http://pmse.scu.edu.cn

生物基呋喃醛肟扩链剂对热固性聚氨酯的热学和力学性能调控

段禧龙[1,2,3], 李君华[1], 刘志春[2,3], 张亚杰[2,3]

(1. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113005; 2. 氢能与储能材料技术实验室, 浙江 宁波 315201;
3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘要: 开发生物基扩链剂有助于促进聚氨酯产业向绿色可持续化方向发展。文中以生物基芳环扩链剂 2-羟甲基-5-呋喃醛肟(HMFO)、蓖麻油多元醇 1750 和聚合 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯(PMDI)为原料,与石化基芳环扩链剂对苯二酚二羟乙基醚(HQEE)和无扩链剂作对比,系统探究了生物基扩链剂对热固性聚氨酯性能的影响。生物基扩链剂 HMFO 合成的热固性聚氨酯(TS-PU-HMFO)综合性能最佳,玻璃化转变温度为 110.28 ℃,拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量和压缩屈服强度分别是 54.17 MPa,71.41 MPa,2155.03 MPa 和 50.44 MPa,优于石化基扩链剂 HQEE(TS-PU-HQEE)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 81.84%和 120.38%,弯曲强度分别提高了 72.36%和 35.94%。说明 HMFO 作为生物基芳环扩链剂可以替代石化基芳环扩链剂,为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;2-羟甲基-5-呋喃醛肟;热固性聚氨酯;热学性能;力学性能
中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)07-0061-09

热固性聚氨酯(Thermosetting polyurethane,TS-PU)是一类由多官能度异氰酸酯与多元醇固化形成的聚合物,其三维交联网络结构能够有效限制链段运动,赋予材料良好的力学性能、热稳定性及耐化学介质性能,在工程实践中广泛应用于高性能防护涂层、密封材料及结构胶黏剂等领域[1]。芳环扩链剂是调控聚氨酯性能的重要组分之一[2],常用于对承载能力和结构稳定性要求较高的聚氨酯制品。目前,以对苯二酚二羟乙基醚(HQEE)和 4,4′-亚甲基二(2-氯苯胺)(MOCA)为代表的石化基芳环扩链剂是聚氨酯工业中最成熟、应用最广泛的一类扩链剂[3],其原料主要来源于石油化工产品,不利于聚氨酯材料绿色化发展。生物基芳环扩链剂的原料来自可再生生物质资源[4],其多样化分子结构为聚氨酯的性能调控提供了设计空间,使材料能够在满足力学性能要求的同时具备良好的环境适应性。

芳环扩链剂可在聚氨酯硬段中嵌入刚性芳环结构,使聚氨酯具有更好的力学和热学性能。Iobst 等[5]研究发现,使用芳环扩链剂 HQEE 的热固性聚氨酯力学性能优异,且在室温即可快速固化,与脂肪族扩链剂乙二醇(EG)的相比,弹性模量与弯曲模量均提高约 200%。张凯平[6]和王雪萌[7]的研究发现,芳环扩链剂比脂肪族扩链剂制备的聚氨酯拉伸强度分别提升了 39% 和 17%。此外,有研究表明,含 HQEE 和 MOCA 的聚氨酯比含脂肪族扩链剂 1,4-丁二醇(BDO)的热学性能均得到了显著提升[8-10]。当前已实现产业化应用的生物基扩链剂大多数为脂肪族体系[11],如生物基 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇及 1,6-己二醇等[12]。Duval 等[13]使用咖啡酸和乙二醇合成了一种生物基芳环扩链剂咖啡酸二醇,含咖啡酸二

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0107
收稿日期: 2025-07-26
基金项目: 科技部重点研发计划(2022YFC2104500)
通讯联系人: 刘志春, 主要从事生物基聚氨酯合成和性能研究, E-mail: liuzhichun@nimte.ac.cn;
张亚杰, 主要从事生物基新材料的研究和产业化技术开发, E-mail: zhangyj@nimte.ac.cn

醇的聚氨酯拉伸强度为 29.89 MPa。尽管目前国内外关于生物基芳环扩链剂的研究仍处于初始探索阶段,但其在提升材料性能与拓展生物基高分子结构设计方面已显示出良好的应用前景。

2-羟甲基-5-呋喃醛肟(HMFO)以生物质平台分子 5-羟甲基糠醛(HMF)为原料,通过催化氧化反应制备获得。HMFO 中含有刚性呋喃环结构,将其引入 TS-PU 网络后,可提高链段刚性、优化网络骨架组成、增强分子间相互作用,进而改善材料的力学性能、热稳定性及尺寸稳定性。本文以蓖麻油多元醇 1750 和聚合 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯(PMDI)为原料,分别引入生物基芳环扩链剂 HMFO 及石化基芳环扩链剂 HQEE,合成了一系列热固性聚氨酯(TS-PU)材料。通过对 TS-PU 的热学和力学性能进行系统评价,深入探讨了生物基芳环扩链剂 HMFO 在提升 TS-PU 综合性能及工程应用方面的潜力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2-羟甲基-5-呋喃醛肟:纯度≥99.5%,实验室自制[14-15];对苯二酚二羟乙基醚: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:工业级,300 mg KOH/g,普铄米高新材料(佛山)有限公司;聚合 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯: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(FT-IR):NICOLET 6700 型,美国 Thermo 公司;热重分析仪(TGA):TG 209 F1 型,德国 Netzsch 公司;动态力学热分析仪(DMA):DMAQ800 型,美国 TA Instruments 公司;电子万能试验机:JZL-D 型,扬州市精卓试验机械厂;30 kN 万能材料试验机:Z1.0/30.0 型,德国 ZwickRoell 公司。

