

文章编号: 1008-9357(2026)02-0128-11

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20251215001

## 聚(4-羟基丁酸酯)基聚氨酯泡沫的合成及其在鞋中底方面的应用

方 钊<sup>1</sup>, 宋红玮<sup>2</sup>, 沈 勇<sup>1</sup>(青岛科技大学 1. 化工学院, 高性能有机光学聚合物与先进制造技术全国重点实验室;  
2. 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

**摘要:** 以聚(4-羟基丁酸酯)(P4HB)为软段, 以二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、1, 4-丁二醇(BDO)为硬段, 以水为发泡剂, 通过预聚体法在无溶剂的条件下合成一系列P4HB基聚氨酯泡沫(PUF)。研究了催化剂种类及质量分数、异氰酸酯指数( $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ )、P4HB的羟值(OHV)、预聚体中未反应的异氰酸酯基团的质量分数( $w(\text{NCO})$ )、匀泡剂与发泡剂质量分数对PUF的制备及其性能的影响。采用傅里叶变换红外光谱、差示扫描量热、单轴机械拉伸、垂直弹性试验对PUF的热性能、力学性能、回弹性能进行了研究。结果表明, 当 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ 为1.10、P4HB的羟值为56 mg KOH/g、 $w(\text{NCO})$ 为6%、发泡剂质量分数为0.36%时, 所得PUF的拉伸强度达2.6 MPa, 撕裂强度达13.9 kN/m, 落球回弹率达33%, 其性能可与华峰集团有限公司的MDI型PUF鞋中底相媲美。

**关键词:** 聚(4-羟基丁酸酯); 全水发泡; 预聚体法; 聚氨酯泡沫; 鞋中底

**中图分类号:** TQ328.3

**文献标志码:** A

## Synthesis of Poly(4-hydroxybutyrate)-Based Polyurethane Foam and Its Application in Shoe Midsoles

FANG Chao<sup>1</sup>, SONG Hongwei<sup>2</sup>, SHEN Yong<sup>1</sup>(1. State Key Laboratory of Advanced Optical Polymer and Manufacturing Technology, College of Chemical Engineering,  
2. College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology,  
Qingdao 266042, Shandong, China)

**Abstract:** A series of polyurethane foams (PUF) based on poly(4-hydroxybutyrate) (P4HB) were synthesized via the prepolymer method under solvent-free conditions, using P4HB as the soft segment, diphenylmethane diisocyanate (MDI) and 1,4-butanediol (BDO) as the hard segments, and water as the blowing agent. The effects of catalyst and its dosage, surfactant amount, isocyanate index( $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ ), hydroxyl value (OHV) of P4HB, NCO mass fraction ( $w(\text{NCO})$ ) of the prepolymer, and blowing agent dosage on the foaming process and PUF properties were systematically investigated. The obtained foams were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC), uniaxial

收稿日期: 2025-12-15

基金项目: 国家自然科学基金(22475117, 52322304)

作者简介: 方 钊(2002—), 男, 吉林通化人, 硕士生, 主要研究方向为 P4HB 可降解聚氨酯的应用。E-mail: 3453696610@qq.com

通信联系人: 沈 勇, E-mail: shenyong@qust.edu.cn

引用格式: 方 钊, 宋红玮, 沈 勇. 聚(4-羟基丁酸酯)基聚氨酯泡沫的合成及其在鞋中底方面的应用 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(2): 128-138.

**Citation:** FANG Chao, SONG Hongwei, SHEN Yong. Synthesis of Poly(4-hydroxybutyrate)-Based Polyurethane Foam and Its Application in Shoe Midsoles [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(2): 128-138.

tensile tests, and vertical rebound measurements to evaluate their thermal, mechanical, and resilience properties. The optimal formulation was identified with  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  of 1.10, OHV of 56 mg KOH/g,  $w(\text{NCO})$  of 6%, and blowing agent mass fraction of 0.36%. The obtained PUF exhibited a tensile strength up to 2.6 MPa, a tear strength of 13.9 kN/m, and a rebound rate of 33%, which were comparable to those of commercial MDI-based PUF shoe midsoles from Huaфон Group Co., Ltd.

**Key words:** poly(4-hydroxybutyrate); all-water-blown; prepolymer method; polyurethane foam; shoe midsole

聚氨酯(PU)作为第六大合成聚合物材料,因具有良好的物理性能、力学性能、隔热性能与耐化学品性能,在日常生活和工业中扮演非常重要的角色<sup>[1,2]</sup>。PU在我国拥有庞大的产能和市场规模,截至2024年末,国内PU产量约1700万吨,占全球总产量的40%以上<sup>[3]</sup>。

PU材料种类繁多,其中PU泡沫(PUF)的占比达70%<sup>[4]</sup>。依据PUF力学特征的不同,可将其分为软质PUF(低刚性,高回弹)、半硬质PUF(介于软质和硬质泡沫之间)、硬质PUF(高刚性,低回弹)。PUF的应用范围广泛,普通软质PUF主要用于家私绵以及工业复合绵<sup>[5]</sup>;半硬质PUF主要用于鞋中底、包装泡沫、汽车顶棚等<sup>[6]</sup>;硬质PUF主要用于建筑、冷链、管道、仿木制品等领域<sup>[7]</sup>。PUF难以降解回收的问题一直是行业的一大痛点<sup>[8]</sup>,其大量使用和废弃不仅加重了能源危机和环境污染,也限制了行业的可持续发展<sup>[9]</sup>。因此,开发具有可降解、可循环性的PUF成为行业发展的新方向<sup>[10]</sup>。

PU材料依据多元醇种类的不同可分为聚酯型PU和聚醚型PU。相比聚醚型PU,聚酯型PU由于其软段化学结构(酯键)的特性,使其在力学性能、耐磨性能、耐油/耐溶剂性能以及循环回收方面具有显著优势<sup>[11]</sup>,如聚己内酯(PCL)、聚乳酸(PLA)等可降解聚酯多元醇逐渐被应用于PU行业<sup>[12]</sup>。PCL源于石油基原料且成本相对较高,加之PCL降解速率较慢,PCL链段难以可控解聚和回收,因而在可持续PU方面存在一些难以克服的瓶颈<sup>[13]</sup>。

聚(4-羟基丁酸酯)(P4HB)的单体来源于生物质,其具有出色的生物可降解性和生物相容性<sup>[14]</sup>。P4HB结构上与PCL非常相似,其重复结构单元相比PCL少2个亚甲基,玻璃化转变温度( $T_g$ )约为-51℃,略高于PCL,具备良好的力学性能<sup>[15]</sup>。同时,P4HB还是一种半结晶聚合物材料,熔点约为60℃,具有良好的热加工性能,是一种应用潜力巨大的高分子材料<sup>[16]</sup>。近年来,本课题组在利用 $\gamma$ -丁内酯( $\gamma$ -BL)开环聚合(ROP)制备P4HB方面取得了系统性的研究进展,通过优化催化体系和聚合条件,能够合成末端官能团可控的P4HB多元醇和P4HB基聚氨酯<sup>[17,18]</sup>。前期研究表明,在催化剂和加热条件下,P4HB基热塑性PU可通过高效解聚回收得到 $\gamma$ -BL,这对制备可循环回收的PU起到了非常重要的作用<sup>[19,20]</sup>。

