

# 具有超支化结构的聚醚型脂肪族聚氨酯弹性体的 合成与表征及力学性能研究\*

张 杰<sup>1,2</sup> 胡春圃<sup>1,2\*\*</sup>

(<sup>1</sup>教育部超细材料重点实验室 <sup>2</sup>华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237)

**摘 要** 用聚四氢呋喃醚二醇、端羟基超支化聚酯(HB-20)、异佛尔酮二异氰酸酯和1,4-丁二醇,合成了含有超支化结构的聚醚型脂肪族聚氨酯(PU)弹性体.通过 Flory-Rehner 公式计算了体系的交联密度;用 FT-IR、WAXD 和 DSC 表征了超支化 PU 的氢键化程度和形态.实验结果表明,在 PU 弹性体中引入少量的 HB-20,能提高氨基甲酸酯羰基的氢键化程度和软硬段间的微相分离程度,从而显著提高材料的拉伸强度.由于氢键化程度和交联密度双重效应的影响,含 6 wt% HB-20 的聚醚型 PU 与不含 HB-20 的 PU 相比拉伸强度提高了 2 倍多,达到 37.9 MPa,断裂伸长率仍高达 414%.

**关键词** 超支化聚酯,聚醚型脂肪族聚氨酯,氢键,微相分离,交联密度

树枝状聚合物以其新奇的空间结构和独特的性能已引起科学界的广泛兴趣<sup>[1,2]</sup>,但其合成路线繁杂、价格昂贵,限制了这类聚合物的应用.超支化聚合物与树枝状聚合物的结构与性能相似,合成过程较简单,被认为是 21 世纪的新型材料,受到科学界和工业界的普遍关注,已成为近十年来高分子材料领域研究的热点之一<sup>[3-5]</sup>.

脂肪族聚氨酯(PU)材料以其突出的非黄变性能广泛应用于合成 PU 材料,如泡沫、弹性体和水性 PU 等.然而,与芳香族 PU 相比,在相同的软段结构和硬段含量下,脂肪族 PU 的力学性能较低,特别是由异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)合成的脂肪族 PU 的力学性能最差<sup>[6]</sup>.为了提高脂肪族 PU 的力学性能,可以通过提高硬段含量实现,但是增加硬段含量,将增加价格昂贵的脂肪族异氰酸酯的用量,进一步提高脂肪族 PU 的成本.

近年来人们已开展了超支化聚合物应用在 PU 领域的研究.Jena 等<sup>[7]</sup>研究了超支化聚酯的代数及其对称性,对湿气固化的脂肪族聚氨酯脲形态结构和热性能的影响.Sheth 等<sup>[8]</sup>研究了用二环己基甲烷二异氰酸酯和聚醚多元醇合成的高支化聚氨酯脲(HBPUU)及其线型对照物(LPUU)的结构和性能关系,发现 HBPUU 的力学性能低于其线型对比物.Nasar 等<sup>[9]</sup>用端氨基芳香族超支化聚酰胺,制备了二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)型

PU 弹性体,发现超支化聚酰胺能够提高聚氨酯的拉伸强度(从 7.8 MPa 提高到 10.9 MPa).Czech 等<sup>[10-12]</sup>研究了超支化聚酯交联的 MDI 型 PU 网络的分子动力学及其结晶行为.Xu 等<sup>[13]</sup>用改性超支化聚酯制备了增韧聚丙烯.Han 等<sup>[14]</sup>将超支化聚酯作为降黏剂,用于氨纶纺丝调节其流变特性.迄今为止,有关用超支化交联改性 PU 材料,尤其在提高脂肪族 PU 材料力学性能方面的研究工作,尚鲜见文献报道.

前文已报道,含超支化结构的聚醚型脂肪族 PU 弹性体的力学性能有较大幅度的提高<sup>[15]</sup>.本文分别以聚四氢呋喃醚二醇、端羟基超支化聚酯(HB-20)、IPDI 和 1,4-丁二醇,合成了含有超支化结构的聚醚型脂肪族 PU 弹性体.与不含 HB-20 的 PU 相比,当硬段含量为 40 wt%、HB-20 的含量为 6 wt% 时,所合成的聚醚型脂肪族 PU 的拉伸强度提高了 2 倍多,达到 37.9 MPa,断裂伸长率仍高达 414%,与材料的结构和形态有关.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

