

引用格式:常逸夫,张凡庆,张均,等. PS 改性聚氨酯微孔弹性体的研制[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2026,53(5):46-51.

CHANG YiFu, ZHANG FanQing, ZHANG Jun, et al. Synthesis and properties of a polystyrene-modified polyurethane microporous elastomer[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science),2026,53(5):46-51.

PS 改性聚氨酯微孔弹性体的研制

常逸夫 张凡庆 张 均 任金鑫 丁 欣 姜志国 姚 明*

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要:以含聚苯乙烯(PS)支链的聚合物多元醇(POP-S)、聚醚多元醇、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和苯乙烯(St)为主要原料,通过聚氨酯(PU)逐步加成聚合与PS 自由基接枝聚合,制备了PS 改性聚氨酯接枝互穿网络微孔弹性体。随着St 添加量的增加,微孔弹性体的拉伸强度、断裂伸长率及撕裂强度均提高,且所制备的微孔弹性体材料具有较低的动静刚度比和优异的压缩永久形变性能。当微孔弹性体材料的表观密度为 0.5 g/cm^3 、PS 的质量分数为47%时,微孔弹性体的压缩永久形变值低至5%、动静刚度比低至1.08、冲击回弹率为76.3%、拉伸强度为3.14 MPa、断裂伸长率为483%。该微孔弹性体在大型建筑减/隔震垫板领域具有广阔的应用前景。

关键词:聚氨酯微孔弹性体;聚苯乙烯(PS);接枝互穿网络;隔震材料

中图分类号: TQ323.8; TQ334.9 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2026.05.005

引 言

随着国家工业化和现代化的推进,轨道交通、大型设备等产生的振动污染日益严重,公共建筑及民用建筑的减/隔震措施受到高度关注,对减/隔震性能优良、绿色环保的微孔弹性体材料的需求不断增长。微孔弹性体材料是指具备微米级孔径的微发泡高分子材料,兼具橡胶优良的拉伸性能与弹性,以及泡沫塑料质轻、高缓冲的特点,通常应用于缓冲减震、隔热、吸音降噪等场合^[1]。根据高分子基体的不同,常用的微孔弹性体有聚氨酯微孔弹性体(MPUE)、甲基乙烯基硅氧烷橡胶微孔弹性体(MVMQ)、三元乙丙橡胶微孔弹性体(MEPDM)等^[2-4]。

MPUE 因其结构与性能的高度可设计性和全水发泡的环保性,已成为国内外减/隔震聚合物材料的首选^[5]。然而,现有 MPUE 难以同时兼顾高力学强度与高柔韧性及抗永久形变与抗震蠕变性能。国内外研究者尝试通过化学接枝、添加纳米填料、

构造互穿聚合物网络(IPN)等方法改性 MPUE 以解决上述问题。Liu 等^[6]制备了聚氨酯-聚甲基丙烯酸甲酯-聚丙烯腈互穿网络(PU-PMMA-PAN IPN)发泡材料,发现相分离形态直接影响材料的各项性能,当 PMMA 质量分数为40%时材料表现出最佳的抗压强度和阻尼性能。Moradi 等^[7]研究了 PU-PMMA IPN 微孔材料中不同纳米黏土含量对材料性能的影响,研究发现纳米黏土质量分数为1.2%时材料表现出最佳的机械性能和最高的吸声率。Izarra 等^[8]和 Maslov 等^[9]将接枝聚苯乙烯型聚合物多元醇(POP-S)用于聚氨酯发泡材料的制备,发现 POP-S 的引入能够降低材料的抗压缩永久形变性能,但效果有限。目前,国内针对大型建筑减震垫板微孔弹性体材料研究较少,商业化产品基本依赖进口,减震降噪、抗变形、抗撕裂及长寿命是这类材料的关键指标。

