

交联密度对脂肪族聚氨酯弹性体结构与性能的影响^{*}

朱广超 王贵友^{**} 胡春圃

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237)

摘 要 采用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)与聚醚二元醇、三羟甲基丙烷(TMP)和1,4-丁二醇反应制备了具有不同交联密度的脂肪族聚氨酯弹性体. 研究表明,当聚氨酯弹性体的硬段含量为40 wt%时,随着TMP含量的增加,聚氨酯弹性体的交联密度线性增加. 随着聚氨酯弹性体交联密度的提高,聚氨酯中硬段相的玻璃化转变温度由32℃降为21℃,聚氨酯中氨酯碳基的氢键化程度由83%降至63%,这个结果说明聚氨酯中软硬相的微相混合程度增加. 聚氨酯弹性体的耐热性能随交联密度的提高而得到明显改善. 力学实验结果表明,交联结构使弹性体的杨氏模量、100%定伸应力和硬度明显提高,断裂伸长率减小.

关键词 脂肪族聚氨酯, 交联密度, 形态结构, 力学性能

脂肪族异氰酸酯由于其耐光耐黄变的优点被广泛应用于聚氨酯弹性体材料的合成中,但和芳香族异氰酸酯如甲苯二异氰酸酯(TDI)和二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)等合成的聚氨酯材料相比,脂肪族聚氨酯的机械性能和热稳定性有所欠缺^[1,2]. 引入化学交联结构可适当增加脂肪族聚氨酯的力学性能^[3~5]. 三羟甲基丙烷(TMP)是一种具有较高反应活性的交联剂,Buckley^[6]等研究了TMP的引入对形状记忆聚氨酯的影响,结果表明TMP含量的增加会增强其形变回复能力和提高其拉伸模量. 其它的一些研究工作表明^[7~11],引入交联结构和提高交联密度对聚氨酯弹性体的微相结构和机械性能均有较大影响.

IPDI是一种常用的脂肪族二异氰酸酯,具有不对称的分子结构,这使得基于IPDI的聚氨酯材料与其它基于对称结构的二异氰酸酯如MDI、HDI等的聚氨酯材料有着较为不同的形态以及力学特性^[12]. 本文以TMP作为交联剂制备出具有不同交联密度的基于IPDI的脂肪族聚氨酯弹性体,并对其形态与结构、力学性能做出分析,研究了网络的交联密度与交联剂含量间的关系以及交联密度对聚氨酯弹性体结构与性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业品,Bayer

公司生产;聚丙二醇(PPG-2000),上海高桥化工厂生产,平均分子量2000,平均官能度2,羟值56 mg KOH/g,在110℃下真空脱水90 min后,在氮气保护下用4Å分子筛干燥1周;三羟甲基丙烷(TMP),化学纯,110℃下真空脱水2 h后,氮气保护下密封保存;1,4-丁二醇(BDO),化学纯,用无水硫酸钙干燥24 h后,用4Å分子筛干燥1周;辛酸亚锡,美国空气化工产品公司生产.

1.2 弹性体样品的制备

聚氨酯弹性体通过一步法工艺进行制备. 先将BDO, TMP, PPG-2000按照当量比加入到250 mL三口烧瓶中,再加入催化剂(设计Sn²⁺离子含量为物料总量的0.1 wt%),在氮气保护下升温至70℃,搅拌混合均匀后冷却至室温,然后加入计量好的IPDI([NCO]/[OH] = 1.05),真空脱泡2 min后浇入预先加热好的模具中,在80℃下固化3 h,110℃下固化24 h,得到弹性体样品. 样品在室温下放置1周后进行性能测试. 实验设计弹性体样品的硬段含量为40%,通过调节扩链剂BDO与交联剂TMP的相对含量来制备了组不同交联密度的弹性体样品,如表1所示.

