

硫醇-烯-异氰酸酯光-热双固化弹性聚氨酯研究

张 洁^{1,2}, 李佳林², 王宇博^{1,2}, 金君素^{1*}

(1. 膜分离过程与技术北京市重点实验室 北京化工大学, 北京 100029;

2. 郯城博化化工科技有限公司, 郯城 276100)

摘要:通过顺序进行光引发的硫醇-烯和热引发的硫醇-异氰酸酯点击反应,设计合成了具有高冲击韧性的聚氨酯弹性体(TPU)。通过对材料的结构和性能进行傅里叶红外光谱(FT-IR)、折射率、拉伸、冲击强度和硬度测试、示差扫描量热法(DSC)、动态热机械分析(DMA)以及热失重(TGA)等研究表明,因聚合网络交联密度的提高和刚性的降低,合成的硫醇-烯-异氰酸酯顺序光-热双固化弹性聚氨酯相对于硫醇-异氰酸酯二元体系的冲击韧性得到显著提高。当 $C=C/NCO$ 摩尔比为 50/50 和 30/70 时,缺口冲击强度分别为 24.28 和 18.57 kJ/cm²,与增韧前相比,其冲击强度分别提高了 92.2% 和 47.0%。此外,通过不同的硫醇、异氰酸酯结构和 $C=C/NCO$ 摩尔比对 TPU 的光学、力学和热性能的影响研究,表明改变双固化过程中的聚合组分可以得到性能不同的材料,该类材料可用于光电材料、牙科材料等领域。

关键词:硫醇-烯-异氰酸酯; 弹性聚氨酯; 光-热双固化; 冲击韧性

硫醇点击化学由于高效性和多功能性,受到人们的广泛关注,包括巯基-烯/炔^[1,2]、巯基-丙烯酸酯^[3,4]、巯基-异氰酸酯^[5~7]、巯基-环氧^[8,9]、巯基-马来酰亚胺^[10,11]等。

硫醇-异氰酸酯点击反应能够合成具有高折射率和高硬度的聚硫氨酯类光学树脂^[7],由于硫代氨基甲酸酯键的氢键作用力较强,此类材料冲击韧性通常较差。硫醇-烯的光聚合网络则具有交联密度高且交联均匀的特点,并且由于形成硫醚键而具有较强的柔性。研究表明,向硫醇-烯二元体系中引入异氰酸酯单体,通过提高硫代氨基甲酸酯键的含量,杂化材料的拉伸性能和弹性模量可以得到明显提高^[11~13],三元杂化网络可有效整合各组分优点来提高材料的综合性能,合成的透明弹性聚氨酯(TPU)具有很好的力学性能^[12,14~16]。

选取不同结构的硫醇、异氰酸酯和具有三个碳碳双键官能团的异氰脲酸三烯丙酯,通过顺序光-热双固化合成工艺,向硫醇-异氰酸酯二元体系中引入烯单体,合成组分不同的 TPU,结合硫醇-烯点击形成均匀致密交联网络和柔性硫醚键的特点,提高冲击韧性。研究聚合单体硫醇、异氰酸酯的结构和 $C=C/NCO$ 的摩尔比对 TPU 冲击性能的影响,制备一种可应用于光电材料、牙科材料等领域的 TPU 材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)(TMPMP)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(PETMP)均购自 Sigma-Aldrich;4-巯甲基-3,6-二硫杂-1,8-辛二硫醇(GST),郯城博化化工科技有限公司;六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、对苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)均购自万华化学集团股份有限公司;Zelec UN 脱模剂,Stepan 公司;异氰脲酸三烯丙酯(TATAT)、二苯甲酮(BP)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)均购自阿拉丁试剂。单体结构式见图 1。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.05.010

收稿:2021-04-14;修回:2021-08-15;

基金项目:国家自然科学基金资助(21878017);

作者简介:张洁(1995-),女,硕士研究生,主要研究方向为聚氨酯增韧;

* 通讯联系人:金君素,E-mail: jinjs@mail.buct.edu.cn.

