

· 研究论文 ·

双软相热塑性弹性体的速率诱导延伸行为与机理研究

黄呈溢^{1,2} 陆凯² 康宜宇^{3*} 陈海明^{2*}

(¹宁波大学材料科学与化学工程学院 宁波 315211)

(²中国科学院宁波材料技术与工程研究所 高分子与复合材料实验室 宁波 315201)

(³南京玻璃纤维研究设计院有限公司 南京 210012)

摘要 通过调控热塑性弹性体的黏弹性而获得特殊力学特征的速率诱导延伸(speed induced extensibility, SIE)行为(即弹性体的模量、强度和断裂伸长率同时随拉伸速率增大而增加),是一个有趣的科学现象.在本研究中,选择热力学不相容且均为双羟基封端的聚二甲基硅氧烷和聚四氢呋喃作为软段,通过调控硬段含量,构筑了具有双软相结构的系列热塑性聚氨酯弹性体,实现了SIE行为的可调、可控制备.基于原位小角X射线散射(*in situ* small angle X-ray scattering, SAXS)技术对其形变过程中的结构演化行为原位追踪,认为双软相结构在形变过程中的界面弥散、融合过程会极大地延长分子链的松弛时间,进而促进分子链大规模滑移,形成显著的速率诱导延伸行为.该过程的确认对理解热塑性弹性体在长程形变过程中的微观结构演化提供了新的视角,将为设计新型高性能弹性体提供指导.

关键词 聚氨酯; 拉伸速率; 微相分离; 速率诱导延伸行为; 弹性体

引用: 黄呈溢, 陆凯, 康宜宇, 陈海明. 双软相热塑性弹性体的速率诱导延伸行为与机理研究. 高分子学报, 2026, 57(4), 939-950.

Citation: Huang, C. Y.; Lu, K.; Kang, Y. Y.; Chen, H. M. Study on the speed-induced extensibility behavior and mechanism of double soft phase thermoplastic elastomers. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(4), 939-950.

材料的力学行为不仅取决于其内部结构,而且与外部测试环境息息相关.特别对于具有黏弹性特征的聚合物而言,外部环境如温度、形变速率、作用力频率等因素均对其力学行为产生重要影响.例如当测试温度高于聚合物的玻璃化转变温度(glass transition temperature, T_g)时,聚合物往往呈现软而韧的特性,而当测试温度降低至 T_g 以下时,则由柔变刚,由韧变脆.同理,当聚合物在承受更高的拉伸速率时,测试得到的模量、强度会随之升高,对应的断裂伸长率则会随之下降^[1-3].

热塑性聚氨酯弹性体(thermoplastic polyurethane, TPU)是一类由软段和硬段共聚而成的

高分子材料,其中软段有利于大形变和提升韧性,硬段则保障强度和模量^[4-6].因此通过调控软段和硬段的化学组成、摩尔比、微相形态等结构因素,可以获得力学性能丰富多样的系列弹性体,在汽车^[7]、服饰^[8,9]、医疗^[10-12]、能源^[13]、软体机器人^[14]、航空航天^[15-17]等领域具有广泛应用.例如,Zheng等^[18]利用纳米级微相分离结构的多尺度氢键网络机制有效促进了能量耗散,赋予弹性体高强度、高韧性以及抗撕裂能力.Yin等^[19]构建了氢键和 Zn^{2+} -咪唑配位键协同作用的动态双交联网络,实现了优异力学性能与室温自修复能力之间的平衡调节,展现了在仿生皮肤、

2025-11-29收稿, 2025-12-24录用, 2026-01-28网络出版.

基金项目: 浙江省自然科学基金(基金号 LZYQ25E030002)和宁波市自然科学基金(基金号 2023J407).

* 通信联系人, E-mail: kangyiyu@fiberglasschina.com; chenhaiming@nimte.ac.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25266; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7541

人体运动监测、软体机器人等可穿戴柔性电子器件等领域应用的巨大潜力. Yang等^[20]基于氢键和二硫键双动态交联结构,在多次热压后实现了自增强和自增韧,并且动态键的协同效应为三维交联网络提供了强大的能量耗散机制.上述这些巧妙且先进的设计策略极大地丰富了聚氨酯热塑性弹性体的设计思路,对新一代热塑性弹性体的发展具有极强的指导意义.然而,这些弹性体对拉伸速率的依赖性并未特殊的范畴.

