



# 透明耐热聚异氰脲酸酯薄膜的制备与性能分析

张云婷,彭文俊,张先明

(浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室,杭州 310018)

**摘要:**为满足柔性衬底薄膜所需的高耐热、高强度和高透光等特性,以芳香族二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和脂肪族六亚甲基二异氰酸酯(HDI)为原料,改变 HDI 的投料比例,通过二异氰酸酯的环三聚反应,制备兼顾耐热和透光的高性能聚异氰脲酸酯薄膜。探究聚合物前驱液在固化过程中的流变行为,分析聚异氰脲酸酯的结构并测试其热性能、机械性能和光学性能。结果表明:随着 HDI 投料比例的增加,聚合物前驱液固化反应的速率降低;红外光谱表明成功合成了不同 HDI 比例的聚异氰脲酸酯薄膜;薄膜的初始分解温度均在 455 °C 以上,玻璃化转变温度均高于 192 °C,表现为良好的热稳定性;随着 HDI 投料比例的增加,薄膜的断裂伸长率从 5.50% 增加至 11.97%,且薄膜可见光区平均透过率增加至 86.6%。该研究制备的聚异氰脲酸酯薄膜具有良好的耐热性能、机械性能和透光性能,具有应用于柔性衬底薄膜的潜力。

**关键词:** 异氰脲酸酯;热稳定性;机械性能;光学透过率;薄膜

**中图分类号:** TQ323.9

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2023)11-0718-07

**引文格式:**张云婷,彭文俊,张先明.透明耐热聚异氰脲酸酯薄膜的制备与性能分析[J].浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(6):718-724.

**Reference Format:** ZHANG Yunting, PENG Wenjun, ZHANG Xianming. Preparation and property analysis of transparent and heat-resistant polyisocyanurate films[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(6): 718-724.

## Preparation and property analysis of transparent and heat-resistant polyisocyanurate films

ZHANG Yunting, PENG Wenjun, ZHANG Xianming

(National Engineering Lab for Textile Fiber Materials and Processing Technology,  
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** To meet the heat resistance, high mechanical and light transmission properties required for flexible substrate films, we took aromatic diphenylmethane diisocyanate (MDI) and aliphatic hexamethylene diisocyanate (HDI) as raw materials, preparing high performance polyisocyanurate films with both heat resistance and light transmission through the cyclotrimerization of diisocyanate by changing the feeding ratio of HDI. The rheological behavior of polymer precursors during curing was investigated, the structure of polyisocyanurates was analyzed and their thermal, mechanical and optical properties were tested. The results show that the rate of polymer precursor curing reaction decreases as the percentage of HDI feed increases. Infrared spectra indicates the successful synthesis of polyisocyanurate films with different HDI ratios. The initial decomposition temperatures of the films are all above 455 °C and the glass transition temperatures are all above 192 °C, showing good thermal stability. With the increase of the HDI feeding ratio, the elongation at break of the film increases from 5.50% to 11.97%, and the average transmittance of the film in the visible region increases to 86.6%. The polyisocyanurate films prepared in this study have good thermal, mechanical and light transmission properties and have potential for

收稿日期: 2023-02-27 网络出版日期: 2023-06-07

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2020C01143)

作者简介: 张云婷(1997—),女,安徽淮北人,硕士研究生,主要从事聚异氰脲酸酯方面的研究。

通信作者: 张先明, E-mail: zhangxm@zstu.edu.cn

application in flexible substrate films.

**Key words:** isocyanurate; thermal stability; mechanical property; optical transmittance; film

## 0 引 言

近年来,随着电子产品尤其是智能可穿戴器件的快速发展,电子市场对智能可穿戴器件所需的柔性衬底薄膜的玻璃化转变温度、热稳定性和光学透过率的要求越来越高<sup>[1]</sup>。玻璃等传统无机透明材料无法满足可穿戴器件对衬底薄膜材料柔韧性的需求,而常见的柔性塑料薄膜,如聚对苯二甲酸乙二醇酯<sup>[2]</sup>、聚碳酸酯<sup>[3]</sup>和聚乙烯醇<sup>[4]</sup>等虽具有优异的光学透过率,但玻璃化转变温度普遍较低(通常在 70~150 ℃),阻碍了它们在柔性衬底薄膜市场的进一步应用<sup>[5]</sup>。聚酰亚胺因其优异的热稳定性和高玻璃化转变温度在柔性衬底薄膜中具有较好的应用优势,但其光学透过率不高。现有方法虽然可以在一定程度上提高聚酰亚胺薄膜的光学透过率<sup>[6]</sup>,但存在所需原料价格高和合成工艺复杂等问题,限制了聚酰亚胺薄膜的广泛应用。