1.3 表征

交联密度测试,交联型弹性体参考标准HG/T 3870-2008进行溶胀实验. 先将样品切成重0.2 g厚度2 mm以下的薄片,浸入1,4-二氧六环中溶胀48 h,取出并用滤纸吸干表面的溶剂,记录

^{*} 2010-02-25 收稿,2010-05-25 修稿;国家科技部项目“汽车座椅革用聚氨酯树脂的研究与开发”(项目号2009GJC00035)资助;

^{**} 通讯联系人,E-mail:guiyouwang@ecust.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10041

溶胀前后样品的质量,每种样品进行 3 组平行实验。

拉伸性能测试,参照标准 GB/T 528-98 裁成标准哑铃型试样,用 SANS 公司微机控制电子拉力试验机在 25℃ 下进行力学性能测试,初始阶段拉伸速率为 0.1 mm/min,1 min 后速度切换至 50 mm/min,拉伸至试样断裂,每种试样进行 5 组平行测试。

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测试,将弹性体样品裁剪成 20 mm × 20 mm 大小的试样,用

Nicolet 5700 型 FTIR 分析仪进行全反射 (ATR) 测试,采用 TGS 检测器,分辨率 4 cm⁻¹,扫描 64 次。

差示扫描量热仪 (DSC) 测试,采用 TA Modulated DSC-2910 进行扫描测试,测试温度范围 -100 ~ 200℃,N₂ 保护,升温速率为 10 K/min。

热重分析 (TGA) 测试,采用 Netzsch STA 409 PC/PG 对样品进行热失重分析,在 N₂ 保护下对样品在室温至 500℃ 范围内进行热失重扫描,升温速率为 10 K/min。

Table 1 The molar ratio of BDO and TMP prepared for the PU elastomers and the parameters for the PU networks

Sample	BDO: TMP (molar ratio)	Content of TMP in PU elastomer × 10 ⁻⁴ (mol/g)	V _{pm} (%)	M _c	N _c × 10 ⁻⁴ (mol/g)
PUE-0	1:0	0	—	—	—
PUE-1	3:1	2.27	21.0	4937	2.03
PUE-2	2:1	2.92	23.9	3653	2.74
PUE-3	1:1	4.08	26.3	2857	3.50
PUE-4	1:2	5.10	28.2	2429	4.12
PUE-5	1:3	5.56	29.2	2279	4.39
PUE-6	0:1	6.80	31.5	1876	5.33

2 结果与讨论

2.1 网络结构

由于交联剂 TMP 的加入,制备的聚氨酯弹性体中形成了以 TMP 分子为交联点的三维空间网络结构.聚合物的交联密度通常用相邻交联点之间的链的平均分子量 (M_c) 来进行表征. M_c 可以通过溶胀实验并采用 Flory-Rehner 方程进行计算^[13]:

$$M_c = \frac{V_s \rho_p \left(V_{pm}^{1/3} - \frac{V_{pm}}{2} \right)}{-[\ln(1 - V_{pm}) + V_{pm} + \chi V_{pm}^2]} \quad (1)$$

方程中, V_s 为选用溶剂的摩尔体积, V_{pm} 为溶胀体中聚合物的体积分数, ρ_p 为聚合物的密度, 实验中参照标准 ASTM D792-00 进行测定. χ 是聚合物-溶剂之间的相互作用参数. 溶胀体中聚合物的体积分数 V_{pm} 通过式(2)计算。

$$V_{pm} = \frac{m_0 / \rho_p}{m_0 / \rho_p + (m' - m_0) / \rho_s} \times 100\% \quad (2)$$