1.2 热固性聚氨酯的合成

1.2.1 TS-PU-CK:向单口烧瓶(250 mL)中投入 38.16 g 蓖麻油多元醇 1750 与有机硅消泡剂,搅拌均匀后,加入 30.00 g PMDI。机械搅拌机转速为 1000 r/min,25 ℃搅拌 10 min,获得预聚物。

1.2.2 TS-PU-HQEE:按照扩链剂与蓖麻油多元醇 1750 摩尔比为 1∶4 的比例,向单口烧瓶(250 mL)中投入 4.05 g HQEE 和 30.53 g 蓖麻油多元醇 1750,搅拌均匀后,加入 30.00 g PMDI 和有机硅消泡剂。机械搅拌机转速为 1000 r/min,25 ℃搅拌 10 min,获得预聚物。

1.2.3 TS-PU-HMFO:采用与 TS-PU-HQEE 体系相同的反应条件,按照扩链剂与蓖麻油多元醇 1750 摩尔比 1∶4 的比例,向单口烧瓶(250 mL)中投入 2.88 g HMFO 和 30.53 g 蓖麻油多元醇 1750,搅拌均匀后,加入 30.00 g PMDI 和有机硅消泡剂。机械搅拌机转速为 1000 r/min,25 ℃搅拌 10 min,获得预聚物。

最后对 3 种预聚物分别进行真空脱泡处理,为防止样品溢出,缓慢将瓶内真空度抽至 0.1 kPa,直至体系内无气泡。随后迅速将样品注入预先准备好的模具中,置于干燥器中 25 ℃固化 24 h,获得热固性聚氨酯拉伸试样、弯曲试样及压缩试样。各组分的质量、摩尔比及物料配比列于 Tab.1 中,材料制备过程示意图见 Fig.1。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析:采用全反射模式对样品进行测试。测试波数范围为 400~4000 cm^{-1},分辨率设置为 4 cm^{-1}。基于红外光谱结果,对样品中游离羰基和氢键缔合羰基特征峰进行分析,并采

Tab. 1 Composition of raw materials for different TS-PU

Sample	m(PMDI)/g	m(Castor oil polyol 1750)/g	m(HQEE)/g	m(HMFO)/g	n(PMDI)/n(Castor polyol 1750)/n(chain extender)	R
TS-PU-CK	30.00	38.16				1.05
TS-PU-HQEE	30.00	30.53	4.05		5/4/1	1.05
TS-PU-HMFO	30.00	30.53		2.88	5/4/1	1.05