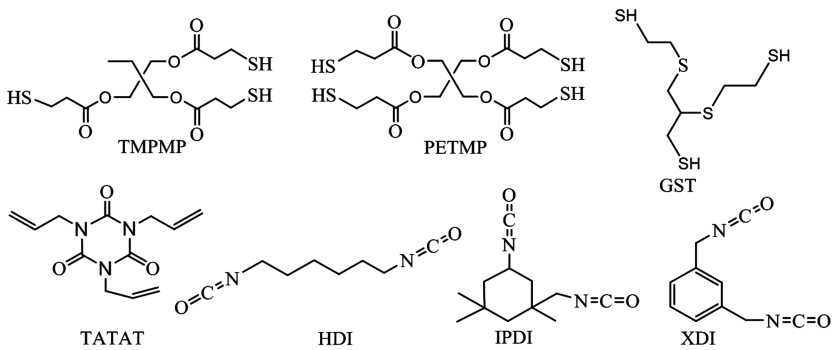


图 1 硫醇、烯类单体和异氰酸酯的化学结构式

Figure 1 The chemical structure of thiols, ene-monomer and isocyanates

1.2 光-热双固化弹性聚氨酯的合成

通过顺序进行的 TMPMP-TATAT 光聚合点击反应和 TMPMP-HDI-IPDI 热固化点击反应合成硫醇-烯-异氰酸酯光-热双固化弹性聚氨酯,以 TMPMP-TATAT-HDI-IPDI 体系($C=C/NCO$ 的摩尔比为 30/70,HDI 与 IPDI 的摩尔比为 2 : 1)的合成为例,对合成步骤和聚合反应式进行说明,其他组反应相类似,聚合反应式见图 2。

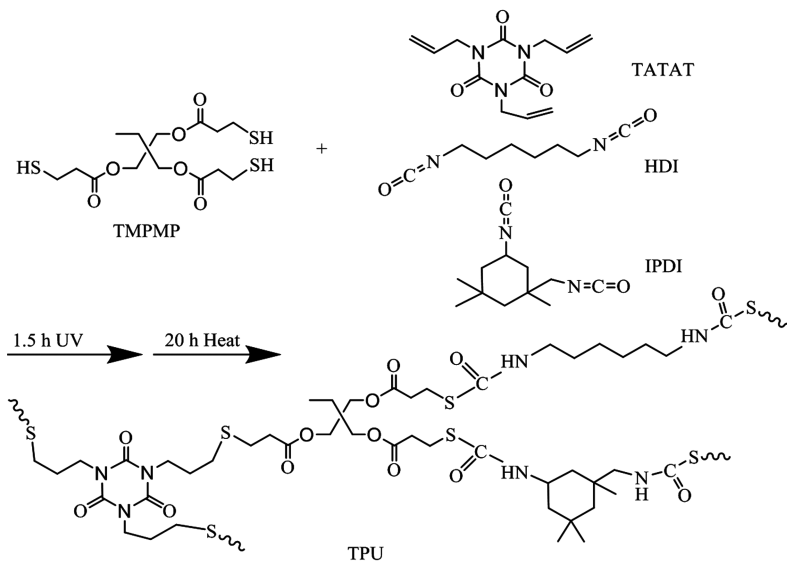


图 2 TMPMP-TATAT-HDI-IPDI 弹性聚氨酯网络的形成

Figure 2 The formation of TMPMP-TATAT-HDI-IPDI polythiourethane networks

取 12.33g (30mmol)TMPMP 加入 100mL 锥形瓶中,加入 0.1193g (2wt%)BP,超声溶解;依次加入 0.0205g (0.1wt%) Zelec UN、3.568g (21mmol) HDI 和 2.358g (10.5mmol) IPDI,于 20℃、-0.095MPa 真空搅拌 1.5h;加入 0.0029g (0.02wt%)DBTDL,于 20℃、-0.095MPa 真空搅拌 0.5h,加入 2.266g (9mmol)TATAT,强机械搅拌同时抽真空脱气。将液态反应物倒入聚四氟乙烯模具中,进行顺序光-热双固化。样品先用 365nm 紫外灯(20mW/cm²、10cm 处)进行光固化 1.5h,再程序升温进行热固化,具体升温程序:30℃~3h、60℃~5h、80℃~5h、100℃~5h、120℃~2h,最后降温脱模,得到无色透明样条。