本文进一步拓展了P4HB在PUF材料方面的应用。以P4HB二元醇为软段、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和1,4-丁二醇(BDO)为硬段,采用水为发泡剂,利用预聚体法制备了一系列不同组成的P4HB基聚氨酯泡沫(PUF)。探索异氰酸酯指数( $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ )、P4HB的羟值(OHV,高氯酸酰化法滴定测得)、预聚体中未反应的异氰酸酯基团的质量分数( $w(\text{NCO})$ )、发泡剂质量分数( $w(\text{H}_2\text{O})$ )与匀泡剂(DC193)质量分数( $w(\text{DC193})$ )对PUF的泡孔孔径及其分布、力学性能和热力学性能的影响,最终筛选得到合适的配方,使其能满足鞋中底的应用要求。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

P4HB(羟值分别为43 mg KOH/g( $M_n=2600$ )、56 mg KOH/g( $M_n=2000$ )、102 mg KOH/g( $M_n=1100$ )): 山东志瑞生物科技有限公司; BDO:  $w \geq 99\%$ , 新疆中泰化学股份有限公司; MDI:  $w \geq 98\%$ , 万华化学集团股份有限公司; 鞋底料匀泡剂(DC193):  $w \geq 98\%$ , 美国道康宁公司; 辛酸亚锡( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ), 总锡质量分数大于28%, 亚锡质量分数高于27.2%); 二月桂酸二丁基锡(DBTDL, 锡质量分数高于18%); 山东志佳化工科技有限公司; 三乙烯二胺乙二醇溶液(A33):  $w=33\%$ , 常州卓联志创高分子材料科技有限公司; 脱模剂(I型C-中性): 上海恬聆实业有限公司。

### 1.2 测试与表征

偏光显微镜: 上海点应光学仪器有限公司 DYJ-865C 型, 采用单偏光条件, 使用10倍物镜(NA 0.25)对裁

剪好的泡沫切片(切片厚度约 0.25 mm)进行拍摄,用仪器自带分析软件 Dian View 对泡孔的孔径进行分析记录,并绘制泡孔孔径分布图。

**垂直弹性试验机:** 高铁检测仪器(东莞)有限公司 GT-7042-V1 型,按照 ASTM D2632 的测试标准,以垂直自由落球方式记录落锤在测试材料上的反弹高度来测试材料弹性。放置试样时,应使落点距离试样边缘 14 mm 以上。忽略前 3 次试验结果,记录第 4、5、6 次反弹高度的平均值。回弹率( $R$ )计算公式:  $R=(H_i/H_0)\times 100\%$ ,其中:  $H_i$  为落锤反弹高度(mm),  $H_0$  为落锤初始高度(mm)。

**邵氏硬度计:** 艾德堡 HANDPI 仪器有限公司 LX-A 型邵氏 A 硬度计,上海六菱仪器厂 LX-C 型邵氏 C 硬度计,按照 ASTM D2240 测试标准,测试样品厚度至少 6 mm,记录(1±0.1) s 时间内的最大指示读数。

**压缩永久变形器:** 中国扬州市道纯试验机械厂 B 型, 50 °C, 压缩高度 4.5 mm, 压缩时间 24 h, 测试结束后立即卸下试样,待样品冷却后进行厚度测量,并计算压缩变形率( $C$ )。  $C=[(T_0-T_i)/(T_0-T_n)]\times 100\%$ ,其中  $T_n$  为压缩高度(mm),  $T_0$  为原始试样厚度(mm),  $T_i$  为试验后试样厚度(mm)。

**耐磨试验机:** 中国恒质仪器科技股份有限公司 HZ-2003 型,将测试样品固定于试验机天平的左侧,右侧放入合适的砝码进行调平,使样品恰好抵在试验机的磨轮上,在天平的右侧加上 500 g 砝码,磨轮转速为 190 r/min,时间为 20 min,结束后测量并记录样品磨痕宽度。

**傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):** 德国 BRUKER 公司 ALPHA II 紧凑型,采用全反射模式,分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ ,扫描范围  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

**差示扫描量热仪(DSC):** 瑞士 METTLER TOLEDO 公司 DSC1 型,在第 1 次加热扫描中,将样品从  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  加热到  $150\text{ }^\circ\text{C}$  后保持 3 min 以消除热历史;在第 2 次加热扫描中,将样品冷却至  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  后平衡 3 min,随后再升温到  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 。  $\text{N}_2$  流量为 50 mL/min,测试样品质量为 5~8 mg,升降温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

**万能电子试验机:** 美特斯工业系统(中国)有限公司 E43.104E 型,温度  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,相对湿度 50%。拉伸测试:将制备好的标准样条(哑铃型)固定在万能电子试验机上,标距为 25 mm,按照 GB/T 528—2009 测试,拉伸速率为 500 mm/min。撕裂测试:将制备好的标准样条(直角型)固定在万能电子试验机上,按照 GB/T 529—2008 测试,拉伸速率为 500 mm/min,平行测试 3 次,取平均值。

### 1.3 实验步骤

采用预聚体法制备 P4HB-PUF,其合成示意图如图 1 所示。P4HB-PUF 配方由 A、B 两组分构成,A 组分包含发泡剂、扩链剂、匀泡剂和催化剂(不含 P4HB),B 组分为用 P4HB 和 MDI 制备得到的预聚体。

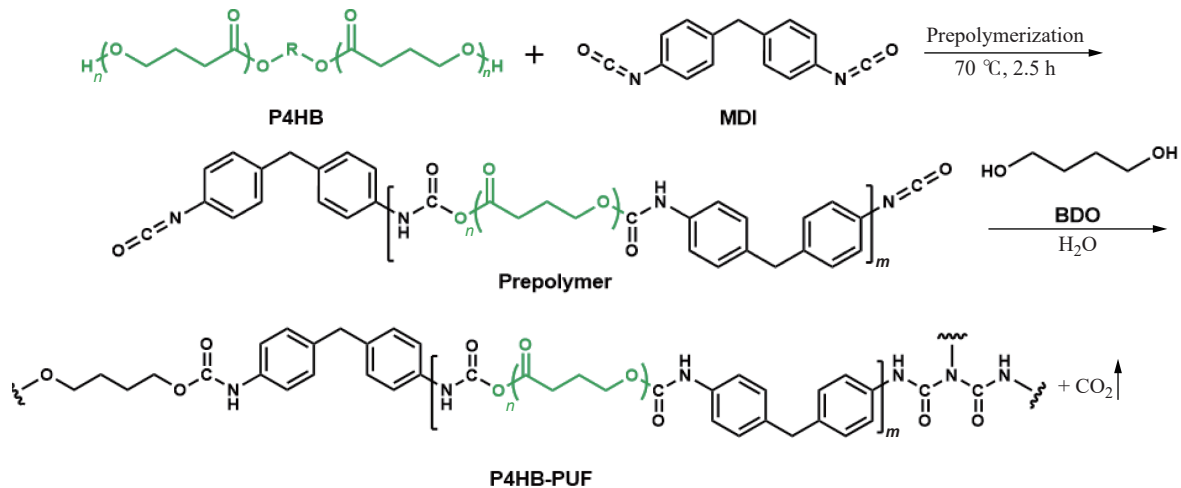


图 1 预聚体法制备 P4HB-PUF 的合成示意图

Fig. 1 Schematic illustration of preparation of P4HB-PUF via the prepolymer method

