

耐低温含硅聚氨酯材料研究进展

王 铮, 王中宝, 康翔云

北京北方车辆集团有限公司 北京

【摘要】本文综述了含硅聚氨酯的改性方法及性能研究, 主要介绍了物理共混或化学共聚的改性方法, 研究了材料的耐低温性、力学性能等, 探讨了材料在航空航天、军用船舶车辆与导弹等领域应用的可能性。未来需优化合成工艺、提升极端环境适应性, 以推动其在国防领域的深度应用。

【关键词】硅聚氨酯; 耐低温; 力学性能

【基金项目】国防科工局基础项目 (项目编号: JSZL2020208B002)

【收稿日期】2025 年 7 月 16 日

【出刊日期】2025 年 8 月 15 日

【DOI】10.12208/j.jer.20250386

Research progress of silicon containing polyurethane materials with low temperature resistance

Zheng Wang, Zhongbao Wang, Xiangyun Kang

Beijing North Vehicle Group Co., Ltd. Beijing

【Abstract】 This paper reviews the modification methods and performance research of silicon-containing polyurethanes. It mainly introduces the modification methods of physical blending or chemical copolymerization, studies the low-temperature resistance and mechanical properties of the materials, and explores the possibility of their application in aerospace, military ships, vehicles and missiles and other fields. In the future, it is necessary to optimize the synthesis process and enhance the adaptability to extreme environments to promote its in-depth application in the field of national defense.

【Keywords】 Silicone polyurethane; Low-temperature resistance; Mechanical properties

引言

近年来, 随着国际安全形势的复杂化和我国国防现代化进程的加速, 武器装备材料的研发已成为国家战略的重要组成部分。我国高度重视国防科技与军民融合发展, 2021 年我国发布《“十四五”原材料工业发展规划》, 规划中指出要重点推动高性能橡塑材料的产业化应用。极寒地区具备重要的政治、经济、军事和科研价值, 这要求弹性体在极端低温条件下仍保持弹性、密封性和抗冲击性等性能。耐低温橡胶主要包括硅橡胶^[1,2]、氟橡胶^[3,4]、聚氨酯弹性体和氢化丁腈橡胶^[5,6]等, 这其中硅橡胶可适应-100℃以下的低温, 但硅橡胶存在力学性能较差的问题。聚氨酯弹性体 (PU) 具有优异的强度、耐磨性和耐介质性^[7-9]; 但受其软段结构局限, 其玻璃化转变温度通常高于-50℃, 难以应用于极寒地区。将硅氧烷链节通过物理共混或者化学改性的方式引入聚氨酯弹性体, 制备兼具高强度和耐低温的含硅聚氨酯弹性体 (Si-PUE), 对于提升航空航天、

船舶、军用车辆与装甲等武器装备在极寒地区的可靠性与功能性具有重要的意义。

1 硅聚氨酯改性方法

目前合成含硅聚氨酯的方法很多, 主要有物理共混和化学共聚改性。在采用物理共混法时, 硅醇与聚氨酯之间未形成化学结合, 两相的相容性和材料的稳定性较差, 且材料的力学性能和耐候性有待进一步提高^[10]。出现上述结果主要是因为聚氨酯和聚硅氧烷的分子结构不同, 其溶解度参数有着显著差异, 通常这些材料表现出较差的相容性。为了改善此类现象, 一般采用调节聚合物结构、构建互穿网络和使用增容剂等方法进行改性。Vlad^[11]以 PU 和聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 为基体, 成功合成了一系列互穿聚合物网络 (IPNs), 并借助 TEM 对其特性进行了分析。研究结果表明, 所有样品均呈现出相分离现象, 且在相反转区域, 相分离的程度达到最大值, 从而获得了性能优异的新型材料。相较于构建互穿网络的方法, 采用添加增容剂可进一

第一作者简介: 王铮 (1986-) 男, 汉族, 北京人, 大学本科, 高级工程师, 研究方向: 特种车辆设计。

步降低两相界面张力, 提高材料间的相容性^[12]。因此, 简单的物理共混改性会导致界面张力高, 界面附着力差, 最终导致宏观相分离。若在材料中添加增容剂, 虽能相对提升聚硅氧烷与聚氨酯的相容性, 但由于其提升力度有限、材料的长期稳定性差, 不能满足大多数实际应用的需要。

