different time. (d) Stress of PUU-4 wt% and PUU soaked in 80 ℃ water for different time. Swelling ratio (e) and gel content (f) of PUU-4 wt% and PUU in non-polar solvents.

在实际工况中，温度也会对聚氨酯的摩擦磨损行为产生影响，因此对不同温度下PUU-s弹性体的耐磨性能进行测试，结果如图7(b)所示，温度从室温升高至100 ℃，样品磨损变化较小. 这主要归因于PU弹性体中强氢键作用以及PDMS的耐高温性能. 采用SEM对样品磨损表面的微观形貌进行分析，探究其磨损机理. 在常温下，样品的磨损主要以磨粒磨损为主，在刚性砂轮作用下，较高模量的样品表面被刮削剥落，产生大量的磨屑，形成磨粒磨损. 随着温度的升高，其磨损由磨粒磨损转变为疲劳磨损与黏着磨损. 由于温度的增加，PUU弹性体的储能模量降低、内聚能降低，表面易被对偶粗糙的砂轮黏着剥落，发生黏着磨损(图7(d)~7(g)).

聚氨酯或PUU材料作为密封材料时，其实际使用工况为水或油作为介质. 水可以在摩擦界面形成稳定的水膜，从而改变润滑状态，而且流动的水可以降低摩擦界面的热量，从而减少热量的聚集[39]. 图7(c)给出了在水润滑条件下，不同含量PDMS改性PUU-s弹性体的摩擦系数(COF)