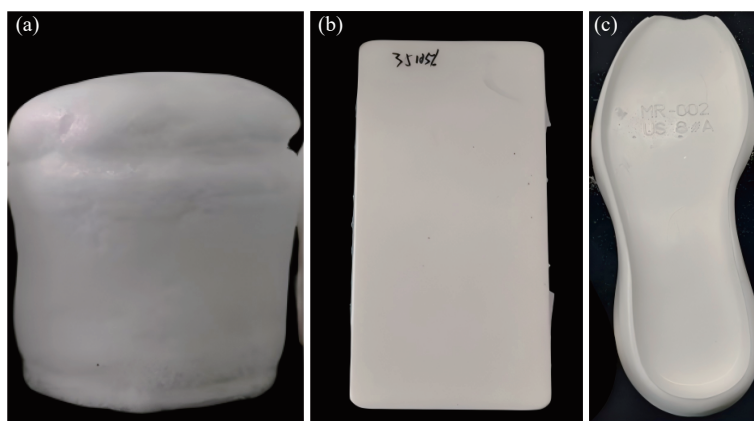
**预聚体的制备:** 取 300 g 的 P4HB 加入反应瓶中,开启搅拌,在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  下真空除水 2 h,在  $\text{N}_2$  保护下逐渐降温至  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ,稳定 10 min 后,保持转速为 200 r/min,边搅拌边按照表 1 的配方加入 MDI,反应 15 min 后降低转速至 150 r/min,继续反应 2.5 h 后出料。

**P4HB-PUF 制备步骤:** (1)自由发泡:将预聚体加热到合适温度,按比例将 A、B 两组分加入聚丙烯材质的烧杯中,在高速搅拌下混合均匀,在常温下静置,观察泡沫起发时间(物料混合结束到泡沫不再继续膨大的时

表 1 不同 P4HB 羟值和  $w(\text{NCO})$  的预聚体配方  
Table 1 Formulations of prepolymers with different hydroxyl values of P4HB and  $w(\text{NCO})$

Entry	OHV/(mg KOH·g <sup>-1</sup> )	$w(\text{NCO})/\%$	$m(\text{MDI})/\text{g}$
1	43	10	168.4
2	56	6	111.0
3	56	10	180.8
4	56	14	279.1
5	102	10	224.5

间), 泡沫起发完成后立即放入 60 °C 烘箱中, 每隔 30 s 观察泡沫的表面情况, 记录泡沫脱黏时间(泡沫起发后到泡沫表面脱黏, 并能从塑料杯中脱出的时间)。(2)模具发泡: 将物料加热到合适温度, 按比例将 A、B 两组分加入聚丙烯材质的烧杯中, 在高速搅拌下混合均匀, 快速倒入预热至 60 °C 的平板模具(100 mm×200 mm×10 mm)或鞋中底模具中, 合模 5~10 min 后取出聚氨酯泡沫板, 放入 70 °C 的烘箱中熟化一晚后, 在恒温恒湿(25 °C, 相对湿度 50%)的实验室中放置 1 d, 然后进行裁剪并测试。自由发泡、平板模具发泡以及鞋中底模具发泡所得到的 P4HB-PUF 的照片如图 2 所示。



(a) Free-rising foaming; (b) Foaming in a plate mold; (c) Foaming in a shoe midsole mold

图 2 P4HB-PUF 的照片

Fig. 2 Photos of P4HB-PUF

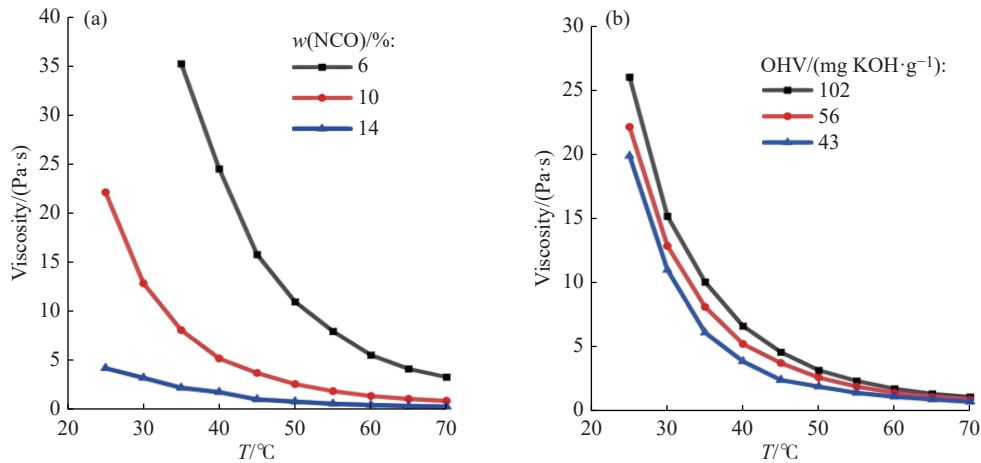
## 2 结果与讨论

### 2.1 预聚体的制备

低黏度的预聚体有利于与发泡剂、催化剂、表面活性剂(匀泡剂)等其他组分快速均匀混合, 促进气泡均匀膨胀, 减少泡沫内部的缺陷。然而, 预聚体黏度过低会导致发泡体系熔体强度下降, 加速发泡过程中气体逃逸, 形成的气泡壁强度不足、泡沫回缩和泡孔粗大等问题。因此需要制备具有合适黏度(1000~2000 mPa·s)的预聚体。

固定 P4HB 羟值为 56 mg KOH/g,  $w(\text{NCO})$  对预聚体黏度的影响如图 3(a)所示。随着  $w(\text{NCO})$  的增加, 预聚体的黏度迅速降低。一方面, 预聚体的分子量随  $w(\text{NCO})$  的增加而降低; 另一方面, 体系中大量未反应的 MDI 也起到稀释作用, 降低体系黏度。可以看到,  $w(\text{NCO})$  为 6% 的预聚体在 70 °C 时黏度为 3294 mPa·s, 不利于体系均匀混合, 需要更高的预热温度;  $w(\text{NCO})$  为 10% 的预聚体在 55 °C 时的黏度为 1878 mPa·s,  $w(\text{NCO})$  为 14% 的预聚体在 40 °C 时的黏度为 1771 mPa·s, 此黏度适宜发泡。

固定  $w(\text{NCO})$  为 10%, P4HB 的羟值对预聚体黏度的影响如图 3(b)所示。羟值较高的 P4HB 制备得到的预聚体黏度略微升高, 这是因为高羟值的 P4HB 所形成的预聚体的链段中氨基甲酸酯键( $-\text{NH}-\text{CO}-$ )比例

图 3 (a)不同  $w(\text{NCO})$ 和(b)P4HB 羟值预聚体的黏度-温度曲线Fig. 3 Viscosity-temperature curves for prepolymers with various (a)  $w(\text{NCO})$  and (b) hydroxyl values of P4HB

较高,使得分子间容易形成更强的氢键网络,从而导致更高的黏度;这种黏度差异随着预聚体温度的升高逐渐缩小,65 °C 时其黏度基本趋于一致。因此,  $w(\text{NCO})$  为 10% 的预聚体采用 55 °C 的预热温度,  $w(\text{NCO})$  为 6% 的预聚体对应温度在 70 °C 以上,而  $w(\text{NCO})$  为 14% 的预聚体对应温度为 40 °C。