m₀ 为聚合物溶胀前的质量, m' 为溶胀后聚合物网络的质量, ρ_s, ρ_p 分别为溶剂与聚合物的密度。

相互作用参数 χ 值可以通过(3)式进行计算。

$$\chi = B + \frac{V_s}{RT} (\delta_p - \delta_s)^2 \quad (3)$$

对于良溶剂 B = 0.34. 而 δ_p 与 δ_s 分别为聚合物的溶度参数与选用溶剂的溶度参数. 为确定 δ_p 值, 实验选取了具有不同 δ 值的 7 种溶剂对弹性体样品进行溶胀实验, 以溶胀度 Q (Q = 1/V_{pm}) 对溶剂的 δ 值作图, 并用 Gauss 拟合得到溶胀度最大时对应的 δ 值作为聚合物的溶度参数. 实验选取了两组交联密度相差较大的弹性体样品 PUE-1 与 PUE-5 进行溶胀实验, 溶胀度结果如图 1 所示. 对于 PUE-1 与 PUE-5 弹性体样品, 通过 Gauss 拟合得到的 δ_p 值均为 19.37 (J/cm³)^{1/2}, 因此可以认为在软段硬段结构单元相同并且硬段含量相同的情况下, 制备的聚氨酯弹性体样品具有相同的溶度参数. 由此, 结合在 1,4-二氧六环中的溶胀实验结果根据式(1)计算得到 6 种弹性体样品的交联密度, 计算结果列于表 1 中. 表 1 数据表明, 随着聚氨酯弹性体中 TMP 含量的增加, 交联点间的平均分子量 (M_c) 逐渐降低。

表 1 中, N_c 为每克弹性体样品中网络链的摩尔数 (N_c = 1/M_c). 以 N_c 对单位重量弹性体中的 TMP 含量作图, 如图 2 所示, 由图 2 可见, N_c 与 TMP 含量(x) 间存在良好的线性关系. 拟合出来的线性关系如式(4)所示. 这个结果说明, 聚氨酯弹性体网络的交联密度随着 TMP 相对含量的增加而线性增加. 如果聚氨酯弹性体形成的是理想

网络结构, 则其 N_c 值可以根据式(5)计算得出, 式(5)中 R 为交联点的官能度(对于 TMP, R 值为 3). 计算出的理想网络结构的 N_c 值与 TMP 含量的关系如图 2 中线性增加的虚线部分. 由图 2 数据可见, 实际形成的聚氨酯弹性体网络的 N_c 值远远低于理想网络. 这说明实际的聚氨酯弹性体网络存在缺陷. 在 Ferrer 等^[5]对 TDI 与多羟基聚醚化合物所形成的网络结构的研究中, 溶胀实验得到的实际交联密度也要低于理想网络结构, 偏离的程度与聚醚化合物的种类有很大关系. 这可能是由于实际的聚氨酯弹性体网络中存在分子内交联而导致有效交联点数目减少, 以及聚氨酯分子链中存在自由链端而使网络交联密度降低.

$$N_c = 0.0000576 + 0.6978x \quad (R^2 = 0.99692) \quad (4)$$

$$N_c = \frac{R}{2}x \quad (5)$$

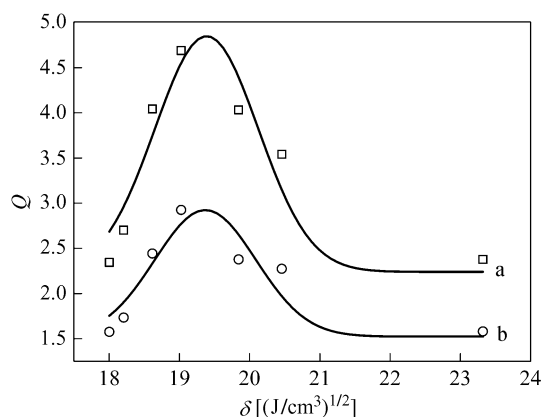


Fig. 1 Gaussian fit of the swelling coefficients versus solubility parameter for PUE-1 and PUE-5 samples
a) PUE-1; b) PUE-5

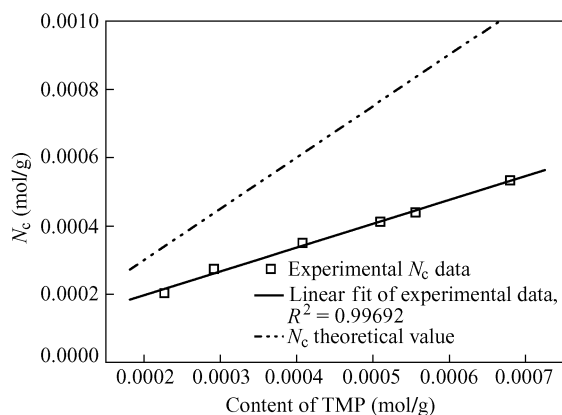


Fig. 2 Plot of the crosslink number per unit weight versus the content of TMP and the data calculated by theory