本文采用含聚苯乙烯(PS)支链的 POP-S、聚醚多元醇、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和苯乙烯(St)为主要原料,通过 PU 逐步加成聚合和 St 接枝链增长聚合反应,制备了 PS 改性聚氨酯接枝互穿网络微孔弹性体,获得了一种具有化学交联点的互穿网络结构。该材料的拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度均有所提高,且具有较低动静刚度比和优良的压缩永久形变性能,满足减/隔震材料的使用要求。

收稿日期:2025-05-23

第一作者:男,1999年生,硕士生

*通信联系人

E-mail:yaoming@buct.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验原料和实验仪器

1.1.1 实验原料

St(分析纯)、4,4′二苯基甲烷二异氰酸酯(化学纯)、偶氮二异丁腈(AIBN,分析纯),上海麦克林生化技术公司;聚四氢呋喃二醇(PTMG), M_n 分别为1 000和2 000,巴斯夫股份公司(BASF);二乙基甲苯二胺(DETDA),牌号E100,Albemarle公司;聚氧化丙烯-氧化乙烯共聚醚三元醇(GEP-330N), $M_n=3\,000$,中石化上海高桥石化公司;POP-S,化学接枝PS质量分数为45%,北京北化工程技术公司;三亚乙基二胺和一缩二丙二醇复配溶液(A33)、二丁基锡二月桂酸酯(T-120),日本三共有机株式会社;去离子水,实验室自制。

1.1.2 实验仪器

1000L型电子万能力学试验机,万斯得自动化

设备有限公司;BY008型落球回弹试验机,山东豪诚环保科技有限公司;CYX-C型硬度计,上海化工机修四厂;CS-50压缩永久形变试验机,上海力辰仪器科技有限公司;Sigma300型扫描电子显微镜(SEM),德国卡尔蔡司公司;AutoPore Iv 9510型高性能全自动压汞仪,美国麦克仪器公司;DSC214型差示扫描量热仪(DSC)、STA2500型热重分析仪(TGA),德国耐驰公司;WWW-2型动静刚度比试验机,万斯得自动化设备有限公司。

1.2 微孔弹性体的制备

通过不同配方制备了10种聚氨酯微孔弹性体样品,具体配方如表1所示。MPUE为不添加St和POP-S的对照样品配方;PS-MPUE为添加了POP-S但未添加St的配方;IPN1~4均为仅添加St的配方,且随着编号从1至4其St的添加量递增;g-IPN1~4均为添加POP-S与St的配方,且随着编号从1至4其St的添加量递增。

表1 微孔弹性体的制备配方
Table1 Formulations for the preparation of microporous elastomers

样品名称	原料中各组分量/g								$w_{PS}/\%$
	MDI	PTMG-2000	PTMG-1000	GEP-330N	POP-S	E100	H ₂ O	St	
MPUE	29.13	12.71	20	40	0	0.7	0.7	0	0
IPN 1	29.13	12.71	20	40	0	0.7	0.7	11.6	10
IPN 2	29.13	12.71	20	40	0	0.7	0.7	26	20
IPN 3	29.13	12.71	20	40	0	0.7	0.7	44.7	30
IPN 4	29.13	12.71	20	40	0	0.7	0.7	69.5	40
PS-MPUE	31.35	14.23	20	40	40	0.7	0.7	0	12
g-IPN 1	31.35	14.23	20	40	40	1.2	1.2	16.3	20
g-IPN 2	31.35	14.23	20	40	40	1.2	1.2	36.85	30
g-IPN 3	31.35	14.23	20	40	40	1.2	1.2	63.17	39
g-IPN 4	31.35	14.23	20	40	40	1.2	1.2	98.26	47

聚氨酯分子设计 异氰酸酯基和羟基物质的量比(R 值)为1.05,硬段含量为37%,体系中聚苯乙烯质量占投料总质量的比值用 $w_{PS}(\%)$ 表示,MPUE、PS-MPUE、IPN、g-IPN所有样品制备实验步骤相同,分以下2步完成。

