http://pmse.scu.edu.cn

应变诱导结晶协同双交联网络增强聚氨酯弹性体的制备及性能

郑 珂，张先龙，郭少云

（先进高分子材料全国重点实验室（四川大学），四川大学高分子研究所，橡塑材料复合成型技术四川省工程研究中心，四川 成都 610065）

摘要：近年来，聚氨酯弹性体（TPU）广泛应用于软机器人和柔性电子领域，传统TPU存在高温稳定性不足、回弹性能薄弱等缺陷，且以往单一的增强改性策略难以实现强度-韧性-热稳定性的协同调控。文中提出一种应变诱导结晶协同双交联网络的增强策略，首先在TPU主链中引入聚己内酯二醇（PCL），在拉伸应变过程中，PCL分子链取向诱导结晶形成增强相；其次，通过三羟甲基丙烷（TMP）与异氰酸酯基团（—NCO）的加聚反应形成共价键化学交联网络；最后，引入2-羟乙基二硫醚（BHDS）二硫动态交联网络，与TPU化学交联网络共同构建双交联网络结构，实现了聚氨酯力学性能的有效提升，拉伸强度和断裂伸长率最高分别可达10.38 MPa和1200%，同时表现出低能量耗散（0.52 MJ/m^3），证明其具有优异的回弹性能，明显优于传统TPU（大于5 MJ/m^3）。此外，该TPU也展现了优异的热稳定性，热失重温度（$T_{d5\%}$）高达280 ℃。应变诱导结晶协同双交联网络增强聚氨酯力学性能的机制为高性能聚氨酯弹性体的设计与制备提供了新思路。

关键词：聚氨酯；弹性体；应变诱导结晶；双交联网络；热稳定性；力学性能

中图分类号：TQ334.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）08-0063-08

热塑性聚氨酯弹性体(TPU) 因其独特的软硬段微相分离结构，兼具橡胶的弹性与塑料的加工性能[1]，在软机器人驱动元件、柔性电子皮肤、可穿戴传感器等领域备受关注[2]。然而，传统TPU材料虽然具有一定的力学性能，但在实际应用中仍面临热稳定性、回弹性等关键性能难以协同优化的问题，无法满足智能器件对高温稳定性和耐久性等应用需求[3]。

当前TPU改性方法主要有物理共混和化学改性[4]。物理共混是通过添加无机填料或共聚物共混，虽可提升模量，但填料团聚易导致体系黏度剧增，且会严重损害TPU的延展性与回弹性[5]。相比之下，化学改性可从分子设计入手，通过调整分子结构或引入官能团提升耐磨性、耐热性及抗冲击性能等[6]。

传统TPU多采用单一的交联或者扩链方式，存在明显缺陷，例如共价交联策略虽然可以通过形成大量稳定的共价键的方式提升TPU强度，但刚性的共价交联网络会显著限制链段的自由运动，阻碍分子链的滑移与重排，使材料失去弹性[7,8]；而动态交联策略虽然可以保留TPU的柔韧性，但聚合物网络强度一般较弱，不利于实现材料的高强度[9~11]。如何协同共价交联和动态交联特性，成为突破TPU性能瓶颈的关键。

近年来，研究者开始关注应变诱导结晶（SIC）对力学性能的影响。Wang等[12]在TPU预聚阶段将半结晶物质聚己内酯二醇（PCL）引入TPU主链中，分子链在拉伸过程中沿外力方向取向排列形成结晶区域，显著提高了材料的拉伸强度和弹性模量。但PCL熔点仅为60~65 ℃[13]，在大于80 ℃的高温环境中结晶区熔融，会导致力学性能明显衰减。综上，单一增强机制难以实现TPU材料强度-弹性-热稳定性的协同优化。

基于此，本文提出“应变诱导结晶-双交联网络”

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0146
收稿日期：2025-03-28
基金项目：国家自然科学基金面上项目（51973140）；国家自然科学基金青年基金资助项目（51603131）
通讯联系人：张先龙，主要从事辐射响应和传感材料高性能化及功能化研究，E-mail: zhangxianlong_1985@163.com

