

不同封端剂对热塑性聚氨酯弹性体结构与热稳定性能的作用机制

程雷

浙江凯阳新材料股份有限公司

DOI: 10.32629/jpm.v7i3.8811

[摘要] 热塑性聚氨酯弹性体 (TPU) 凭借软硬段嵌段共聚的独特结构, 兼具弹性与可加工性, 广泛应用于多领域。封端剂可通过调控 TPU 分子链末端活性基团, 改变其聚集态结构与热稳定性能, 是优化 TPU 综合性能的关键手段。本文系统梳理酚类、肟类、胺类、醇类等常见封端剂的结构特征, 深入剖析各类封端剂对 TPU 分子链结构、结晶行为及微相分离程度的调控机制, 探讨封端剂影响 TPU 热降解路径与热稳定性能的内在规律, 为高性能 TPU 材料的定向设计与制备提供理论支撑与技术参考。

[关键词] 热塑性聚氨酯弹性体; 封端剂; 分子结构; 微相分离

Mechanisms of Different End-Capping Agents on Structure and Thermal Stability Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers

Cheng Lei

Zhejiang Kaiyang New Materials Co., Ltd.

[Abstract] Thermoplastic polyurethane elastomers (TPUs) exhibit unique elasticity and processability through their soft-hard block copolymer structure, making them widely applicable across industries. End-capping agents play a critical role in optimizing TPU performance by modulating terminal reactive groups to alter molecular chain structures and thermal stability. This study systematically examines structural characteristics of common end-capping agents including phenols, oximes, amines, and alcohols, while analyzing their mechanisms for influencing molecular chain architecture, crystallization behavior, and microphase separation. The research elucidates the intrinsic relationships between end-capping agents and TPU thermal degradation pathways/thermal stability properties, providing theoretical foundations and technical references for targeted design and production of high-performance TPU materials.

[Key words] thermoplastic polyurethane elastomer; end-capping agent; molecular structure; microphase separation

热塑性聚氨酯弹性体是由多元异氰酸酯、低聚物多元醇与扩链剂通过加聚反应制备的嵌段共聚物, 其性能取决于软硬段的组成、比例及聚集态结构。异氰酸酯基团的高反应活性易导致 TPU 合成过程中出现交联过度、分子量分布不均等问题, 影响材料加工与使用性能^[1]。封端剂可通过与分子链末端异氰酸酯基团发生加成反应, 封闭活性位点、调控分子链生长, 进而

调控 TPU 结构与性能。热稳定性作为 TPU 长期使用的核心指标, 直接决定其应用范围, 而封端剂类型、结构对 TPU 热降解行为的调控作用尚未形成系统认知, 因此深入探究不同封端剂对 TPU 结构与热稳定性能的作用机制, 对推动 TPU 材料高性能化与应用拓展具有重要学术价值与工程意义。

1 热塑性聚氨酯弹性体的结构特性与热稳定基础

1.1 TPU 的分子结构与聚集态特征

TPU 分子链由交替连接的硬段与软段构成，形成典型的嵌段共聚结构。硬段主要由多元异氰酸酯与扩链剂反应生成，富含氨基甲酸酯键、脲键等极性基团，分子间作用力强，易发生聚集并形成结晶区或准结晶区，为材料提供强度与刚性；软段由低聚物多元醇构成，分子链柔性强、极性较弱，呈无定形态分布，赋予材料弹性与韧性。软硬段之间因热力学不相容性发生微相分离，形成“软段连续相-硬段分散相”或“硬段连续相-软段分散相”的微观结构，微相分离程度直接影响 TPU 的力学性能、结晶行为与热稳定性能。分子链末端活性基团的类型与数量，会改变软硬段之间的相互作用，进而调控微相分离程度与结晶行为，成为影响 TPU 结构与性能的关键因素。