异氰脲酸酯,又名 1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮,具有不含活泼氢的杂环结构<sup>[7]</sup>,能够赋予制品优异的热稳定性<sup>[8-11]</sup>,可以通过异氰酸酯的环三聚反应制备<sup>[12]</sup>。因异氰酸酯价格低廉且环三聚反应工艺简单,异氰酸酯的环三聚反应已经引起了科研工作者的广泛关注<sup>[13]</sup>。异氰酸酯环三聚反应生成的异氰脲酸酯在聚氨酯中被经常使用,用以增强聚氨酯的耐热性、阻燃性和耐化学性<sup>[14]</sup>。Driest 等<sup>[15]</sup>使用脂肪族二异氰酸酯合成了聚异氰脲酸酯薄膜,但该薄膜的玻璃化转变温度仅为 108 ℃,热分解温度仅为 285 ℃。与此不同的是,Preis 等<sup>[16]</sup>使用芳香族二异氰酸酯制备得到的聚异氰脲酸酯材料初始分解温度可以达到 460 ℃,但因其缺少长烷基柔性链段,环三聚反应后生成的聚合物具有较大刚性,使材料表现的柔韧性不足。若在环三聚反应中结合脂肪族和芳香族二异氰酸酯各自的优点,有望赋予聚异氰脲酸酯薄膜良好的耐热性能和机械性能。

本文采用芳香族二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和脂肪族六亚甲基二异氰酸酯(HDI)为原料,制备不同 HDI 比例的聚异氰脲酸酯薄膜材料。利用流变的时间扫描对聚合物前驱液的固化过程进行研究,同时对薄膜的化学结构、热性能、机械性能和光学性能进行表征分析。HDI 有望在保证薄膜材料热稳定性的前提下,在反应中作为软段调整材料的

机械性能,同时降低聚合物分子链不饱和键的比例,提高薄膜的光学透过率,最终平衡材料的机械性能与光学性能。本文可以为制备高性能的柔性衬底薄膜提供更多理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及仪器

原料:二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI, 98%)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI, 99%)、对甲苯亚磺酸钠(p-TolSO<sub>2</sub>Na, 98%)和 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI, 99.8%)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,氯仿(分析纯)购自杭州双林化工试剂有限公司。原料均经过纯化除水处理。

仪器:VOM-1000A 真空检体干燥器(东京理化器械株式会社)、Physica MCR 301 型旋转流变仪(奥地利安东帕有限公司)、Nicolet 5700 型傅立叶红外光谱仪(美国热电公司)、Instron 34TM-30 万能力学试验机(美国 Instron 公司)、STARE SYSTEM 型 TGA/DSC 1 同步热分析仪(瑞士 Mettler Toledo 公司)、Q800 动态机械热分析仪(美国 TA 仪器公司)和紫外分光光度计 U3010(日本日立公司)。

### 1.2 聚异氰脲酸酯薄膜的制备

将 MDI、HDI 按照摩尔比例 3:0、3:1、3:2 和 3:3 加入 DMI 溶液中,待溶液混合均匀后,加入含有 p-TolSO<sub>2</sub>Na 催化剂的 DMI 溶液, p-TolSO<sub>2</sub>Na 添加量为—NCO 基团摩尔质量的 0.2%。搅拌 2 min 使其混合均匀,即得到聚合物前驱液。之后将聚合物前驱液倒入培养皿中自然流延,使其平铺成薄膜。为了控制不同比例薄膜的厚度均一,保持 MDI 和 HDI 的总添加量相同。将培养皿放置在真空检体干燥器中于 25 ℃ 下反应 2 h,然后持续加热至 100 ℃ 反应 1 h,150 ℃ 反应 1 h。将得到的聚异氰脲酸酯薄膜产物浸入 25 ℃ 水中 24 h 以除去催化剂,然后在 150 ℃ 真空烘箱下干燥过夜。聚异氰脲酸酯的合成路线如图 1 所示。

### 1.3 HDI 基聚异氰脲酸酯样品的制备

因 MDI 和 HDI 摩尔比为 0:3 的聚异氰脲酸酯无法形成均匀完整的薄膜,故将其称为 HDI 基聚异氰脲酸酯样品并单独制备。将 HDI 加入 DMI 溶液中,待溶液混合均匀后加入含有 p-TolSO<sub>2</sub>Na 催化