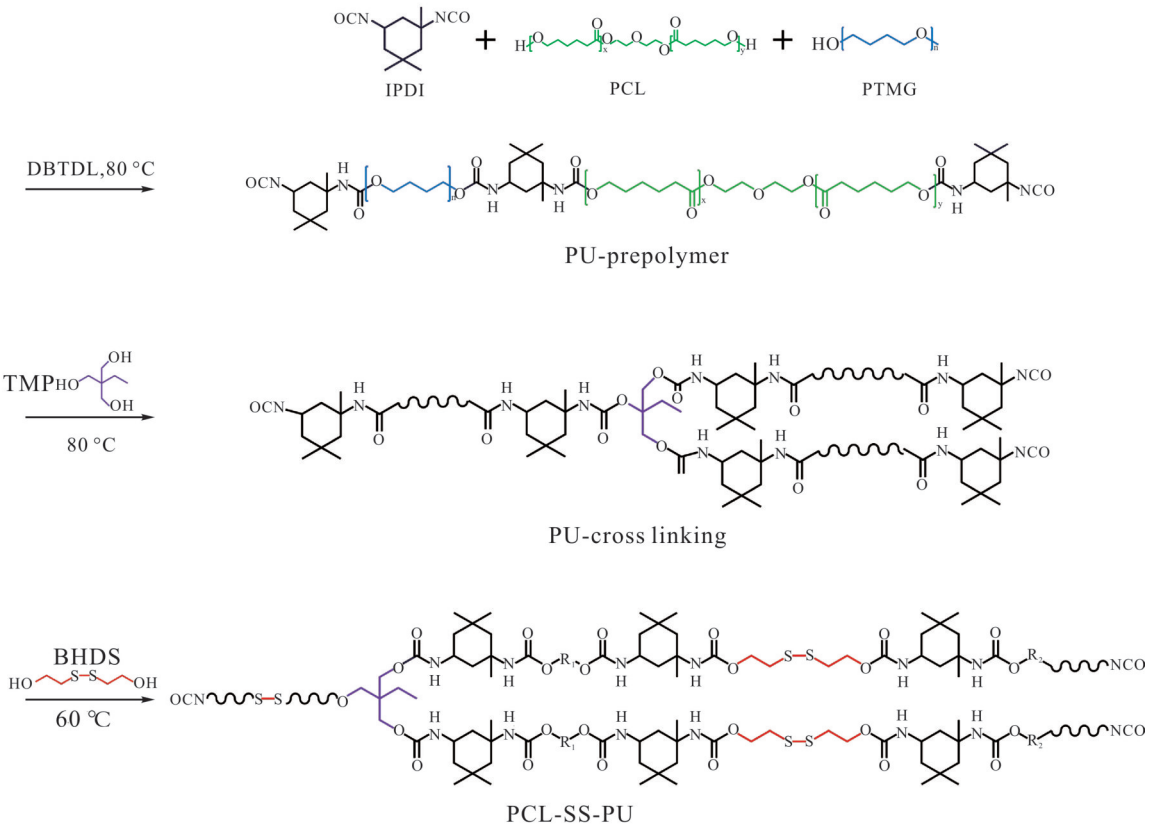


Fig. 1 Synthetic route and mechanism of the formation of PCL-SS-PU (colored curves represent different raw materials)

协同增强策略：(1)通过分子设计，首先在预聚阶段向TPU主链中引入PCL链段，利用拉伸应变下PCL的取向结晶行为形成动态增强相；(2)三羟甲基丙烷(TMP)与异氰酸酯基团(—NCO)反应构建共价交联网络；(3)引入含动态二硫键的2-羟乙基二硫醚(BHDS)形成可逆交联网络，与共价交联网络共同构建双交联网络结构。该策略在显著提升材料力学性能(拉伸强度为10.38 MPa；断裂伸长率为1200%)的同时，能维持低能量耗散(0.52 MJ/m³)，成功制备出兼具优异力学性能和热稳定性($T_{d5\%}$高达280 ℃)的TPU材料，为高性能聚氨酯材料的合成提供了新思路。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚四甲基醚乙二醇(PTMG, $\overline{M}_n$ = 2000)、聚己内酯二醇(PCL, $\overline{M}_n$ = 2000)、2-羟乙基二硫醚(≥98%)：上海阿拉丁生化科技有限公司；异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI，99%)、三甲基丙烷(98%)：上海麦克林生化有限公司；二月桂酸二正丁基锡(DBTDL)：成都科隆化学试剂有限公司；二甲基亚砜(DMSO)：99.7%，上海泰坦科技股份有限公司。PTMG和PCL在120 ℃，0.090 MPa的真空烘箱中干燥2 h后使用，2-丁酮在使用前一周用0.4 nm分子筛脱水。

1.2 样品制备

1.2.1 *含二硫键交联聚氨酯的合成*：通过加聚反应合成PCL-SS-PU-x弹性体，其中x表示BHDS在原料中的摩尔比。不同BHDS含量的弹性体配方见Tab.1。以PCL-SS-PU-4为例，首先将IPDI(16.4 mmol)，PTMG-2000(5.0 mmol)和PCL-2000(5.0 mmol)分别加入250 mL三口烧瓶中，在N_2氛围下60 ℃机械搅拌0.5 h。然后加入DBTDL(预聚物质量的0.02%)，为了促进多元醇与异氰酸酯的均匀混合，混合体系在高温80 ℃反应2 h制得预聚物，接下来加入2.0 mmol TMP以增加分子链的刚度。反应1.5 h后将体系温度降至60 ℃，这是由于动态交联剂BHDS的羟基与预聚体剩余—NCO基团的反应活性极强(活化能低于30 kJ/mol)，降温可避免剧烈放热