1.2 TPU 的热降解特性与影响因素

TPU 的热稳定性主要取决于分子链中化学键的键能与分子间作用力，其热降解过程具有明显的阶段性特征，通常分为三个阶段。第一阶段为低温降解阶段，主要是分子链末端活性基团的断裂与小分子挥发，此阶段质量损失较小；第二阶段为中温主降解阶段，核心是硬段中氨基甲酸酯键的断裂，伴随脲键、酯键或醚键的降解，产生异氰酸酯、胺类、醇类等降解产物，此阶段质量损失显著，是决定 TPU 热稳定性能的关键阶段；第三阶段为高温残炭降解阶段，主要是降解残留产物的进一步碳化与分解，质量损失趋于平缓。影响 TPU 热稳定性的因素众多，除软硬段组成、比例及微相分离程度外，分子链末端结构、分子量及分子量分布也是重要影响因素，而封端剂通过调控分子链末端结构，可显著改变 TPU 的热降解路径与热稳定性能。

2 常见封端剂的类型与结构特征

2.1 酚类封端剂

酚类封端剂以苯酚及其衍生物为主，分子结构中含有活性羟基，可与 TPU 分子链末端异氰酸酯基团发生加成反应，形成稳定的氨基甲酸酯键，实现分子链活性位点的封闭。酚类封端剂的反应活性受苯环上取代基的电子效应与空间效应影响显著，供电子取代基可提高羟基活性，加速封端反应进行；吸电子取代基则降低羟基活性，延缓封端反应速率^[2]。此类封端剂分子尺寸适中，苯环结构的刚性较强，与 TPU 硬段的相容性较好，封闭分子链末端后可增强硬段之间的相互作用，进而影响 TPU 的结晶行为与微相分离程度。

2.2 脲类封端剂

脲类封端剂的核心结构为脲基，脲基中的活性氢可与异氰酸酯基团发生加成反应，形成脲封端结构，封闭分子链末端活性位点。脲类封端剂的反应活性较高，封端反应速率快，且封端产物在一定温度下可发生解封反应，释放异氰酸酯基团，兼具封端与潜在交联功能。此类封端剂分子中含有极性基团，与 TPU 软硬段均有一定相容性，分子尺寸可通过取代基调控，空

间构型灵活，既能通过封闭末端活性基团调控分子链长度，也能通过分子间作用力影响软硬段的聚集状态。

2.3 胺类封端剂

胺类封端剂分为脂肪族胺类与芳香族胺类，分子结构中含有氨基，氨基与异氰酸酯基团的反应活性极高，可快速发生加成反应形成脲键，实现分子链末端的封闭。脂肪族胺类封端剂分子链柔性强、极性适中，与 TPU 软段相容性较好；芳香族胺类封端剂分子中含有苯环结构，刚性较强，与 TPU 硬段相容性更优。胺类封端剂的氨基数量与取代基结构会影响封端效率与分子链之间的交联程度，单氨基封端剂主要用于调控分子链长度，双氨基封端剂则可能引发分子链间交联，改变 TPU 的聚集态结构。

2.4 醇类封端剂

醇类封端剂以脂肪族一元醇、二元醇及多元醇为主，分子结构中的羟基可与异氰酸酯基团发生加成反应，形成氨基甲酸酯键封闭分子链末端。脂肪族一元醇封端剂分子链短、柔性强，反应活性温和，可有效调控 TPU 分子量与分子量分布；二元醇及多元醇封端剂含有多个羟基，除封闭分子链末端外，还可作为扩链剂参与反应，引发分子链支化与交联。醇类封端剂的分子尺寸、羟基数量及空间构型，直接决定其封端效率与对 TPU 分子链结构的调控作用，进而影响材料的综合性能。