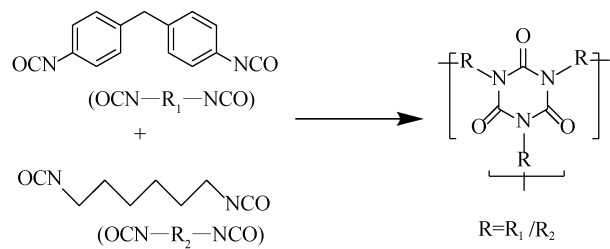


图1 聚异氰脲酸酯的合成路线示意图

剂的 DMI 溶液,  $p\text{-TolSO}_2\text{Na}$  添加量为  $\text{—NCO}$  基团摩尔质量的 0.2%。搅拌均匀后放置在真空检体干燥器中于 150℃ 反应 2 h。将得到的 HDI 基聚异氰脲酸酯样品产物浸入 25℃ 水中 24 h 以除去催化剂, 后在 150℃ 真空烘箱下干燥过夜。不同 HDI 投料比例的聚异氰脲酸酯样品编号见表 1。

表1 不同 HDI 投料比例的聚异氰脲酸酯样品编号

MDI 和 HDI 摩尔比	3:0	3:1	3:2	3:3	0:3
编号	A1	A2	A3	A4	A5

1.4 测试与表征

1.4.1 流变行为测试

使用旋转流变仪测试薄膜 A1~A4 的聚合物前驱液在固化过程中的流变行为。固定频率为 1 Hz、间隙为 1 mm, 设置应变为线性变化, 应变取值范围为 1%~5%, 固化温度为 20、25℃ 和 30℃。

1.4.2 傅里叶变换衰减全反射红外光谱测试

使用红外光谱仪对薄膜 A1~A4 进行全反射红外光谱测试, 样品 A5 用溴化钾压片后测试。波数为 4000~500  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数为 32 次, 每次扫描前均进行背景采集及基线校正。

1.4.3 热重分析测试

使用同步热分析仪对聚异氰脲酸酯样品 A1~A5 的热稳定性进行测试。测试均在氮气氛围下进行, 称取 5~8 mg 的样品置于氧化铝坩埚中, 气体流速为 50 mL/min, 测试温度为 25~700℃, 升温速率为 20℃/min。

1.4.4 动态热机械分析测试

使用动态热机械分析仪对薄膜 A1~A4 的玻璃化转变温度进行测试。薄膜样品被切割成矩形样条, 并固定在夹具两侧以保证横截面积均匀。将升温速率设置为 5℃/min, 升温范围为 40~280℃, 频率为 1 Hz, 应变固定为 0.1%。

1.4.5 机械性能测试

使用万能力学试验机对薄膜 A1~A4 的机械性能进行测试。将薄膜样品切割成长度为 50 mm、厚度为 0.5 mm、宽度为 4 mm 的标准哑铃试样。测

试前薄膜样品室温放置 24 h。拉伸速度为 1 mm/min, 每组测试 5 个样品, 结果取其平均值。

1.4.6 紫外可见透射光谱测试

使用紫外分光光度计对薄膜 A1~A4 进行紫外可见透射光谱测试。测试波长为 300~800 nm, 速率为 300 nm/min, 薄膜厚度约为 0.5 mm。

1.4.7 凝胶含量

对薄膜 A1~A4 进行凝胶含量测试。取质量为  $m_1$  的薄膜, 用氯仿在索氏提取器中回流 24 h 后取出, 在真空烘箱烘干至恒重后质量记为  $m_2$ , 根据式 (1) 计算薄膜的凝胶含量  $G$ :

$$G/\% = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \tag{1}$$

2 结果与讨论

2.1 固化过程中的流变行为分析

图 2 为 A1~A4 聚合物前驱液在不同固化温度下的模量-时间曲线。从图 2 可知, 所有聚合物前驱液的固化曲线形状相似, 均包含两个阶段: 固化初始阶段(储能模量  $G'$ 、损耗模量  $G''$  随时间变化基本不变), 固化动力学阶段( $G'$ 、 $G''$  均随时间呈指数增长, 且  $G'$  增长速度大于  $G''$ )。其中,  $G'$  始终大于  $G''$ , 表明在固化过程中, 弹性行为始终大于黏性行为<sup>[17]</sup>。流变学是研究固化过程中交联网络形成的有力工具<sup>[17]</sup>,  $G'$  的增加说明交联网络正在不断形成。分析聚合物前驱液在不同温度下的模量-时间曲线, 发现随着温度的上升, 聚合物前驱液的模量到达固化动力学阶段的时间缩短, 说明二异氰酸酯发生环三聚反应形成交联网络的速度随着温度的上升而提高。分析聚合物前驱液在不同 HDI 投料比例下的模量-时间曲线, 聚合物前驱液的模量到达固化动力学阶段的时间随着 HDI 投料比例的增加呈增加趋势, 原因是 MDI 中苯环上的吸电子基团能加速三聚反应, 故 HDI 的三聚反应活性低于 MDI<sup>[18]</sup>, 加入 HDI 后延长了二异氰酸酯发生环三聚反应形成交联网络的时间, 说明 HDI 的引入对二异氰酸酯的环三聚反应存在一定的抑制作用。