## 2.2 聚氨酯泡沫的合成与表征

**2.2.1 催化剂种类和质量分数对起发和脱黏时间的影响** 聚氨酯发泡涉及凝胶和发泡两种竞争化学反应。凝胶反应主要是异氰酸酯与多元醇生成聚氨酯,它主要决定着泡沫骨架的成型;发泡反应主要是异氰酸酯与水反应生成  $\text{CO}_2$  气体,它主要影响泡沫的密度和开孔/闭孔率。如果发泡反应远快于凝胶反应,气体产生太快,而泡沫强度不够,最终导致塌泡、开裂等问题;反之,体系过早凝胶固化,气体无法充分膨胀,导致泡沫收缩影响泡沫密度。通过自由发泡方式,采用羟值为 56 mg KOH/g 的 P4HB 制备的  $w(\text{NCO})$  为 10% 的预聚体,在 A、B 组分的  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  为 1.10,  $w(\text{DC193})$  为 0.36%,  $w(\text{H}_2\text{O})$  为 0.2% 的配方条件下,探究不同催化剂 (T9:  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , T12: DBTDL, A33:  $w=33\%$  的三乙烯二胺乙二醇溶液,催化剂质量分数均为 0.45%) 对泡沫状态和起发时间、脱黏时间的影响(图 4)。T9 在泡沫起发和凝胶反应中的平衡效果最好, T12 与 A33 制备的泡沫表面均有开裂的现象,尤其是 A33 制备的泡沫表面开裂尤为严重(图 4(a)),这是因为 3 种催化剂催化泡沫完成起发的时间基本相同,但 A33 制备的泡沫脱黏时间最长,凝胶效果最差(图 4(b)),因此选择 T9 催化剂进行后续实验。

由于锡类催化剂会促进 PUF 的水解和热降解,且具有一定的毒性,因此需要在保证合适催化速率(脱黏时间少于 300 s)的同时尽可能地降低其质量分数。在相同发泡方式和配方的条件下, T9 催化剂质量分

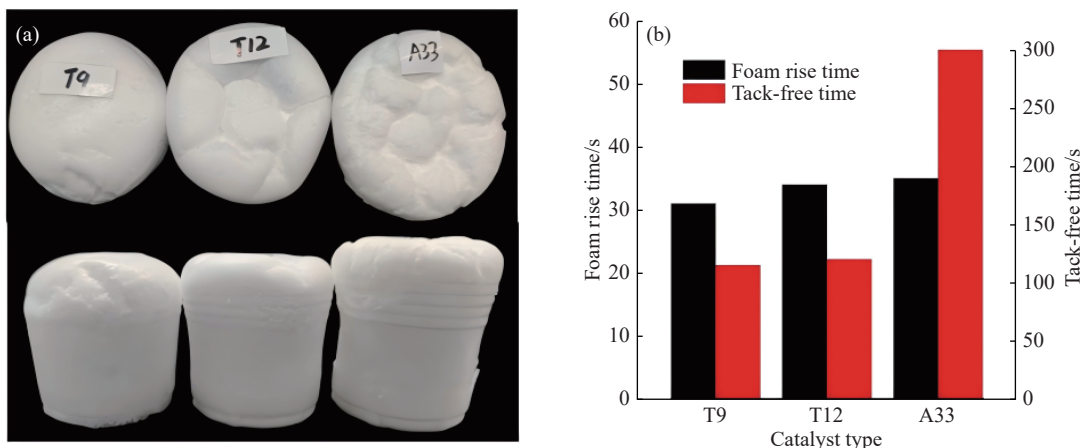


图 4 催化剂种类对(a)泡沫外观以及(b)泡沫起发时间和脱黏时间的影响

Fig. 4 Effect of catalyst type on (a) foam appearance and (b) foam rise time and tack-free time

数( $w(T9)$ )对泡沫起发和脱黏时间的影响如图5所示。泡沫的起发和脱黏时间均随 $w(T9)$ 的降低而延长。当 $w(T9)$ 降至0.27%时,泡沫的脱黏时间在300 s左右,符合脱黏时间要求的最低T9质量分数。因此选择T9进行后续实验,且 $w(T9)$ 固定为0.27%。

### 2.2.2 匀泡剂质量分数对 PUF 孔径及其分布的影响

匀泡剂可降低整个反应体系的表面张力,形成均质、稳定的泡沫结构。不同 $w(DC193)$ 制备得到的 PUF 的偏光显微镜图和泡孔孔径分布如图6所示。

由图6(a)红色线框内部分可知, $w(DC193)$ 过少或过多都会导致大的、不规则的缺陷泡孔的形成。

由图6(b)可知,当 $w(DC193)$ 为0.36%时,泡沫的平均孔径为78  $\mu\text{m}$ ,但孔径在120  $\mu\text{m}$ 以上的泡沫数量较多,呈现出双峰分布。这主要是匀泡剂不足以覆盖所有

气-液界面,泡沫体系不稳定,泡孔壁膜稳定性低,相邻的泡孔在生长过程中容易合并,形成大的、不规则的泡孔。当 $w(DC193)$ 增大到0.55%时,泡沫的平均孔径下降至62  $\mu\text{m}$ ,但依旧存在双峰分布现象。当 $w(DC193)$ 继续增大到0.73%时,泡沫的平均孔径上升至66  $\mu\text{m}$ ,呈现单峰分布,分布较窄。当 $w(DC193)$ 继续增大至0.91%时,孔径再次呈现双峰分布,主峰在55  $\mu\text{m}$ ,在120  $\mu\text{m}$ 以上出现大的泡孔。这是因为过量的匀泡剂不仅会导致生成的微小的气泡核数量增多,还会干扰正常固化反应,导致泡孔壁强度下降。在发泡后期,这些脆弱的微泡合并形成不均匀孔洞的可能性增加,使得泡沫的孔径分布变宽。综上所述, $w(DC193)$ 为0.73%较合适。