端羟基超支化脂肪族聚酯(HB-20, Boltorn<sup>TM</sup> H20, 每个分子带有 16 个端羟基,  $M_n = 1747$ ),工业品,由瑞典 Perstorp AB 公司提供.聚四氢呋喃醚二醇(PTMEG,  $M_n = 2000$ ),工业品, BASF 公司生

\* 2008-09-25 收稿, 2008-11-02 修稿;上海市重点学科建设项目(项目号 B502)资助; \*\* 通讯联系人, E-mail: cphu@guomai.sh.cn

产,使用前 $(100 \pm 5)^\circ\text{C}$ 真空干燥 2 h. 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 工业品, Bayer Materialsceince 公司生产. 1,4-丁二醇 (BDO), 化学纯, 上海凌峰化学试剂公司生产, 使用前  $60^\circ\text{C}$  真空干燥 24 h. *N*-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP), 化学纯, 上海菲达工贸有限公司生产, 使用前 0.4 nm 分子筛浸泡 1 周. 其他原料均为化学试剂, 直接使用.

### 1.2 具有超支化结构的聚氨酯及其膜的制备

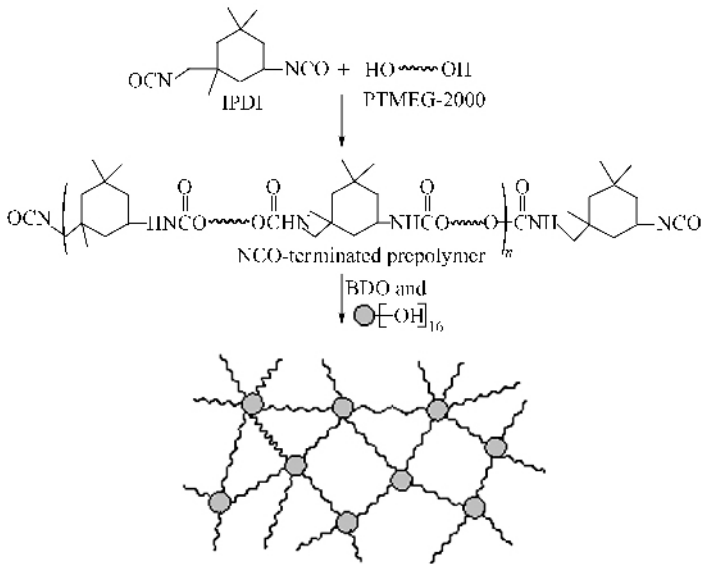
在装有搅拌器、温度计、氮气导管和真空接口的 250 mL 四口圆底烧瓶中, 加入按化学计量的 PTMEG、IPDI 和二月桂酸二丁基锡 (DBTDL) (反应物总质量的 0.1 wt%) 混合均匀, 升温至  $80 \sim 90^\circ\text{C}$  反应. 用二正丁胺滴定法测定 NCO 的变化, 直到 NCO 含量接近理论值, 得到微黄色粘稠的端 NCO 脂肪族 PU 预聚体.

固定聚氨酯弹性体的硬段含量为 40%, 将化学计量的 BDO 与 HB-20/NMP 溶液 (HB-20/NMP = 1/1, W/W) 混合均匀后, 加入上述合成的预聚体中, 快速混合并真空脱除气泡后, 浇入玻璃模具

(20 cm  $\times$  15 cm  $\times$  2 mm). 分别于  $70^\circ\text{C}$  固化 1 h,  $90^\circ\text{C}$  固化 2 h, 再于真空烘箱中  $110^\circ\text{C}$  后固化 6 h, 脱除残余的 NMP, 得到具有超支化结构的聚醚型脂肪族 PU 弹性体, 简称为 ET-*X*, 其中 *X* 表示 HB-20 在体系中的质量百分数, 其合成过程如示意图 1 所示. 最后将制备的 PU 弹性体置于干燥器中, 室温放置 7 天后进行性能测试. 为了比较, 同时合成了不含 HB-20 的聚醚型 PU, 简称 ET-0. 表 1 列出了合成聚氨酯弹性体时的配方.

| Table 1 The formulation of PU elastomers containing HB-20 <sup>a</sup> |             |                   |              |            |
|------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------------|--------------|------------|
| Sample                                                                 | IPDI<br>(g) | PEMTG-2000<br>(g) | HB-20<br>(g) | BDO<br>(g) |
| ET-0                                                                   | 100         | 195.2             | 0            | 30.2       |
| ET-2                                                                   | 100         | 201.0             | 6.7          | 27.3       |
| ET-4                                                                   | 100         | 207.1             | 13.8         | 24.2       |
| ET-6                                                                   | 100         | 213.5             | 21.4         | 21.0       |
| ET-8                                                                   | 100         | 220.4             | 29.4         | 17.6       |
| ET-16                                                                  | 100         | 253.1             | 67.5         | 1.2        |