2.2 聚异氰脲酸酯结构分析

图 3 为两种二异氰酸酯和聚异氰脲酸酯 A1~A5 的红外光谱。由图 3 可知, 所有聚异氰脲酸酯在 2260~2280  $\text{cm}^{-1}$  处都没有观察到异氰酸酯( $\text{—NCO}$ )的不对称伸缩振动峰, 且都在 1620  $\text{cm}^{-1}$  附近出现了六元环结构中羰基( $\text{—C=O}$ )的伸缩振动吸收峰, 异氰酸酯峰的消失表明异氰酸酯已经完



全反应,羰基的出现证明了异氰脲酸酯环的生成;对聚异氰脲酸酯薄膜 A1~A4 在 1470~1570 cm<sup>-1</sup> 范围内的红外谱图局部放大可以看出,随着 HDI 投料

比例的增加,苯环骨架伸缩振动峰的强度逐渐降低,证明聚异氰脲酸酯中苯环的含量逐渐降低,表明成功合成了不同 HDI 比例的聚异氰脲酸酯薄膜。

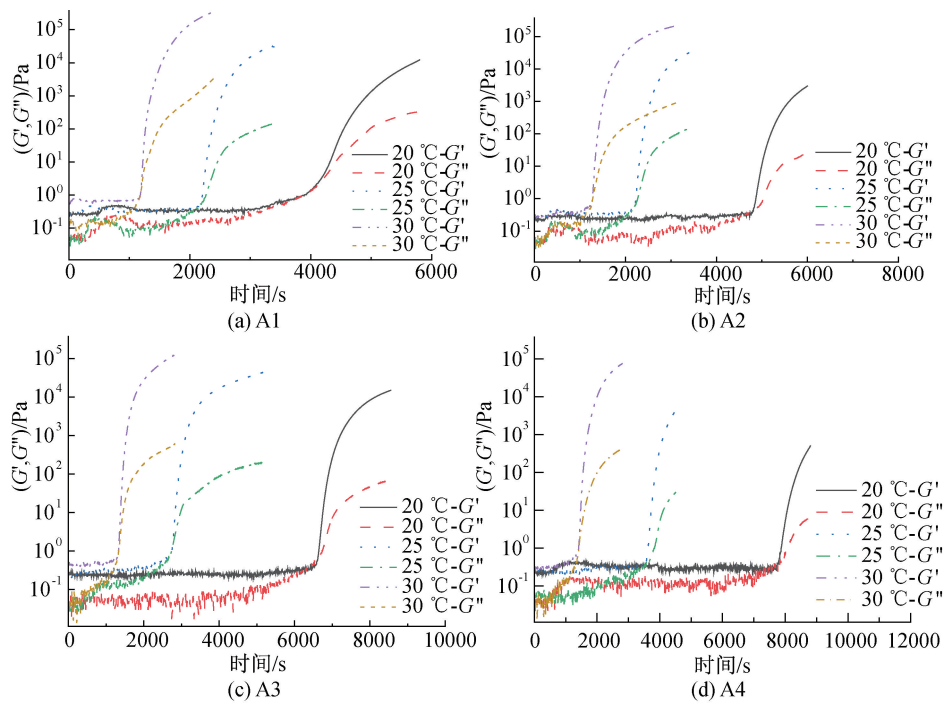


图 2 A1~A4 聚合物前驱液的模量-时间曲线

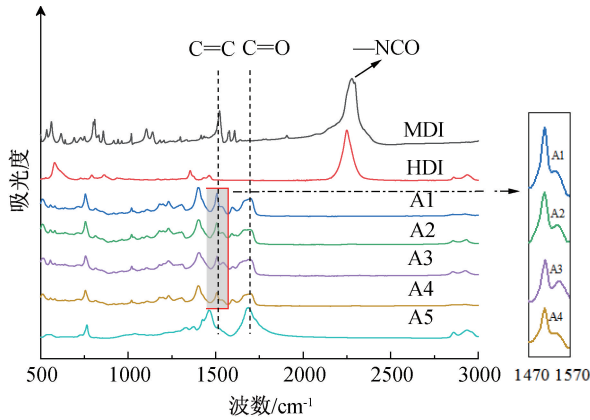


图 3 两种二异氰酯和聚异氰脲酸酯 A1~A5 的红外谱图

表 2 为聚异氰脲酸酯薄膜 A1~A4 的凝胶含量 G,由表 2 可知,薄膜的凝胶含量均达到 98% 以上,凝胶含量可以用来表征体系内的交联情况,说明所有聚异氰脲酸酯薄膜均形成了良好的交联网络。