2.2 形态与结构

图 3 列出了 7 种不同的聚氨酯弹性体样品的 DSC 扫描曲线, 扫描结果列于表 2 中. 从图 3 可以看出, 所有弹性体样品均在 $-50 \sim -45^\circ\text{C}$ 与 $20 \sim 33^\circ\text{C}$ 两个温度范围内出现二级转折, 前者为聚氨酯聚醚软段相的玻璃化转变温度 ($T_g(\text{ss})$), 后者为 IPDI 与 BDO 和 TMP 反应形成的硬段相的 $T_g(\text{hs})$. 同时, 实验分别用 IPDI 与 BDO 反应 ($n(\text{IPDI}):n(\text{BDO}) = 1.05$) 以及 IPDI 与 TMP 反应 ($n(\text{IPDI}):n(\text{TMP}) = 1.05$) 合成模型化合物, 通过 DSC 得到了它们的 T_g , 以作为参照. 由表 2 中数据可知, 相比于模型化合物的 T_g 值, 聚氨酯弹性体软段相的 $T_g(\text{ss})$ 值有所上升, 而硬段相的 $T_g(\text{hs})$ 值有较大幅度的下降. 随着交联密度的提高, 聚氨酯弹性体软段相的 $T_g(\text{ss})$ 值有所下降, 但变化不大; 而硬段相的 $T_g(\text{hs})$ 值不断下降, 且 $T_g(\text{hs})$ 的范围不断变小.

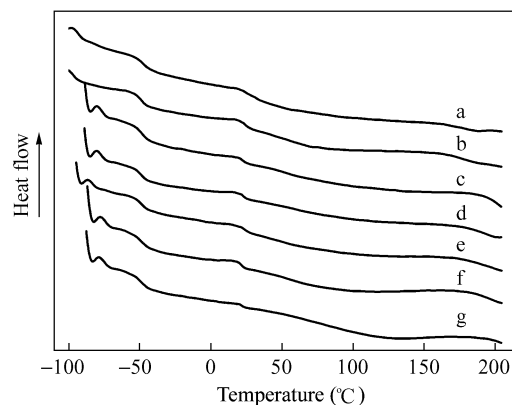


Fig. 3 DSC curves of PU elastomers with different crosslink densities
a) PUE-0; b) PUE-1; c) PUE-2; d) PUE-3; e) PUE-4; f) PUE-5; g) PUE-6

一般情况下, 嵌段共聚物中的 T_g 可以根据 Fox 方程(6)进行计算:

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} \quad (6)$$

对于聚氨酯弹性体体系, T_g 为软段相或硬段相的 T_g , W_1 为相区内参加共聚的结构单元 1 的质量分数, T_{g1} 为结构单元 1 的 T_g , W_2 为相区内结构单元 2 的质量分数 ($W_2 = 1 - W_1$), T_{g2} 为结构单元 2 的 T_g . 根据 Fox 方程, 由软段相与硬段相的 T_g 以及各种模型化合物的 T_g 即可以求出软段相与硬段相内不同结构单元的质量分数, 计算结果如表 3 所示. 由表 3 可知, 在硬段相中, 随着交联密度的提高, 有越来越多的软段结构混入硬段相

中,提高了相混合程度.对于软段相中的硬段结构含量则随着交联密度的提高而有所降低,但变化不是很大.

Sung^[14]等对基于 TDI 的聚氨酯研究结果表明,简单按照嵌段共聚物模型对聚氨酯的 T_g 进行分析会过大的估计软段相与硬段相间的微相混合程度.这是因为在聚氨酯体系中,除了软硬段形成的共聚结构,分子链间较强的氢键作用形成的物

理交联结构会对 T_g 产生影响.在本文研究的体系中,TMP 分子中的 3 个羟基均会与 IPDI 发生反应形成交联结构,从而限制了硬段与软段间的混合作用,使得软段与硬段结构间的氢键缔合作用减弱(见下面的 FTIR 数据),降低了物理交联效应,从而使软段相的 $T_g(ss)$ 值随着交联密度的提高有所降低.