<sup>a</sup> Hard segment content : 40 wt% ; Isocyanate index : 0.95



Scheme 1 Synthetic process of aliphatic polyurethane containing HB-20

### 1.3 表征

试样的透射红外光谱采用美国热电公司的 Nicolet 5700 FTIR 仪, 在  $25^\circ\text{C}$  时测定, 样品扫描次数 32 次, 分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ . 样品的核磁共振波谱 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 采用德国 Bruker 公司的 500 Hz 超导傅立叶变换核磁共振波谱仪, 在  $25^\circ\text{C}$  时测定. 差示扫描量热 (DSC) 图谱在氮气保护下, 用美国 TA 公司的 DSC 2010 型分析仪测定, 升温速度为  $20\text{ K/min}$ . 样品的广角 X 射线衍射 (WAXD) 分析用

RINT2000 型 X 射线衍射仪, 于  $25^\circ\text{C}$  时测定, 测定电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描范围  $3^\circ \sim 50^\circ$ , 波长  $0.154\text{ nm}$ , 扫描速度  $1.2 (^\circ)/\text{min}$ . PU 弹性体的力学性能测试用日本岛津 AG-2000A 材料力学测试仪, 按 GB1040-79, 在  $25^\circ\text{C}$  时测试, 拉伸速率为  $50\text{ mm/min}$ . PU 的交联密度采用平衡溶胀法测定, 室温下将弹性体试样在二甲基甲酰胺中浸泡 7 天后测定质量增加百分数, 然后通过 Flory-Rehner 公式<sup>[16]</sup>, 计算网络的交联密度  $V$  ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ):

$$V = - \left[ \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + X \cdot V_r^2}{V_s(V_r^{1/3} - V_r/2)} \right] \quad (1)$$

式中,  $V_s$  是溶剂的摩尔体积;  $X$  是溶剂和聚合物的相互作用参数, 经溶解度参数法<sup>[17]</sup> 测定为  $1.093 \times 10^{-2}$ ;  $V_r$  是聚合物在溶胀交联聚合物中的体积分数, 由下列公式求得:

$$V_r = \frac{1}{1 + Q \frac{\rho_r}{\rho_s}} \quad (2)$$

其中,  $Q$  为样品溶胀后质量增加的百分数,  $\rho_s$  和  $\rho_r$  分别为溶剂和试样未溶胀时的密度.

2 结果与讨论

2.1 超支化聚氨酯弹性体的表征

图 1 列出了超支化聚酯 HB-20、PTMEG 的预聚体以及含有 HB-20 的聚醚型 PU 的 FTIR 谱图, 其中 PTMEG 预聚体在  $2260\text{ cm}^{-1}$  处出现 NCO 的吸收峰, 在  $1720\text{ cm}^{-1}$  处出现氨基甲酸酯中  $\text{C}=\text{O}$  (氨基羰基) 的吸收峰, 而在  $3330\text{ cm}^{-1}$  处出现了氨基甲酸酯中的  $\text{N}-\text{H}$  伸缩振动吸收峰, 表明已合成了端异氰酸酯基的 PTMEG 预聚体. 由图 1 中的曲线(b)和曲线(c)可以看出, 在形成 PU 弹性体后,  $2260\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  的吸收峰完全消失,  $3330\text{ cm}^{-1}$  处氨基甲酸酯的  $\text{N}-\text{H}$  伸缩振动吸收峰的强度明显增强. 虽然  $3340\text{ cm}^{-1}$  处的羟基吸收峰明显减弱, 但由于  $3340\text{ cm}^{-1}$  处的羟基缔合吸收峰与  $3330\text{ cm}^{-1}$  处氨基甲酸酯的  $\text{N}-\text{H}$  伸缩振动吸收峰重叠, 故很难说明 HB-20 中的羟基已完全与 NCO 反应, 为此进一步通过  $^1\text{H-NMR}$  表征了超支化聚酯中的羟基与 IPDI 的反应, 如图 2 所示. 由图 2 可见, HB-20 中的两类羟基(末端单元