Tab. 1 Composition of reactants for the synthesis of PCL-SS-PU-x

Sample	*n*(PCL)/mmol	*n*(PTMG)/mmol	*n*(IPDI)/mmol	*n*(TMP)/mmol	*n*(BHDS)/mmol
PCL-SS-PU-4	5	5	16.4	2	1.25
PCL-SS-PU-6	5	5	17.19	2	1.875
PCL-SS-PU-8	5	5	17.97	2	2.5

导致的黏度骤增，确保动态交联剂充分扩散与反应。最后加入BHDS（1.25 mmol）反应4 h。在以上步骤中时刻关注反应物的状态变化，根据体系的黏度加入适量2-丁酮，制备出无色黏稠状态的含二硫键交联聚氨酯（PCL-SS-PU）分散体。

1.2.2 聚氨酯弹性体的制备：将合成好的分散体分别倒入聚四氟乙烯模具中制备薄膜样品。分散样品先在室温干燥12 h，随后依次在60 ℃干燥2 h和80 ℃干燥4 h。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析：在衰减全反射模式下，用Nicolet-IS50型傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR，美国Thermo公司）测量弹性体薄膜样品的红外吸收曲线。测试波数为600～4000 cm^{-1}

1.3.2 X射线光电子能谱分析：通过XSAM-800型光电子能谱仪（XPS，英国Kratos公司）测试PCL-SS-PU弹性体的表面元素。

1.3.3 X射线衍射分析（XRD）：利用Ultima IV型XRD（日本Rigaku公司）测定制备的弹性体薄膜的特征结晶峰。扫描类型为连续扫描，管电压40 kV，电流40 mA，起始角5°，终止角80°，扫描步长为0.02°，扫描速度为5(°)/min。

1.3.4 凝胶渗透色谱（GPC）分析：利用PL-GPC220型GPC（美国Agilent公司）测定制备的弹性体薄膜的相对分子质量和分子量分布，所用溶剂为DMSO。

1.3.5 热重分析（TGA）：使用TG 209 F1型TGA(德国Iris Netzsch公司)分析PCL-SS-PU的热稳定性和降解特性。使用氮气作为保护气氛。升温速率为10 ℃/min，测试区间为0~800 ℃。

1.3.6 差示扫描量热分析（DSC）：使用Q2000型差示扫描量热仪 (美国TA公司)测试PCL-SS-PU弹性体的玻璃化转变温度。所有样品均以10 ℃/min的扫描速率从－80 ℃加热至100 ℃。

1.3.7 动态力学热分析（DMA）：使用Q800型动态力学热分析仪(美国TA公司)对哑铃型试样进行测试。选用薄膜拉伸模式，升温速率为3 ℃/min，频率为1 Hz，温度范围−100~100 ℃，对材料的玻璃化转变温度、储能模量和损耗模量等进行测试。

1.3.8 力学性能测试：采用配备有1 kN传感器的Instron 5966型万能材料试验机（美国Instron公司）按国标GB/T 1040.2-2006测试样品的拉伸性能。拉伸速率为400 mm/min。

1.3.9 小角X射线衍射（SAXS）分析：使用Xeuss 2.0型SAXS (法国赛诺普公司)分析聚氨酯弹性体薄膜在拉伸过程中的微相结构变化。光源为Cu-Kα X射线辐射源（法国GeniX3D, Xenocs SA,），λ=0.154 nm，采集的散射矢量(q)范围为0.05~1.15 nm^{-1}。样品到检测器的固定距离为2500 mm。

2 结果与讨论

2.1 化学结构分析

Fig.1显示了弹性体PCL-SS-PU的化学结构及其合成工艺。首先，将高结晶度的PCL与柔性PTMG及IPDI反应，形成长链结构的预聚体；随后，将三羟甲基丙烷引入聚氨酯主链，以构建交联网络并进一步制备聚氨酯预聚体；最后，将含有二硫键的2-羟乙基二硫醚引入预聚体中，制备得到含双交联网络的聚氨酯弹性体。通过FT-IR光谱对PCL-SS-PU进行表征，其400～4000 cm^{-1} 范围内的红外吸收峰如Fig.2(a) 所示。其中，3300 cm^{-1} 处的宽吸收峰归属于聚氨酯酰胺键中 —NH—的伸缩振动，1732 cm^{-1} 处和1105 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于C=O和C—O的伸缩振动，表明聚氨酯弹性体成功合成。此外，所有样品在2260~2280 cm^{-1} 处均未检测到 —NCO吸收峰，说明合成过程中异氰酸酯基已完全反应。