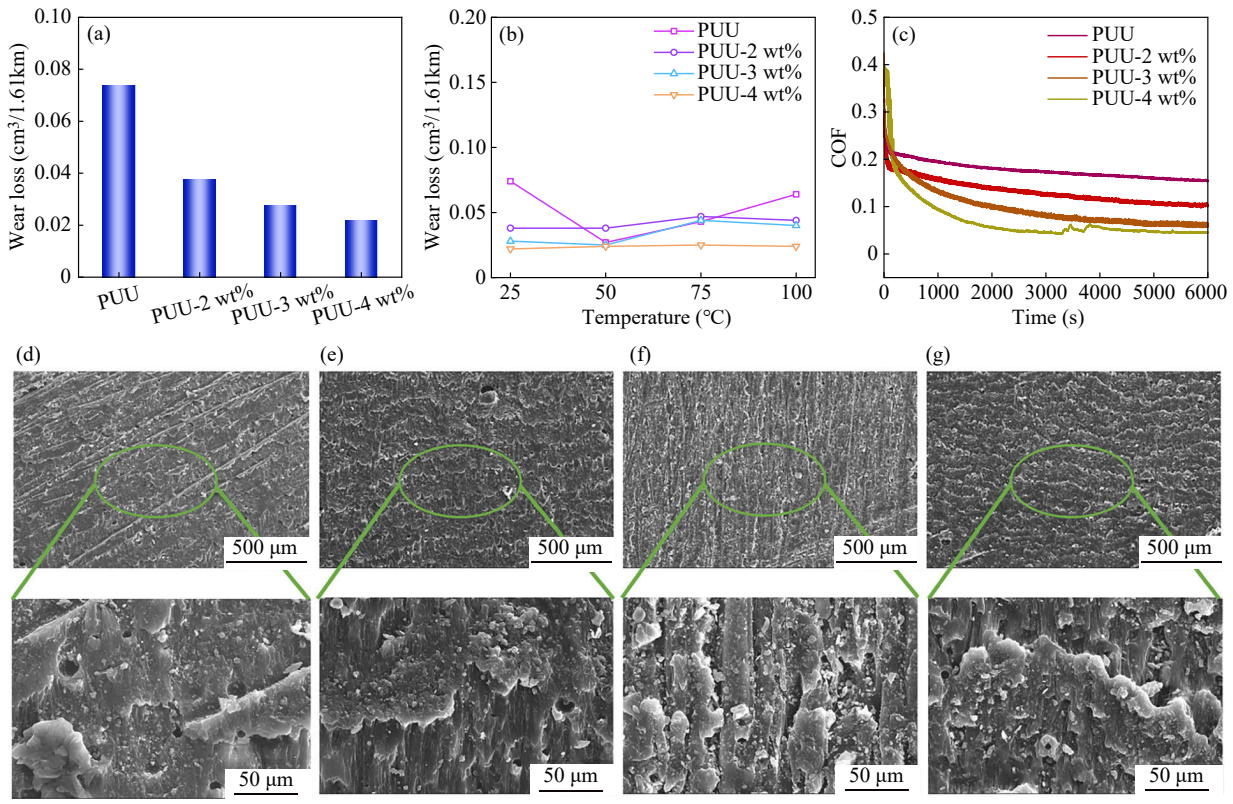


Fig. 7 Comparison of Akron wear of PUU-s elastomer at room temperature (a) and different temperatures (b). (c) Curves of friction coefficient with time of PUU-s elastomer under water lubrication. (The online version is colorful.) (d−g) The wear mark of PUU-4 wt% elastomer at 25, 50, 75 and 100 ℃, respectively.

随时间的变化关系. 随着PDMS含量的增加，PUU-s的COF逐渐降低，在132 N，70 r/min的条件下，与PUU相比，PUU-4 wt%的COF从0.2降低至0.05，降低了75%. 这主要是由于PDMS具有较低的表面能，因此在固化过程中PDMS链段倾向于迁移到PUU弹性体表面，形成PUU-s表面的PDMS富集层，可以提高PUU-s的润滑性能，说明利用PDMS改性PUU，可以有效地降低其摩擦系数. 摩擦系数的降低与耐磨性能的提高可以有效提高PUU-s作为密封材料的使用寿命.

3 结论

以PTMEG、PDMS、TDI、MOCA为原料合成的PUU-s弹性体具有优异的机械性能与回弹性能. 通过引入PDMS改性聚氨酯脲弹性体，可以有效地提高PUU弹性体的耐热性能与疏水性能.

以4 wt% PDMS改性的PUU弹性体具有优异的耐齿轮油性能和耐介质性能，而且可以在80 ℃水中长期应用. 同时，其具有优异的摩擦学性能，在100 ℃下的阿克隆磨耗量<0.05 cm^3/1.61km，可以满足其作为密封材料在苛刻工况下的使用需求.

本研究所制备的集高强度、高韧性、高回复性、高耐热与高耐磨性于一体的PUU-s弹性体为聚氨酯密封材料在极端工况下的使用提供了一种新的选择.

REFERENCES

1 赵雨花, 王军威, 亢茂青, 殷宁, 贾林才, 王心葵. 液压支架密封圈用聚氨酯弹性体的性能. 合成橡胶工业, **2014**, 37(3), 182−187.
2 李裕琪, 徐旭, 赵良传, 陆绍荣, 王廷梅, 徐斌. 用于水润滑轴承的聚氨酯/环氧树脂/短切碳纤维复合材料的制备及摩擦学性能. 合成橡胶工业, **2017**, 40(3), 207−211.
3 李国华. 聚氨酯橡胶密封件在煤矿设备上的应用. 特种橡胶制品, **2002**, 23(2), 36−37.
4 韩胜广, 吴斌, 邱召佩. 采煤机械油缸密封材料用聚氨酯弹性体的研究. 聚氨酯工业, **2019**, 34(1), 28−30.

5　肖军. 液压橡胶密封件的结构性能及使用. 世界制造技术与装备市场, **2010**, (3), 94−100.

6　赵雨花, 王军威, 亢茂青, 殷宁, 贾林才. 高性能聚氨酯密封材料的微相结构和热性能(II). 热固性树脂, **2016**, 31(4), 42−45.

7　彭威, 王功海, 叶世荣, 薛志非, 莫湘婧. 密封圈用聚氨酯弹性体的合成及其性能研究. 聚氨酯工业, **2016**, 31(6), 37−39.

8　区洁, 田立颖, 王新灵. 软硬段对聚氨酯弹性体结构性能的影响. 功能高分子学报, **2010**, 23(2), 160−165.

9　吴斌, 黄雪梅, 罗文顺. 软段对聚氨酯弹性体耐介质及力学性能影响的研究. 聚氨酯工业, **2018**, 33(3), 35−38.

10　吴斌, 张楠. 掘进机主驱动聚氨酯密封材料的研究. 聚氨酯工业, **2022**, 37(1), 16−19.

11　Naheed, S.; Zuber, M.; Barikani, M.; Salman, M. Molecular engineering and morphology of polyurethane elastomers containing various molecular weight of macrodiol. *Mater. Sci. Eng. B*, **2021**, 264, 114960.