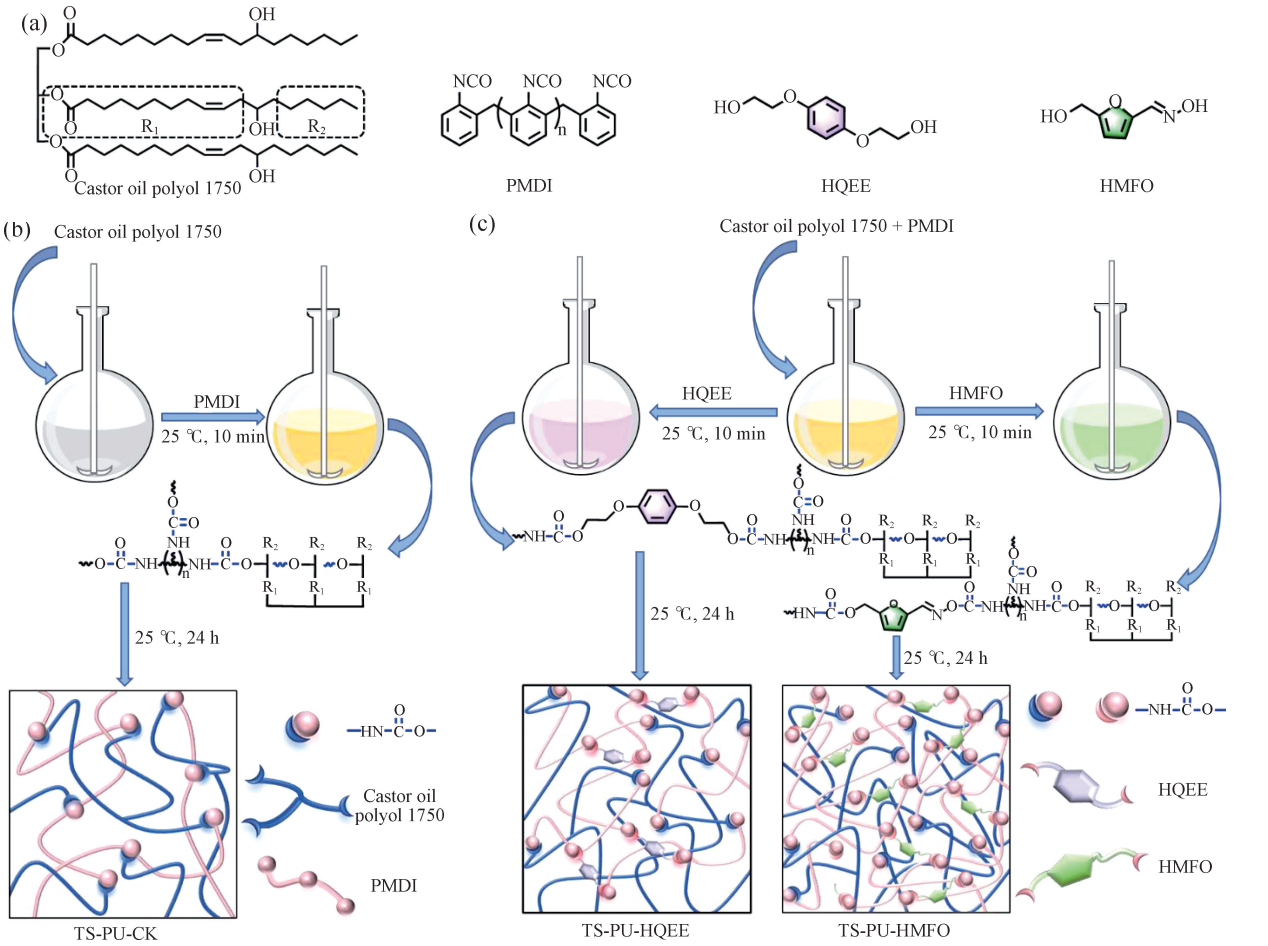


Fig. 1　Preparation process of TS-PU: (a) molecular formula of raw materials; (b) preparation process of TS-PU-CK; (c) preparation process of TS-PU-HQEE and TS-PU-HMFO

用高斯函数对羰基区域进行分峰拟合,通过峰面积积分计算 2 类羰基峰的相对面积。根据式(1)计算羰基氢键结合程度(r)[16-17]

$$r=\frac{A_{1705}}{A_{1733}} \tag{1}$$

式中:A_{1733}——游离羰基拟合峰的峰面积;A_{1705}——氢键缔合羰基拟合峰的峰面积。

1.3.2　热重分析:参考标准 ISO 11358,称取约 5 mg 样品置于坩埚中,在氮气气氛中进行热重分析。测试温度范围设定为 25 ~ 810 ℃,升温速率为 10 ℃/min。

1.3.3　动态力学热性能分析:参考国标 GB/T 33061—2016,样品规格控制在 30 mm×4 mm×1 mm(长×宽×厚),升温速率为 5 ℃/min,测温范围为 −100~125 ℃,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。根据 DMA 数据,通过式(2)计算 TS-PU 的交联密度(ν_e)[18]

$$\nu_e=\frac{E'}{3RT} \tag{2}$$

式中:E'——储能模量,其中,TS-PU-CK 的 E'为 T_g+30 ℃时的储能模量,TS-PU-HQEE 和 TS-PU-HMFO 的 E'为 T_g+10 ℃时的储能模量;R——理想气体常数;T——绝对温度。

1.3.4　常温拉伸性能测试:按照国标 GB/T 528—2009 和标准 ISO 37—2017 进行常温拉伸性能测试。采用哑铃型试样,试样尺寸为 35 mm×6 mm×1 mm,测试环境温度保持在(23±2)℃,拉伸速率设定为 50 mm/min。每组样品重复测试 3 次,取平均值作为最终测试结果。

1.3.5　压缩性能测试:按照国标 GB/T 2567—2021 进行压缩性能测试。试样尺寸为 25 mm×10 mm×10 mm,测试环境温度保持在(23±2)℃,加载速率为 5

mm/min。每组样品重复测试 3 次,取平均值作为最终测试结果。

1.3.6 抗弯曲性能测试:按照国标 GB/T 9341—2008 和 GB/T 9352—2008 进行弯曲性能测试。试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm。测试环境温度为(23±2)℃,设置加载速率为 2 mm/min,跨距为 64 mm。每组试样重复测试 3 次,取平均值作为最终测试结果。

1.3.7 生物基含量分析:生物基含量为样品中来自可再生生物质来源的碳原子相对于样品中总碳含量的百分比,通过式(3)计算生物基含量[19]

$$\text{Bio-based content}=\frac{C_{\text{bio}}}{C_{\text{total}}} \tag{3}$$

式中:C_{bio}——蓖麻油多元醇 1750 和 HMFO 中含碳原子数量;C_{total}——TS-PU-HMFO 的总碳含量。

2 结果与讨论

2.1 TS-PU 的结构分析

TS-PU 的 FT-IR 光谱图如 Fig.2 所示。TS-PU-CK,TS-PU-HQEE 和 TS-PU-HMFO 结构相似,均符合热固性聚氨酯基本特征峰。3330 cm^{-1},1718 cm^{-1} 和 1066 cm^{-1} 分别为氨基甲酸酯中的 N—H ,C═O 和 C—O 基团的伸缩振动峰[20]。呋喃环上的 C—H 面外弯曲振动在 985 cm^{-1},结合 1600 cm^{-1}(芳环 C═C),说明扩链剂 HMFO 参与了聚合反应。2856~2935 cm^{-1} 处的峰为蓖麻油多元醇 1750 中—CH_2— 的特征峰。2240 cm^{-1} 处未观察到—NCO 的吸收峰,表明异氰酸酯反应完全。在 2000~2500 cm^{-1} 区域出现 1 对较窄的弱吸收峰,但位置明显高于—NCO 的吸收峰,且该峰在 3 组样品中形态相似,可确认该吸收峰来源于仪器光路空气中 CO_2 的不完全抵消所产生的干扰峰[21]。C—N 键的伸缩振动峰在 1538 cm^{-1}。3330 cm^{-1} 处的峰值比较宽阔,表明氨基甲酸酯中 N—H 键伸缩振动峰的出现,且 N—H 基团存在大量氢键[22]。