X射线光电子能谱分析进一步验证了二硫键的成功引入。PCL-SS-PU在162.2 eV处出现新峰(Fig.2(b))，对应于S 2p峰，进一步证实了二硫键的

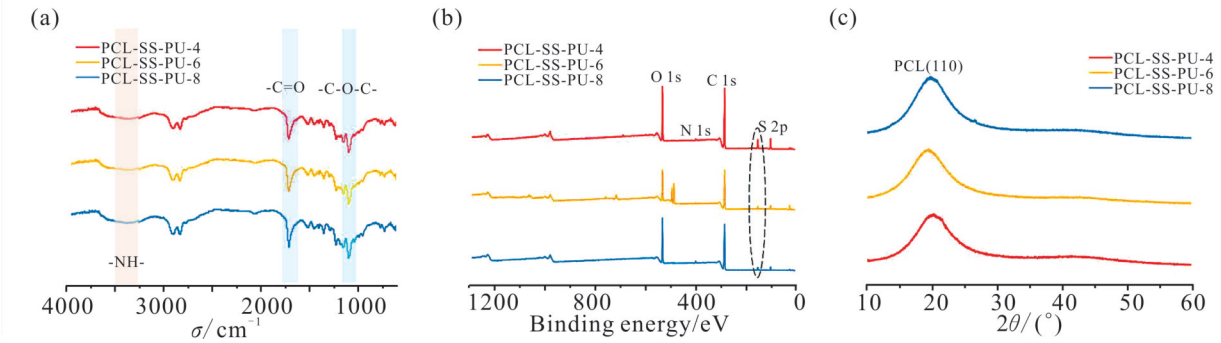


Fig. 2 (a) FT-IR, (b) XPS spectra and (c) XRD patterns of PCL-SS-PU

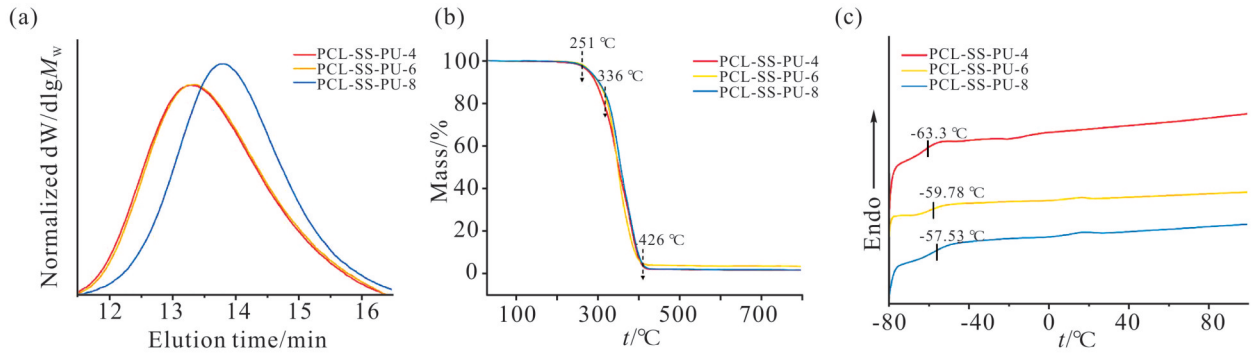


Fig. 3 (a) GPC traces of PCL-SS-PU-x using DMSO as eluent; (b) thermogravimetric analysis of PCL-SS-PU-x at 25~800 ℃ in N_2 atmosphere; (c) DSC curves of PCL-SS-PU-x

存在。综上所述，实验结果充分证明聚氨酯成功制备，并且二硫键已有效引入至聚氨酯主链中。

查阅文献可知，PCL的XRD图谱在21.6°和23.9°处显示2个散射峰[14]，分别属于（110）和（200）平面。而PCL-SS-PU在未拉伸状态下的XRD图谱(Fig.2(c))仅显示1个宽衍射峰，表明其为无定形态[15]。

2.2 相对分子质量测定及热性能分析

GPC样品采用无水二甲基亚砜DMSO充分溶解48 h，并通过0.45 μm滤膜过滤去除微粒，确保溶液清澈无凝胶。从Tab.2及相应分子量分布图(Fig.3(a))可以看出，随着PCL-SS-PU中动态交联剂2-羟乙基二硫醚用量的增加（由PCL-SS-PU-4到PCL-SS-PU-8），样品的数均分子量（$\overline{M}_n$）和重均分子量（$\overline{M}_w$）呈现出逐渐降低的趋势。其中，$\overline{M}_n$从58070降至43560，$\overline{M}_w$从108720降至76780。与此同时，聚合物的多分散性指数（PDI）也略有下降，由1.87降至1.76，表明聚合物分子链的分布趋于均一。

该趋势主要归因于在合成过程中动态交联剂BHDS用量的提高导致交联密度增加，限制了聚合物链段的自由增长，抑制了分子链的进一步延伸，使聚合物链长变短，相对分子质量下降。同时，交联结构的增加有助于提升聚合体系的整体结构均一性，因此PDI呈下降趋势。该结果表明，调控动态交联剂含量可有效影响聚氨酯弹性体的分子结构特征，为后续调控其力学性能提供了理论依据。