1.3 分析测试方法

FT-IR 测试采用美国 Thermo Scientific Nicolet 公司 8700 型红外光谱仪,扫描范围 4000 ~

500cm^{-1} ; 折射率采用上海光学仪器厂 2WA-J 型阿贝折射仪。25℃ 在 589nm 光源下使用, 折射率的误差为 $\pm 0.0002^\circ$; 示差扫描量热法 (DSC) 采用美国 TA 公司 Q2000 型热分析仪, 测试条件: 温度扫描范围 $-30\sim 150^\circ\text{C}$, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 气氛。

动态热机械分析 (DMA) 采用美国 TA 公司 Q800 型动态热分析仪, 测试条件: 单悬臂梁控制模式, 温度扫描范围 $-30\sim 150^\circ\text{C}$, 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 样品尺寸 $30\text{mm}\times 10\text{mm}\times 2\text{mm}$, N_2 气氛, 应变振幅 0.01%, 频率 1Hz。

热失重 (TGA) 采用日本理学 Rigaku TG-DTA 8122 热重-差热分析仪, 测试条件: 扫描范围 $30\sim 550^\circ\text{C}$, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 气氛。

拉伸测试采用济南中路昌 WDW-20M 型万能试验机, 测试条件: 根据 GB/T 1040.1-2006 标准, 使用 100N 测压元件, 拉伸速率 $20\text{mm}/\text{min}$, 样品尺寸 $80\text{mm}\times 10\text{mm}\times 2\text{mm}$, 测 5 组取平均值。

冲击测试采用济南中路昌 XJJD-50 型触摸屏简支梁冲击试验机, 测试条件: 根据 GB/T 1043.1-2008 标准, 摆锤能量 15J, 样品尺寸 $80\text{mm}\times 10\text{mm}\times 2\text{mm}$, 缺口深度 2mm, 测 5 组取平均值。

硬度采用温州山度 LX-D 型邵氏硬度计, 测试条件: 根据 GB/T 2411-2008 标准, 样品厚度大于 4mm, 测 5 组取平均值。

2 结果与讨论

2.1 弹性聚氨酯结构的红外光谱表征

测试得到 TMPMP、TATAT、HDI、IPDI 和其聚合产物 TPU 的 FT-IR 见图 3。图中 2570cm^{-1} 为 SH 的伸缩振动峰, 3085cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{C}$ 的反对称伸缩振动峰, 1640cm^{-1} 为烯丙基的伸缩振动峰, 994 和 926cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{C}$ 的非平面摇摆振动峰, 2263cm^{-1} 为 NCO 的特征吸收峰。1.5h 的 UV 固化和 20h 的热固化后, 2570 、 3085 、 1640 、994 和 926cm^{-1} 处的峰消失, 表明 $\text{C}=\text{C}$ 与 SH 在吸收了紫外光能量后发生自由基加成形成了硫醚键^[2,13], 硫醚键的伸缩振动峰在 $600\sim 700\text{cm}^{-1}$, 在红外光谱中吸收很弱不易观察, 但在 2936 、 1462 、 1212cm^{-1} 处出现了直接与硫原子相连的 CH_2 的伸缩振动峰、剪式振动吸收峰和非平面摇摆振动吸收峰, 说明了硫醚键的存在。在 3300cm^{-1} 处出现的宽峰为 $\text{CO}-\text{NH}$ 的伸缩振动峰的叠加, 表明形成了氨基甲酸酯键 (单取代酰胺基团) 且氢键强度较大^[7,12]。FT-IR 结果表明合成了 TMPMP-TATAT-HDI-IPDI 弹性聚氨酯。