由于热塑性弹性体的黏弹性可以通过改变软段、硬段等结构因素而得以调控^[21,22],因此,能否通过调控其黏弹性而获得超出上述常规力学特征的弹性体,是一个有趣的研究方向.在我们的前期研究中,通过将二异氰酸酯封端的聚丙二醇(poly(propylene glycol), PPG)和双羟基封端的聚二甲基硅氧烷(poly(dimethylsiloxane), PDMS)共聚,所获得的热塑性弹性体展现出明显的速率诱导延伸(speed induced extensibility, SIE)行为^[23],即随着拉伸速率的增加,该弹性体同时展现出更大的模量、更高的强度和更优的断裂伸长率.但在前期的研究中并未对其力学行为进行调控,且未从动力学的角度对其SIE行为机理进行分析.

在本研究中,我们选择热力学不相容且均为双羟基封端的聚二甲基硅氧烷和聚四氢呋喃作为软段,通过调控硬段含量,构筑了具有双软相结构的系列热塑性聚氨酯弹性体,实现了SIE行为的可调,并基于原位小角X射线散射技术对其形变过程中的结构演化行为进行了原位追踪.我们认为双软相结构在形变过程中会发生界面弥散、融合等过程,这一过程极大地延长了分子链的松弛时间,进而有利于分子链大规模滑移,形成显著的速率诱导延伸行为.该过程的确认对理解热塑性弹性体在长程形变过程中的微观结构演化提供了新的视角,将为设计新型高性能弹性体提供指导.

1 实验部分

1.1 原料

4,4-二异氰酸酯二环己基甲烷(4,4'-methylenebis(cyclohexyl isocyanate), HMDI, 纯度90%),上海迈瑞尔供应商,1,4-丁二醇(butane-1,4-diol, BDO, 纯度99%)、二月桂酸二丁基锡(dibutyltin dilaurate, DBTDL, 纯度95%),均购自上海阿拉丁生物科技股份有限公司;聚四氢呋喃

(poly(tetrahydrofuran), PTMEG, 数均分子量为2000 g/mol)和羟烷基双封端聚二甲基硅氧烷(poly(dimethylsiloxane), PDMS, 数均分子量为2000 g/mol),购自上海麦克林生化科技有限公司;四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF, 99.9%),购自北京百灵威科技有限公司.

1.2 双软相热塑性聚氨酯弹性体的制备

PTMEG和PDMS作为双软相热塑性聚氨酯弹性体的软段,HMDI和扩链剂BDO作为其硬段,产物命名为 $T_xS_yB_z$,其中T、S和B分别表示PTMEG、PDMS和BDO, x 、 y 和 z 分别代表PTMEG、PDMS和BDO的摩尔比.以 $T_1S_1B_1$ 弹性体的合成过程为例,将5.0 g (2.5 mmol)的PTMEG和5.0 g (2.5 mmol)的PDMS加入250 mL的三颈烧瓶中,溶剂为THF (10 mL),催化剂为DBTDL (约20 μ L),当温度升高至60 $^{\circ}$ C时,按比例向三颈烧瓶中缓慢滴入1.968 g (7.5 mmol) HMDI,反应1 h后按比例加入0.2276 g (2.5 mmol) BDO.反应48 h后将共聚物浇注到聚四氟乙烯模具中,在通风橱中挥发24 h,在80 $^{\circ}$ C的鼓风烘箱中放置4~6 h,得到TPU共聚物.

1.3 结构表征

傅里叶变换红外光谱测试(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)采用的仪器型号为Cary660+620,制造商为Agilent,分辨率为4 cm^{-1} ,采集次数为32,扫描范围为400~4000 cm^{-1} .动态热机械分析(dynamic mechanical analysis, DMA, Q800, TA)的测试频率为1 Hz,应变为1%,测试温度范围为-140~30 $^{\circ}$ C,升温速率为3 $^{\circ}$ C/min.示差扫描量热测试(differential scanning calorimetry, DSC, DSC 214, Netzsch, 德国)用于分析热力学行为,测试温度为-150~150 $^{\circ}$ C,氮气保护.热重分析(thermogravimetric analysis, TGA)采用德国NETZSCH TG209F1测试仪,测试温度为30~800 $^{\circ}$ C,升温速率为10 $^{\circ}$ C/min.采用型号为E42型万能试验机(MTS Systems Corporation)表征TPU弹性体的力学性能.样品尺寸为:15.0 mm \times 10.0 mm \times 1.1 mm,拉伸速率分别为:3.3、6.6、10.0和13.3 min^{-1} .每组测试不少于5个样品,取平均值.使用凝胶渗透色谱仪(gel permeation chromatography, GPC, 日本东曹Tosoh)测试分子量,在40 $^{\circ}$ C下恒温,使用溶剂THF作为溶剂配置浓度为1 mg/mL的聚合物溶液进行测试,进

样量为10 μL , 流速为0.35 mL/min.