Tab. 2 Molecular weight and polydispersity index of PCL-SS-PU-x

	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	PDI
PCL-SS-PU-4	58070	108720	1.87
PCL-SS-PU-6	55950	104830	1.87
PCL-SS-PU-8	43560	76780	1.76

对3种弹性体PCL-SS-PU-4，PCL-SS-PU-6和PCL-SS-PU-8进行TGA分析(Fig.3(b))。PCL-SS-PU-x的$T_{d5\%}$均在280 °C左右，表现出优异的耐热性能。根据原料组成具体分析热失重的过程及原因，第1阶段失重最大温度为251 ℃，这是由于动态共价键高温分解后，在240 ℃时动态交联剂BHDS的快速升华和损失造成的。因此，第1个质量损失是由二硫键动态共价键解离引起的。第2失重阶段的起始

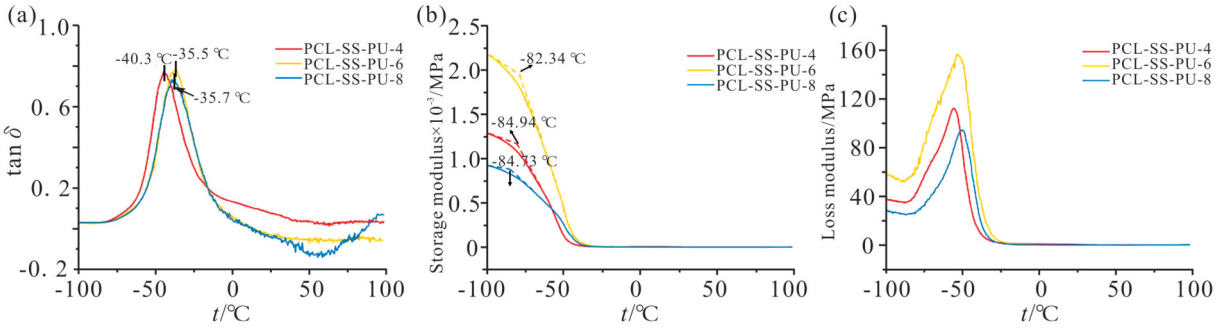


Fig. 4 Temperature dependence of (a) tan *δ*, (b) storage modulus and (c) loss modulus for PCL-SS-PU-x

温度为336 ℃，这主要是由硬链碎片IPDI和多羟基化合物TMP的热分解所致。第3失重阶段的起始温度为426 ℃，PCL-SS-PU在220 ℃以下无热失重现象，表明该材料热稳定性良好。同时通过DSC曲线发现(Fig.3(c))，随着硬段物质BHDS含量的上升，PCL-SS-PU薄膜的玻璃化转变温度(T_g)依次从－63.3 ℃升高到－59.78 ℃和－57.53 ℃，这是由于扩链剂含量增加直接导致硬段比例上升，硬段中极性基团(氨基甲酸酯、脲基)的分子间作用力(氢键、偶极作用)增强，链段运动受阻，T_g升高。

通过DMA获得了－100 ~ 100 ℃范围内PCL-SS-PU-x的损耗因子(tan *δ*)、储能模量(E_0)和损耗模量曲线，结果如Fig.4所示。tan *δ*反映了PCL-SS-PU-x硬链和软链片段的内耗能，并测得PCL-SS-PU-x的玻璃化转变温度分别为－40.3 ℃，－35.5 ℃和－35.7 ℃(Fig.4(a))，结合DSC的数据结果，表明该系列聚氨酯弹性体存在2个玻璃化转变温度，可以从以下几个角度进行分析。首先，PCL(半结晶聚酯)与PTMG(非晶聚醚)虽然都为软链组成部分，但两者的极性及链柔顺性差异导致二者发生微相分离，形成独立的软段，其中，PTMG或PCL非晶区的链段运动主导整体材料的低T_g(DSC测得－65 ℃左右)。其次，DMA中损耗因子峰位于−35 ℃左右，这是由于双交联网络对分子链运动的限制导致。具体而言，TMP的共价交联结构集中于硬段区域，其与BHDS动态二硫键的协同交联效果能够显著抑制邻近软链段的自由运动。

E_0值反映了PCL-SS-PU的弹性特性，所有PCL-SS-PU弹性体在－90 ℃时均处于玻璃态，具有超过2 GPa的高储能模量。实验测量的储存模量曲线显示2次降低(Fig.4(b))，第1个温度阶段约为－100 ~ －85 ℃，E_0下降相对较慢；当温度达到－85 ℃时，PU进入玻璃化转变区，储能模量随之下降。在 －85 ~ －50 ℃ 时，PU的储存模量急速降低，并且该区域范围较窄，为聚氨酯的玻璃化转变区；当温度继续升高时，PU的E_0出现比较平缓的下降形势。通过损耗模量曲线(Fig.4(c))发现，随着硬段动态交联剂BHDS含量的增加，损耗峰右移，温域较窄，这是由于聚酯的柔顺性较差，分子结构更加紧密，分子内部运动受到阻碍，而PCL作为软段柔顺性较好，链段运动容易。较宽的高弹区域有助于扩大聚氨酯的工作温度范围，并提高聚氨酯的耐热性。