Table 2 DSC scan results of PU elastomers with different crosslink densities

Sample	$T_g(ss)$ ($^{\circ}C$)	$\Delta T_g(ss)$ ($^{\circ}C$)	$T_g(hs)$ ($^{\circ}C$)	$\Delta T_g(hs)$ ($^{\circ}C$)	$T_g(PPG-2000)$ ($^{\circ}C$)	$T_g(IPDI + BDO)$ ($^{\circ}C$)	$T_g(IPDI + TMP)$ ($^{\circ}C$)
PUE-0	-47.0	8.5	32.4	9.3			
PUE-1	-48.6	7.7	24.2	5.7			
PUE-2	-48.2	7.5	22.8	4.6			
PUE-3	-48.7	7.0	22.7	4.6	- 63.5	74.4	116.3
PUE-4	-48.2	7.1	23.6	5.7			
PUE-5	-48.5	8.9	21.2	3.7			
PUE-6	-48.6	8.0	21.6	2.8			

Table 3 The hard segments and soft segments content in the hard domains and the soft domains

Sample	Hard segment domain		Soft segment domain	
	$W_{hs}(\%)$	$W_{ss}(\%)$	$W_{hs}(\%)$	$W_{ss}(\%)$
PUE-0	0.79	0.21	0.18	0.82
PUE-1	0.71	0.29	0.16	0.84
PUE-2	0.70	0.30	0.17	0.83
PUE-3	0.68	0.32	0.15	0.85
PUE-4	0.67	0.33	0.15	0.85
PUE-5	0.64	0.36	0.15	0.85
PUE-6	0.63	0.37	0.14	0.86

同时,对于不同交联密度的弹性体样品做了热失重测试(TGA),TGA 与微商热重曲线(DTG)曲线如图 4 所示.由图 4(b)可见,弹性体的微商热重曲线是由两个峰构成的,表明热降解为两步过程,峰位则对应着失重速率的最大值.不同弹性体的初始分解温度 T_i 及两步反应的最大分解速率所对应的温度 T_{max1} 、 T_{max2} 如表 4 所示.由表 4 可知,随着弹性体交联密度的增加,弹性体的初始分解温度以及第一步反应的最快热降解温度均不断提高,这表明交联结构使得聚氨酯弹性体有着更好的热稳定性.第二步反应的最快热降解温度则变化不大,这体现在 TGA 曲线的后半部分,不同交联密度的弹性体热重曲线基本重合. Jayabalan^[15]等在研究基于 HDI 的聚氨酯弹性体中也得到的类似的结果.

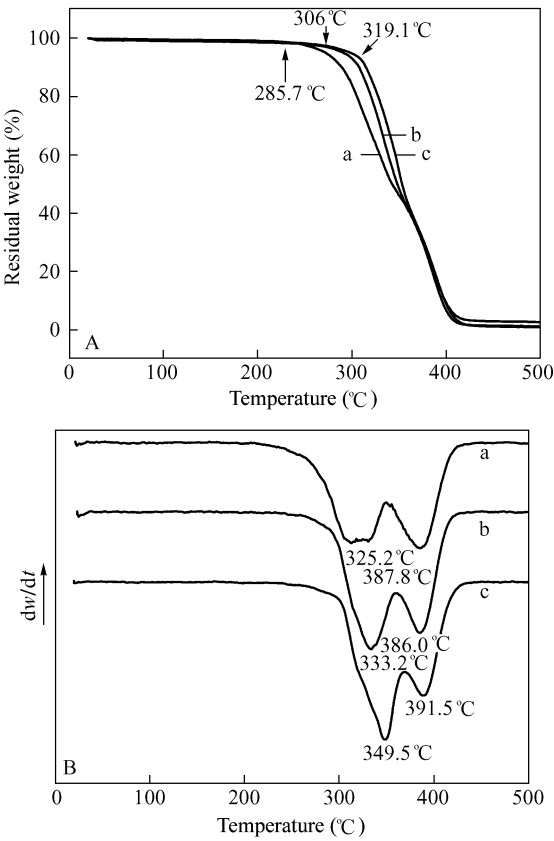


Fig. 4 TGA (A) and DTG (B) curves of PU elastomers with different crosslink densities
a) PUE-0; b) PUE-2; c) PUE-6