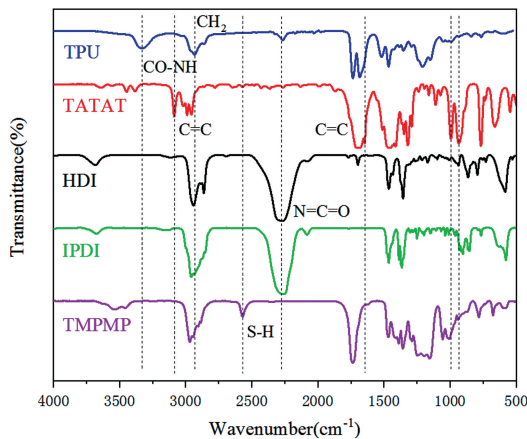


图 3 TPU、TATAT、HDI、IPDI 和 TMPMP 的红外谱图

Figure 3 FT-IR spectra of TPU, TATAT, HDI, IPDI and TMPMP

2.2 弹性聚氨酯的光学性能

不同组分的 TPU 的光学性能见表 1, 发现随着硫含量的增加, 折射率提高^[7,13], 脂肪环和苯环基团的

存在也会提高材料的折射率。

表 1 TPU 的光学性能和力学性能

Table 1 The optical properties and mechanical properties of TPU

单体	C = C/NCO=0/100	C = C/NCO=50/50			C = C/NCO=30/70		
	HDI/IPDI=2 : 1				HDI		XDI
	TMPMP	TMPMP	TMPMP	PETMP	GST	TMPMP	TMPMP
S/(wt%)	13.86	14.04	13.97	14.76	29.83	14.36	13.92
n_d	1.5340	1.5541	1.5507	1.5572	1.6035	1.5510	1.5778
无缺口冲击强度/(kJ/cm ²)	12.63	24.28	18.57	8.79	11.54	19.08	8.56
拉伸强度/(MPa)	68.97	33.22	60.25	79.14	66.76	51.67	79.02
硬度	85	83	84	86	83	82	86

2.3 弹性聚氨酯的力学性能

对合成的弹性聚氨酯进行了冲击强度、拉伸强度和硬度测试,结果见表 1。从中可知,硫醇和异氰酸酯单体结构以及 C = C/NCO 的摩尔比都会影响 TPU 的力学性能。

众所周知,聚合单体的官能团数越大,聚合网络的交联密度越大^[3],力学性能越优。但四官能的 PETMP 作单体的硫醇-异氰酸酯体系本就具有很大的交联密度,引入烯单体后,交联密度再次增加反而使材料显脆性,冲击强度下降。对于三官能硫醇,因 TMPMP 的醚键比 GST 的硫醚键所在链段柔性更强,聚合得到冲击强度更大的 TPU^[7]。对比不同结构的异氰酸酯对 TPU 力学性能的影响发现,链段的刚性越强(芳香族>环状脂肪族>链状脂肪族),材料的硬度、拉伸强度和弹性模量就越大^[1,9],而具有柔性链^[17]的 HDI 作为聚合单体则可以获得更大的冲击强度。随着 C = C/NCO 的摩尔比增大,杂化体系中巯基-烯点击反应生成的柔性硫醚键增多,材料的冲击强度增大。由表 1 可知,当 C = C/NCO 的摩尔比为 50/50 和 30/70 时,缺口冲击强度分别为 24.28 和 18.57kJ/cm²,相对于未添加单体烯的硫醇-异氰酸酯热塑性聚氨酯的 12.63kJ/cm²,其冲击韧性分别提高了 92.2%和 47.0%。但杂化体系中硫代氨基甲酸酯键的减少,使材料的硬度、拉伸强度和弹性模量有所降低^[5,12,13]。

2.4 弹性聚氨酯的热性能

对合成的 TPU 进行 DSC、DMA 和 TGA 热性能测试,硫醇单体、异氰酸酯单体和 C = C/NCO 摩尔比对 TPU 热性能的影响分别见图 4~图 6。DSC 测试所得的 T_g 和 DMA 测试所得的 $\tan\delta$ 达最大时对应 T_g 和半峰宽 FWHM、失重率为 5%和达到最大失重速率时对应温度 $T_{d5\%}$ 和 T_{dmax} 见表 2。从中可知,DSC 和 DMA 测试的 TPU 玻璃化转变温度变化规律相同,硫醇和异氰酸酯单体结构以及 C = C/NCO 的摩尔比都会影响 TPU 的热性能。