12　Klinedinst, D. B.; Yilgör, I.; Yilgör, E.; Zhang, M. Q.; Wilkes, G. L. The effect of varying soft and hard segment length on the structure-property relationships of segmented polyurethanes based on a linear symmetric diisocyanate, 1, 4-butanediol and PTMO soft segments. *Polymer*, **2012**, 53(23), 5358−5366.

13　Wang, Y. J.; Wang, L. L.; Liu, H.; He, S. Q.; Liu, X. Y.; Liu, W. T.; Huang, M. M.; Zhu, C. S. Polyurethane as smart biocoatings: effects of hard segments on phase structures and properties. *Prog. Org. Coat.*, **2021**, 150, 106000.

14　Yilgör, I.; Yilgör, E.; Wilkes, G. L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: a comprehensive review. *Polymer*, **2015**, 58, A1−A36.

15　Truong, T. T.; Thai, S. H.; Nguyen, H. T.; Phung, D. T. T.; Nguyen, L. T.; Pham, H. Q.; Nguyen, L. T. T. Tailoring the hard-soft interface with dynamic diels-alder linkages in polyurethanes: toward superior mechanical properties and healability at mild temperature. *Chem. Mater.*, **2019**, 31(7), 2347−2357.

16　赵云行, 贺春江, 杜卫超, 陈梦, 贾颖华. 聚醚二醇对耐低温聚氨酯弹性体性能的影响研究. 聚氨酯工业, **2020**, 35(1), 12−15.

17　季德惠, 何晓荣, 沈明学, 李波, 熊光耀, 张执南. 不同服役温度下聚氨酯密封材料的摩擦学行为研究. 表面技术, **2021**, 50(2), 238−245.

18　刘玲, 张军营, 孟庆函, 王心葵. $CaSO_4$晶须/聚氨酯弹性体复合材料性能的研究. 弹性体, **2003**, 13(4), 22−25.

19　鲍志强, 吴斌, 黄兴, 张楠. 二硫化钼/热塑性聚氨酯弹性体复合材料性能研究. 聚氨酯工业, **2020**, 35(3), 12−15.

20　杨绪迎. 聚氨酯弹性体与丁腈橡胶共混物作为水下声纳设备密封材料的研究. 橡胶参考资料, **2012**, 42(2), 2−7.

21　李娇, 孙义明, 彭少贤, 程燕. MPU/UHMWPE 共混体系的摩擦学性能及拉伸性能. 机械工程材料, **2015**, 39(4), 35−38.

22　Choi, T.; Weksler, J.; Padsalgikar, A.; Runt, J. Influence of soft segment composition on phase-separated microstructure of polydimethylsiloxane-based segmented polyurethane copolymers. *Polymer*, **2009**, 50(10), 2320−2327.

23　Lv, G. G.; Hu, J.; Hao, X. Y.; Ning, N. Y.; Yu, B.; Tian, M. Preparation and compatibility mechanism study of the polyurethane-polysiloxane copolymer with tunable polysiloxane content for TPU/MVQ blends with comfortable texture. *Polym. Chem.*, **2023**, 14(18), 2246−2255.

24　Chang, S. L.; Deng, Y.; Li, N.; Wang, L. J.; Shan, C. X.; Dong, L. Continuous synthesis of ultra-fine fiber for wearable mechanoluminescent textile. *Nano Res.*, **2023**, 16(7), 9379−9386.

25　Wu, X. Z.; Wang, J. Q.; Huang, J. X.; Yang, S. R. Robust, stretchable, and self-healable supramolecular elastomers synergistically cross-linked by hydrogen bonds and coordination bonds. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(7), 7387−7396.

26　Gallego, R.; Arteaga, J. F.; Valencia, C.; Franco, J. M. Thickening properties of several NCO-functionalized cellulose derivatives in castor oil. *Chem. Eng. Sci.*, **2015**, 134, 260−268.

27　Ariati, R.; Sales, F.; Souza, A.; Lima, R. A.; Ribeiro, J. Polydimethylsiloxane composites characterization and its applications: a review. *Polymers*, **2021**, 13(23), 4258.

28　易玉华, 陈智兴. 混合扩链剂对聚氨酯弹性体氢键和阻尼性能的影响. 湖南大学学报(自然科学版), **2022**, 49(12), 142−147.

29　Xu, C. G.; Lu, M. G.; Wu, K.; Shi, J. Effects of polyether and polyester polyols on the hydrophobicity and surface properties of polyurethane/polysiloxane elastomers. *Macromol. Res.*, **2020**, 28(11), 1032−1039.