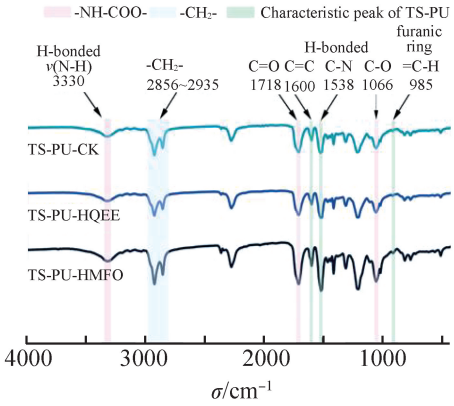


Fig. 2 Fourier transform infrared spectra of TS-PU

对红外光谱进行进一步解析,计算 TS-PU 的羰基氢键结合度(Tab.2)。将 1718 cm^{-1} 分峰为 1733 cm^{-1} 和 1705 cm^{-1},分别是游离羰基和缔合氢键的羰基,根据式(1)计算羰基氢键结合程度值。添加扩链剂的 TS-PU 较无扩链剂的 r 值有所增加,其中 TS-PU-HMFO 的 r 值最高为 6.11,链段间形成的氢键作用最强。

2.2 TS-PU 的热性能

TS-PU 的热重曲线如 Fig.3(a~c)所示。TS-PU-CK,TS-PU-HQEE 和 TS-PU-HMFO 的初始热降解温度,即 TS-PU 的质量损失 5% 时的温度($T_{\text{d,5\%}}$)见 Tab.3,分别为 185 ℃,189 ℃和 177 ℃,3 种样品的 $T_{\text{d,5\%}}$ 均在 175 ℃以上,可满足热固性聚氨酯的常规使用温度要求[23-25]。Fig.3(f)中,tan δ 峰所对应的温

Tab. 2 Content fractions of the fitting peaks of free C═O and associated hydrogen bonds of C═O in TS-PU

Sample	Free C═O		H-bonded C═O		r
	σ/cm^{-1}	Peak area	σ/cm^{-1}	Peak area	
TS-PU-CK	1734.19	16.43	1705.10	83.56	5.08
TS-PU-HQEE	1732.79	14.87	1704.67	85.12	5.72
TS-PU-HMFO	1733.19	14.06	1705.23	85.91	6.11

note: r represents the degree of hydrogen bonding of the carbonyl group

度为材料的玻璃化转变温度,TS-PU-HMFO 的 T_g(110.2 ℃),与 TS-PU-HQEE 的 T_g(112.5 ℃)相似,远高于对照组 TS-PU-CK 的 T_g(84.3 ℃),说明芳环扩链剂可显著提高热固性聚氨酯的 T_g。

如 Fig.3(a~c)所示,所有样品热分解过程均呈现出明显的 3 个阶段。第 1 阶段,主要为氨基甲酸酯键发生断裂和初步分解[26];第 2 阶段为异氰酸酯的苯环结构氧化断裂及软段链段的初步分解[27];第 3 阶段主要是软段的大规模分解及残余芳香结构的进一步碳化[28]。TS-PU-HMFO 在 800 ℃时的残余质量(7.6%)比 TS-PU-CK 和 TS-PU-HQEE 的残余质量(6.5%)有所增加。归因于 TS-PU-HMFO 中含有刚性呋喃环,高温时易形成炭层[29]。

TS-PU 的 DMA 曲线如 Fig.3(d~f)所示。由 Fig.3(d)可知,所有样品的储能模量-温度曲线均表现出了 3 个阶段特征:低温玻璃态区、玻璃态-橡胶态转变区及高温橡胶平台区。随着温度升高,材料内部链段获得足够能量克服运动阻力,模量经历剧烈下降后趋于稳定,标志着材料由坚硬的玻璃态转变为高弹态。如 Tab.3 所示,TS-PU-CK,TS-PU-HQEE 和 TS-PU-HMFO 的初始模量分别为 2860.4 MPa,4829.8 MPa 和 4541.9 MPa。这归因于芳环扩链剂的引入提高了热固性聚氨酯网络结构的交联程度,增强了分子链间的约束作用,限制了链段运动,从而提高了材料的刚性[31],使得 TS-PU-HQEE 和 TS-PU-HMFO 的储能模量增加。与 TS-PU-HQEE 平台模量(32.1 MPa)相比,TS-PU-HMFO 平台模量(37.2 MPa)较高,且远高于空白对照组 TS-PU-CK(11.3 MPa)。