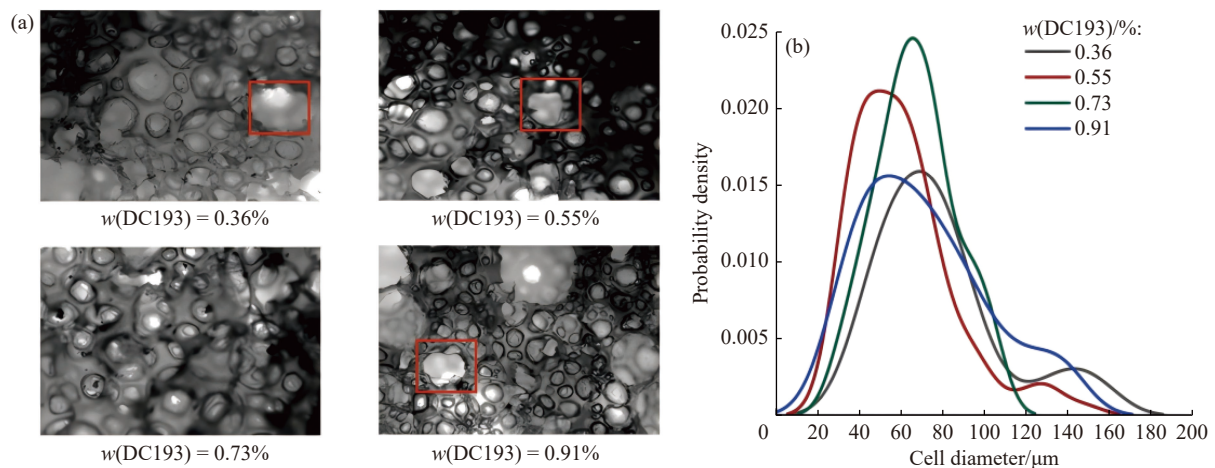


图5  $w(T9)$ 对泡沫起发时间和脱黏时间的影响

Fig. 5 Effect of  $w(T9)$  on foam rise time and tack-free time

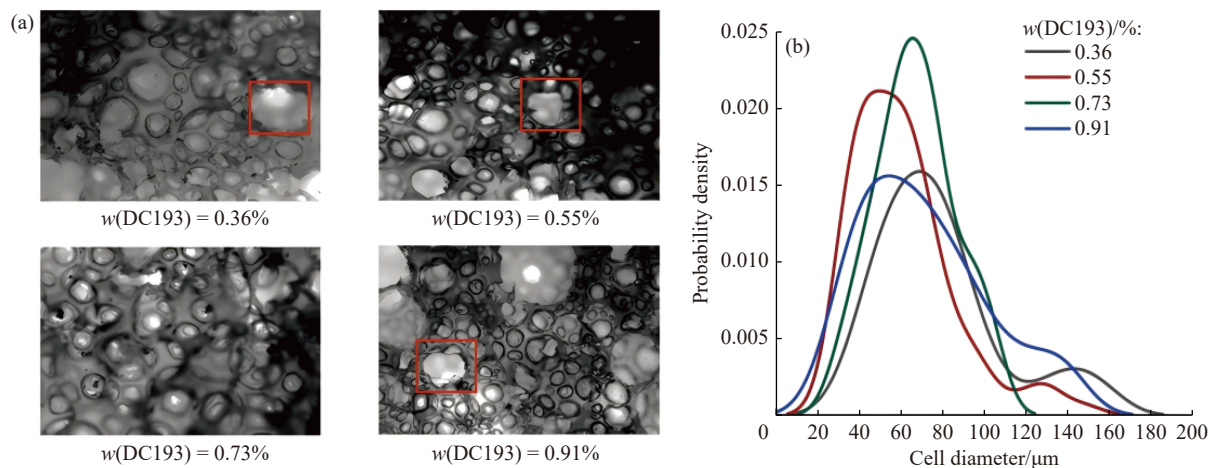


图6 (a)不同 $w(DC193)$ 的 PUF 偏光显微镜图; (b) $w(DC193)$ 对泡沫孔径分布的影响( $w(NCO)=10\%$ ,  $OHV=56 \text{ mg KOH/g}$ ,  $n(NCO)/n(OH)=1.10$ ,  $w(H_2O)=0.2\%$ )

Fig. 6 (a) Polarized optical microscopy images of PUF prepared with different  $w(DC193)$ ; (b) Effect of  $w(DC193)$  on the cell diameter distribution of the foams ( $w(NCO)=10\%$ ,  $OHV=56 \text{ mg KOH/g}$ ,  $n(NCO)/n(OH)=1.10$ ,  $w(H_2O)=0.2\%$ )

### 2.2.3 PUF 的 FT-IR 表征

P4HB 和 PUF 的 FT-IR 谱图如图7所示,其中 PUF 的制备条件为: $w(NCO)=10\%$ ,  $OHV=56 \text{ mg KOH/g}$ ,  $n(NCO)/n(OH)=1.10$ ,  $w(H_2O)=0.2\%$ 。由图7(a)可知,在 $3525 \text{ cm}^{-1}$ 处归属于 P4HB 的羟基特征峰在 PUF 中完全消失,PUF 在 $3320 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了 N—H 伸缩振动峰。由图7(b)可知,PUF 在 $1700 \text{ cm}^{-1}$ 处出现不对称的双峰,其中 $1720 \text{ cm}^{-1}$ 处为软段 P4HB 酯键的 C=O 伸缩振动峰, $1690 \text{ cm}^{-1}$ 处为硬段中—NH—CO—中的 C=O 伸缩振动峰。由于发泡剂的质量分数(0.2%)相对较低,脲键在 PUF 中的占比较小,与—NH—CO—的 C=O 伸缩振动峰位置重合。 $1525 \text{ cm}^{-1}$ 处为氨基酯键的 N—H 弯曲振动吸收峰。此外,异氰酸酯在 $2248 \text{ cm}^{-1}$ 处的 N=C=O 的吸收峰完全消失,表明异氰酸酯已完全反应。

### 2.2.4 $n(NCO)/n(OH)$ 对 PUF 性能的影响

由于预聚体制备时存在微量水分以及 MDI 可能发生的一些副反应(如 MDI 自聚反应等),预聚体(B组分)实际的 $w(NCO)$ 与理论 $w(NCO)$ 发生偏差,为了考察 A、B 组分的

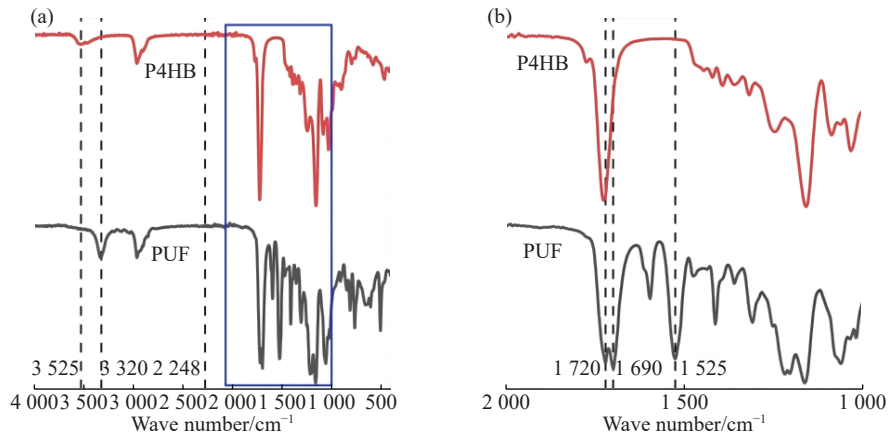


图 7 P4HB 和 PUF 的 FT-IR(a)全图和(b)局部图

Fig. 7 (a) Full and (b) partial FT-IR spectra of P4HB and PUF

$n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  对泡沫力学性能的影响, 采取固定 **A** 组分质量, 逐步增大 **B** 组分质量的方式增大配方中 NCO 的含量, 筛选出最合适的  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ 。不同  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  对应的 PUF 配方以及力学性能如表 2 所示, 相应 PUF 的应力-应变曲线如图 8 所示。

表 2  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  对 PUF 力学性能的影响Table 2 Effect of  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  on the mechanical properties of PUF

$n(\text{NCO})/n(\text{OH})$	$m(\text{A})/\text{g}^1$	$m(\text{B})/\text{g}^2$	Shore A hardness	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tear strength/ $(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$	Rebound rate/%	Compression set/%
1.00	9.98	90.91	45	1.2	194	9.5	23	42.6
1.05	9.98	95.45	48	1.7	211	12.5	25	35.8
1.10	9.98	100.00	52	2.3	219	15.7	26	31.5
1.15	9.98	104.54	55	2.0	204	17.8	25	37.8

1) Ingredient **A**:  $m(\text{BDO}) = 8.65 \text{ g}$ ,  $m(\text{H}_2\text{O}) = 0.22 \text{ g}$ ,  $m(\text{DC193}) = 0.81 \text{ g}$ ,  $m(\text{T9}) = 0.30 \text{ g}$ ; 2) Ingredient **B** was prepared according to Table 1, entry 3; Foam density =  $0.35 \text{ g/cm}^3$ ,  $w(\text{NCO}) = 10\%$ ;  $w(\text{H}_2\text{O}) = 0.2\%$