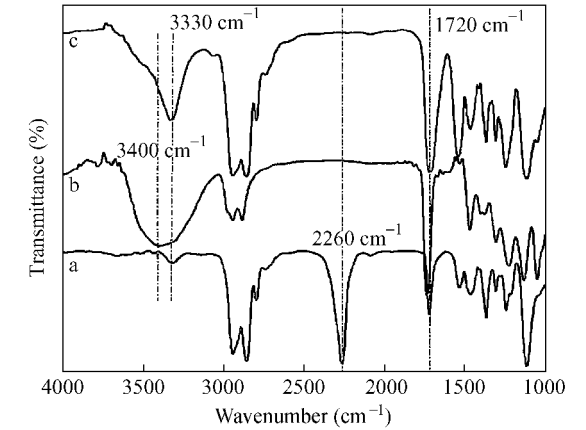


Fig. 1 FTIR spectra of PTMEG/IPDI Prepolymer (a), HB-20 (b) and ET-6 (c)

羟基—OH<sub>T</sub>和线性单元羟基—OH<sub>L</sub>), 与 IPDI 反应后, 其化学位移峰消失, 说明超支化聚酯上的羟基已与 IPDI 完全反应, PU 大分子链中已引入了超支化结构, 合成了超支化 PU 弹性体.

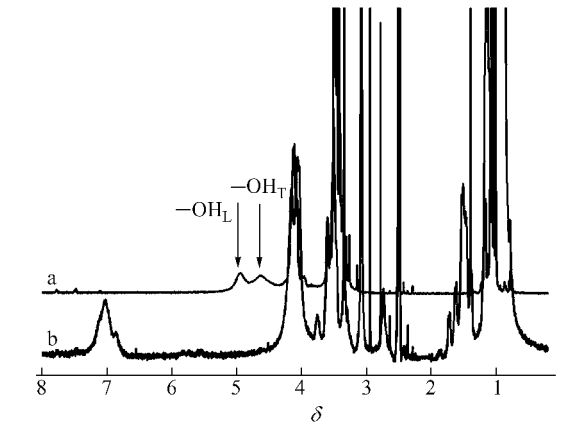


Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  spectra of HB-20 (a) and the reaction product of HB-20 with IPDI (b)

多官能团的 HB-20 引入了 PU 体系后, 相当于“交联剂”, 将形成交联网络结构. 为此测定了超支化 PU 弹性体的交联密度, 结果列于表 2. 由表 2 数据可以看出, 随着体系中超支化聚酯含量的提高, PU 的交联密度增大, 进一步证实已合成了具有超支化结构的聚醚型 PU. 表 2 同时列出了通过计算得到的这类 PU 体系中线型链段(LS)的理论分子量、线型链段中的软段(SS)含量和氨基甲酸酯羰基的含量. 有关这些结构参数, 下面将进行讨论.

Table 2 Some structural parameters of PU elastomers containing HB-20<sup>a</sup>

| Sample | $V \times 10^4$<br>(mol/cm <sup>3</sup> ) | Quivalent weight<br>of the urethane<br>carbonyls in LS | SS content<br>in LS(wt%) | Theoretical<br>MW of LS |
|--------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| ET-0   | 0.00                                      | 1.02                                                   | 60                       | —                       |
| ET-2   | 0.11                                      | 1.06                                                   | 61                       | 7520                    |
| ET-4   | 0.43                                      | 1.09                                                   | 62                       | 6950                    |
| ET-6   | 1.78                                      | 1.14                                                   | 64                       | 6357                    |
| ET-8   | 4.05                                      | 1.19                                                   | 65                       | 5719                    |
| ET-16  | 7.44                                      | 1.52                                                   | 71                       | 2684                    |

<sup>a</sup> Hard segment content 240 wt %

2.2 超支化聚氨酯的力学性能

表 3 列出了超支化 PU 材料的力学性能. 可以看出, 这类 PU 弹性体的拉伸强度随 HB-20 含量的增加而升高, 断裂伸长率则随 HB-20 含量的增加而下降. 当 HB-20 含量为 6 wt % 时, ET-6 的拉

伸强度达到最大值,为 37.9 MPa,并仍保持较高的断裂伸长率(414%).与不含 HB-20 的 PU(ET-0)相比,ET-6 的拉伸强度提高了 2 倍多,说明引入少量 HB-20 后,显著增强了 PU 的拉伸强度.