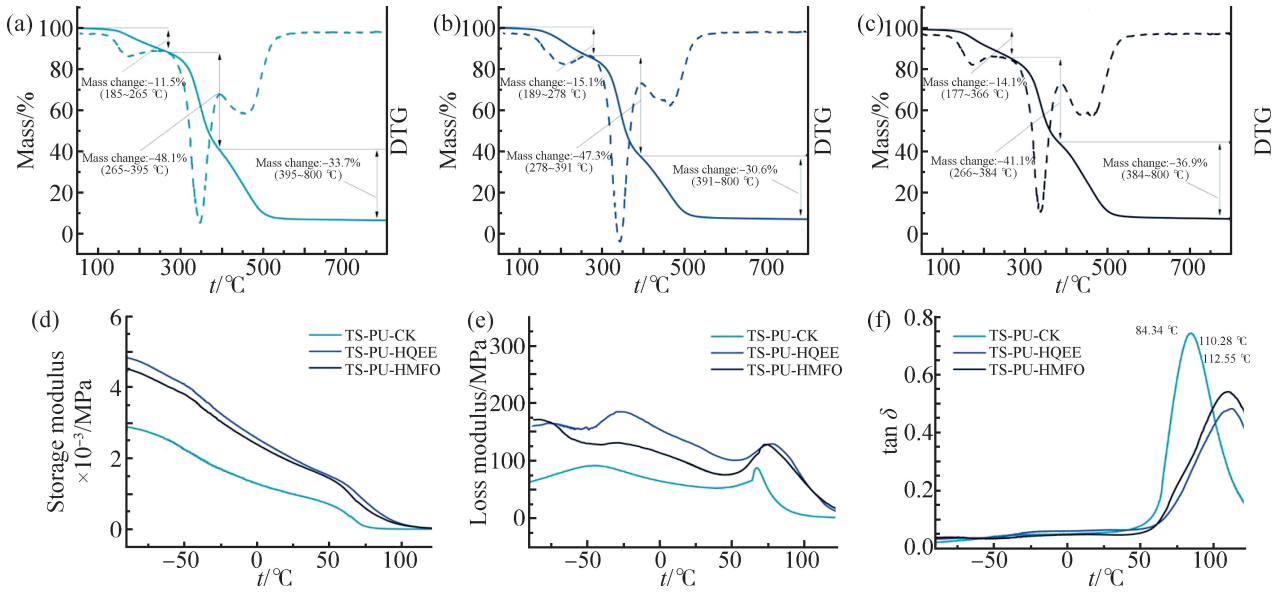


Fig. 3　(a) TGA and DTG curves of TS-PU-CK; (b) TGA and DTG curves of TS-PU-HQEE; (c) TGA and DTG curves of TS-PU-HMFO; (d) storage modulus curves; (e) loss modulus curves; (f) loss factor curves

根据式(2)计算网络交联密度,结果见 Tab.3。TS-PU-HMFO 的交联密度(3.8 mol/m^3)与 TS-PU-HQEE(3.2 mol/m^3)相近,远高于空白对照组 TS-PU-CK(1.1 mol/m^3),表明含芳环的扩链剂的热固性聚氨酯具有更紧密的三维网络结构(Fig.1),能赋予材料更高的刚性、耐热性和化学稳定性。含生物基扩链剂 HMFO 的热固性聚氨酯在较高温度时具有最稳定的交联网络[32],与石化基芳环扩链剂 HQEE 相当。

2.3　TS-PU 的力学性能

由 Fig.4(a)和 Tab.4 可知,加入扩链剂的热固性聚氨酯的拉伸性能均优于无扩链剂的,TS-PU-HMFO 的拉伸强度和弹性模量显著高于 TS-PU-HQEE 和 TS-PU-CK,其中拉伸强度分别提高 120.38% 和 81.84%,弹性模量分别提高 35.38% 和 20.82%。TS-PU-CK,TS-PU-HQEE 和 TS-PU-HMFO 的拉伸强度分别是(24.58±0.44)MPa,(29.79±0.69)

Tab. 3 Summary of thermal properties of different TS-PU

Sample	DMA				TGA							
	T_g /℃	E_0 /MPa	E' /MPa	ν_e /(mol·m^{-3})	$T_{d,5\%}$ /℃	Mass change/%			$T_{d,1}$ /℃	$T_{d,2}$ /℃	$T_{d,3}$ /℃	Mass residual at 800 ℃/%
						Stage1	Stage2	Stage3				
TS-PU-CK	84.3	2860.4	11.3	1.1	185.2	11.5	48.1	33.7	185~265	265~395	395~800	6.5
TS-PU-HQEE	112.5	4829.8	32.1	3.2	189.2	15.1	47.3	30.6	189~278	278~391	391~800	6.5
TS-PU-HMFO	110.2	4541.9	37.2	3.8	177.8	14.1	41.1	36.9	177~266	266~384	384~800	7.6

note: T_g is the glass transition temperature; E_0 is the initial modulus[30]; E' is the storage modulus from the DMA curve at either T_g+10 ℃ or 30 ℃, a temperature at which TS-PU is in its rubbery plateau region[18]; ν_e represents the network crosslinking density

MPa 和(54.17±0.88)MPa,弹性模量分别是(376.86±25.33)MPa,(336.32±22.49)MPa 和(455.33±23.87)MPa。TS-PU-HMFO 的断裂伸长率大于 TS-PU-HQEE 和 TS-PU-CK,但无显著提高。TS-PU-CK,TS-PU-HQEE 和 TS-PU-HMFO 的断裂伸长率分别是 8.94%±0.21%,7.55%±0.45% 和 10.46%±0.86%。呋喃扩链剂 HMFO 含有刚性芳环结构,较无扩链剂的 TS-PU-CK 拉伸强度优,与含有芳环结构的 HQEE 相比,无可旋转的醚键(Fig.5(b)),且芳环与羟基和异氰酸酯形成的氨基甲酸酯键间隔短,因此,HMFO 作为扩链剂的 TS-PU-HMFO 力学拉伸性能优于 TS-PU-HQEE 和 TS-PU-CK。