相较于物理共混改性, 化学共聚改性能更好地提升聚硅氧烷与聚氨酯的相容性, 改善材料的各项性能。在化学改性中一般为使用端基改性的聚硅氧烷与有机聚合物共聚以获得新的聚合物材料, 且聚硅氧烷的封端基团对材料有着十分重要的意义。Sun^[13]通过阴离子开环缩聚制备了氨基封端 PDMS, 其梯形结构提高了聚硅氧烷与聚氨酯的相容性, 并很好地改善了材料的力学性能, 使得材料获得了更高的拉伸强度、模量和更低的断裂伸长率。王苗苗等^[14]合成了阴离子型羟乙基封端聚二甲基硅氧烷改性聚氨酯, 改性后, 由于羟乙基封端聚二甲基硅氧烷自身的低表面能及与聚氨酯的相容性存在差异, 从而减少了分子间的缠结作用, 结构比较规整, 从而成功提高了材料的耐热性。综上所述, 化学改性的技术能从根本上提高了聚硅氧烷与聚氨酯相容性, 解决了物理共混的弊端。

2 硅聚氨酯的性能研究

2.1 硅聚氨酯的耐低温性能

耐低温性能是弹性体中一个十分重要的性能, 它决定了弹性体的使用环境, 随着深空探测、极地科考、低温贮运等低温领域的快速发展, 对材料的耐低温要求越来越高^[15]。聚硅氧烷分子间的相互作用力较弱, 链段结构极为平滑, 因此表现出极低的玻璃化转变温度^[16, 17]。徐金鹏^[18]将聚二甲基硅氧烷引入聚氨酯体系, 在保证其耐高低温的特性下, 还可以进一步改善含硅聚氨酯弹性体的物理机械性能。总的来说, 羟基封端聚硅氧烷这种以重复硅氧键为主链、羟基封端的线性结构, 和硅氧键键能高、键角大等特点, 赋予了羟烷基封端聚硅氧烷具有低表面张力和耐高低温的特性^[19, 20], 使得聚硅氧烷材料的研究与创新对推动航空及航天技术的发展具有深远意义。

2.2 硅聚氨酯的力学性能

对比传统的硅橡胶材料, 含硅聚氨酯材料在力学性能表现上更为突出。硅橡胶因主链由硅氧键 (Si-O-Si) 构成, 侧链含甲基或苯基等有机基团, 分子链柔顺但链间作用力弱, 需依赖硫化交联形成三维网络。这导致其拉伸强度低、抗撕裂性差, 高温压缩变形和耐磨性不足, 限制了材料在高端机械领域的应用。而含硅聚氨

酯因为其硬段-软段的微相分离结构, 以及硬段中氨基甲酸酯基团形成氢键增强效应, 使得含硅聚氨酯的性能更为突出。且通过分子设计, 如调控硬段比例、引入功能基团, 含硅聚氨酯可进一步优化性能, 满足更苛刻的工程需求, 这在密封等领域已被证实。Xu 等^[21]开发出来一种用羟基封端聚二甲基硅氧烷改性的新型聚氨酯材料, 用作混凝土路面伸缩缝的密封剂。与传统密封胶相比, 该密封胶表现出更好的拉伸强度、内聚强度和抗疲劳性等性能^[22]。这种强度提升主要依靠了硬段中氨基甲酸酯基团形成的强氢键网络, 而硅橡胶仅依赖 Si-O-Si 主链的化学键和弱范德华力, 缺乏了氢键等强次级作用, 分子间作用力较弱。且含硅聚氨酯能通过软硬段比例调控, 可将其模量进行准确控制, 在力学性能和性能调控灵活性上远超硅橡胶^[23-24]。