| Table 3 Mechanical properties of PU elastomers containing HB-20 |                        |                         |
|-----------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------|
| Sample                                                          | Tensile strength (MPa) | Elongation at break (%) |
| ET-0                                                            | 12.4 ± 0.9             | 704 ± 47                |
| ET-2                                                            | 11.3 ± 0.6             | 555 ± 45                |
| ET-4                                                            | 11.9 ± 1.3             | 552 ± 27                |
| ET-6                                                            | 37.9 ± 0.4             | 414 ± 1.3               |
| ET-8                                                            | 19.8 ± 1.2             | 329 ± 11                |
| ET-16                                                           | 14.1 ± 0.8             | 197 ± 16                |

2.3 超支化聚氨酯的微观结构和形态

上述实验结果表明,超支化结构对 PU 的力学性能产生了明显的影响,显然与超支化 PU 的形态结构和交联密度有关,为此首先通过 FT-IR 研究了超支化聚氨酯的氢键化行为.已知在 PU 的硬段-硬段之间以及硬段-软段之间,可以形成 3 种类型的氢键,如示意图 2 所示.

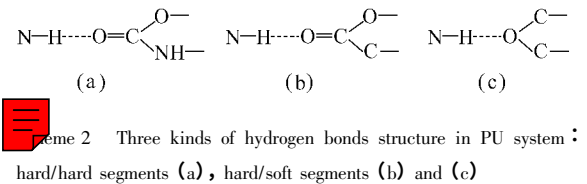


图 3 和 4 分别列出了不同的超支化 PU 样品的 FTIR 谱图及其羰基区域的特征吸收峰.表 4 列出了 3 种不同羰基(自由羰基、无序氢键化羰基与有序氢键化羰基)的特征吸收峰的归属<sup>[18-20]</sup>.由图 4 看出,在 1695 cm<sup>-1</sup>至 1745 cm<sup>-1</sup>范围内,出现了羰基的宽峰吸收谱带.对该谱带傅里叶自去卷积可以得到多重吸收峰,再通过最小二乘法和高斯-洛伦兹分峰技术,对羰基区域进行曲线拟合,可以得到各分峰的面积,进而表征氢键化程度<sup>[18, 21]</sup>.其中氨酯羰基的总氢键化程度( $X_b$ ),有序氢键化程度( $X_o$ )和无序氢键化程度( $X_d$ ),可按下式定义:

$$X_b = \frac{\sum \text{Area}(\text{bonded})}{\text{Area}(1730 \sim 1735 \text{ cm}^{-1}) + \sum \text{Area}(\text{bonded})} = \frac{X_o + X_d}{X_o + X_d} \quad (3)$$

$$X_o = \frac{\sum \text{Area}(1695 \sim 1708 \text{ cm}^{-1})}{\text{Area}(1730 \sim 1735 \text{ cm}^{-1}) + \sum \text{Area}(\text{bonded})} \quad (4)$$

$$X_d = \frac{\sum \text{Area}(1709 \sim 1724 \text{ cm}^{-1})}{\text{Area}(1730 \sim 1735 \text{ cm}^{-1}) + \sum \text{Area}(\text{bonded})} \quad (5)$$

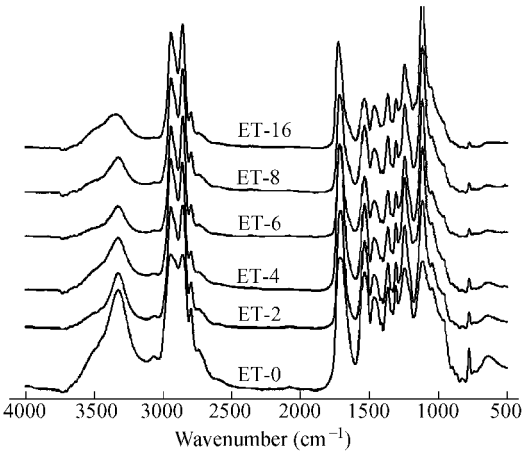


Fig. 3 FTIR spectra of ET-PU containing HB-20

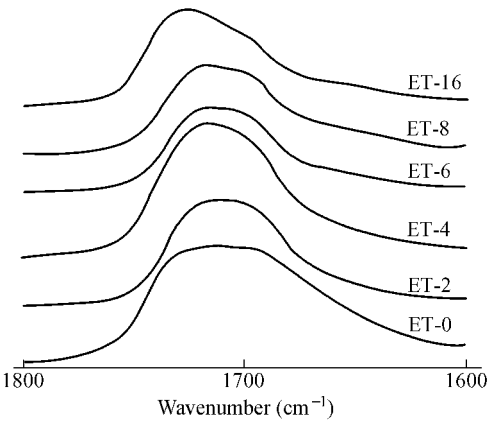


Fig. 4 FTIR spectra of the absorption bands in the carbonyl region for ET-PU containing HB-20