小角X射线散射(small angle X-ray scattering, SAXS)所使用的仪器为法国制造商 XENOCS SAS所制造的型号为Xeuss 3.0 UHR谱仪, 波长为0.154 nm, 圆形光斑直径为0.9 mm, 样品-探测器距离为2500 mm, 曝光时间为300 s. 通过校正背景、曝光时间、空间厚度和仪器常数来计算绝对强度, 其中仪器常数由玻璃碳校准. 用理论电子密度方差衡量相分离程度:

$$\overline{\Delta\eta^2} = \frac{1}{2\pi^2 N_a^2 i_e} \int I_{\text{abs}}(q) q^2 dq \quad (1)$$

式中, N_a 为阿伏伽德罗常数, i_e 是电子散射的汤姆森常数($7.94 \times 10^{-26} \text{ cm}^2$). 在两相系统中, 对于完全相分离系统的情况, $\overline{\Delta\eta^2}$ 与理论电子密度方差($\overline{\eta_c^2}$, $(\text{mol} \cdot \text{e}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3})^2$)的比率提供了相分离程度的度量(完全混合时等于0, 无混合时相分离时等于1). 理论电子密度方差通过公式(2)计算:

$$\overline{\Delta\eta_c^2} = \phi_{\text{PDMS}} \phi_{\text{PTMEG}} (\eta_{\text{PDMS}} - \eta_{\text{PTMEG}})^2 \quad (2)$$

其中, ϕ_{PDMS} 和 ϕ_{PTMEG} 分别为PDMS和PTMEG链段的体积分数, η_{PDMS} 和 η_{PTMEG} 分别是它们对应的电子密度($\text{e} \cdot \text{cm}^{-3}$). 此外, 界面边界扩散和链段间混合也由SAXS数据计算如下. 绝对散射强度(I_{abs} , cm^{-1})计算:

$$I_{\text{abs}}(q) = I_{\text{id}}(q) H^2(q) = I_{\text{id}}(q) \exp(-\sigma^2 q^2) \quad (3)$$

其中 I_{id} 是理想散射强度, $H^2(q)$ 是表征扩散边界形状和大小的平滑函数的傅里叶变换, σ 是扩散边界层长度. 因为理想散射强度服从Porod定律, 所以上式可以写成:

$$I_{\text{abs}}(q) = \frac{K}{q^4} (1 - \sigma^2 q^2) \quad (4)$$

因此, 对于 $I_{\text{id}}(q) q^4$ 对 q^2 形式呈现的数据, σ 可由较大 q 下的斜率($K\sigma^2$)和截距(K)得到. 可以通过计算第2个电子密度($\overline{\Delta\eta_c^{2n}}$)来去除来自模糊边界对散射的影响:

$$\overline{\Delta\eta_c^{2n}} = \frac{1}{2\pi^2 N_a^2 i_e^2} \int \frac{I_{\text{abs}}(q) q^2}{H^2(q)} dq \quad (5)$$

因此 $\overline{\Delta\eta_c^2} / \overline{\Delta\eta_c^{2n}} - 1$ 提供了混合链段对整体相分离影响的一种度量. 计算过程参见文献[23].

2 结果与讨论

2.1 弹性体制备与结构表征

图1(a)展示了 $T_x S_y B_z$ 系列弹性体的单体结构

及合成路线. 此处PTMEG和PDMS作为双软相热塑性聚氨酯弹性体的软段, HMDI和扩链剂BDO作为其硬段. 通过软段与硬段的不同比例, 可以获得系列具有不同软/硬相比例的弹性体. 此处, 硬段的含量分别为13.04% ($T_0 S_2 B_1$)、10.51% ($T_1 S_1 B_{0.5}$)、13.04% ($T_1 S_1 B_1$)、15.43% ($T_1 S_1 B_{1.5}$)、17.70% ($T_1 S_1 B_2$)、13.04% ($T_2 S_0 B_1$). GPC结果显示 $T_x S_y B_z$ 系列弹性体的质均相对分子质量均超过了60000, 且分子量分布系数(PDI)为2.0~3.4, 表明获得高分子量的 $T_x S_y B_z$ 弹性体(见表1). 图1(b)中热失重结果显示, 所有弹性体的热分解温度(残留质量为95%)均高于260 $^{\circ}\text{C}$, 证明其具有良好的热稳定性. 图1(c)和1(d)中FTIR的结果表明, 所获得的弹性体内部不存在属于-NCO基团的特征谱带(2360 cm^{-1}), 表明反应物均已参与聚合反应. 所生成的氨基甲酸酯基团中, C=O基的伸缩振动峰随扩链剂含量的增加而逐渐红移(从 1720 cm^{-1} 红移至 1700 cm^{-1}), 表明扩链剂的加入会有助于体系内部形成氢键. 另外, C=O基团的伸缩振动峰裂分为多重峰, 经分峰拟合(图1(e)~1(j)), 可将其归属于自由C=O基团(1720 cm^{-1})、无序氢键键合C=O基团(1700 cm^{-1})和有序氢键键合C=O基团(1645 cm^{-1})^[24-26], 见表1. 并基于下述公式(6)计算了氢键含量($x(\text{H}_{\text{bond}})$, %):