(1)异氰酸酯封端预聚物的制备:按表1配方称取PTMG-2000置于500 mL三口瓶中,在110℃下真空脱水2 h,降温至70℃后,在N₂保护下加入MDI,并滴加适量催化剂T-120,搅拌并升温至80℃,反应4 h,得到异氰酸酯封端的预聚物(A料),冷却。

(2)微孔弹性体的制备:采用反应注射成型工艺(RIM),原料按表1配方称取。将原料加入烧杯

中并搅拌均匀,随后加入A料、适量催化剂A33、T-120和引发剂(AIBN),并快速搅拌均匀,倒入内腔尺寸为10 cm×10 cm×1 cm的模具中,依次在70℃下真空烘箱中反应4 h、90℃下反应12 h、120℃下反应6 h,得到样品。

1.3 测试与表征

采用SEM观测微孔弹性体的微观形貌。测试条件:手工裁取边长为5 mm的正方形薄片。真空喷金喷电流控制在15~20 mA,喷镀时间60~120 s、观测电压为3 kV。

采用高性能全自动压汞仪测微孔弹性体泡孔结构参数。测试条件:将样品切割为约1 cm×1 cm×

1 cm 的块体。测试温度为 25 °C, 压力范围为 0 ~ 420 MPa。

采用 DSC 测试样品的玻璃化转变温度(T_g)。测试条件: N_2 气氛, 升降温速率均为 10 °C/min, 测试温度范围为 -80 ~ 200 °C。

采用 TGA 测试样品的耐热性能。测试条件: N_2 气氛, 升温速率为 10 °C/min, 测试温度范围为 25 ~ 600 °C。

采用电子万能力学试验机参照 GB/T 6344—2008 测试样品拉伸性能测试, 实验速度为 100 mm/min。

采用电子万能力学试验机参照 GB/T 10808—2006 测试样品撕裂强度测试, 实验速度为 200 mm/min。

采用硬度计参照 GB/T 6670—2008 测试样品硬度。

采用落球回弹试验机参照 GB/T 6670—2008 测

试样品回弹性, 钢球直径为 16 mm、质量为 16.7 g, 落球高度为 460 mm。

采用压缩永久形变试验机参照 GB/T 6669—2001 测试样品压缩永久形变性能。测试温度为 70 °C, 压缩比为 75%, 压缩时间取 48 h。

采用静刚度试验机参照 GB/T 9870.1—2006 测试样品动静刚度比。

2 结果与讨论

2.1 微孔弹性体微观结构分析

采用表 1 中 PS-MPUE 配方, 制备了表观密度分别为 0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 g/cm³ 的微孔弹性体, 其微观结构如图 1 所示。