Table 4 Assignment of the absorption bands in carbonyl region of FT-IR spectra for PU

| Wavenumber (cm <sup>-1</sup> ) | Assignment                                    |
|--------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1730                           | Free carbonyl stretching of urethane linkages |
| 1720                           | Disordered hydrogen-bonded carbonyl           |
| 1700                           | Ordered hydrogen-bonded carbonyl              |

对图 4 进行分峰处理并按公式(3)~(5)计算了氢键化程度,结果列于表 5.表 5 显示出,在聚醚型 PU 弹性体中,当 HB-20 的含量为 6 wt% 时, $X_o$  和  $X_b$  明显增大,其中总氢键化程度达到

100% 继续增大 HB-20 含量,PU 中的  $X_b$ 、 $X_o$  的值又随之下降,这一现象可能与体系中的超支化结构参与大分子网络氢键的形成<sup>[15]</sup> 以及与表 2 所列出的 PU 中线型链段分子量的改变有关.在 PU 硬段含量不变的条件下,随着 HB-20 含量的增加,线型链段的分子量降低,而氨基甲酸酯羰基的当量浓度增加,从而增强了体系的氢键化程度.随超支化聚酯的含量进一步增加,线性链段的分子链

长度进一步缩短,超支化结构导致的交联密度进一步增大,有可能限制了部分线型链段的运动,使氢键化程度降低.断裂伸长率主要和体系的交联密度有关.随着体系中 HB-20 含量的提高,交联密度持续增高,线型链段的长度持续降低(见表 2),从而导致分子链的伸展程度受限,断裂伸长率降低.

Table 5 Least-square-curve-fitting FT-IR spectra in urethane carbonyl region for different ET-PU elastomers with HB-20

| Sample | Peak area(%)             |                          |                                 | $X_o$ (%) | $X_d$ (%) | $X_b$ (%) |
|--------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
|        | 1696 (cm <sup>-1</sup> ) | 1712 (cm <sup>-1</sup> ) | 1730 ~ 1735 (cm <sup>-1</sup> ) |           |           |           |
| ET-0   | 37.6                     | 42.7                     | 19.7                            | 37.6      | 42.7      | 80.3      |
| ET-2   | 36.5                     | 41.4                     | 22.1                            | 36.5      | 41.4      | 77.9      |
| ET-4   | 56.1                     | 26.6                     | 17.4                            | 56.1      | 26.6      | 82.7      |
| ET-6   | 56.0                     | 44.0                     | 0.0                             | 56.0      | 44.0      | 100.0     |
| ET-8   | 44.9                     | 40.5                     | 14.6                            | 44.9      | 40.5      | 85.4      |
| ET-16  | 31.2                     | 24.9                     | 43.5                            | 31.2      | 24.9      | 56.1      |

已知 PU 中较高的氢键化程度可以促使硬段的有序排列,从而影响微相分离的形态,为此进一步通过 WAXD 和 DSC 对 ET-PU 样品的微观形态进行了表征.图 5 列出了 ET-6 的 WAXD 图谱,显示出典型的无定形态,可能是由于硬段中 IPDI 的构象异构体,限制了聚氨酯硬段的结晶性,因而呈现无规非晶态结构.

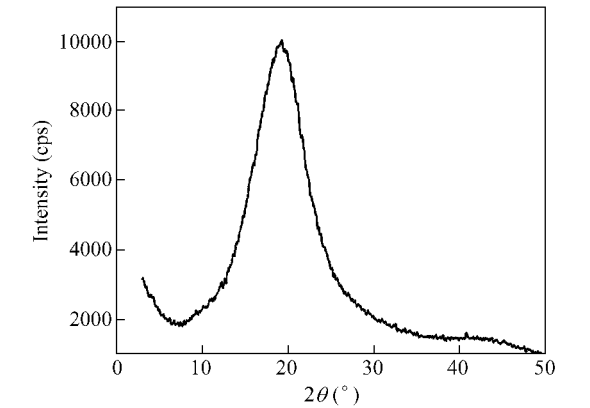


Fig. 5 WAXD spectrum of ET-6

进一步测定了 ET-PU 样品的一次和二次 DSC 扫描曲线,如图 6 和 7 所示,DSC 的扫描结果列于表 6 中.