Table 4 TGA results of PU elastomers with different crosslink densities

Sample	M_c	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{\max 1}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{\max 2}$ ($^{\circ}\text{C}$)
PUE-0	—	285.7	325.2	387.8
PUE-1	4937	302.8	329.1	384.6
PUE-2	3653	306.0	333.2	386.0
PUE-3	2857	310.6	343.0	382.7
PUE-4	2429	314.1	344.5	383.6
PUE-5	2279	319.0	347.7	388.5
PUE-6	1876	319.1	349.5	391.5

2.3 FTIR 分析

聚氨酯中氨酯羰基会与氨基形成氢键,氢键化的氨酯羰基与游离的氨酯羰基在 FTIR 中的波数范围不同,通过对氨酯羰基峰(图 5)进行自解卷积确定不同吸收峰的具体峰位^[16,17],对应于氨酯羰基形成氢键的不同状态,其中 1690 cm^{-1} 为有序的氨酯羰基氢键, 1710 cm^{-1} 为无序的氨酯羰基氢键, 1725 cm^{-1} 为游离的氨酯羰基.通过最小二乘法对氨酯羰基曲线进行拟合分峰,图 6 列出了 PUE-0 和 PUE-6 的拟合分峰曲线.

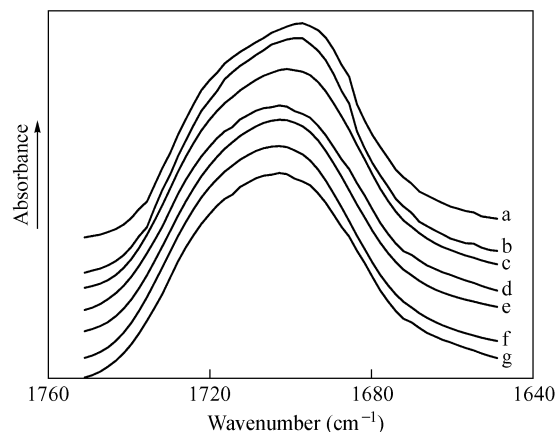


Fig. 5 Infrared spectra of carbonyl region for PU elastomers with different crosslink densities

a) PUE-0; b) PUE-1; c) PUE-2; d) PUE-3; e) PUE-4; f) PUE-5; g) PUE-6

从图 6 中可见,羰基区域存在三重峰,分别对应于有序的、无序的和游离的氨酯羰基吸收峰,从这三个峰的峰面积可以计算出氨酯羰基的氢键化程度($X_{B,UA}$),有序氢键化程度($X_{O,UA}$)和无序氢键化程度($X_{D,UA}$),计算公式如下:

$$X_{O,UA} = \frac{\sum \text{Area(ordered)}}{\sum [\text{Area(ordered)} + \text{Area(disordered)} + \text{Area(free)}]} \quad (7)$$

$$X_{D,UA} = \frac{\sum \text{Area(disordered)}}{\sum [\text{Area(ordered)} + \text{Area(disordered)} + \text{Area(free)}]} \quad (8)$$