2.3 硅聚氨酯的其他性能

除了上述提到的耐低温与力学性能, 材料的热稳定性、耐热性、耐介质性也是十分关键的性能。文胜^[25]等人采用溶液聚合制备了一系列含硅聚氨酯, 并通过热重分析表征了材料的耐热性, PDMS 的接入明显提高了材料的耐热性。李思丝^[26]研究通过硅氧烷二醇改性了聚四氢呋喃与聚己内酯型浇注型聚氨酯弹性体, 硅氧烷二醇的嵌入使得聚氨酯弹性体的热稳定性得到一定提升。张斌^[27]等人用硅氧烷二醇改性 PTMG 浇注型聚氨酯弹性体, 室温下改性后的聚氨酯的吸水率小于纯, 表明硅氧烷结构提高了耐水性。

2.4 未来展望

尽管含硅聚氨酯的研究取得显著进展, 但仍存在以下挑战与机遇:

(1) 合成工艺优化: 化学改性虽性能优异, 但工艺复杂且封端剂成本较高。未来需开发更高效、低成本的合成方法, 以推动产业化进程。

(2) 材料性能优化: 在现有的合成方法基础上, 继续探讨如何提高材料的耐高低温性能, 使材料更具稳定性, 为材料的更长期使用提供可能性。

(3) 极端环境适应性: 需加强材料在超低温、强辐射或高腐蚀环境下的长期性能研究, 面向深空探测、极地装备等极端环境, 深入研究含硅聚氨酯在超低温、强辐射条件下的失效机制, 开发专用密封、减震材料等。

3 结论

含硅聚氨酯弹性体作为一种高性能弹性体材料, 通过聚硅氧烷 (如 PDMS) 与聚氨酯的分子设计结合, 兼具聚氨酯的优异机械性能和硅氧烷的柔顺性、耐候性及耐低温特性, 可提升武器装备在极寒地区的功能

性和可靠性。本文系统综述了其制备方法和性能研究。在改性方法方面, 物理共混因聚氨酯与聚硅氧烷的溶解度参数差异导致相容性差, 易出现宏观相分离, 降低了含硅聚氨酯弹性体的性能; 化学改性通过化学键连接硅氧烷与聚氨酯链段, 显著提升了聚氨酯与聚硅氧烷的相容性, 进而提升了含硅聚氨酯弹性体的综合性能, 尤其在物理机械性能上优于传统硅橡胶。性能研究表明, 含硅聚氨酯弹性体的耐低温性能得益于 Si-O-Si 键的高键能和分子链柔顺性, 使其在-100℃以下仍能保持弹性, 适用于极地或深空探测装备。力学性能方面, 其通过软硬段比例调控实现高强度、高耐磨性, 且拉伸强度可达传统硅橡胶的 2-3 倍, 在密封件、装甲防护等场景中优势显著。此外, 含硅聚氨酯的热稳定性、疏水性和生物相容性也通过 PDMS 链段引入得到优化, 为复杂环境下的军事应用提供了更多可能。未来研究需聚焦基础理论与工程化技术的协同突破, 以实现材料性能的极限突破和军事装备的跨越式发展。