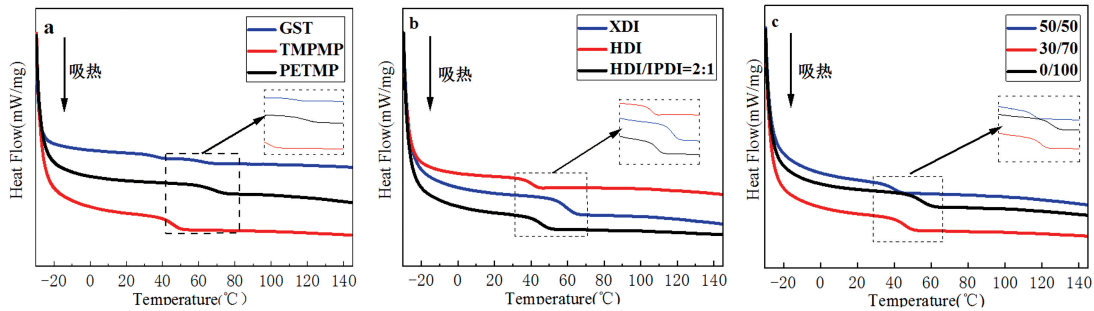


图 4 (a) 不同硫醇种类;(b) 不同异氰酸酯种类;(c) 不同 C = C/NCO 摩尔比的 TPU 聚氨酯的 DSC 曲线
Figure 4 DSC curves of TPU products from (a) different thiols; (b) different isocyanates and (c) different molar ratios of C = C/NCO

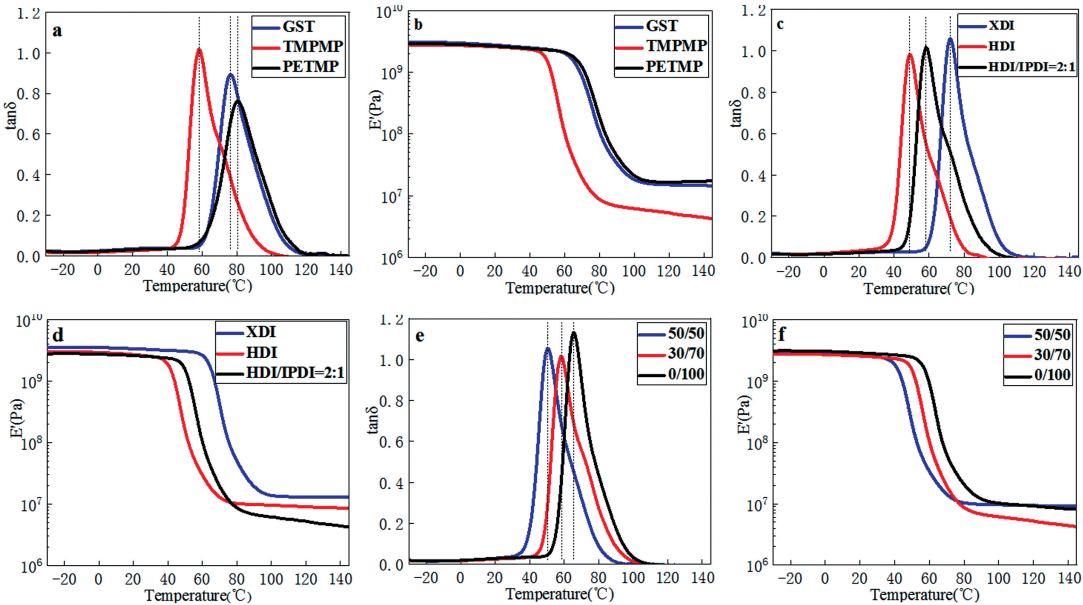


图 5 (a), (b) 不同硫醇种类; (c), (d) 不同异氰酸酯种类; (e), (f) 不同 $C=C/NCO$ 摩尔比, 聚氨酯产物的 DMA 曲线, 包括 $\tan\delta$ 和储能模量 (E')

Figure 5 DMA curves including $\tan\delta$ and storage modulus (E') of TPU products from different formulations (a), (b) with different thiols; (c), (d) with different isocyanates; (e), (f) with different molar ratios of $C=C/NCO$