$$X_{B,UA} = X_{O,UA} + X_{D,UA}$$

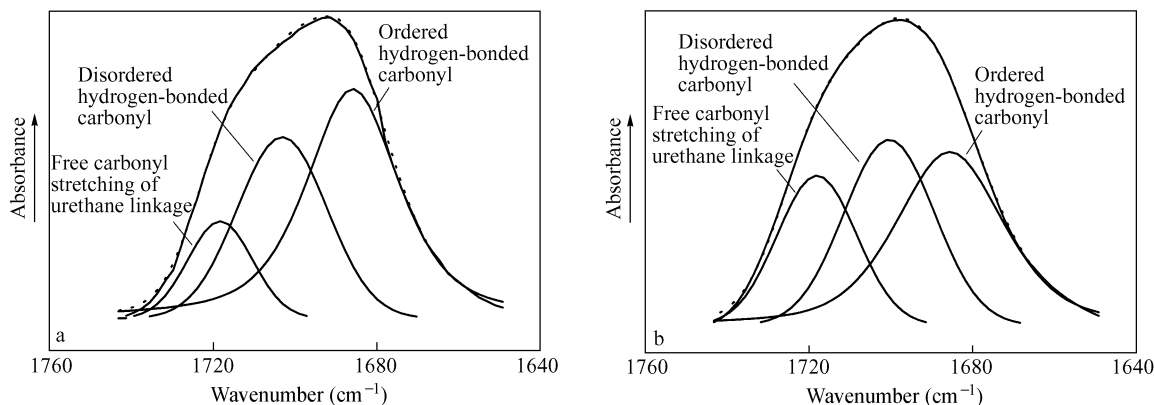


Fig. 6 Infrared spectra of carbonyl region for PU elastomers by least square curve fitting

a) PUE-0; b) PUE-6

通过最小二乘法拟合得到不同样品的氢键化程度,如表 5 所示.由表 5 可见,随着弹性体交联密度的提高,弹性体中的 $X_{B,UA}$ 值和 $X_{O,UA}$ 值均会随之下降.这个结果表明,提高交联密度会破坏聚

氨酯的氢键化结构,抑制有序结构的生成.这可能是由于氨酯羰基主要存在于聚氨酯的硬段结构中,而 TMP 与 IPDI 反应形成的具有交联结构的氨酯羰基也存在于硬段结构中,这种交联结构势

必破坏氨酯羰基的有序排列,从而导致弹性体的氢键化程度随着交联密度的提高而降低.同时,由DSC的分析结果可知,交联密度的提高使硬段相中软段含量不断增加,增加的软段破坏了硬段的有序结构,使弹性体的有序氢键化程度不断降低.

Table 5 Least square curve fitting results for infrared spectra analysis

Sample	X (%)		
	$X_{0,UA}$	$X_{D,UA}$	$X_{B,UA}$
PUE-0	55.2	28.0	83.2
PUE-1	53.9	30.7	84.6
PUE-2	48.7	22.0	70.7
PUE-3	43.3	20.3	63.6
PUE-4	42.6	24.5	67.1
PUE-5	41.5	23.9	65.4
PUE-6	40.7	23.1	63.8

2.4 力学性能

表6列出了不同交联密度下聚氨酯弹性体的力学性能.表6表明,弹性体的100%、300%定伸

应力、杨氏模量和邵氏硬度随着交联密度的增加而提高,且高于未加入交联剂的PUE-0弹性体样品,但断裂伸长率则随着交联密度的提高而降低.这个结果表明,提高网络的交联密度能显著地增加聚氨酯弹性体的刚性.在引入交联结构的初始阶段,弹性体的拉伸强度有小幅的上升,但在交联密度高于一定程度后,则拉伸强度随着交联密度的继续增加而有所下降.这是由于在交联型聚氨酯弹性体中,大分子链之间形成的化学交联一方面增强了分子链间的相互作用,这会增强弹性体的拉伸强度,而另一方面交联结构会使软硬段间的相混合程度变好,从而削弱硬段微相对于弹性体的增强作用,进而会降低弹性体的拉伸强度^[18].弹性体的扯断永久变形率是随着交联密度的升高而明显降低,这是因为分子链中交联点的增加限制了软段分子链的黏性流动,增强了分子链段间的相互作用,导致在外力作用取消之后,链段能迅速恢复到初始状态^[6].

Table 6 Mechanical properties of polyurethane elastomers with different crosslink density

Sample	M_c	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Modulus at 100% extension (MPa)	Modulus at 300% extension (MPa)	Young's modulus (MPa)	Residual elongation (%)	Shore A hardness
PUE-0	—	13.3	1392	2.2	3.7	0.8	110	71
PUE-1	4937	14.5	583	5.2	8.9	1.9	28	81
PUE-2	3653	14.5	394	5.6	9.9	2.4	13	83
PUE-3	2857	13.8	323	7.2	13.0	3.2	12	85
PUE-4	2429	13.2	258	7.9	—	4.4	12	87
PUE-5	2279	12.4	229	8.0	—	4.9	8	88
PUE-6	1876	12.4	169	9.5	—	10.4	4	89

3 结论

通过调节交联剂TMP的用量合成出不同交联密度的脂肪族聚氨酯弹性体.聚氨酯弹性体的

交联密度随TMP用量的增加而线性增加,但明显低于理想网络状态下的理论值.随着聚氨酯弹性体交联密度的增加,聚氨酯中软段和硬段间的微相混合程度、耐热性和刚性均显著增加.