表 2 聚异氰脲酸酯薄膜 A1~A4 的凝胶含量				
样品	A1	A2	A3	A4
G/%	98.6	98.1	98.6	99.5

2.3 聚异氰脲酸酯热稳定性分析

图 4 为聚异氰脲酸酯 A1~A5 的 TGA 和 DTG 曲线。由图 4(a)可知,所有的热重分析曲线均显示一个主要的失重阶段,原因是异氰脲酸酯环高温下

的分解,这证实了聚合物中异氰脲酸酯环的存在;图 4(b)为聚异氰脲酸酯质量的损失率随温度的变化曲线,将变化曲线的峰值定义为最大分解温度,从图 4(b)可知,A2~A5 的最大分解温度无明显差异,而 A1 的最大分解温度高于 A2~A5。

表 3 为聚异氰脲酸酯 A1~A5 的初始分解温度( $T_{5\%}$ )、热失重 10% 时对应的温度( $T_{10\%}$ )、最大分解温度( $T_{max}$ )和残炭率。由表 3 可知,纯 MDI 环三聚反应得到的聚异氰脲酸酯薄膜 A1 的初始分解温度为 476 °C, HDI 投料比的增加使聚异氰脲酸酯的初始分解温度表现出轻微降低的趋势,但所有比例的聚异氰脲酸酯的初始分解温度仍在 438 °C 以上。其中聚异氰脲酸酯薄膜 A1~A4 的初始分解温度均超过 455 °C,表明聚异氰脲酸酯薄膜具有优异的耐热性。苯环含量的减少是残炭率随 HDI 投料比例增加而降低的主要原因。未添加 HDI 的薄膜 A1 的最大分解温度最高,达到 524 °C,添加 HDI 后,薄膜的最大分解温度仍保持在 500 °C 以上。

2.4 聚异氰脲酸酯动态热机械分析

图 5 为聚异氰脲酸酯薄膜 A1~A4 的 DMA 曲线,用 Tan $\delta$  的峰值来确定薄膜材料的玻璃化转变温度( $T_g$ )。由图 5 可知,薄膜的  $T_g$  随 HDI 投料比

例的上升呈下降趋势。由表 3 可知,纯 MDI 环三聚反应得到的聚异氰脲酸酯薄膜 A1 的  $T_g$  为 220  $^{\circ}\text{C}$ , 随着 HDI 投料比例的增加,聚异氰脲酸酯薄膜的  $T_g$  逐渐降低,但仍高于 192  $^{\circ}\text{C}$ 。因为 A1 的分子链段中具有较多芳环和杂环结构,分子链刚性大,使得

$T_g$  较高。从分子运动的角度来说,一切有利于分子运动的因素都会引起玻璃化转变温度的降低,HDI 中较长烷基链的存在可以增加分子链的柔韧性,因此 HDI 投料比例的增加使聚异氰脲酸酯薄膜的  $T_g$  呈现出降低的趋势。

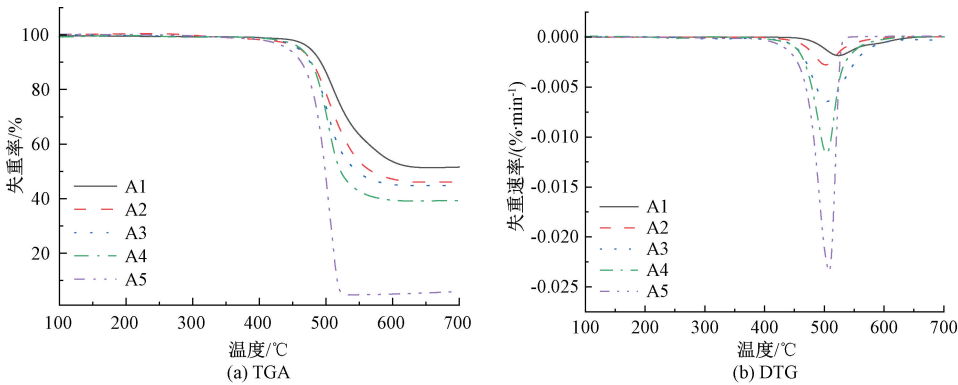


图 4 聚异氰脲酸酯 A1~A5 的 TGA 和 DTG 曲线

表 3 聚异氰脲酸酯 A1~A5 的热稳定性及相关参数					
样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$	残炭率/%
A1	476	492	524	220	51.5
A2	461	477	504	200	46.2
A3	457	476	503	193	44.8
A4	455	474	504	192	39.3
A5	438	461	505	—	6.1