2.3　力学性能分析

本文通过精心设计，在材料合成的不同阶段引入交联结构和动态共价键以提高材料的力学性能。PCL-SS-PU弹性体的力学性能受双重交联网络和拉伸过程中PCL诱导结晶的相互配合的影响，可以通过调节其硬段含量(包括IPDI和BHDS)有效地优化PCL-SS-PU的力学性能。PCL-SS-PU-8显示出类似皮肤的J形应力-应变曲线，并且与PCL-SS-PU-4和PCL-SS-PU-6相比具有更好的力学性能(Fig.5 (a))，具有10.38 MPa的拉伸强度，且拉伸应变超过1200%。而PCL-SS-PU-4和PCL-SS-PU-6的拉伸强度分别为6.69 MPa和8.57 MPa，拉伸应变分别超过600%和780%。上述结果表明，将动态二硫键引入聚氨酯主链中，能够有效提高材料的力学性能，而且避免了一次性加入过量化学交联剂而导致的凝胶化。此外，三羟甲基丙烷的引入形成了稳定的交联结构，限制了聚合物链的运动，从而使材料的拉伸强度提高。

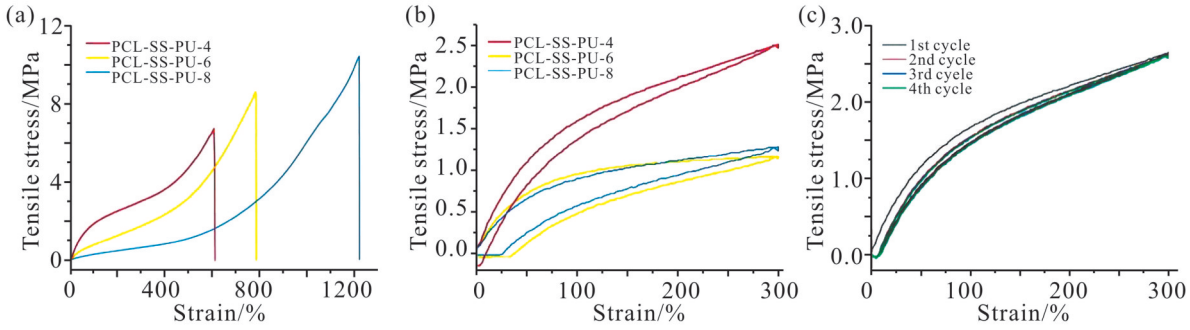


Fig. 5 (a) Stress–strain curves of PCL-SS-PU-x; (b) cyclic stress–strain curves (up to 300% strain) of PCL-SS-PU-x; (c) cyclic stress–strain curves of PCL-SS-PU-4