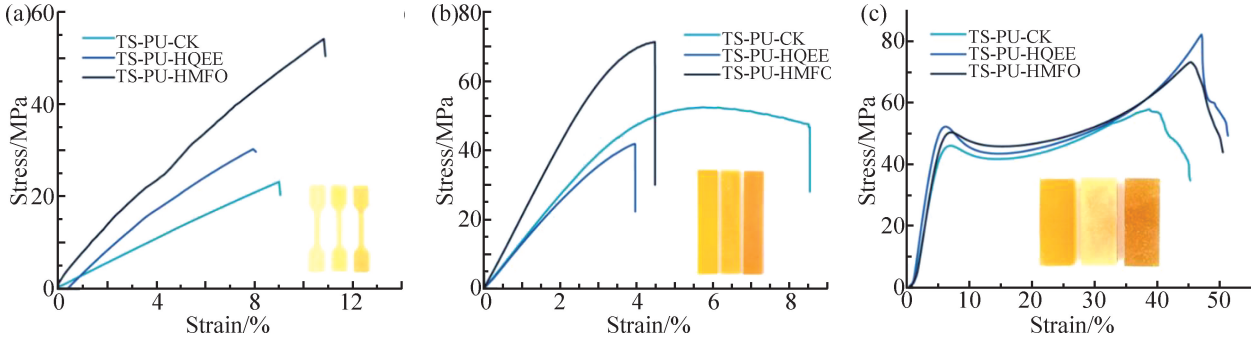


Fig. 4 (a) tensile stress-strain curves of TS-PU, (b) bending stress-strain curves of TS-PU and (c) compressive stress-strain curves of TS-PU

Tab. 4 Summary of mechanical properties of different TS-PU

Parameters	TS-PU-CK	TS-PU-HQEE	TS-PU-HMFO
Tensile strength/MPa	24.58±0.44	29.79±0.69	54.17±0.88
Elastic modulus/MPa	376.86±25.33	336.32±22.49	455.33±23.87
Elongation at break/%	8.94±0.21	7.55±0.45	10.46±0.86
Flexural strength/MPa	52.53±2.33	41.43±0.91	71.41±4.11
Flexural modulus/MPa	1459.62±106.86	1360.27±92.23	2155.03±94.46
Flexural strain/%	6.98±1.39	3.66±0.27	4.85±0.34
Compressive yield strength/MPa	46.07±0.16	51.98±0.81	50.44±0.26
Compressive yield strain/%	6.78±0.43	6.22±0.07	7.00±0.20

TS-PU-HMFO 弯曲强度与弯曲模量均远高于 TS-PU-HQEE 和 TS-PU-CK,其中弯曲强度分别提高了 72.36% 和 35.94%,弯曲模量分别提高了 58.43% 和 47.64%。TS-PU-CK, TS-PU-HQEE 和 TS-PU-HMFO 弯曲强度分别是(52.53±2.33)MPa,(41.43±0.91)MPa 和(71.41±4.11)MPa,弯曲模量分别是(1459.62±106.86)MPa,(1360.27±92.23)MPa 和(2155.03±94.46)MPa。TS-PU-HMFO 与 TS-PU-CK 相比,其交联密度更高(Tab.3),所以较无扩链剂的 TS-PU-CK 的弯曲性能优。生物基扩链剂 HMFO 呋喃环中的取代基夹角为 117.14°[33],且不可旋转(Fig.5(b)),与 TS-PU-HQEE 可旋转的醚键(Fig.5(a))相比,不可旋转的取代基刚性更强,因此,TS-PU-HMFO 的弯曲性能优于 TS-PU-HQEE。

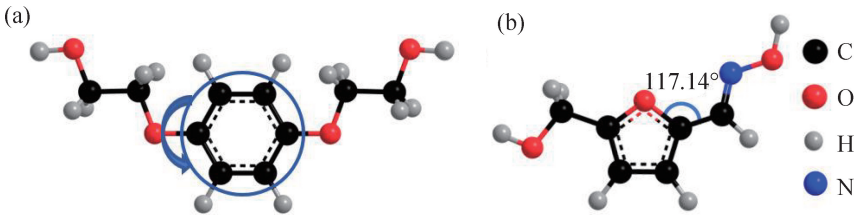


Fig. 5　Schematic diagram of (a) HQEE and (b) HMFO structure

如 Fig.4(a)和 Tab.4 所示,空白组 TS-PU-CK 的压缩屈服强度仅为(46.07±0.16)MPa,TS-PU-HMFO 和 TS-PU-HQEE 压缩屈服强度分别为(51.98±0.81)MPa 和(50.44±0.26)MPa,均优于空白组 TS-PU-CK。表明刚性呋喃环及其构建的高密度交联网络在压缩初期能有效支撑分子骨架,显著提升了材料抵抗局部失稳和塑性屈曲的能力。结合压缩曲线形态分析,所有样品在屈服后均经历了平缓的应力上升阶段,表现出良好的能量吸收特性。TS-PU-HMFO 在保持较高强度的同时,具有最大的屈服应变(7.00%±1.26%),展现出刚性与韧性的良好平衡。综上,引入生物基芳环扩链剂 HMFO 不仅显著提升了热固性聚氨酯的压缩屈服载荷,还通过优化网络结构确保了材料在复杂压应力状态下的结构稳定性。