在图 6、7 的一次和二次 DSC 曲线中都没有出现硬段的结晶熔融峰,这与 WAXD 的测定结果一致.表 6 表明,ET-PU 的玻璃化转变温度( $T_g$ )不随 HB-20 的含量而变化,且接近于纯软段 PTMEG 的  $T_g$ ,表明这类聚醚型超支化 PU 中具有较高的微相

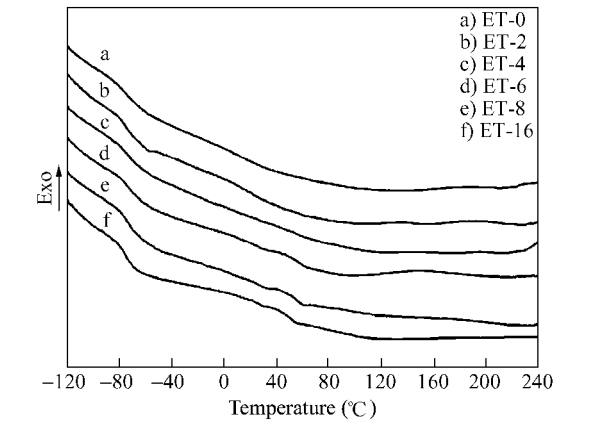


Fig. 6 DSC first scan curves for ET-PU containing HB-20

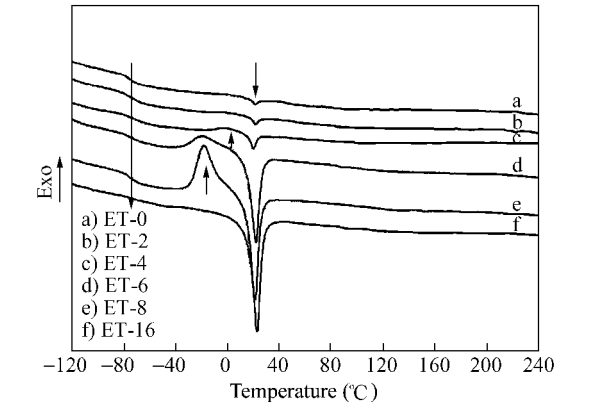


Fig. 7 DSC second scan curves for ET-PU containing HB-20

分离程度.经高温退火处理后的二次 DSC 扫描曲线上,试样的  $T_g$  仍基本不变,但出现了冷结晶峰

( $T_{cc,s}$ )和熔融吸热峰( $T_{m,s}$ ),这一现象与 Czech 等<sup>[11]</sup>研究超支化聚酯交联的 MDI 型 PU 网络的分子动力学及其结晶行为结果类似.图 7 中的冷结晶峰和熔融吸热峰可归因于聚醚软段的结晶,因为在

退火促进 PU 软硬段间微相分离的同时,使软段的有序程度进一步提高.表 6 中试样的熔融吸热峰的强度( $\Delta H_m$ )随超支化聚酯含量提高而增大,与线型链段中软段含量增多有关(见表 2).

Table 6 DSC scan results for ET-PU with HB-20<sup>a</sup>

| Sample <sup>b</sup> | $T_{gl}$ (°C) | $T_{g2}$ (°C) | $T_{cc,s}$ (°C) | $T_{m,s}$ (°C) | $\Delta H_m$ (J/g) |
|---------------------|---------------|---------------|-----------------|----------------|--------------------|
| ET-0                | -75           | -76           | —               | 21             | 1.1                |
| ET-2                | -73           | -76           | —               | 22             | 1.2                |
| ET-4                | -74           | -74           | -1              | 20             | 2.6                |
| ET-6                | -74           | -75           | -19             | 22             | 24.6               |
| ET-8                | -73           | -75           | -18             | 21             | 27.7               |
| ET-16               | -75           | -73           | —               | 23             | 35.7               |

<sup>a</sup>  $T_g$  of PEMGE-2000 is -75°C ;<sup>b</sup>  $T_{gl}$  :  $T_g$  of soft-segment of DSC first scan ;  $T_{g2}$  :  $T_g$  of soft-segment of DSC second scan

3 结论

在含有超支化结构的聚醚型脂肪族 PU 弹性体中,同时存在由氢键和微观分相形态引起的物理交联效应和由超支化结构导致的化学交联结构.在这种物理与化学的双重效应影响下,使聚醚

型脂肪族 PU 弹性体的拉伸强度有较大幅度的提高,其中 ET-6 的拉伸强度高达 37.9 MPa,而断裂伸长率仍高达 414%.与此同时,由于超支化结构带来的化学交联结构,导致聚氨酯弹性体的断裂伸长率逐渐降低.