30　Yang, X. T.; Guo, Y. Q.; Luo, X.; Zheng, N.; Ma, T. B.; Tan, J. J.; Li, C. M.; Zhang, Q. Y.; Gu, J. W. Self-healing, recoverable epoxy elastomers and their composites with desirable thermal conductivities by incorporating BN fillers *via in-situ* polymerization. *Compos. Sci. Technol.*, **2018**, 164, 59−64.

31　Liu, Z.; Zhang, J. L.; Tang, L.; Zhou, Y. X.; Lin, Y. H.; Wang, R. T.; Kong, J.; Tang, Y. S.; Gu, J. W. Improved wave-transparent performances and enhanced mechanical properties for fluoride-containing PBO precursor modified cyanate ester resins and their PBO fibers/cyanate ester composites. *Compos. Part B*, **2019**, 178, 107466.

32 Gu, J. W.; Lv, Z. Y.; Wu, Y. L.; Guo, Y. Q.; Tian, L. D.; Qiu, H.; Li, W. Z.; Zhang, Q. Y. Dielectric thermally conductive boron nitride/polyimide composites with outstanding thermal stabilities *via in-situ* polymerization-electrospinning-hot press method. *Compos. Part A*, **2017**, 94, 209−216.

33 Zhang, W. G.; Zou, X. B.; Liu, X. L.; Liang, Z.; Ge, Z.; Luo, Y. J. Preparation and properties of waterborne polyurethane modified by aminoethylaminopropyl polydimethylsiloxane for fluorine-free water repellents. *Prog. Org. Coat.*, **2020**, 139, 105407.

34 Kulkarni, S. A.; Ogale, S. B.; Vijayamohanan, K. P. Tuning the hydrophobic properties of silica particles by surface silanization using mixed self-assembled monolayers. *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, 318(2), 372−379.

35 Xu, C. G.; Qu, Z. C.; Tan, Z. Y.; Nan, B. F.; Meng, H. F.; Wu, K.; Shi, J.; Lu, M. G.; Liang, L. Y. High-temperature resistance and hydrophobic polysiloxane-based polyurethane films with cross-linked structure prepared by the sol-gel process. *Polym. Test.*, **2020**, 86, 106485.

36 Yang, J.; Cao, P. R.; Gao, K. T.; Ding, C.; Chen, S. B.; Zhang, X. R.; Wang, T. M.; Wang, Q. H.; Zhang, Y. M. Thermal tunable tribological behavior of shape memory biphenyl epoxy resin. *Coatings*, **2023**, 13(1), 166.

37 Ying, W. B.; Yu, Z.; Kim, D. H.; Lee, K. J.; Hu, H.; Liu, Y. W.; Kong, Z. Y.; Wang, K.; Shang, J. E.; Zhang, R. Y.; Zhu, J.; Li, R. W. Waterproof, highly tough, and fast self-healing polyurethane for durable electronic skin. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(9), 11072−11083.

38 Qin, X.; Han, B. Y.; Lu, J. M.; Wang, Z.; Sun, Z.; Wang, D.; Russell, T. P.; Zhang, L. Q.; Liu, J. Rational design of advanced elastomer nanocomposites towards extremely energy-saving tires based on macromolecular assembly strategy. *Nano Energy*, **2018**, 48, 180−188.

39 Wang, T. M.; Zhao, G.; Wang, Q. H. Influence of the hard segment content on the mechanical and tribological properties of the polyurethane modified by hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane under different lubricated conditions. *Polym. Compos.*, **2012**, 33(5), 812−818.

Research Article

Study on Poly(urethane-urea) Elastomers as Sealing Material for Tunneling Boring Machine's Main Drive