如表 2 所示, 当  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})=1.00$  时, 所得 PUF 拉伸强度较低为 1.2 MPa, 压缩变形率较高为 42.6%。随着  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  增大到 1.10, 拉伸强度提高到 2.3 MPa, 压缩变形率下降至 31.5%, 这是因为随着 NCO 基团的增加, 分子链交联程度增大, PUF 力学强度提高。随着  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  继续增大, 体系中未反应的 NCO 基团增加, 过量的 NCO 基团与氨基甲酸酯键进一步反应生成脲基甲酸酯键, 增大了交联密度, 使得聚氨酯主链柔韧性下降, 宏观表现为样品的硬度增加, 压缩变形率升高, 断裂伸长率以及回弹率下降。综上所述, 随着  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  的提高, PUF 的力学性能呈现先增加后减小的趋势, 当  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  为 1.10 时, PUF 综合性能最好, 故后续实验中固定  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  为 1.10。

### 2.2.5 P4HB 羟值对 PUF 性能的影响

以不同羟值的 P4HB 为原料, 制备了  $w(\text{NCO})$  为 10% 的预聚体, 在  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  为 1.10,  $w(\text{H}_2\text{O})$  为 0.2% 的情况下制备得到了一系列 PUF, 相关力学性能如表 3 所示。

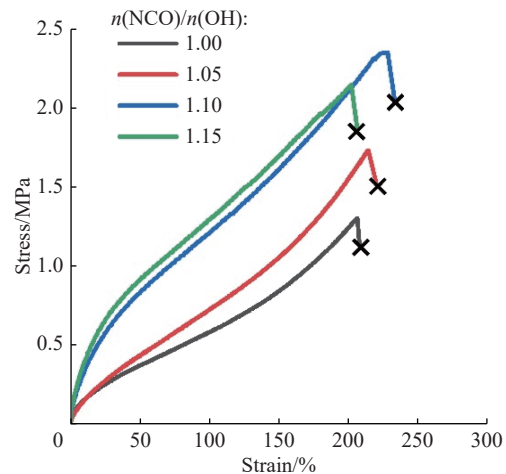


图 8 不同  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  制备得到的 PUF 的应力-应变曲线  
Fig. 8 Stress-strain curves of PUF obtained at different  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$

表3 P4HB 羟值对 PUF 力学性能的影响

Table 3 Effect of the hydroxyl value of P4HB on the mechanical properties of PUF

OHV/(mg KOH·g <sup>-1</sup> )	Shore A hardness	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tear strength/(kN·m <sup>-1</sup> )	Rebound rate/%	Compression set/%
102	49	1.4	113	9.6	15	41.4
56	55	1.7	161	15.4	25	30.8
43	62	1.9	145	17.6	27	31.7

$n(\text{NCO})/n(\text{OH}) = 1.10$ , Foam density =  $0.35 \text{ g/cm}^3$ ,  $w(\text{NCO}) = 10\%$ ,  $w(\text{H}_2\text{O}) = 0.2\%$

随着 P4HB 羟值从  $102 \text{ mg KOH/g}$  减小至  $56 \text{ mg KOH/g}$ , 对应 PUF 的拉伸强度从  $1.4 \text{ MPa}$  增加至  $1.7 \text{ MPa}$ , 断裂伸长率由  $113\%$  增加至  $161\%$ , 撕裂强度从  $9.6 \text{ kN/m}$  增加至  $15.4 \text{ kN/m}$ , 回弹率由  $15\%$  增加至  $25\%$ 。从 DSC 二次升温曲线(图 9)可以明显看到, 随着 P4HB 羟值的减小, PUF 的  $T_g$  明显下降, 这是因为 P4HB 羟值的降低, 即软段(P4HB 部分)分子量增大, 有利于软硬段的微相分离、 $T_g$  的降低以及材料力学强度的提高。另一方面, 当 P4HB 羟值继续降低至  $43 \text{ mg KOH/g}$  时, PUF 的邵氏 A 硬度继续提高到 62, 压缩变形率升高到  $31.7\%$ , 断裂伸长率则下降为  $145\%$ , 这是因为随着软段分子量的增大, P4HB 链段的结晶倾向增加。这不利于泡沫鞋中底的柔韧性、舒适性和贴合性的需求, 综上所述, 羟值为  $56 \text{ mg KOH/g}$  的 P4HB 的 PUF 在硬度、强度、回弹、压缩变形方面的性能更加均衡, 因此选择羟值为  $56 \text{ mg KOH/g}$  的 P4HB 进行后续实验。

**2.2.6 水质量分数对 PUF 性能的影响** 本研究中将水作为唯一的发泡剂, 聚氨酯泡沫在固定体积的模具中进行发泡制备, 因此其发泡密度仅与加入的 A、B 组分的总质量有关, 与发泡剂质量分数无关。当 B 组分(表 1, entry 3)用量为  $100 \text{ g}$  时, 制备得到的 PUF 的性能如表 4 所示。随着  $w(\text{H}_2\text{O})$  从  $0.18\%$  增加至  $0.36\%$ , 泡沫的邵氏 A 硬度从 49 提升至 54, 拉伸强度由  $1.5 \text{ MPa}$  提升至  $2.7 \text{ MPa}$ 。

表4  $w(\text{H}_2\text{O})$  对 PUF 力学性能的影响Table 4 Effect of  $w(\text{H}_2\text{O})$  on the mechanical properties of PUF

$w(\text{H}_2\text{O})/\%$	$m(\text{BDO})/\text{g}$	$m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	Shore A hardness	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tear strength/(kN·m <sup>-1</sup> )	Rebound rate/%	Compression set/%
0.18	8.75	0.2	49	1.5	201	15.7	24	33.4
0.27	8.25	0.3	51	2.1	191	17.7	28	30.7
0.36	7.75	0.4	54	2.7	244	18.6	26	26.6
0.45	7.25	0.5	56	2.4	225	16.9	27	27.2

$m(\text{DC193}) = 0.81 \text{ g}$ ,  $m(\text{T9}) = 0.30 \text{ g}$ ;  $n(\text{NCO})/n(\text{OH}) = 1.10$ , Foam density =  $0.35 \text{ g/cm}^3$ ,  $w(\text{NCO}) = 10\%$

由 PUF 的 DSC 二次升温曲线(图 10)可以看到,  $T_g$  由  $-22.4 \text{ }^\circ\text{C}$  升高至  $-18.4 \text{ }^\circ\text{C}$ , 这是因为发泡剂质量分数的增加使得脲键含量增大。此外, 随着  $w(\text{H}_2\text{O})$  的增加, 产生的  $\text{CO}_2$  气体量增加, 有利于改善 PUF 的闭孔结构, 使其压缩变形率下降, 但是过量的水会造成 PUF 力学性能的下降, 这是因为发泡过程中的强放热会加速  $\text{CO}_2$  气体产出和逃逸, 过快的发泡速率容易使泡沫内部的缺陷增加。当  $w(\text{H}_2\text{O})$  增加至  $0.45\%$  时, PUF 的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度均有所下降。

**2.2.7 预聚体中  $w(\text{NCO})$  对 PUF 性能的影响** 固定 B 组分(表 1, entry 2~4)质量为  $100 \text{ g}$ , 预聚体中  $w(\text{NCO})$  对 PUF 力学性能的影响如表 5 所示。

$w(\text{NCO})$  为  $6\%$  的预聚体制备的 PUF 的拉伸强度在  $2.6 \text{ MPa}$ 。当预聚体中  $w(\text{NCO})$  增加至  $14\%$  时, 对应