$$x(\text{H}_{\text{bond}})(\%) = \frac{A_{\text{disordered}} + A_{\text{ordered}}}{A_{\text{free}} + A_{\text{disordered}} + A_{\text{ordered}}} \times 100\% \quad (6)$$

式中, A_{free} 为自由C=O基团的峰面积, $A_{\text{disordered}}$ 为无序氢键键合C=O基团的峰面积, A_{ordered} 为有序氢键键合C=O基团的峰面积. 各峰面积计算得知, 参与氢键形成的C=O基比例分别为66.7%、73.1%、76.2%和78.2%. 可见, 氢键密度随扩链剂BDO的含量逐渐上升.

DSC的升温曲线上显示出2个明显的 T_g (图2(a)), 可分别归属于PDMS ($-120 \text{ }^{\circ}\text{C}$)和PTMEG ($-70 \text{ }^{\circ}\text{C}$)的玻璃化转变, 且这2个 T_g 并不会随两软段组分PDMS、PTMEG以及扩链剂而改变. 2个独立的 T_g 证明无规共聚而成的聚氨酯弹性体的软相区域为微相分离结构. 软相区微相分离结构也可以得到DMA结果的佐证(图2(b)), 以 $T_1 S_1 B_1$ 为例, 其对应的松弛温度分别为 -119 和 $-70 \text{ }^{\circ}\text{C}$. 图2(c)中SAXS的结果也可以佐证双软相区的微相形态. 在单软段组成的弹性体中, 如 $T_0 S_2 B_1$, 基于布拉格方程($L = 2\pi/q$)可知软相和硬