3 不同封端剂对 TPU 分子结构与聚集态的作用机制

3.1 酚类封端剂对 TPU 结构的调控机制

酚类封端剂通过羟基与 TPU 分子链末端异氰酸酯基团发生加成反应，形成稳定的氨基甲酸酯键，从而终止分子链生长，调控分子量与分子量分布。由于酚类封端剂分子中含有刚性苯环结构，其封闭分子链末端后，苯环结构会嵌入硬段区域，增强硬段分子间的范德华力与 $\pi-\pi$ 堆积作用，促进硬段聚集与结晶。苯环取代基的空间效应会影响硬段结晶的规整性，取代基体积越大，对硬段结晶的阻碍作用越强，导致结晶度下降；供电子取代基可增强硬段极性基团之间的相互作用，提升结晶速率与结晶度。同时，酚类封端剂与硬段的良好相容性可降低软硬段之间的界面张力，适度抑制微相分离，使软硬段界面结合更紧密，进而改变 TPU 的聚集态结构。

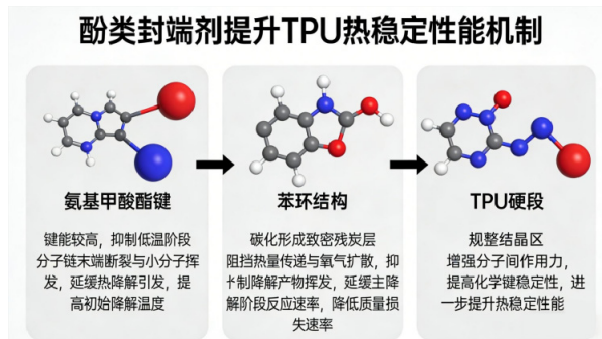


图1 酚类封端剂对 TPU 结构的调控机制

3.2 脲类封端剂对 TPU 结构的调控机制

脲基封端剂的脲基与异氰酸酯基团反应活性高,可快速封闭分子链末端,有效控制 TPU 分子量,使分子量分布更均匀。脲基封端剂分子中含有的极性基团可与 TPU 软硬段中的极性基团形成氢键,增强分子间作用力,进而调控微相分离程度。脲基的空间构型灵活,可根据分子结构调整与软硬段的相容性,当脲基封端剂与软段相容性较好时,会嵌入软段区域,增加软段分子链的刚性,抑制软段的无定形态扩散;与硬段相容性较好时,则会促进硬段聚集。此外,脲基封端剂的解封特性可在一定条件下引发分子链末端活性位点再生,促进分子链交联,形成少量交联结构,改变 TPU 的分子链拓扑结构与聚集态特征。

3.3 胺类封端剂对 TPU 结构的调控机制

胺类封端剂的氨基与异氰酸酯基团反应速率远高于其他类型封端剂,可在短时间内封闭分子链末端,精准调控 TPU 分子量。脂肪族胺类封端剂分子链柔性强,封闭分子链末端后,柔性链段会嵌入软段区域,增加软段分子链的流动性,降低软段玻璃化转变温度,同时减弱硬段之间的相互作用,抑制硬段结晶,促进微相分离。芳香族胺类封端剂的苯环结构可增强硬段刚性,促进硬段聚集与结晶,提升硬段结晶度;其氨基与硬段脲键、氨基甲酸酯键形成的氢键,可进一步增强硬段分子间作用力,使硬段结晶更规整。双氨基胺类封端剂可同时与两条分子链末端异氰酸酯基团反应,引发分子链支化与交联,形成三维网状结构,显著改变 TPU 的分子链结构与聚集态,提升材料的刚性与强度。

4 不同封端剂对 TPU 热稳定性能的作用机制

4.1 酚类封端剂对 TPU 热稳定性能的作用机制

酚类封端剂可显著提升 TPU 的热稳定性能,其作用机制主要体现在两个方面。一方面,酚类封端剂与分子链末端形成的氨基甲酸酯键键能较高,可抑制低温阶段分子链末端的断裂与小分子挥发,延缓热降解的引发过程,提高 TPU 的初始降解温度。另一方面,酚类封端剂分子中的苯环结构可在热降解过程中发生碳化,形成致密的残炭层,残炭层可阻挡热量传递与氧气扩散,抑制降解产物的挥发,延缓主降解阶段的反应速率,降低质量损失速率。此外,酚类封端剂促进硬段结晶形成的规整结晶区,可增强分子间作用力,提高化学键的稳定性,进一步提升 TPU 的热稳定性能。