REFERENCES

1 Aulenta F, Hayes W, Rannard S. *Eru Polym J*, 2003, 39(9) :1741 ~ 177

2 Martin H, Kinns H, Mitchell N, Astier Y, Madathil R, Howorka S. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(31) :9640 ~ 9649

3 Grundke K, Azizi M, Ziemer A, Michel S, Pleul D, Simon F, Voit B, Kreitschmann M, Kierkus P. *Surface Coatings International Part B :Coatings Transactions*, 2005, 88 :101 ~ 106

4 Mikhaylova Y, Pigorsch E, Grundke K, Eichhorn K J, Voit B. *Macromol Symp*, 2004, 210 :271 ~ 280

5 Xu G, Shi W F, Gong M, Yu F, Feng J P. *Poly Adv Technol*, 2004, 15 :639 ~ 644

6 Lee D K, Tsai H B. *J Appl Polym Sci*, 2000, 75 :167 ~ 174

7 Jena K K, Chattopadhyay D K, Raju K V S N. *Eur Polym J*, 2007, 43 :1825 ~ 1837

8 Sheth J P, Unal S, Yilgor E, Yilgor I, Beyer F L, Long T E, Wilkes G L. *Polymer*, 2005, 46 :10180 ~ 10190

9 Nasar A S, Jikei M, Kakimoto M-a. *Eur Polym J*, 2003, 39 :1201 ~ 1208

10 Okrasa L, Zigon M, Zagar E, Czech P, Boiteux G. *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351 :2753 ~ 2758

11 Czech P, Okrasa L, Ulanski J, Boiteux G, Mechin F, Cassagnau P. *J Appl Polym Sci*, 2007, 105 :89 ~ 98

12 Czech P, Okrasa L, Mechin F, Boiteux G, Ulanski J. *Polymer*, 2006, 47 :7207 ~ 7215

13 Xu N, Shi W F. *J Mater Sci*, 2006, 41 :3707 ~ 3713

14 Han K Q, Li W J, Wu C X, Yu M H. *Polym Int*, 2006, 55 :898 ~ 903

15 Zahng J, Hu C P. *Eur Polym J*, 2008, 44(11) :3708 ~ 3714

16 Flory P J, Hoeve C A J. *J Polym Sci*, 1962, 60 :155 ~ 164

17 Cluff E F, Gladding E K, Pariser R. *J Polym Sci*, 1960, 45 :341 ~ 345

18 Luo N, Wang D N, Ying S K. *Polymer*, 1996, 37(16) :3577 ~ 3583

19 Yilgor I, Yilgor E, Guler I G, Ward T C, Wilkes G L. *Polymer*, 2006, 47 :4105 ~ 4114

20 Yang Juan(杨娟), Wang Guiyou(王贵友), Hu Chunpu(胡春圃). *Acta Chim Sinica(化学学报)*, 2006, 64(16) :1737 ~ 1742

21 Wang G Y, Zhu M Q, Hu C P. *J Polym Sci Part A :Polym Chem*, 2000, 38(1) :136 ~ 144

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF  
POLYETHER-BASED ALIPHATIC POLYURETHANE ELASTOMERS  
COMPOSED OF HYPERBRANCHED POLYESTER SEGMENTS

ZHANG Jie<sup>1,2</sup>, HU Chunpu<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> Key Laboratory for Ultrafine Materials, Ministry of Education ;

<sup>2</sup> School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

**Abstract** Aliphatic polyether-based polyurethane (PU) elastomers with hyperbranched polyester segments were synthesized by prepolymer process from polytetramethylene ether glycol, hydroxyl-terminated hyperbranched polyester (HB-20), IPDI and 1,4-butanediol. The crosslinking density of the PU elastomer was calculated by using the Flory-Rehner equation. The degree of hydrogen bonding, the microstructure and the morphologies of these PU materials were characterized by means of FTIR, WAXD and DSC, respectively. The experimental results indicated that the PU elastomers containing small amount of HB-20 exhibited the enhanced hydrogen bonding and the micro-phase separated morphologies as well as the mechanical properties. As compared with the comparable PU specimen, the tensile strength of the polyether-based aliphatic PU containing 6 wt% HB-20 increased by 2.1 times, up to 37.9 MPa, and the elongation at break was still as high as 414%, resulting from the dual effects of the hydrogen bonding and the crosslinking density in the PU system.

**Keywords** Hyperbranched polyester, Polyether-based aliphatic polyurethane, Hydrogen-bond, Microphase separation, Crosslinking density