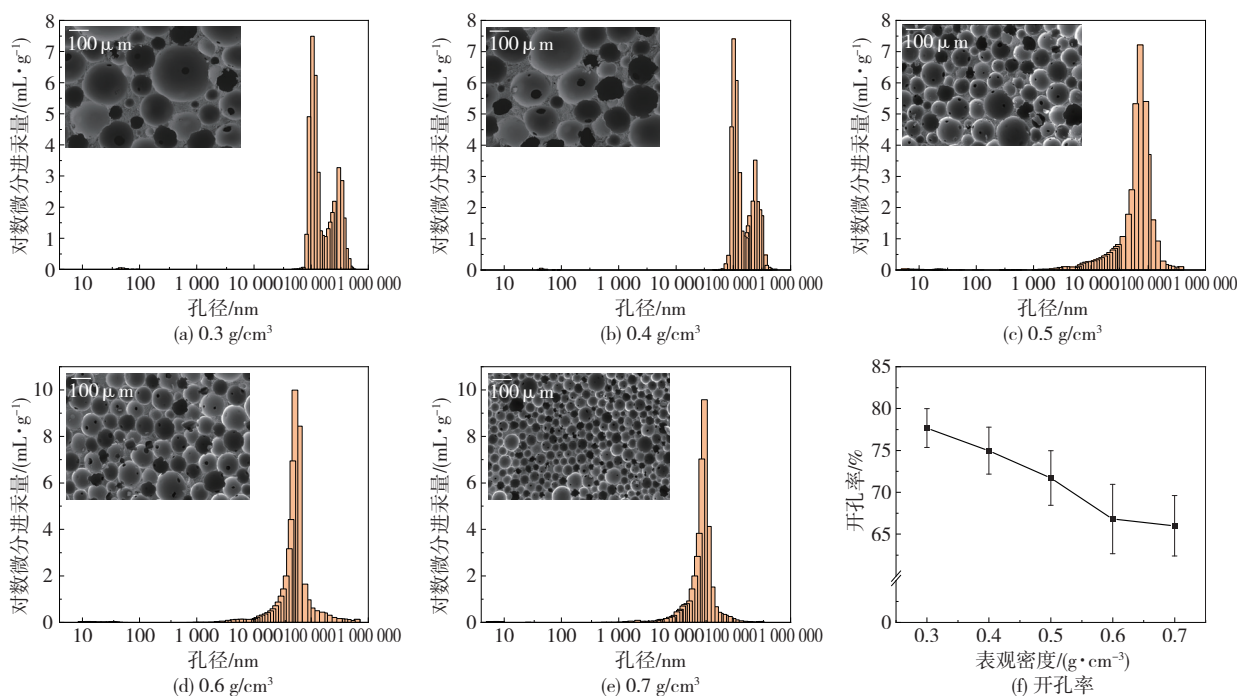


图 1 不同表观密度样品 PS-MPUE 微观结构

Fig. 1 Microstructure of PS-MPUE samples with different apparent density

随着样品表观密度的增加, 孔径分布由双峰变成单峰分布, 平均孔径越来越小, 开孔率也随之变小。微孔弹性体的泡孔结构直接影响材料的力学性能, 为排除表观密度的影响, 本研究固定表观密度为 0.5 g/cm³, 即在固定容积模具中注入相同质量的混合料, 使不同配方样品的表观密度保持一致。

2.2 玻璃化转变温度推导材料互穿结构

对 10 个样品进行了 DSC 分析, 结果如图 2 所示。从图 2(a) 可知, 样品 MPUE 出现 2 个玻璃化转

变峰, -56.5 °C 是聚氨酯软段 T_g , 179.1 °C 是聚氨酯硬段 T_g ; 样品 IPN 1~IPN 4 均出现 3 个玻璃化转变峰, 位于零下低温区的是聚氨酯软段的 T_g 温区, 位于 178 °C 左右的高温区是聚氨酯硬段的 T_g , 出现在 97 °C 附近的是 PS 的 T_g , 这表明微孔弹性体 IPN 1 ~ IPN 4 样品结构中, PS 相和 PU 相在微观上发生相分离, 且随着 PS 添加量的提高, 该不相容的 IPN 体系中, 物理互穿加剧了 PS/PU IPN 内 PS 相与 PU 软相之间的微相分离程度。以上可以说明, 在 PS 和 PU 聚合过程中, 没有形成具有化学交联点的线型 PS 和体

型 PU 互穿网络结构。

从图 2(b)可知,所有样品均出现 2 个 T_g ,在 $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近出现的转变峰是聚氨酯软段 T_g ,PU 硬段和 PS 各自的玻璃化转变峰消失,取而代之的是在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近出现一个新的玻璃化转变峰。带 PS 支链聚氨酯微孔弹性体(PS-MPUE)分子结构中,支链 PS 链段与 PU 中的异氰酸酯硬段相互融合,在 $117.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现新 T_g 。在样品 g-IPN 1 ~ g-IPN 4 中,同样只在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近出现玻璃化转变峰,且随着 PS 添加量的增加, T_g 呈降低趋势。这说明在此体系中,苯乙烯的聚合反应主要发生在 PU 结构中的 PS 支链上,得到的是 PS 和 PU 接枝互穿网络结构。在 PU 和 PS 聚合反应过程中,PU 的聚加成反应快于 PS 的自由基链增长反应,反应原料 POP-S 首先与 MDI 反应生成了带有 PS 支链的 PU,随后在 AIBN 引发下,苯乙烯单体在 PU 支链的 PS 末端进行接枝聚合,链增长,最终形成 PS 与 PU 的接枝互穿网络结构微孔弹性体。