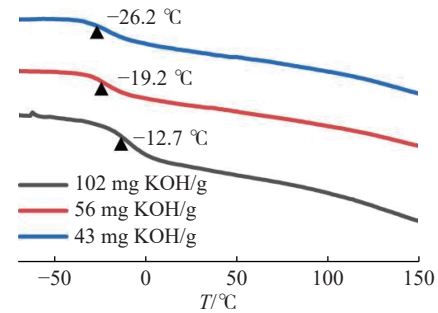


图9 不同 P4HB 羟值制备的 PUF 的 DSC 二次升温曲线  
Fig. 9 Second heating scans of DSC curves of PUF samples prepared using P4HB with different hydroxyl values

泡沫拉伸强度逐渐提高至 3.5 MPa。在相同的  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  的条件下,  $w(\text{NCO})$  大的预聚体, 扩链剂的用量更高, 对应 PUF 中生成的  $-\text{NH}-\text{CO}-$  越多,  $-\text{NH}-\text{CO}-$  作为物理交联点对 PUF 起到补强的作用, 从而提升材料的力学强度。另一方面, 随着预聚体中  $w(\text{NCO})$  的增加, PUF 的断裂伸长率由 363% 下降至 151%, 回弹率由 34% 下降至 23%, 压缩变形率由 16.9% 提高至 45.3%。这主要是因为伴随着预聚体中  $w(\text{NCO})$  增加而生成大量的  $-\text{NH}-\text{CO}-$  会形成更密集的物理交联网络, 进一步限制了软段分子链的自由运动和伸展能力, 这一点从 PUF 的热学性能也能看出, 随着预聚体中  $w(\text{NCO})$  增加, 对应 PUF 的  $T_g$  发生明显的升高(图 11)。上述实验结果表明, 可以通过改变预聚体中  $w(\text{NCO})$  来调控所得 PUF 的力学性质, 使其能满足不同情境下的应用需求。

表 5  $w(\text{NCO})$  对 PUF 力学性能的影响Table 5 Effect of  $w(\text{NCO})$  on the mechanical properties of PUF

$w(\text{NCO})/\%$	$m(\text{BDO})/\text{g}$	$m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	$m(\text{DC193})/\text{g}$	$m(\text{T9})/\text{g}$	Shore A hardness	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tear strength/ $(\text{kN}\cdot\text{m}^{-1})$	Rebound rate/%	Compression set/%
6	4.80	0.21	0.77	0.29	33	2.6	363	16.2	34	16.9
10	8.65	0.22	0.81	0.30	63	2.3	218	21.3	27	32.3
14	12.50	0.23	0.84	0.31	79	3.5	151	28.4	23	49.3

$n(\text{NCO})/n(\text{OH}) = 1.10$ , Foam density =  $0.35 \text{ g/cm}^3$ ,  $w(\text{H}_2\text{O}) = 0.2\%$

### 2.3 PUF 在发泡鞋中底方面的应用

鞋中底需要合适的硬度、拉伸强度以及较好的回弹性和较低的压缩变形。因此, 利用羟值为 56 mg KOH/g 的 P4HB 为原料制备  $w(\text{NCO})$  为 6% 的预聚体, 在催化剂 T9 质量分数为 0.27%, 匀泡剂质量分数为 0.73%,  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  为 1.10, 发泡剂质量分数为 0.36% 的情况下, 在模具中制备得到了密度为  $0.37 \text{ g/cm}^3$  的发泡鞋中底, 其照片如图 12 所示。

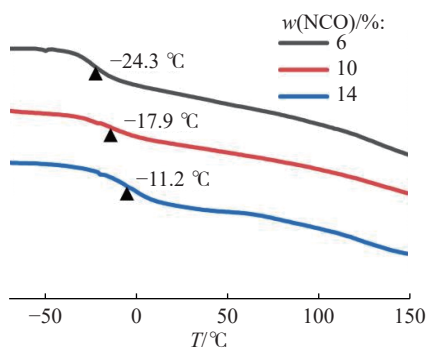


图 11 不同  $w(\text{NCO})$  预聚体制备的 PUF 的 DSC 二次升温曲线  
Fig. 11 Second heating scans of DSC curves of PUF samples prepared from prepolymers with different  $w(\text{NCO})$

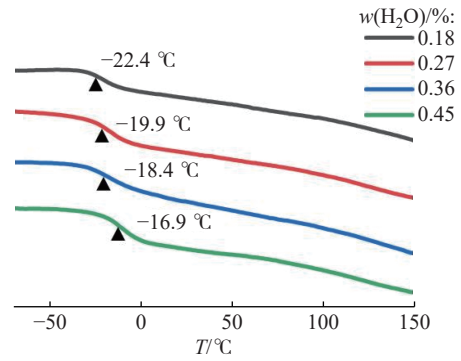


图 10 不同  $w(\text{H}_2\text{O})$  制备的 PUF 的 DSC 二次升温曲线  
Fig. 10 Second heating scans of DSC curves of PUF samples prepared with different  $w(\text{H}_2\text{O})$



图 12 (a) P4HB-PUF 鞋中底正面和 (b) P4HB-PUF 鞋中底背面  
Fig. 12 (a) Front and (b) back views of the P4HB-PUF shoe midsole

所得样品与华峰集团有限公司的商品化 PUF 鞋中底的性能对比如表 6 所示。结果表明, P4HB-PUF 鞋中底的拉伸强度为 2.6 MPa, 断裂伸长率为 358%, 撕裂强度为 13.9 kN/m, 分层撕裂强度为 3.3 kN/m, 磨痕宽度为 6.5 mm, 放置 24 h 的压缩变形率为 12.8%, 回弹率为 33%, 其性能可与华峰集团有限公司商品化的 MDI 型 PUF 鞋中底相媲美。

表6 P4HB-PUF鞋中底与商品化PUF鞋中底性能对比

Table 6 Comparison of properties between P4HB-PUF shoe midsoles and commercial PUF shoe midsoles

Shoe midsole	Foam density/ (g/cm <sup>3</sup> )	Shore A hardness	Shore C hardness	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tearing strength/ (kN·m <sup>-1</sup> )	Delamination tearing strength/(kN·m <sup>-1</sup> )	Wear scar width/mm	Compression set/%	Rebound rate/%
Huafon PUF	0.35	37	56	3.1	326	11.0	1.9	<7	12.5	24
P4HB-PUF <sup>1)</sup>	0.37	35	55	2.6	358	13.9	3.3	6.5	12.8	33

1)  $n(\text{NCO})/n(\text{OH}) = 1.10$ ,  $w(\text{NCO}) = 6\%$ ,  $w(\text{H}_2\text{O}) = 0.36\%$

### 3 结 论

(1)以 P4HB 和 MDI 为原料制备得到不同  $w(\text{NCO})$  的预聚体,在 BDO 为扩链剂、水为发泡剂的条件下成功制备得到系列 PUF。

(2)辛酸亚锡作为催化剂更有利于凝胶和发泡反应的平衡,减少泡沫开裂问题,其最低质量分数为 0.27%。合适的匀泡剂质量分数(0.73%)有利于控制体系的表面张力,得到泡孔孔径均匀分布的 PUF。当 P4HB 羟值为 56 mg KOH/g、 $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  为 1.10、 $w(\text{H}_2\text{O})$  为 0.36% 时,制备得到的 PUF 综合性能最好。