4.2 脲基封端剂对 TPU 热稳定性能的作用机制

脲基封端剂对 TPU 热稳定性能的影响具有双重性,具体取决于封端剂的结构与封端效率。脲基封端剂与分子链末端形成的脲基封端结构,在低温阶段具有较好的稳定性,可抑制分子链末端活性位点的断裂,提高初始降解温度;但在中温阶段,脲基封端结构会发生解封反应,释放异氰酸酯基团与脲基小分子,异氰酸酯基团易发生自聚反应生成聚脲,聚脲的热稳定性较差,会加速主降解阶段的反应速率,导致质量损失速率上升。同时,脲基封端剂分子中的极性基团与 TPU 分子链形成的氢键,可增强分子间作用力,提高化学键的稳定性,适度延缓热降解;

而脲基小分子的挥发会导致残炭层疏松,降低其阻隔作用,不利于热稳定性能的提升^[3]。因此,脲基封端剂对 TPU 热稳定性能的调控效果,取决于解封反应速率与氢键作用的协同效应。

4.3 胺类封端剂对 TPU 热稳定性能的作用机制

胺类封端剂对 TPU 热稳定性能的调控作用因类型不同而存在显著差异。脂肪族胺类封端剂封闭分子链末端后,柔性链段会降低硬段结晶度,减弱分子间作用力,导致化学键稳定性下降,初始降解温度降低,热稳定性能有所下降。但脂肪族胺类封端剂可抑制分子链过度交联,使分子量分布更均匀,减少热降解过程中的薄弱环节,可适度延缓主降解阶段的反应速率,降低质量损失幅度。芳香族胺类封端剂的苯环结构可增强硬段刚性与结晶度,提高化学键的稳定性,同时在热降解过程中形成致密残炭层,阻挡热量与氧气传递,显著提升 TPU 的初始降解温度与热稳定性能。双氨基胺类封端剂引发的分子链交联的三维网状结构,可限制分子链的运动,抑制化学键的断裂,进一步提升热稳定性能,但过度交联会导致残炭层出现裂纹,降低阻隔作用。

4.4 醇类封端剂对 TPU 热稳定性能的作用机制

醇类封端剂对 TPU 热稳定性能的影响较为温和,其作用机制主要集中于对分子链结构与结晶行为的调控。脂肪族一元醇封端剂可调控分子量分布,减少分子链末端的薄弱环节,抑制低温阶段的小分子挥发,适度提高初始降解温度,但对主降解阶段的影响较小,热稳定性能提升幅度有限。二元醇封端剂延长分子链长度、增加硬段含量的作用,可促进硬段结晶,增强分子间作用力,提高化学键稳定性,延缓主降解阶段的反应速率,提升热稳定性能。

5 结论

本文系统分析酚类、脲基、胺类、醇类封端剂的结构特征,阐明其对 TPU 分子链结构、结晶行为及微相分离的调控机制,揭示其影响热降解路径与热稳定性的内在规律,明确构效关系,为高性能 TPU 的定向设计与制备提供理论支撑和技术参考。

[参考文献]

- [1]郭焱德,宋宗祥.热塑性聚氨酯弹性体与生物基材料的共混研究[J].山东化工,2025,54(18):74-77.
- [2]李凯歌,陈佳林.CF/MoS₂增强耐磨热塑性聚氨酯弹性体的制备[J].合成树脂及塑料,2025,42(04):40-42+46.
- [3]杨晨晨,王佼,刘今乾,等.聚碳酸酯型热塑性聚氨酯弹性体对聚碳酸环己撑酯的增韧改性[J].高分子材料科学与工程,2025,41(07):62-70.

作者简介:程雷,出生年月:1982-9-13,男,汉族,籍贯:山东省菏泽市,学历:博士,研究方向:功能高分子材料的合成、改性及加工技术研究。