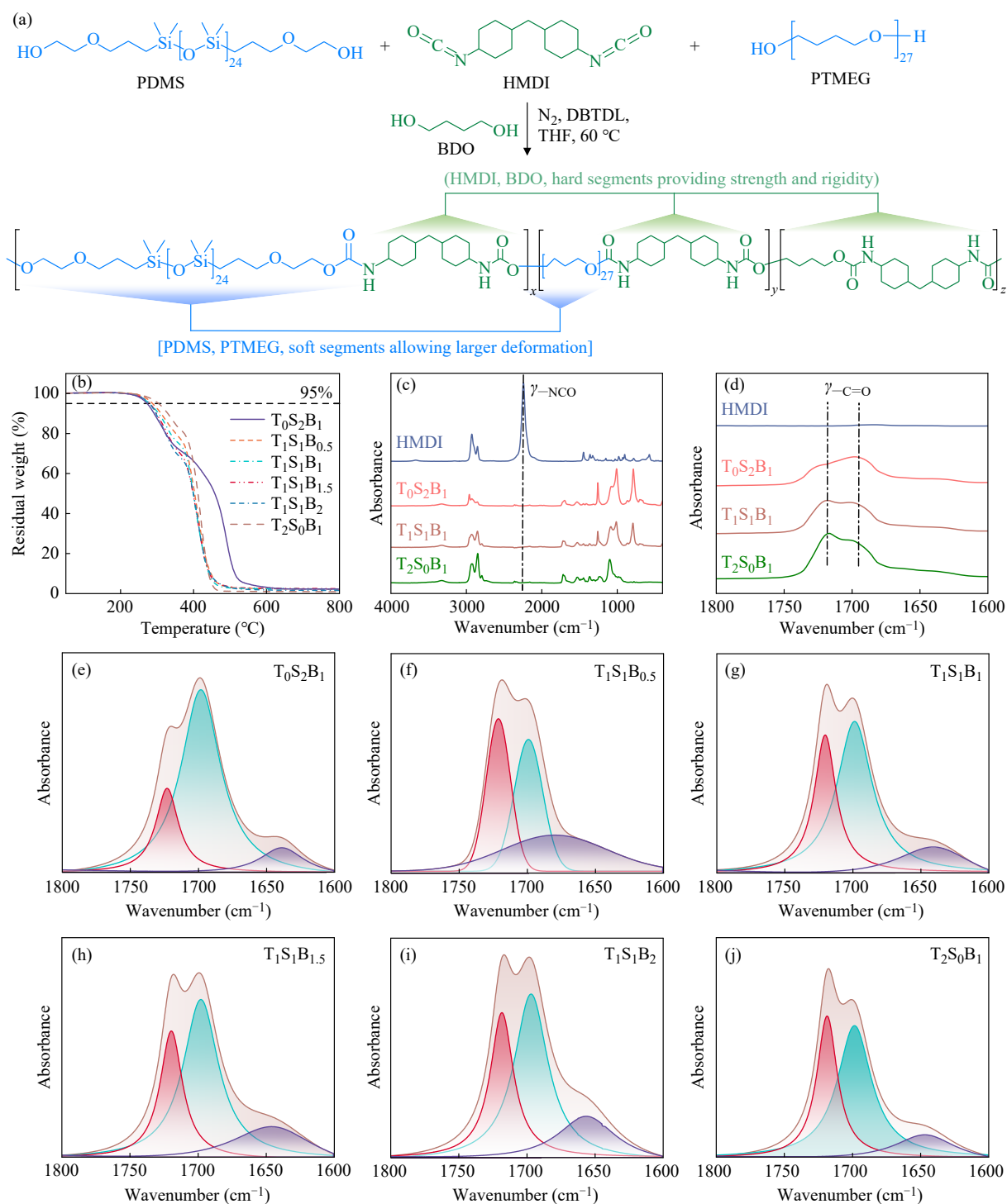


Fig. 1 Chemistry structures and their characterization of $T_xS_yB_z$ elastomers. (a) The monomers, synthesis routes and chemical structures of $T_xS_yB_z$ elastomers; (b) TGA curves of $T_xS_yB_z$ elastomers; (c, d) FTIR spectra of $T_xS_yB_z$ elastomers; (e–j) Experimental and fitting curves of stretching vibration band of C=O group.

相的散射中心间距约为 6.93 nm. 而在双软相的样品中, 则出现了 2 个散射环, 可见其不仅保持了软相和硬相的分相结构, 而且还出现了软相间的分相结构, 其中软相间分相结构的长周期(L_{s-s})为 19 nm. 约为软相与硬相间长周期(L_{h-s})的 2 倍

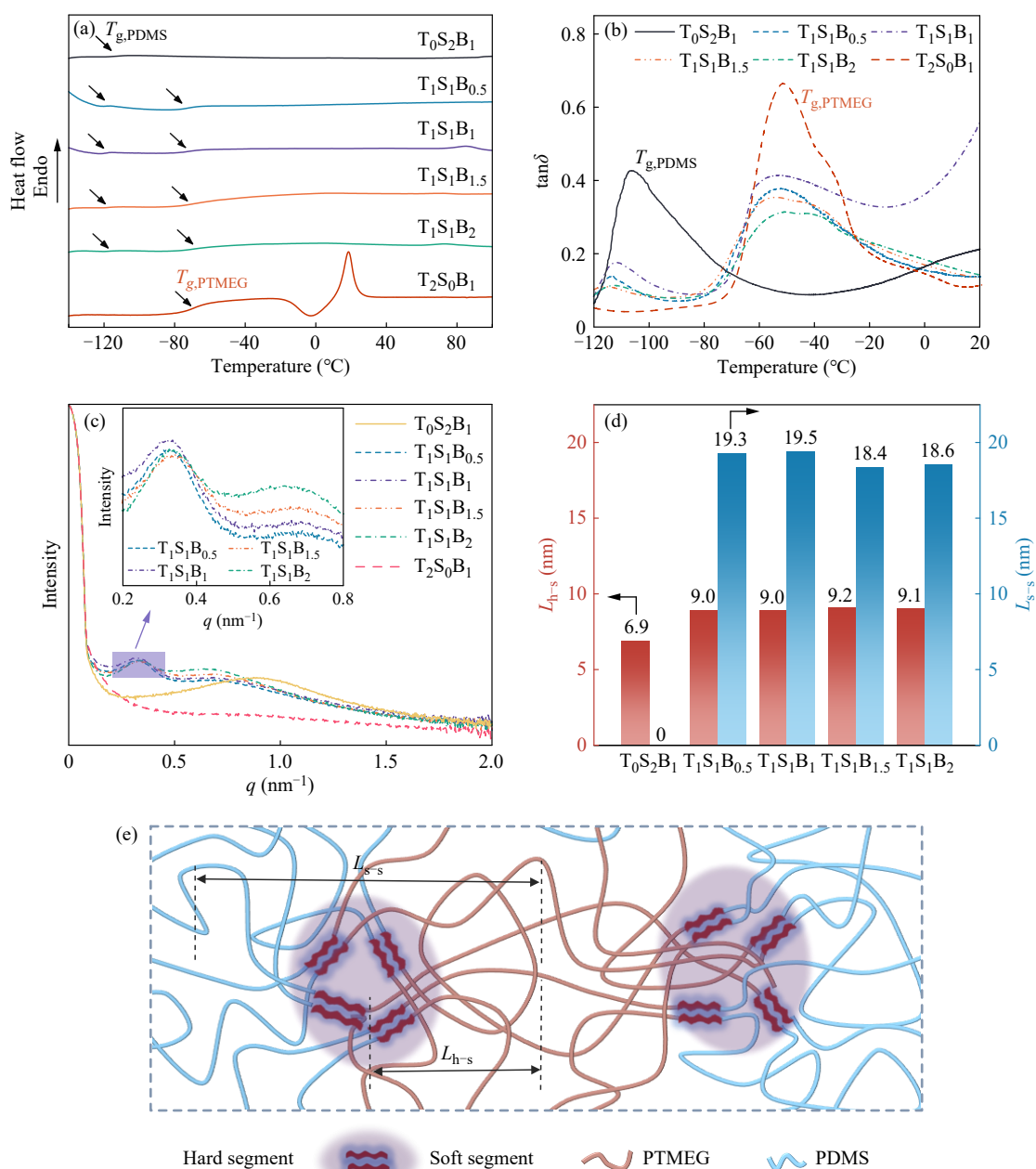
(图 2(d)). 这主要是因为由氢键聚集而形成的硬相被软相包围所致. 图 2(e)示意了其微相分离形态.