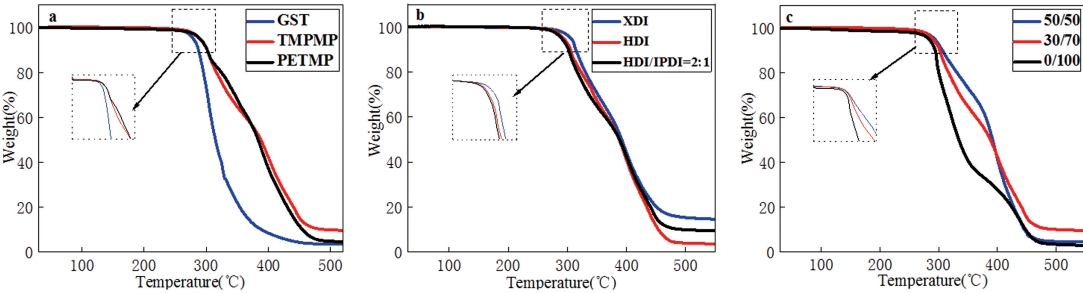


图 6 (a) 不同硫醇种类; (b) 不同异氰酸酯种类; (c) 不同 $C=C/NCO$ 摩尔比, 聚氨酯产物的 TGA 曲线

Figure 6 TGA curves of TPU products from the formulations (a) with different thiols; (b) with different isocyanates; (c) with different molar ratios of $C=C/NCO$

表 2 DSC, DMA 测试 TPU 的玻璃化转变温度、FWHM 和失重率为 5% ($T_{d5\%}$) 和达到最大失重率 (T_{dmax}) 的温度

Table 2 Glass transition temperature of TPU measured with DSC, DMA, FWHM and the temperature at 5% weight loss ($T_{d5\%}$) and temperature at the maximum decomposition rate (T_{dmax})

单体	C = C/NCO = 0/100		C = C/NCO = 50/50		C = C/NCO = 30/70		
	HDI/IPDI = 2 : 1				HDI		XDI
	TMPMP		TMPMP	PETMP	GST	TMPMP	TMPMP
DSC/($^{\circ}C$)	54.39		39.76	45.53	62.67	40.79	58.88
DMA/($^{\circ}C$)	65.59		50.52	58.57	76.67	49.04	72.00
FWHM/($^{\circ}C$)	16.28		18.54	24.33	21.83	16.83	16.69
$T_{d5\%}$ /($^{\circ}C$)	284		293	290	279	293	306
T_{dmax} /($^{\circ}C$)	296		397	305	305	307	312

由图 4(a)可知, 巯基官能团数增加, 杂化网络交联密度增大^[3,7,11], 限制了链发生自由运动的空间, 使链在移动和旋转时需要的能量增加, 玻璃化转变温度升高。对于图 4(b), XDI 和 IPDI 作单体相应的 T_g 都高于 HDI, 表明含有刚性基团的芳香族聚氨酯的 T_g 会高于脂肪族聚氨酯, 且脂肪环结构因具有较大的体积会阻碍分子链运动, 也会使 T_g 升高。图 4(c)表明, 随着 $C=C/NCO$ 摩尔比的减小, 氨基甲酸酯键含量增加, 氢键强度增强, T_g 升高^[5,13]。

分析图 5(a)、5(c)和 5(e)中 $\tan\delta$ 达到最大值时只有一个峰可知, 因为每个 TPU 样品所选的聚合单体都有至少一种为不对称结构, 且没有高分子量长链结构, 促使 $SH-NCO$ 点击形成的硫代氨基甲酸酯基团所在的硬相段和 $SH-C=C$ 点击形成硫醚基团所在的软相段发生相混合^[4,8]。