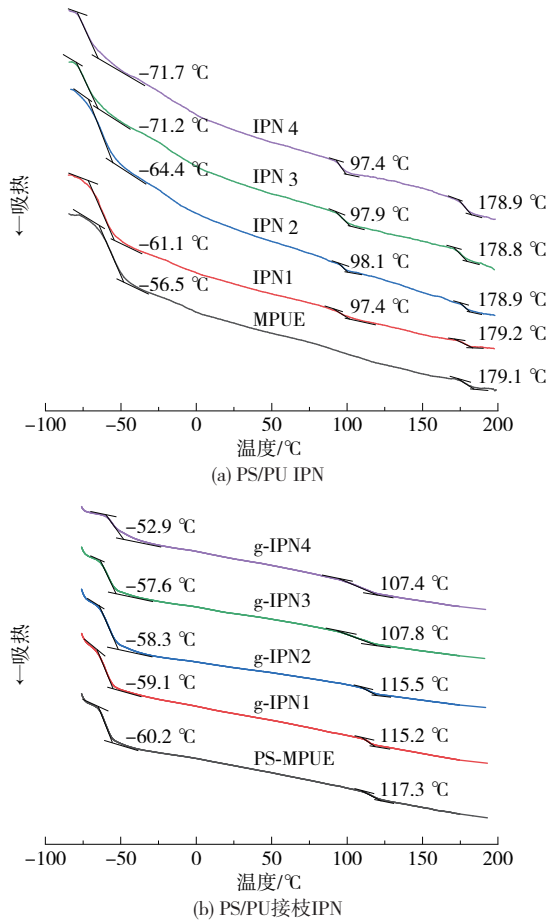


图 2 微孔弹性体 DSC 结果

Fig. 2 DSC curves of microporous elastomers

2.3 微观结构对材料力学性能的影响

表 2 为不同 PS 含量和不同微观结构样品力学性能测试结果。从表 2 可以看出,随着样品中 PS 含量的增加,聚氨酯微孔弹性体的拉伸强度、压缩强度和抗撕裂性能均显著提高;在 PS 含量相同条件下, g-IPN 样品的力学性能明显优于 IPN 样品。这主要是因为 PS 和 PU 接枝互穿结构中既有物理交联点,还存在化学交联点,在分子链尺寸尺度上发生了贯穿、缠结和互锁,外力可以从一个网络传递到另一个聚合物网络,更大程度地提高了材料的力学性能,有效弥补了单一网络的缺陷。

表 2 微孔弹性体力学性能对比

Table 2 Comparison of mechanical properties of microporous elastomers

样品名称	$w_{PS}/\%$	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	压缩强度/MPa	撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)
MPUE	0	1.61	336	0.21	19.4
IPN 1	10	1.62	337	0.23	20.8
IPN 2	20	1.74	355	0.32	25.0
IPN 3	30	1.74	356	0.32	25.3
IPN 4	40	2.26	363	0.37	25.8
PS-MPUE	12	1.78	372	0.29	26.4
g-IPN 1	20	1.88	382	0.34	26.5
g-IPN 2	30	2.19	408	0.35	29.4
g-IPN 3	39	2.54	476	0.39	31.3
g-IPN 4	47	3.14	483	0.41	31.8