2.2 速率诱导延伸行为

图 3 为 $T_1S_1B_2$ 弹性体的应力-应变曲线. 尽管扩链剂的物质的量百分比从占软段的 20% ($T_1S_1B_{0.5}$)

Table 1 Molecular weights and their distribution, assignments of FTIR bands and their integral area of $T_xS_yB_z$.

Sample	M_n ($\times 10^4$) ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_w ($\times 10^4$) ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	PDI	A_{free} (%) (1720 cm^{-1})	$A_{\text{disordered}}$ (%) (1700 cm^{-1})	A_{ordered} (%) (1645 cm^{-1})	The ratio of C=O group forming hydrogen bonds (%)
$T_0S_2B_1$	1.9	6.3	3.4	18.6	71.2	10.1	81.4
$T_1S_1B_{0.5}$	5.4	12.1	2.2	33.3	33.8	32.9	66.7
$T_1S_1B_1$	4.9	12.7	2.6	26.9	59.0	14.1	73.1
$T_1S_1B_{1.5}$	4.2	13.3	3.2	23.8	55.2	21.0	76.2
$T_1S_1B_2$	3.8	10.1	2.6	21.8	54.9	23.3	78.2
$T_2S_0B_1$	13.0	25.7	2.0	33.8	51.0	15.2	66.2

**Fig. 2** (a) DSC heating thermograms of $T_xS_yB_z$ elastomers; (b) $\tan\delta$ of $T_xS_yB_z$ elastomers; (c) 1D SAXS integral curves of $T_xS_yB_z$ elastomers; (d) Schematically illustration the long-period of $T_xS_yB_z$ elastomers; (e) Microscopic structure diagram of $T_xS_yB_z$ elastomer.