2.5 聚异氰脲酸酯机械性能分析

图 6 为聚异氰脲酸酯薄膜 A1~A4 的机械性能与应力-应变曲线。由图 6(a)可知,薄膜的拉伸强度随 HDI 投料比例的增加呈轻微降低趋势,其断裂伸长率随 HDI 投料比例增加而增加。由图 6(b)可知,A1 和 A2 没有发生屈服,表现出刚性塑料的特性,而 A3 和 A4 的断裂伸长率相比 A1 和 A2 较高。

表 4 为聚异氰脲酸酯薄膜 A1~A4 的机械性能参数。由表 4 可知,A1 的拉伸强度达到了 70.19 MPa,随着 HDI 投料比例的增加,拉伸强度降低至 58.84 MPa,断裂伸长率从 5.50%提高至 11.97%。由于 MDI 含两个苯环,与二异氰酸酯环三聚反应生成的异氰脲酸酯结构一起提高了聚异氰脲酸酯分子链的刚性,使 HDI 比例较低的聚异氰脲酸酯薄膜具有较高的拉伸强度,随着 HDI 投料比例的增加,聚异氰脲酸酯中刚性链段占比减少,使薄膜的拉伸强度下降,而聚异氰脲酸酯中柔性链段含量的增加使

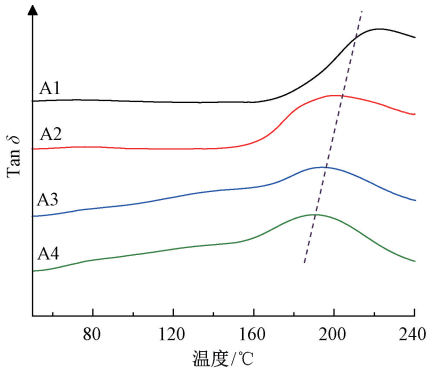


图 5 聚异氰脲酸酯薄膜 A1~A4 的 DMA 曲线

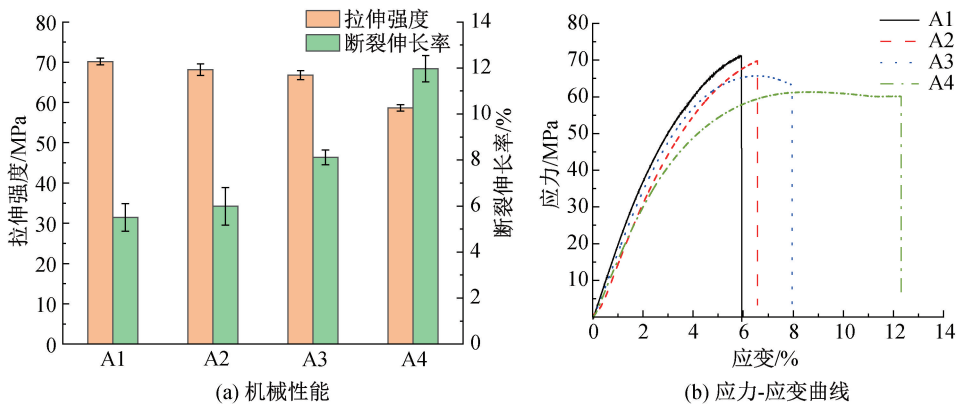
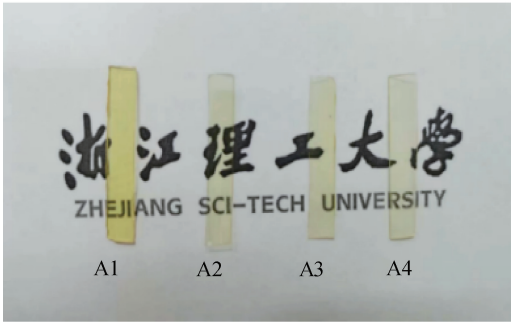


图 6 聚异氰脲酸酯薄膜 A1~A4 的机械性能与应力-应变曲线

聚异氰脲酸酯分子链段的整体柔韧性增加<sup>[19]</sup>,从而提高了薄膜的断裂伸长率。基于这些结果,可以得出结论,聚异氰脲酸酯薄膜的机械性能可以通过改变 HDI 的投料比例来调节。

表 4 聚异氰脲酸酯薄膜 A1~A4 的机械性能参数		
样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
A1	70.19±0.85	5.50±0.60
A2	68.14±1.44	5.99±0.82
A3	66.80±1.09	8.11±0.32
A4	58.84±0.72	11.97±0.70