REFERENCES

1 Zhang Y H, Xia Z B, Huang H, Chen H Q. J Anal Appl Pyrolysis, 2009, 84: 89 ~ 94
2 Lee D K, Tsai H B. J Appl Polym Sci, 2000, 75: 167 ~ 74
3 Nasar A S, Jikei M, Kakimoto M. Eur Polym J, 2003, 39: 1201 ~ 1208
4 Somani K P, Patel N K, Kansara S S, Rakshit A K. J Macrom Sci, 2006, 43: 797 ~ 811
5 Ferrer M C C, Babb D, Ryan A J. Polymer, 2008, 49: 3279 ~ 3287
6 Buckley C P, Prisacariu C, Caraculacu A. Polymer, 2007, 48: 1388 ~ 1398
7 Furukawa M, Mitsui Y, Fukumaru T, Kojio K. Polymer, 2005, 46: 10817 ~ 10822
8 Chiou B S, Schoen P S. J Appl Polym Sci, 2002, 83: 212 ~ 223
9 Daddin S, Burford R P, Chaplin R P. Polymer, 1996, 37: 785 ~ 792

- 10 Jena K K, Chattopadhyay D K, Raju K V S N. *Eur Polym J*, 2007, 43: 1825 ~ 1837
- 11 Zhang Jie(张杰), Hu Chunpu(胡春圃). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (9): 867 ~ 873
- 12 Kojio K, Nakashima S, Furukawa M. *Polymer*, 2007, 48: 997 ~ 1004
- 13 Flory P J, Rehner J. *J Chem Phys*, 1943, 11: 521 ~ 526
- 14 Sung C S P, Schneider N S. *Macromolecules*, 1975, 8: 68 ~ 73
- 15 Jayabalan M, Lizymol P P. *Polym Degrad Stab*, 1997, 58: 251 ~ 255
- 16 Valette L, Hsu C. *Polymer*, 1999, 40: 2059 ~ 2070
- 17 Luo N, Wang D N, Ying S K. *Polymer*, 1996, 37(14): 3045 ~ 3047
- 18 Zhang J, Hu C P. *Eur Polym J*, 2008, 44: 3708 ~ 3714

EFFECT OF CROSSLINK DENSITY ON THE STRUCTURES AND PROPERTIES OF ALIPHATIC POLYURETHANE ELASTOMER

ZHU Guangchao, WANG Guiyou, HU Chunpu

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology Shanghai 200237)

Abstract A series of crosslinked aliphatic polyurethane (PU) elastomers with various crosslink densities were synthesized by the reaction of isophorone diisocyanate (IPDI) with polyether diol, trimethylolpropane (TMP) and 1,4-butanediol (BDO) through one step method. The results showed that the crosslink density of PU elastomers exhibited a linear relationship to the content of TMP, while the content of hard segments of PU elastomers was fixed at 40 wt%. With the increase of the crosslink density of the PU elastomers, the glass transition temperature (T_g) value of the hard segment domains in the PU dropped significantly from 32°C to 21°C, the T_g value of the soft segment domains in the PU dropped slightly from -47°C to -48°C, and the degree of H-bonded urethane carbonyl in the PU decreased from 83% to 63%, which indicated that the micro-phase miscibility of the PU elastomers was enhanced. With the increase of the crosslink density of the PU elastomers, the TGA results showed that the onset decomposition and the maximum decomposition temperature of the PU elastomers increased from 285°C to 319°C and 325°C to 349°C respectively, which indicated that the thermal stability of the PU elastomers was also improved. The mechanical test indicated that the Young's modulus, modulus at 100% extension and Shore A hardness of the PU elastomers significantly increased with the increase of the crosslink density of PU, while the elongation at break decreased.

Keywords Aliphatic polyurethane elastomer, Crosslink density, Morphology and structure, Mechanical property