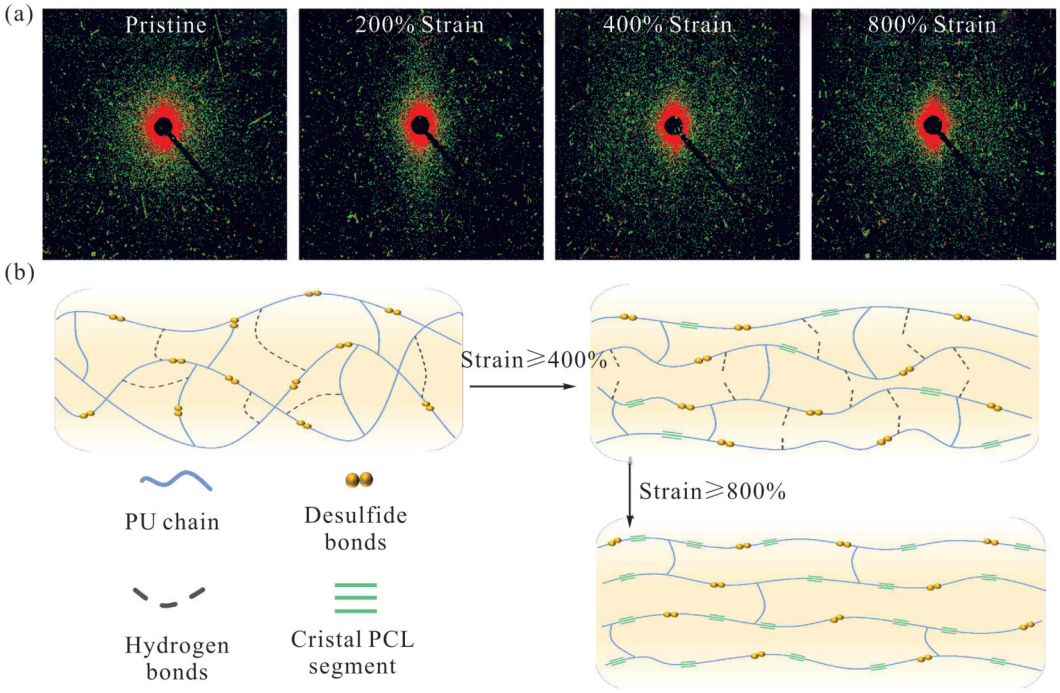


Fig. 6 (a) 2D SAXS profiles of PCL-SS-PU-8 at the stretching ratio from 0 to 800%; (b) possible reinforcing and toughening mechanism of PCL-SS-PU-x elastomer

韧性是材料强度和塑性的综合性能，表现为材料在塑性变形和断裂过程中吸收能量的能力，也是柔性材料制备中的重要参数，为揭示拉伸过程中双重交联网络在能量耗散中的作用，在300%的恒定应变下进行加卸载循环拉伸试验，Fig.5(b)所示，PCL-SS-PU-x均具有较优异的回弹性能，尤其是PCL-SS-PU-4(Fig.5(c))，在循环加载-卸载过程中能量耗散仅为0.52 MJ/m³，即使反复拉伸多次，材料的应力-应变曲线也能在松弛状态下立即恢复。PCL-SS-PU-6和PCL-SS-PU-8能量耗散分别为0.99 MJ/m³和0.71 MJ/m³(Fig.5(c))，虽然略高于PCL-SS-PU-4，但仍然处于非常低的水平，证明其优异的韧性。

为了进一步研究该弹性体的拉伸机理及其他原料对拉伸性能的影响，采用SAXS表征了PCL-SS-PU-8在拉伸过程中的微观结构演变。如Fig.6(a)所示，当拉伸应变从0增加到800%时，PCL-SS-PU-8的SAXS图像从同心圆变为纺锤形，表明弹性体沿着拉伸方向取向。结合聚合物取向和结晶的相关知识，这种取向行为会降低分子链的熵并有利于链段的规整排列[16]。当拉伸达到一定程度时，尤其是在400%和800%的拉伸倍数下，在SAXS图案(Fig.6(a))上可以观察到特征性的“蝴蝶状”散射区域，查阅相关文献可知，这是由于取向的高分子链更容易发生链折叠，形成新的层状晶体结构。这些晶体结构的堆叠

方向倾向于垂直于拉伸方向,但由于链折叠等因素,晶片法线与拉伸方向之间可能存在一定的倾角[17],从而背景散射更加扩散。

Zhang等[15]曾将PCL作为软段原料引入到TPU主链中,通过广角X射线散射(WAXS)数据结果发现,当弹性体的拉伸应变超过400%时,出现了2个属于PCL链段((110)和(200)面)的结晶峰,并且二维WAXS图像新增2个清晰斑点,这表明当拉伸应变大于400%时,PCL链段沿着拉伸方向明显结晶,新区域产生的结晶起到类似聚氨酯硬相中物理交联点的作用,增强了弹性体的力学性能。结合以上研究结果,PCL-SS-PU的增强增韧机制可以总结如下(Fig.6(b)):在应力作用下,非晶态聚合物链发生取向排列并伴随氢键断裂耗能;当拉伸应变超过400%时,PCL链段沿拉伸方向形成结晶区,其作为类似聚氨酯硬相的物理交联点提升材料弹性;应变达800%时,高度结晶区进一步限制分子链滑移,协同增强拉伸强度与韧性。

3　结论

本文通过在聚氨酯主链中引入PCL,通过其应变诱导结晶增强力学性能,同时引入TMP共价交联网络和BHDS二硫可逆动态交联网络,二者共同构建双交联网络结构,成功制备了一种兼具优异力学性能和热稳定性的聚氨酯弹性体。与传统线型聚氨酯相比,本文设计的聚氨酯不仅构建了稳定的聚合物网络,还明显提升了其力学性能。结果表明,PCL-SS-PU的$T_{d5\%}$高达280 ℃,且当PCL,TMP和BHDS摩尔分数分别为15%,6%和8%时,其拉伸强度与断裂伸长率最高可分别达到10.38 MPa和1200%,并表现出低能量耗散(0.52 MJ/m^3),回弹性能优异。该研究为高性能聚氨酯弹性体的设计提供了新的技术参考。

参考文献:

[1] He Y, Xie D, Zhang X. The structure, microphase- separated morphology, and property of polyurethanes and polyureas[J]. Journal of Materials Science, 2014, 4973: 7339-52.

[2] 王瑶芝. 高拉伸聚氨酯弹性体的制备及其在柔性传感器上的应用[D]. 广州: 广州大学, 2024.
Wang Y Z. Preparation of high tensile polyurethane elastomer and its application in flexible sensors[D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2024.