2.4 微观结构对材料隔震性能的影响

压缩永久形变和冲击回弹率是评价减/隔震材料的主要性能指标。表 3 是对 10 个样品的隔震性能测试结果。从表 3 可以看出,随着样品中 PS 含量的增加,压缩永久形变减小,冲击回弹率增大;对于 g-IPN 样品,当 PS 质量分数为 47% 时,压缩永久形变和冲击回弹率性能分别达到 5.0% 和 76.3%。材料结构中的化学缠结点使材料在受到强迫形变和振动时,分子链出现松弛减少,难以发生不可逆滑移,从而获得优异隔震性能。接枝互穿结构更好地实现了微孔弹性体材料在力学性能和隔震性能之间的平衡,可有效地提升材料的综合性能。

进一步,对综合性能较优的 2 个样品 g-IPN4 和 IPN4 进行了动静刚度比测试,结果分别为 1.08 和 1.11,表明接枝互穿结构样品动静刚度性能更优。

表3 微孔弹性体隔震性能对比

Table 3 Comparison of vibration isolation performance of microporous elastomers

样品名称	$w_{\text{ps}}/\%$	压缩永久形变/%	冲击回弹率/%
MPUE	0	19.4	55.6
IPN 1	10	9.2	66.0
IPN 2	20	9.1	72.0
IPN 3	30	7.4	73.7
IPN 4	40	7.5	73.6
PS-MPUE	12	15.5	69.0
g-IPN 1	20	8.6	70.0
g-IPN 2	30	7.8	72.6
g-IPN 3	39	6.0	73.6
g-IPN 4	47	5.0	76.3

2.5 微孔弹性体的耐热性能

图3和表4为微孔弹性体TGA分析结果。所有样品的TGA曲线均表现出2个失重阶段,分别位于270~350℃和380~600℃;IPN样品第1段失重约25%,残余质量分数($w_{\text{残重}}$)随着PS含量增加而增加,从2.3%到4.7%;g-IPN样品第1段失重约为21%, $w_{\text{残重}}$ 从4.9%增至8.2%。g-IPN样品的耐热性能略优于IPN样品,这说明互穿结构中化学交联点有助

于提高材料耐热性能。从表4还可以看出,2类结构样品的起始分解温度 $T_{5\%}$ 和50%失重分解温度 $T_{50\%}$ 的数值差别不大,g-IPN样品的 $T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$ 均稍高于IPN样品。

表4 IPN型微孔弹性体热失重数据对比

Table 4 Comparison of heat loss data for IPN-type microporous elastomers

样品名称	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$w_{\text{残重}}/\%$
MPUE	274.1	387.5	2.3
IPN 1	279.1	392.3	2.7
IPN 2	280.9	397.1	3.3
IPN 3	281.2	398.2	3.7
IPN 4	281.1	398.4	4.7
PS-MPUE	280.3	389.8	4.9
g-IPN 1	282.6	400.2	5.0
g-IPN 2	283.4	393.8	5.4
g-IPN 3	286.1	405.2	7.8
g-IPN 4	288.4	403.2	8.2

3 结论

采用MDI、PTMG、接枝POP-S和St为主要原料,制备了PS改性PU接枝型互穿网络微孔弹性体,其综合性能优于非接枝型样品。当微孔弹性体表观密度为0.5 g/cm³、PS质量分数为47%时,材料的压缩永久形变值低至5%、动静刚度比低至1.08、冲击回弹率为76.3%、拉伸强度为3.14 MPa、断裂伸长率为483%。这些材料特性表明其在减/隔震材料领域具有广泛的应用潜力。

参考文献:

- [1] ZHAO Z Y, JIANG H, LI X D, et al. Research on the dynamic compressibility of polyurethane microcellular elastomer and its application for impact resistance [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2024, 42 (8): 1185-1197.
- [2] WU X X, ZHANG X D, WU J P, et al. Investigation of the flame retardant properties of high-strength microcellular flame retardant/polyurethane composite elastomers [J]. Polymers, 2022, 14(23): 5055.
- [3] WEN H Y, WANG M, LUO S K, et al. Mechanical properties of silicone rubber enhanced microcellular EPDM foams based on supercritical CO₂ foaming technol-