由图 5(a)、5(b)可知, 四巯基官能的 PETMP 聚合成的 TPU 具有更大交联密度的聚合网络^[3,7,10], 因此具有更大的 T_g 和 E' 。对于三巯基官能的 GST 和 TMPMP, 后者含有一个不参与反应的乙基侧链, 空间阻力会降低聚合网络的交联程度, 因此具有更小的 T_g 和 E' 。可以看到 PETMP 聚合产物的 FWHM 较大, 这是因为高交联会限制聚合过程中链的迁移, 不利于形成均匀的交联网络。由图 5(c)、5(d)可知, XDI 作为异氰酸酯单体的 TPU 具有刚性苯环结构, NCO 中的双键会和相邻的苯环中的大 π 键发生共轭^[7], 因此具有较大的 T_g 和 E' 。对于 HDI/IPDI 按 2:1 摩尔比混合作为异氰酸酯单体的 TPU 的 T_g 高于 HDI 是因为环状基团相对于链状具有更强的刚性, 但 E' 较低, 可能是 IPDI 的 3 个甲基侧链的空间位阻阻碍了反应中链的迁移, 导致聚合网络的交联程度较低, FWHM 较大。根据图 5(e)和 5(f)可知, 随着 $C=C/NCO$ 摩尔比的减小, 具有强氢键作用力的硫代氨基甲酸酯基团的增加阻碍了分子链运动, 因此玻璃化转变温度升高^[12,13]。 $C=C/NCO$ 的摩尔比为 30/70 与 0/100 相比较, 后者 $SH-NCO$ 点击反应形成硫代氨基甲酸酯的强氢键作用力增强了聚合网络的物理交联程度^[13], 因此具有较大的 E' ^[1,9]。 $C=C/NCO$ 的摩尔比为 30/70 与 50/50 相比较, 后者光引发的 $SH-C=C$ 点击反应形成的均匀致密交联网络占比更大, 使杂化网络获得更大的交联密度, 具有较大的 E' 。因此, $C=C/NCO$ 摩尔比在 50/50~0/100 间变化对 E' 的影响是氢键作用提高聚合网络的物理交联和 $SH-C=C$ 点击形成均匀致密交联网络两者相平衡的结果。另外, 氢键作用力的增强会促进杂化网络软硬相段的微相分离, 拓宽玻璃化转变温区^[11,12], 因此 $C=C/NCO$ 的摩尔比为 30/70 较 50/50 具有更大的 FWHM, 而摩尔比为 0/100 时为硫醇-异氰酸酯二元体系, 因此交联网络会更均匀, FWHM 更小。

分析图 6(a), GST 作单体的 TPU 热失重量为 5% 时对应温度低于 TMPMP, 表明硫醚键的减少会提高材料的热稳定性; PETMP 作单体的 TPU 热失重速率达最大时对应温度最高, 表明高交联的聚合网络热稳定性会更好^[7]。分析图 6(b)可知, 当异氰酸酯分别为 XDI、HDI、IPDI 时, TPU 的热稳定性会依次减弱, 可解释为聚合网络交联密度依次降低, 这与 E' 依次降低相吻合。分析图 6(c)可知, 随着 $C=C/NCO$ 摩尔比减小, 杂化网络交联密度提高, TPU 的热稳定性降低, 因此推测, 在较低温度出现的重量损失是硫醇与异氰酸酯点击形成的交联密度较低的区域发生降解造成的。

3 结论

本文合成了硫醇-烯-异氰酸酯顺序光-热双固化弹性聚氨酯, 就不同硫醇和异氰酸酯结构以及 $C=C/NCO$ 的摩尔比对材料光学性能、力学性能和热性能的影响进行研究。研究表明芳香族和环状脂肪族基团可以提高折射率, 但起决定性作用的还是硫元素, 单位质量硫含量越高, 折射率越大; 选取具有刚性基团的聚合单体, 形成氢键作用强的硫代氨基甲酸酯键或通过 $SH-C=C$ 点击反应提高聚合网络的交联密度, 都可以提高材料的玻璃化转变温度和储能模量; 研究硫醇结构的影响发现, 对于硫醇-烯-异氰酸酯顺序光-热双固化材料, 含有四官能硫醇的聚合网络会因交联密度的进一步提高而显脆性, 三官能硫醇则能够获得交联密度适中的聚合网络, 得到具有高冲击韧性的 TPU; 不同异氰酸酯结构的影响研究表明, 可以选取含刚性或柔性基团的单体来控制 TPU 的性能; 比较不同 $C=C/NCO$ 的摩尔比对材料冲击

强度的影响得出,当 $C = C/NCO$ 的摩尔比为 50/50 和 30/70 时,相比不添加 TATAT 的硫醇-异氰酸酯热固化体系,冲击强度分别提高 92.2%和 47.0%。实验证实了引入第三单体烯类合成硫醇-烯-异氰酸酯顺序光-热双固化体系,是热塑性聚氨酯增韧的有效方法,并且可以改变聚合单体的结构和 $C = C/NCO$ 的摩尔比,设计出应用于不同领域的弹性聚氨酯。