(a) 薄膜光学照片

表 5 为聚异氰脲酸酯薄膜 A1~A4 的光学性能参数,由表 5 可知,A1 在 400 nm 处的透过率只有 23.1%,引入 HDI 后,薄膜 A4 在 400 nm 处的透过率达到 59%(传统的聚酰亚胺薄膜在 400 nm 处的透过率为 0<sup>[20]</sup>),随着 HDI 投料比例的增加,薄膜在可见光范围内的平均透过率从 77.6% 增加至 86.6%,在宏观上表现为薄膜的高透明度。并且薄膜的截止波长明显左移,说明 HDI 的引入提高了薄膜的光学透过率以及波长范围。因为 MDI 属于芳

表 5 聚异氰脲酸酯薄膜 A1~A4 的光学性能参数					
样品	薄膜颜色	截至波长 $\lambda_0$ /nm	$T_{400}$ /%	$T_{avg}$ /%	最大透过率/%
A1	黄色	369	23.1	77.6	89.4
A2	浅黄色	325	59.6	85.1	89.5
A3	浅黄色	326	59.4	85.8	89.9
A4	浅黄色	325	59.0	86.6	90.3

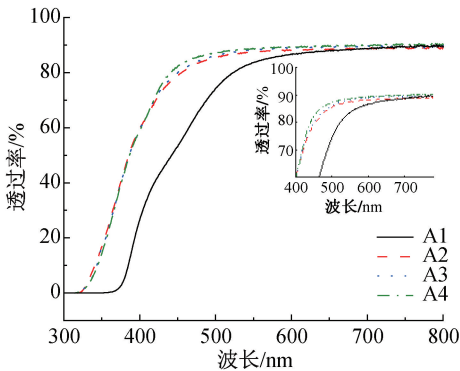
注:薄膜厚度约为 0.5 mm;截止波长  $\lambda_0$  为透过率开始小于 1% 时的波长; $T_{400}$  为 400 nm 处薄膜的透过率; $T_{avg}$  为可见光(400~780 nm)范围内薄膜的平均透过率。

3 结 论

本文采用 MDI 和 HDI 为原料,通过改变 HDI 的投料比例,制备了不同 HDI 比例的聚异氰脲酸酯薄膜材料。分析了聚合物前驱液固化过程中的流变行为,并分析了薄膜材料的化学结构、热性能、机械性能和光学性能,得到如下结论:

2.6 聚异氰脲酸酯光学性能分析

图 7(a)为聚异氰脲酸酯薄膜 A1~A4 的光学照片,由图 7(a)可知,纯 MDI 合成的聚异氰脲酸酯薄膜 A1 的颜色明显深于添加 HDI 后的聚异氰脲酸酯薄膜(A2~A4)。图 7(b)为聚异氰脲酸酯薄膜 A1~A4 的透过率曲线,由图 7(b)可知,A1 的透过率明显低于 A2~A4 的透过率,且薄膜在 400~780 nm 范围内的透过率随 HDI 投料比例的增加呈增加趋势。



(b) 紫外-可见光谱

图 7 聚异氰脲酸酯薄膜 A1~A4 的光学照片和紫外-可见光谱

香族二异氰酸酯,2 个苯环之间的亚甲基在热氧化和紫外线照射下,可能会产生单醌亚胺和双醌亚胺,导致薄膜颜色变深<sup>[21-22]</sup>。聚合物因存在不饱和键会受氧气、光照、温度等因素的影响发生黄变<sup>[23]</sup>,引入 HDI 之后,聚异氰脲酸酯分子链中脂肪烃的化学结构增加,一定程度上降低了分子链上不饱和键的比例,从而提高了薄膜的光学透过率。综上所述,MDI 与 HDI 投料比例为 3:3 的聚异氰脲酸酯薄膜 A4 表现出最佳的光学透过性能。

a)通过聚合物前驱液固化过程中的流变行为发现 HDI 的引入对环三聚反应存在一定的抑制作用,但升高温度却对环三聚反应有很好的促进作用;红外谱图证明成功合成了不同 HDI 比例的聚异氰脲酸酯薄膜材料。

b)HDI 的引入使聚异氰脲酸酯的初始分解温度和玻璃化转变温度略有降低,但所有薄膜的初始

分解温度仍保持在 455 ℃ 以上,最大分解温度保持在 500 ℃ 以上,玻璃化转变温度超过 192 ℃,说明不同 HDI 比例的聚异氰脲酸酯薄膜均具有优异的热稳定性。