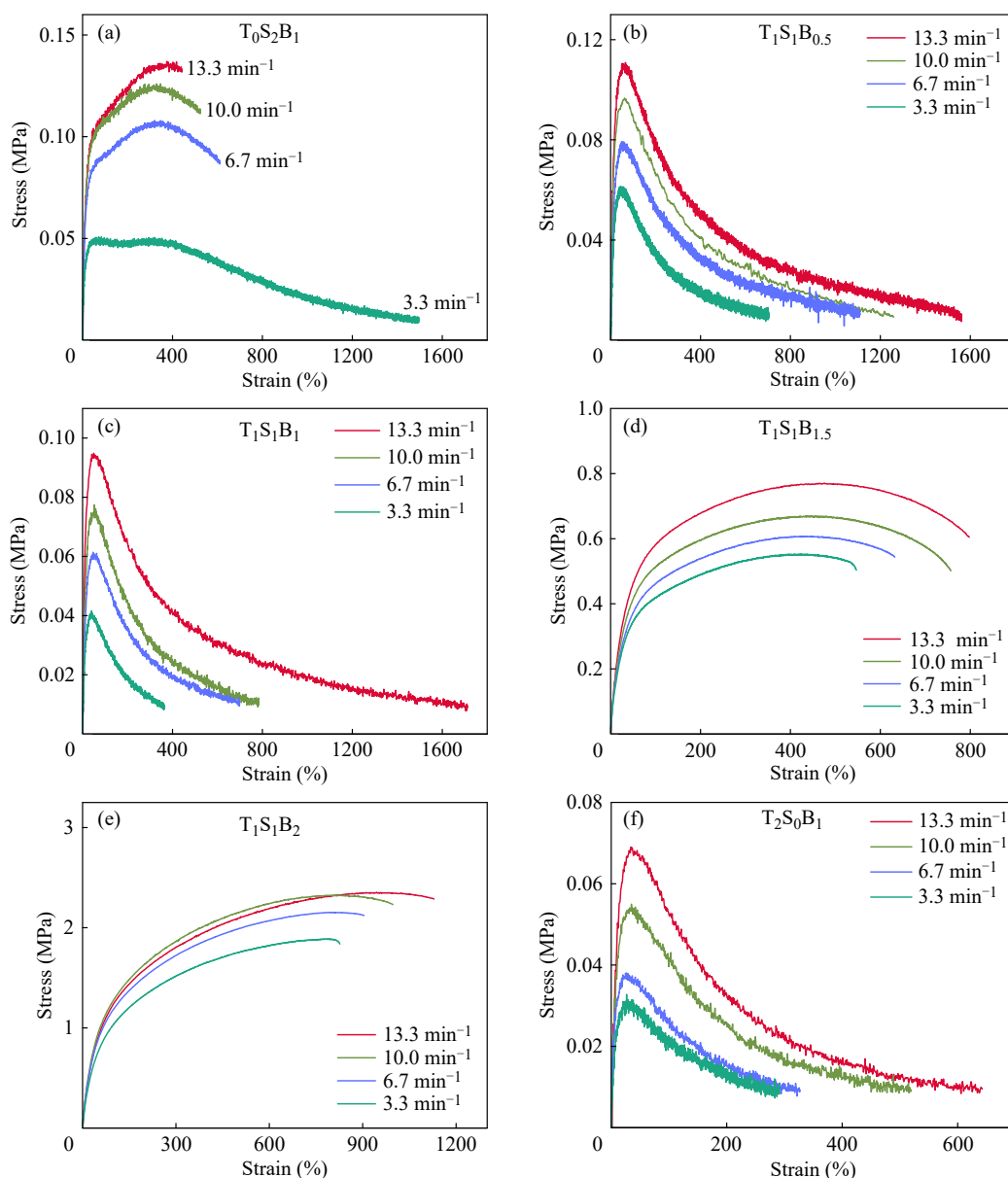


Fig. 3 Stress-strain curves of (a) $T_0S_2B_1$, (b) $T_1S_1B_{0.5}$, (c) $T_1S_1B_1$, (d) $T_1S_1B_{1.5}$, (e) $T_1S_1B_2$, and (f) $T_2S_0B_1$ under different tensile speeds.

提升至50% ($T_1S_1B_2$), 但并未改变 $T_1S_1B_z$ 系列弹性体速率诱导延伸行为, 即随着拉伸速率的提升, 弹性体的模量、强度、断裂伸长率和韧性均得到提升, 其力学指标统计如图4所示. 以 $T_1S_1B_1$ 为例, 当拉伸速率从 3.3 min^{-1} 提升至 13.3 min^{-1} 时, 其模量从 0.32 MPa 提升至 0.61 MPa (增幅90%), 强度从 46.1 kPa 提升至 86.0 kPa (增幅86%), 断裂伸长率从477%提升至1228% (增幅157%), 韧性从 109 kJ/m^3 提升至 385 kJ/m^3 (增幅253%). 而 $T_0S_2B_1$ 则未表现出SIE行为, 其力学行为符合常规力学行为. 而另一单软相体系 $T_2S_0B_1$ 虽然表现出了SIE行为, 但其强度和断裂伸长率均低于

相同硬段含量的双软相体系($T_1S_1B_1$).