3　结论

本文通过引入生物基呋喃醛肟扩链剂 HMFO,制备了一种生物基含量高达 77%(式(3))的热固性聚氨酯材料 TS-PU-HMFO。其玻璃化转变温度达到 110.28 ℃。与无扩链剂体系 TS-PU-CK 及含石化基芳环扩链剂 TS-PU-HQEE 相比,HMFO 中刚性呋喃环结构及不可旋转取代基的引入,有效增强了聚氨酯交联网络的刚性和交联密度,从而改善了材料的综合性能。其中,TS-PU-HMFO 的拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量和压缩屈服强度分别达到 54.17 MPa, 71.41 MPa,2155.03 MPa 和 50.44 MPa;相比 TS-PU-HQEE 和 TS-PU-CK,其拉伸强度分别提高了 81.84% 和 120.38%,弯曲强度分别提高了 72.36% 和 35.94%。表明 HMFO 能够有效提高网络结构稳定性并限制分子链段运动。结果表明,生物基芳环扩链剂 HMFO 有潜力替代传统石化基扩链剂,实现热固性聚氨酯在热学和力学性能的协同提升,为高性能绿色热固性聚氨酯材料的设计与开发提供了新的思路。

参考文献:

[1] Gu Y, Zhao J, Johnson J A. Polymer networks: from plastics and gels to porous frameworks[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59: 5022-5049.

[2] Delebecq E, Pascault J P, Boutevin B, *et al*. On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane[J]. Chemical Reviews, 2013, 113: 80-118.

[3] Raza S, Zhang J, Ali I, *et al*. Recent trends in the development of biomass-based polymers from renewable resources and their environmental applications[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020, 115: 293-303.

[4] Wendels S, Avérous L. Biobased polyurethanes for biomedical applications[J]. Bioactive Materials, 2021, 6: 1083-1106.

[5] Iobst S A, Cox H W. Thermoset polyurethanes containing hydroquinone di(β-hydroxyethyl) ether[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1979, 23: 2513-2527.

[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[C]//中国聚氨酯工业协会弹性体专业委员会 2015 年年会论文集. 太原: 中国聚氨酯工业协会弹性体专业委员会, 2015: 215-218.

[7] 王雪萌, 赵东旭, 刘丽, 等. 扩链剂对混炼型聚氨酯弹性体性能的影响[J]. 热固性树脂, 2024, 39(2): 30-32.
Wang X M, Zhao D X, Liu L, *et al*. Effect of chain extender on properties of millable polyurethane elastomers[J]. Thermosetting Resin, 2024, 39(2): 30-32.

[8] 李玲玲, 张赛, 吕敬坡, 等. HQEE 和 BDO 扩链 XDI 型聚氨酯弹性体的制备及表征[J]. 聚氨酯工业, 2021, 36(3): 34-37.
Li L L, Zhang S, Lü J P, *et al*. Preparation and characterization of XDI polyurethane elastomers chain-extended with HQEE or BDO[J]. Polyurethane Industry, 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[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
Li L L. Synthesis and characterization of polyurethane elastomer based on meta-xylylene diisocyanate[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 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[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(6): 15-21.
Zhou X, Yi Y H, Chen Z X. Effect of chain extender on structure and properties of MDI polyurethane[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(6): 15-21.

[11] Javaid M A, Waqar M, Ayub M A, *et al*. Use of carboxymethyl cellulose in polyurethane synthesis for thermal applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 288: 138298.

[12] Datta J, Kasprzyk P, Błazek K, *et al*. Synthesis, structure and properties of poly(ester-urethane)s obtained using bio-based and petrochemical 1, 3-propanediol and 1, 4-butanediol[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 130: 261-276.

[13] Duval A, Avérous L. From thermoplastic polyurethane to covalent adaptable network via reversible photo-crosslinking of a biobased chain extender synthesized from caffeic acid[J]. Polymer Chemistry, 2023, 14: 2685-2696.

[14] Ouyang G, Chen Z, Cai X J, *et al*. Synthesis and antiviral activity of novel pyrazole derivatives containing oxime esters group[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2008, 16: 9699-9707.

[15] Sun R, Li Y, Lü M, *et al*. Synthesis, larvicidal activity, and SAR studies of new benzoylphenylureas containing oxime ether and oxime ester group[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2010, 20: 4693-4699.

[16] Zhang J, Tu W, Dai Z. Transparent polyester polyol-based polyurethane coatings: the effect of alcohols[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2013, 10: 887-895.

[17] Kim H J, Kang M S, Knowles J C, *et al*. Synthesis of highly elastic biocompatible polyurethanes based on bio-based isosorbide and poly(tetramethylene glycol) and their properties[J]. Journal of Biomaterials Applications, 2014, 29: 454-464.

[18] Hill L W. Calculation of crosslink density in short chain networks[J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 31: 235-243.

[19] Guo Y, Song N, Huo S, *et al*. Strong, recyclable, bio-based vitrimers by tailored rigid-flexible structures for advanced carbon fiber-reinforced polymers[J]. Advanced Science, 2025, 13: e13935.