参考文献:

- [1] Zhou H, Li Q, Shin J, Hoyle C E. *Macromolecules*, 2009, 42(8): 2994~2999.
- [2] Carioscia J A, Stansbury J W, Bowman C N. *Polymer*, 2007, 48(6): 1526~1532.
- [3] Matsushima H, Shin J, Bowman C N, Hoyle C E. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2010, 48(15): 3255~3264.
- [4] Shin J, Matsushima H, Chan J W, Hoyle C E. *Macromolecules*, 2009, 42(9): 3294~3301.
- [5] Perrot D, Croutxé-Barghorn C, Allonas X. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2016, 54(19): 3119~3126.
- [6] Shin J, Lee J, Jeong H M. *J Appl Polym Sci*, 2018, 135(14): 46070.
- [7] Jia Y Y, Shi B J, Jin J S, Li J C. *Polymer*, 2019, 180: 121746.
- [8] Jin K, Wilmot Nathan, Heath W H, Torkelson J M. *Macromolecules*, 2016, 49(11): 4115~4123.
- [9] Gamardella F, Sabatini V, Ramis X, Serra À. *Polymer*, 2019, 174(12): 200~209.
- [10] Parker S, Reit R, Abitz H, Ellison G, Yang K J, Lund B, Voit W E. *Macromolecules*, 2016, 37(13): 1027~1032.
- [11] Jin K, Leitsch E K, Chen X, Heath W H, Torkelson J M. *Macromolecules*, 2018, 51(10): 3620~3631.
- [12] McNair O D, Brent D P, Sparks B J, Patton D L, Savin D A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(9): 6088~6097.
- [13] Shin J, Matsushima H, Comer C M, Bowman C N, Hoyle C E. *Chem Mater*, 2010, 22(8): 2616~2625.
- [14] 焦雷, 陈聪, 陈程, 郭卫红, 汪济奎. *高分子学报*, 2012, 5: 513~520.
- [15] 王亮, 淡少敏, 谭蕉君, 张秋禹. *粘接*, 2017, 38(7): 30~35.
- [16] He T Y, Yang B, Zhang L, Shi Z Q, Gong X J, Geng P F, Gao Z W, Wang Y H. *Liq Cryst*, 2020, 47(7): 1004~1018.
- [17] 张保龙, 张会旗, 丁培元, 由英才, 杜宗杰, 周杏弟, 王涛, 黄吉甫. *高分子学报*, 1996, 6: 58~65.

Study on Thiol-ene-isocyanate Thermoplastic Polyurethane Elastomer Dual Cured by UV Irradiation and Heat

ZHANG Jie^{1,2}, LI Jia-lin², WANG Yu-bo^{1,2}, JIN Jun-su^{1*}

(1. *Beijing Key Laboratory of Membrane Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*; 2. *Tancheng Bohua Chemical Technology Co., Ltd, Tancheng 276100, China*)

Abstract: Thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) with high impact strength was prepared by sequential thiol-ene and thiol-isocyanate click reactions. The structures and properties of thiol-ene-isocyanate based TPU ternary crosslinking networks were proven by using FT-IR, refraction, tensile, impact strength and hardness tests, DSC, DMA and TGA. The increased crosslinking density and decreased rigidity of the polymer networks, compared with the thiol-isocyanate based dual networks, resulted in relatively better impact strength. When the molar ratios of $C = C/NCO$ were 50/50 and 30/70, the notched impact strength were 24.28 and 18.57 kJ/cm². Compared to those without toughening, the impact strength was increased by 92.2% and 47.0%, respectively. In addition, different structures of thiols, isocyanates and the molar ratio of $C = C/NCO$ also influenced the optical, mechanical and thermal properties, which showed that the TPU with different properties can be designed by controlling the polymerization components and potentially used as optoelectronic materials or dental materials.

Key words: Thiol-ene-isocyanate; TPU; Dual cured by UV irradiation and heat; Impact strength