[3] Gholami M, Haddadi A V, Jouibari I S. A review on microphase separation measurement techniques for polyurethanes[J]. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2022, 38: 502-541.

[4] Desai S M, Sonawane R Y, More A P. Thermoplastic polyurethane for three-dimensional printing applications: a review[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2023, 34: 2061-2082.

[5] 耿燕斐. 耐低温热塑性聚氨酯弹性体的合成及其性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2021.
Gen Y F. Synthesis and properties of low- temperature resistant thermoplastic polyurethane elastomer[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2021.

[6] 刘红岩. 高性能聚氨酯弹性体胶膜的制备及应用研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2024.
Liu H Y. Study on the preparation and application of high-performance polyurethane elastomer film[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2024.

[7] Han J S, Dai M, Bai G H, *et al*. Azine- based dynamic covalent polyurethane elastomers with excellent mechanical and creep-resistant properties[J]. European Polymer Journal, 2023, 195: 112210.

[8] Wen Z B, Bonnaud L, Dubois P, *et al*. Catalyst-free reprocessable crosslinked biobased polybenzoxazine- polyurethane based on dynamic carbamate chemistry[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: 52120.

[9] Haghjoo S, Yeganeh J K, Ghasemi I. Largely toughened poly (lactic acid) fabricated by melt blending with thermoplastic polyurethane through interfacial compatibilization induced by simultaneous addition of hydrophobic silica nanoparticles and in situ cross- linking reaction[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2024, 35: e6514.

[10] Pichaiyut S, Vennemann N, Nakason C. Influence of curing systems on dynamically cured epoxidized natural rubber/ thermoplastic polyurethane blends[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2015, 47: 28-51.

[11] 郭志伟. 基于动态交联策略的高强度聚氨酯弹性体[D]. 长春: 吉林大学, 2023.
Guo Z W. Mechanically robust polyurethane elastomers based on dynamic cross-linking[D]. Changchun: Jilin University, 2023.

[12] Wang F F, Chen S L, Wu Q, *et al*. Strain-induced structural and dynamic changes in segmented polyurethane elastomers[J]. Polymer, 2019, 163: 154-61.

[13] 中国科学院深圳先进技术研究院. 一种双向致动形状记忆聚合物及其制备方法: 中国, 202111474207.9[P]. 2022-04-08.

[14] 张豪, 张晨清, 陈程, 等. EVAC对PHB/PCL共混物性能的影响

[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(10): 8-15.
Zhang H, Zhang C Q, Chen C, *et al*. The effect of EVAC on mechanical properties and characteristics of PHB/PCL blends[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(10): 8-15.

[15] Zhang M G, Wang Y N, Yang M H, *et al*. Construction of mechanical robust elastomers by simulating the strengthening and healing process of natural skin toward multifunctional electronics[J]. Macromolecules, 2024, 57: 3047-3057.

[16] Qu T F, Nan G M, Ouyang Y, *et al*. Structure- property relationship, glass transition, and crystallization behaviors of conjugated polymers[J]. Polymers, 2023, 15: 4268.

[17] Sharaf M A, Kloczkowski A. Evolution of the deformation- and flow- induced crystallization and characterization of the microstructure of a single spherulite, lamella, and chain of isotactic polypropylene[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2024, 225: 2300203.

Fabrication and Performance of Polyurethane Elastomers Enhanced by Strain-Induced Crystallization and Dual-Crosslinked Networks

Ke Zheng, Xianlong Zhang, Shaoyun Guo

(*National Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Polymer Research Institute, Sichuan Provincial Engineering Laboratory Center of Plastic/Rubber Complex Processing Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: Thermoplastic polyurethane (TPU) faces challenges in thermal stability and resilience despite its broad applications in soft robotics and flexible electronics. Traditional reinforcement strategies struggle to synergistically enhance strength, toughness, and thermal stability. This work developed a dual-crosslinked TPU via strain-induced crystallization and dynamic covalent bonding. Polycaprolactone diol (PCL) was integrated into the TPU backbone to enable strain-triggered crystalline reinforcement phases. Concurrently, covalent crosslinks were formed through the reaction of trimethylolpropane (TMP) and isocyanate groups, while dynamic disulfide bonds were introduced via bis(2-hydroxyethyl) disulfide (BHDS), creating a dual-network architecture. The optimized TPU achieves a tensile strength of 10.38 MPa and elongation at break of 1200%, with exceptional resilience evidenced by low energy dissipation (0.52 MJ/m³). Thermal stability is markedly improved, exhibiting a 5% mass-loss temperature ($T_{d5\%}$) of 280 ℃. The synergy of strain-induced crystallization and dual networks establishes a novel paradigm for high-performance elastomer design, offering transformative potential for advanced engineering applications.

Keywords: polyurethane; elastomer; strain-induced crystallization; dual cross-linked networks; thermal stability; mechanical properties