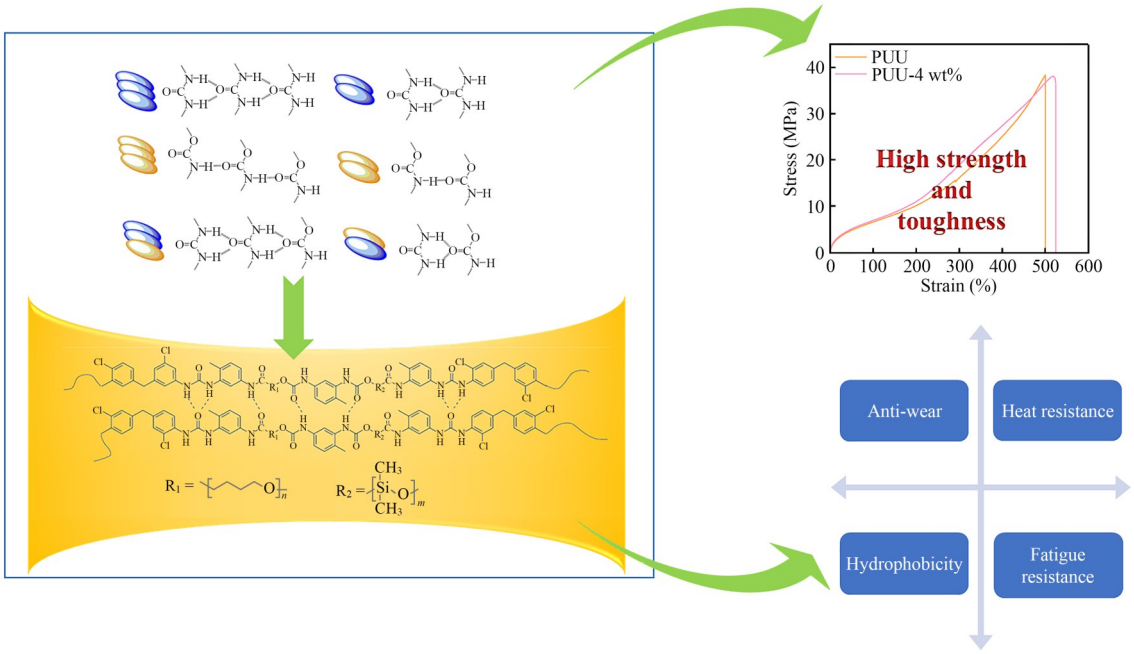
Jing Yang, Yan-hui Li, Shou-bing Chen, Xin-rui Zhang, Ting-mei Wang, Qi-hua Wang, Yao-ming Zhang*

(State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract Four kinds of castable poly(urethane-urea) elastomers (PUU-s) were prepared by introducing different contents of hydroxy-terminated polydimethylsiloxane (PDMS) to the PUU, which was synthesized with polytetramethylene ether glycol (PTMEG), 2, 4-diisocyanato-1-methylbenzene (TDI) and 4, 4'-methylene-bis(2-chloroaniline) (MOCA). The effects of PDMS content on the mechanical properties, heat resistance, fatigue resistance, recoverability, dielectric resistance, and tribological properties of PUU-s were systematically studied. The results show the diamine used as curing agent reacted with —NCO and yielded the urea group, which offer high density hydrogen bonding sites that allows the PUU elastomers to perform an excellent mechanical properties. The tensile strength, elongation at break and toughness of modified PUU-4 wt% elastomers are (36.6± 1.3) MPa, (527.6±10.9)% and (88±4.7) MJ/m^3, respectively. While PDMS was introduced to the PUU through chemical bonding, the PDMS content affects the physico-chemical properties of the PUU. The transition temperature of PUU-s elastomer decreases from −24.3 ℃ to −26.4 ℃ with the increase of PDMS content. The lower surface energy of PDMS endows PUU-s elastomer with excellent heat resistance (T_{HRI} = 165.95 ℃) and hydrophobic properties (surface energy = 44.8 mN/m). In addition, due to the enrichment of PDMS on the surface of PUU-s elastomer, the wear loss and friction coefficients decreased from 0.074 cm^3/1.61km and 0.2 to

* Corresponding author: Yao-ming Zhang, E-mail: yaomingzhang@licp.cas.cn

0.022 cm^3/1.61km and 0.05, respectively. The excellent anti-wear resistance is comparable to that of commercial high-performance thermoplastic polyurethane. Moreover, the poly(urethane-urea) elastomer prepared in this study possesses excellent solvent resistance, the tensile strength remains (45.48±7.3) MPa even after long-term immersion in 80 ℃ water, which indicates the long service life of our PUU elastomer as sealing material. On one hand, the flexibility of PDMS could reduce the intramolecular friction, on the other hand, the dynamic dissociation and recombination of high-density hydrogen bonds consumes partially solve the friction heat accumulation caused wear and sealing failure. Therefore, the PUU synthesized here can be used as a sealing material under harsh conditions, such as the sealing material for the main drive of the tunneling boring machine.



Keywords Poly(urethane-urea), Tribological properties, Silicone resin, Sealing materials