(3)聚氨酯泡沫的力学性能可以通过预聚体的  $w(\text{NCO})$  进行调控,随着  $w(\text{NCO})$  的提高,PUF 分子链中的—NH—CO—增加,物理交联点增加,所得 PUF 的硬度和拉伸强度增大;但是预聚体中  $w(\text{NCO})$  过大,形成的过量—NH—CO—会进一步限制 PUF 分子链的运动,导致断裂伸长率、回弹率减小、压缩变形率增大。

(4)利用羟值为 56 mg KOH/g 的 P4HB 制备  $w(\text{NCO})$  为 6% 的预聚体,当  $n(\text{NCO})/n(\text{OH})$  为 1.10、 $w(\text{H}_2\text{O})$  为 0.36%、 $w(\text{DC193})$  为 0.73% 时,制备得到密度为 0.37 g/cm<sup>3</sup> 的鞋中底,其各项性能与华峰集团有限公司的 MDI 型发泡鞋中底的性能相近。

#### 参考文献:

- [1] 孙达,李文凤,张雪萍,靳洪飞,刘贺,马凤国.不同异氰酸酯指数和异氰酸酯复配对聚酯型聚氨酯泡沫的影响[J].合成材料老化与应用,2021,50(1):17-20.  
SUN D, LI W F, ZHANG X P, JIN H F, LIU H, MA F G. Effects of different isocyanate indexes and isocyanate blends on polyester-based polyurethane foams [J]. Aging and Application of Synthetic Materials, 2021, 50(1): 17-20.
- [2] 刘厚钧.聚氨酯弹性体手册[M].第2版.北京:化学工业出版社,2015:282-287.  
LIU H J. Handbook of Urethane Elastomers[M]. Second Edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2015: 282-287.
- [3] 江苏省化工行业协会,江苏省化学化工学会.我国建成全球最大聚氨酯扩链剂生产基地[EB/OL].江苏化工网,2025-8-28[2026-1-4].<http://www.jschemnet.cn/index.php/news/info/26818.html>.  
Jiangsu Chemical Industry Association, Jiangsu Society of Chemistry and Chemical Engineering. China Establishes World's Largest Polyurethane Chain Extender Production Base [EB/OL]. Jiangsu Chemical Network, 2025-8-28 [2026-1-4]. <http://www.jschemnet.cn/index.php/news/info/26818.html>.
- [4] 黄莹.高回弹聚氨酯泡沫体影响性能的研究[J].当代化工研究,2021(2):27-28.  
HUANG Y. Study on factors affecting the properties of high resilience polyurethane foam [J]. Contemporary Chemical Engineering Research, 2021(2): 27-28.
- [5] 许晓辰.硬质聚氨酯泡沫塑料的发展及应用[J].化工设计通讯,2020,46(3):3-4.  
XU X C. Development and application of rigid polyurethane foam [J]. Chemical Engineering Design Bulletin, 2020, 46(3): 3-4.
- [6] 梁玲,崔玉志,燕杰善,郭勇生.高性能聚氨酯泡沫鞋垫的研究[J].化学推进剂与高分子材料,2020,18(4):60-62,70.  
LIANG L, CUI Y Z, YAN J S, GUO Y S. Research on high-performance polyurethane foam insoles [J]. Chemical Propellants and Polymer Materials, 2020, 18(4): 60-62,70.
- [7] 甄茂民,付雅娣,张旭东,张旭锋,吴敬朋.微孔聚氨酯弹性体声学材料在浮筑楼板中的应用[J].建筑技术,2024,55(12):1516-1518.  
ZHEN M M, FU Y T, ZHANG X D, ZHANG X F, WU J P. Application of microporous polyurethane elastomer acoustic material in floating floors [J]. Building Technology, 2024, 55(12): 1516-1518.

- [8] 王鹏搏, 孙亮亮, 解佳伟, 王棒棒, 白罗义, 蒿银伟, 于佳. 聚合物泡沫回收方法和研究现状 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2025, 23(4): 27-30,35.  
WANG P B, SUN L L, XIE J W, WANG B B, BAI L Y, HAO Y W, YU J. Recovery methods and research status of polymer foams [J]. Chemical Propellants and Polymer Materials, 2025, 23(4): 27-30,35.
- [9] PARCHETA P, DATTA J. Environmental impact and industrial development of biorenewable resources for polyurethanes [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2017, 47(20): 1986-2016.
- [10] 安泽胜, 陈昶乐, 何军坡. 中国高分子合成化学的研究与发展动态 [J]. 高分子学报, 2019, 50(10): 1083-1132.  
AN Z S, CHEN C L, HE J P. Research and development trends in polymer synthesis chemistry in China [J]. Acta Polymerica Sinica, 2019, 50(10): 1083-1132.
- [11] 武浩浩, 谢昊圃, 田新欣, 孙莹璐, 刘向东. 聚酯-聚醚型聚氨酯的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9): 17-21.  
WU H H, XIE H P, TIAN X Y, SUN Y L, LIU X D. Preparation and properties of polyester-polyether polyurethane [J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9): 17-21.
- [12] 侯茜, 孙俪文, 苏胜培, 余海斌. 聚乳酸基聚氨酯材料的研究进展 [J]. 聚氨酯工业, 2022, 37(3): 1-4.  
HOU Q, SUN L W, SU S P, YU H B. Research progress in polylactic acid-based polyurethane materials [J]. Polyurethane Industry, 2022, 37(3): 1-4.
- [13] PFAU M R, MCKINZEY K G, ROTH A A, GRUNLAN M A. PCL-based shape memory polymer semi-IPNs: The role of miscibility in tuning the degradation rate [J]. Biomacromolecules, 2020, 21(6): 2493-2501.
- [14] HONG M, CHEN E Y X. Completely recyclable biopolymers with linear and cyclic topologies via ring-opening polymerization of  $\gamma$ -butyrolactone [J]. Nature Chemistry, 2016, 8(1): 42-49.
- [15] 谭智宇. 基于聚(4-羟基丁酸酯)的可回收聚氨酯的合成与性质研究 [D]. 山东, 青岛: 青岛科技大学, 2024.  
TAN Z Y. Synthesis and properties of recyclable polyurethanes based on poly(4-hydroxybutyrate)[D]. Qingdao, Shandong: Qingdao University of Science and Technology, 2024.
- [16] UTSUNOMIA C, REN Q, ZINN M. Poly(4-hydroxybutyrate): Current state and perspectives [J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2020, 8: 257.
- [17] 李志波, 沈勇. 有机磷腈碱催化环内酯开环聚合制备可降解聚酯研究进展 [J]. 高分子学报, 2020, 51(8): 777-790.  
LI Z B, SHEN Y. Ring-opening polymerization of cyclic esters by utilizing organophosphazene bases toward biodegradable polyesters [J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(8): 777-790.
- [18] LIU S F, REN C L, ZHAO N, SHEN Y, LI Z B. Phosphazene bases as organocatalysts for ring-opening polymerization of cyclic esters [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2018, 39(24): 1800485.
- [19] YUAN L Y, ZHOU W, SHEN Y, LI Z B. Chemically recyclable polyurethanes based on bio-renewable  $\gamma$ -butyrolactone: From thermoplastics to elastomers [J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 204: 110116.
- [20] 谭智宇, 宋红玮, 沈勇, 李志波. 一步法合成 P4HB 基热塑性聚氨酯弹性体及其性质 [J]. 功能高分子学报, 2024, 37(3): 187-195.  
TAN Z Y, SONG H W, SHEN Y, LI Z B. One-step synthesis of P4HB-based thermoplastic polyurethane elastomers and their properties [J]. Journal of Functional Polymers, 2024, 37(3): 187-195.

(责任编辑: 王吉晶)