c)HDI 的引入虽使薄膜的拉伸强度略有下降,但断裂伸长率和光学透过率增加,可见光区平均透过率超过 85%。

本文制备的聚异氰脲酸酯薄膜具有较好的耐热、机械性能和光学性能,有望应用于柔性衬底薄膜市场。

## 参考文献:

- [1] Shen J L, Li F, Cao Z H, et al. Light scattering in nanoparticle doped transparent polyimide substrates[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(17): 14990-14997.
- [2] 王宇欣, 李丹春, 黄斌, 等. DRP 温室透光覆盖材料性能表征研究[J]. 农业机械学报, 2020, 51(4): 320-327.
- [3] Shahnooshi M, Eshaghi A, Ali Aghaei A. Transparent anti-fogging and anti-scratch SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> thin film on polycarbonate substrate [J]. Materials Research Express, 2019, 6(8): 086447.
- [4] Mahmoud K H, Elsayed K A, Kayed T S. Optical properties of polyvinyl alcohol film irradiated with Nd: YAG laser[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 193: 518-522.
- [5] Ni H J, Liu J G, Wang Z H, et al. A review on colorless and optically transparent polyimide films: Chemistry, process and engineering applications [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 28: 16-27.
- [6] 兰中旭, 韦嘉, 俞燕蕾. 耐高温无色透明聚酰亚胺的研究进展[J]. 功能高分子学报, 2020, 33(4): 320-332.
- [7] Li C K, Zhao W C, He J H, et al. Highly efficient cyclotrimerization of isocyanates using N-heterocyclic olefins under bulk conditions [J]. Chemical Communications, 2019, 55(83): 12563-12566.
- [8] Zhang L S, Lin J J, Sodano H A. Isocyanurate transformation induced healing of isocyanurate-oxazolidone polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(20): 48698.
- [9] 袁楠, 沈佳豪, 马彦龙, 等. 超支化光固化水性聚氨酯薄膜的制备及其性能研究[J]. 化工新型材料, 2023, 51(2): 85-90.
- [10] 李晓蔚, 赵小亮, 王剑. 异氰酸酯化氧化石墨烯/水性聚氨酯的合成及性能[J]. 印染, 2023, 49(2): 42-45.
- [11] Stern T. Side-reactions in diisocyanate-derived bulk polyurea synthesis [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(35): 49034.
- [12] Uchimar T, Yamane S, Mizukado J, et al. Thermal stabilities and conformational behaviors of isocyanurates and cyclotrimerization energies of isocyanates: A computational study[J]. RSC Advances, 2020, 10(27): 15955-15965.
- [13] 高喜平, 张玉清, 曹光宇, 等. 异氰酸酯三聚研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2005, 3(4): 10-13.
- [14] 张晶, 吴国成, 李忠贵, 等. 异氰酸酯指数对聚异氰脲酸酯泡沫性能的影响[J]. 聚氨酯工业, 2022, 37(6): 22-24.
- [15] Driest P J, Lenzi V, Marques L S A, et al. Aliphatic isocyanurates and polyisocyanurate networks [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2017, 28(10): 1299-1304.
- [16] Preis E, Schindler N, Adrian S, et al. Microporous polymer networks made by cyclotrimerization of commercial, aromatic diisocyanates[J]. ACS Macro Letters, 2015, 4(11): 1268-1272.
- [17] Tezel G B, Sarmah A, Desai S, et al. Kinetics of carbon nanotube-loaded epoxy curing: Rheometry, differential scanning calorimetry, and radio frequency heating[J]. Carbon, 2021, 175: 1-10.
- [18] Kreye O, Mutlu H, Meier M A R. Sustainable routes to polyurethane precursors [J]. Green Chemistry, 2013, 15(6): 1431-1455.
- [19] 华幼卿, 金日光. 高分子物理[M]. 5 版. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [20] 叶桂香, 张平, 邢乾斌. 影响 MDI 型聚氨酯预聚体合成和性质的因素[J]. 聚氨酯工业, 2010, 25(2): 43-45.
- [21] Ismail A M, Nasrallah D A, El-Metwally E G. Modulation of the optoelectronic properties of polyimide (Kapton-H) films by gamma irradiation for laser attenuation and flexible space structures [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2022, 194: 110026.
- [22] Zhang L N, Tian H Y, Zhang M, et al. Preparation and properties of bio-based polyurethane controlled release urea coating with photosensitivity [J]. ACS Omega, 2022, 7(10): 8558-8569.
- [23] 苗洁, 耿瑾. 改善 MDI 型聚氨酯耐黄变性能的研究进展[J]. 塑料工业, 2018, 46(10): 9-11.