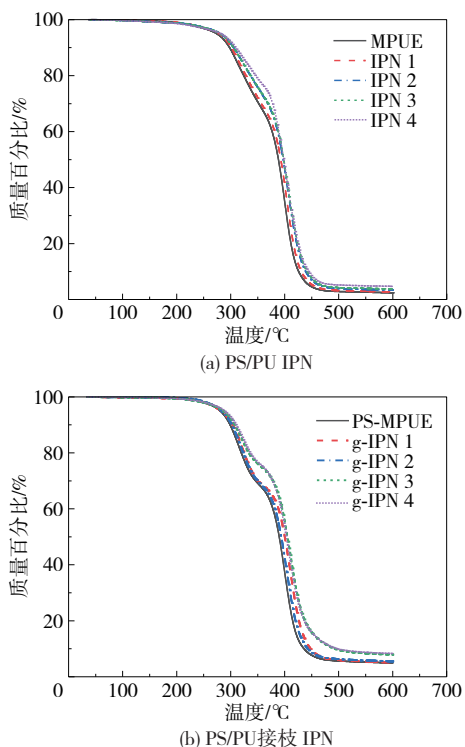


图3 微孔弹性体TGA结果

Fig. 3 TGA curves of micropotous elastomers

- ogy [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(10): 2100310.
- [4] TANG W Y, WANG B, XU R Y, et al. Promising thermal insulation silicone rubber composite foams with high expansion ratios via fluorosilicone rubber blending and cell structure design[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2025, 64(7): 4095–4104.
- [5] CORTAZAR -NOGUEROL J, CORTÉS F, SARRIA I. Preload influence on the dynamic properties of a polyurethane elastomeric foam [J]. *Polymers*, 2024, 16(13): 1844.
- [6] LIU J, LI Q S, ZHUO Y G, et al. Characterization and preparation of P(U-MMA-An) interpenetrating polymer network damping and absorbing material [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14(6): 4405–4408.
- [7] MORADI G, MONAZZAM M, ERSHAD-LANGROUDI A, et al. Organoclay nanoparticles interaction in PU: PMMA IPN foams: relationship between the cellular structure and damping-acoustical properties [J]. *Applied Acoustics*, 2020, 164: 107295.
- [8] IZARRA I, BORREGUERO A M, GARRIDO I, et al. Comparison of flexible polyurethane foams properties from different polymer polyether polyols [J]. *Polymer Testing*, 2021, 100: 107268.
- [9] MASLOV A N, SMIRNOVA L A, RYABOV S A, et al. Mechanical properties of polyurethane foams modified by polymer-polyols [J]. *Polymer Science Series B*, 2006, 48(4): 190–193.

Synthesis and properties of a polystyrene-modified polyurethane microporous elastomer

CHANG YiFu ZHANG FanQing ZHANG Jun REN JinXin DING Xin
JIANG ZhiGuo YAO Ming*

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Using polymer polyols with polystyrene (PS) side chains (POP-S), polyether polyol, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), and styrene as the main raw materials, a PS-modified polyurethane-grafted interpenetrating network microporous elastomer was prepared via stepwise addition polymerisation of polyurethane (PU) and radical graft polymerization of styrene. With increasing styrene content, the tensile strength, elongation at break, and tear strength of the microporous elastomer all increased, and the material exhibits a low dynamic-static stiffness ratio and good compression set performance. When the apparent density of the microporous elastomer is 0.5 g/cm³ with a PS mass fraction of 47%, the compression set value is as low as 5%, the dynamic-static stiffness ratio is as low as 1.08, the impact resilience is 76.3%, the tensile strength is 3.14 MPa, and the elongation at break is 483%. This microporous elastomer has great potential for use in large-scale building vibration damping pads.

Key words: polyurethane microporous elastomers; polystyrene; grafted interpenetrating network; vibration isolation materials

(责任编辑:李 蕾)