参考文献

- [1] HE Q, MA Y, WANG X, et al. Superhydrophobic Flexible Silicone Rubber with Stable Performance, Anti-Icing, and Multilevel Rough Structure [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5(7): 4729-4237.
- [2] WANG Z, LI W, CHEN L, et al. 3D Printable Silicone Rubber for Long-Lasting and Weather-Resistant Wearable Devices [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4(4): 2384-2392.
- [3] CHEN Y, WU Y, LI J, et al. Fluororubber composites: Preparation methods, vulcanization mechanisms, and the associated properties [J]. Composites Part C: Open Access, 2024, 14: 100461.
- [4] 王兰净, 赵少春. 耐低温特种氟橡胶的合成 [J]. 有机氟工业, 2012, (03): 8-11.
- [5] ZHANG J, WANG L, ZHAO Y. Improving performance of low-temperature hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber nanocomposites by using nano-clays [J]. Materials & Design, 2013, 50: 322-331.
- [6] YEO Y-G, PARK H-H, LEE C-S. A study on the characteristics of a rubber blend of fluorocarbon rubber and hydrogenated nitrile rubber [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19(5): 1540-1548.
- [7] HE Y, XIE D, ZHANG X. The structure, microphase-separated morphology, and property of polyurethanes and polyureas [J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(21): 7339-7352.
- [8] KOJIO K, NOZAKI S, TAKAHARA A, et al. Influence of chemical structure of hard segments on physical properties of polyurethane elastomers: a review [J]. Journal of Polymer Research, 2020, 27(6): 140.
- [9] SOMARATHNA H M C C, RAMAN S N, MOHOTTI D, et al. The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review [J]. Construction and Building Materials, 2018, 190: 995-1014.
- [10] 李幼荣 张, 中北里志, 井上真一, 冈本弘. 含硅聚氨酯弹性体的合成初探 [J]. 聚氨酯工业, 2000, (04): 18-20.
- [11] VLAD S, VLAD A, OPREA S. Interpenetrating polymer networks based on polyurethane and polysiloxane [J]. European Polymer Journal, 2002, 38(4): 829-835.
- [12] HU J, SONG Y, NING N, et al. An effective strategy for improving the interface adhesion of the immiscible methyl vinyl silicone elastomer/thermoplastic polyurethane blends via developing a hybrid janus particle with amphiphilic brush [J]. Polymer, 2021, 214: 123375.
- [13] SUN X, CHEN R, GAO X, et al. Fabrication of epoxy modified polysiloxane with enhanced mechanical properties for marine antifouling application [J]. European Polymer Journal, 2019, 117: 77-85.
- [14] 王苗苗, 王哲. 羟乙基封端聚二甲硅氧烷改性水性聚氨酯的合成 [J]. 有机硅材料, 2012, 26(01): 22-25.
- [15] ZHOU J, ZHANG X, QIAN M, et al. Research progress on low-temperature properties of common structural materials [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 72-86.
- [16] 买淑钰, 袁晴晴, 刘继, 等. 有机硅-聚氨酯嵌段共聚弹性体的制备及性能研究 [J]. 有机硅材料, 2025, 39(01): 18-23.
- [17] ZHANG L, TIAN L, WU M. Preparation of Isocyanate Terminated Polysiloxane and Its Application in Crease Resistant Finishing of Silk Fabric [J]. Fibers and Polymers, 2020, 21(2): 300-307.
- [18] 徐金鹏. 耐化学介质聚氨酯弹性体的合成及结构表征 [D]. 青岛科技大学, 2016.
- [19] OMIDI-GHALLEMOHAMADI M, JAFARI P, BEHNIAFAR H. Polyurethane elastomer-silica hybrid

- films based on oxytetramethylene soft segments: thermal and thermo-mechanical investigations [J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28(3): 96.
- [20] ZHANG K, SONG C, WANG Z, et al. A stretchable and self-healable organosilicon conductive nanocomposite for a reliable and sensitive strain sensor [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(48): 17277-17288.
- [21] XU L, P. S, W. X X, et al. Studies on synthesis and properties of novel polyurethane pavement joint sealant modified with polydimethylsiloxane [J]. *Materials Research Innovations*, 2011, 15(2): 150-155.
- [22] CARBONELL-BLASCO P, MARTÍN-MARTÍNEZ J M, ANTONIAC I V. Synthesis and characterization of polyurethane sealants containing rosin intended for sealing defect in annulus for disc regeneration [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2013, 42: 11-20.
- [23] SHEN D, SHI S, XU T, et al. Development of shape memory polyurethane based sealant for concrete pavement [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 174: 474-483.
- [24] CHUNG Y-C, DUY KHIEM N, CHUN B C. Effects of the structures of end groups of pendant polydimethylsiloxane attached to a polyurethane copolymer on the low temperature toughness [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2015, 55(8): 1931-1940.
- [25] 文胜, 龚春丽, 郑根稳, 等. 含硅氧烷的聚氨酯弹性体的热稳定性与热降解动力学 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, (01): 59-62.
- [26] 李思丝. 有机硅二醇改性浇注型聚氨酯弹性体的合成以及性能研究 [D]. 太原理工大学, 2017.
- [27] 张斌, 孙海龙, 矫彩山, 等. 有机硅改性聚氨酯的合成及性能研究 [J]. *弹性体*, 2007, (03): 31-36.

版权声明: ©2025 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