[20] Li S, Jose J, Bouzidi L, *et al*. Maximizing the utility of bio-based diisocyanate and chain extenders in crystalline segmented thermoplastic polyester urethanes: effect of polymerization protocol[J]. Polymer, 2014, 55: 6764-6775.

[21] Chalmers J M. Mid-infrared spectroscopy: anomalies, artifacts and common errors[M]//Chalmers J M, Griffiths P R. Handbook of vibrational spectroscopy. 1st ed. John Wiley & Sons, 2001.

[22] Reulier M, Avérous L. Elaboration, morphology and properties of renewable thermoplastics blends, based on polyamide and polyurethane synthesized from dimer fatty acids[J]. European Polymer Journal, 2015, 67: 418-427.

[23] Mishra A K, Narayan R, Raju K V S N, *et al*. Hyperbranched polyurethane (HBPU)-urea and HBPU-imide coatings: effect of chain extender and NCO/OH ratio on their properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74: 134-141.

[24] Hui B, Ye L. Highly heat-resistant silicon-containing polyurethane-imide copolymers: synthesis and thermal mechanical stability[J]. European Polymer Journal, 2017, 91: 337-353.

[25] Pagacz J, Hebda E, Janowski B, *et al*. Thermal decomposition studies on polyurethane elastomers reinforced with polyhedral silsesquioxanes by evolved gas analysis[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 149: 129-142.

[26] 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[J]. Iranian Polymer Journal, 2018, 27: 745-754.

[27] Pu C, Lin D, Xu H, *et al*. Clarifying the effect of chemical structure on high-temperature resistance of polyimides based on DFT and ReaxFF based molecular dynamic simulation[J]. Polymer, 2022, 255: 125119.

[28] Wu G, Li J, Luo Y. Flame retardancy and thermal degradation mechanism of a novel post-chain extension flame retardant waterborne polyurethane[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 123: 36-46.

[29] Zhang X, Han W, Zhang Y, *et al*. Formation mechanism of soot in pyrolysis of 2-methylfuran under high temperature based

on ReaxFF molecular dynamics simulation[J]. Journal of the Energy Institute, 2025, 118: 101879.

[30] 孙绍广, 王青, 许磊, 等. DP 钢弹性模量衰减和拉伸-压缩循环加载试验研究[J]. 塑性工程学报, 2025, 32(5): 133-142.
Sun S G, Wang Q, Xu L, *et al*. Experimental study on elastic modulus attenuation and tension-compression cyclic loading of DP steel[J]. Journal of Plasticity Engineering, 2025, 32(5): 133-142.

[31] 侯方健. 基于 PPG 多元醇的聚氨酯的制备与性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2024.
Hou F J. Research on the preparation and performance of polyurethane based on PPG polyols[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2024.

[32] Cao X, Wang H, Yang J, *et al*. Sulfur-substitution-enhanced crystallization and crystal structure of poly (trimethylene monothiocarbonate)[J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33: 1021-1024.

[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[J]. 高校化学工程学报, 2020, 34(3): 688-696.
Lu Y C, Liu Z C, Zhang Y J. Crystallization and crystal structure analysis of 2, 5-furandicarboxylic acid[J]. College Journal of Chemical Engineering, 2020, 34(3): 688-696.

Regulation of Thermal and Mechanical Properties of Thermosetting Polyurethane by Bio-Based Furanaldehyde Oxime Chain Extender

Xilong Duan[1,2,3], Junhua Li[1], Zhichun Liu[2,3], Yajie Zhang[2,3]

(*1. School of Petrochemical Technology, Liaoning Shihua University, Fushun 113005, China;*
2. Hydrogen Energy and Energy Storage Materials Technology Laboratory Ningbo, Ningbo 315201, China;
3. Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

ABSTRACT: The development of bio-based chain extender is conducive to the green and sustainable development of the polyurethane industry. In this study, bio-based aromatic ring chain extender 2-hydroxymethyl-5-furaldehyde oxime (HMFO), castor oil polyol 1750 and polymeric 4, 4′-diphenylmethane diisocyanate (PMDI) were used as raw materials. By comparing with petrochemical-based aromatic ring chain extender hydroquinone diethylether (HQEE) and non-chain extender, the influence of bio-based chain extender on the mechanical properties of thermosetting resins was systematically investigated. The thermosetting polyurethane (TS-PU-HMFO) synthesized with bio-based chain extender HMFO has the best comprehensive performance, with a glass transition temperature of 110.28 ℃, tensile strength, flexural strength, flexural modulus and compressive yield strength of 54.17 MPa, 71.41 MPa, 2155.03 MPa and 50.44 MPa respectively, which are superior to those of thermosetting polyurethane resins with petrochemical-based chain extender HQEE (TS-PU-HQEE) and without chain extender (TS-PU-CK). Among them, the tensile strength is increased by 81.84% and 120.38%, respectively, and the flexural strength is increased by 72.36% and 35.94%, respectively. This indicates that HMFO as a bio-based aromatic ring chain extender can replace petrochemical-based aromatic ring chain extenders, providing a green and sustainable chain extender for the future development of bio-based thermosetting polyurethanes.

Keywords: bio-based chain extender; 2-hydroxymethyl-5-furaldehyde oxime; thermosetting polyurethanes; thermal performance; mechanical properties