另一方面, $T_1S_1B_{0.5}$ 、 $T_1S_1B_1$ 2个样品在形变初期其应力随应变增加而增加, 随后应力随应变增加而下降, 应力的最大值所对应的应变分别为66%和50%. 而 $T_1S_1B_{1.5}$ 和 $T_1S_0B_2$ 2个样品应力则随着应变逐渐上升, 直到样品断裂, 可见硬段含量的增高, 对其力学行为演化具有重要影响.

2.3 微观结构演化

采用原位 SAXS 对其形变过程中的微观形貌进行了追踪. 图5(a)是 $T_1S_1B_1$ 在不同应变处的2D SAXS 图案. 在拉伸之前, 2D SAXS 图案呈圆环状, 表明内部的双软相结构为各向同性结构. 随

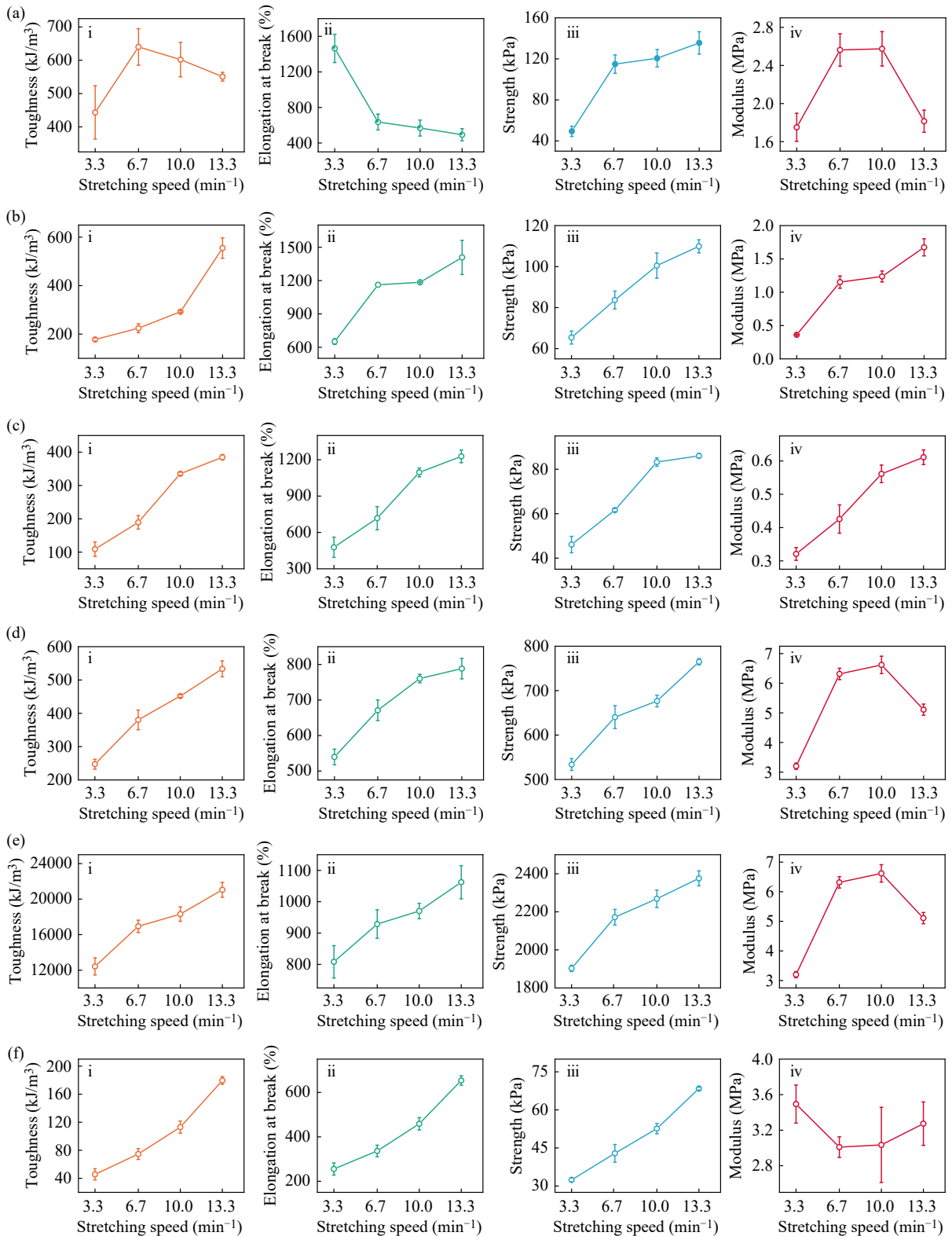


Fig. 4 Toughness (i), elongation at break (ii), strength (iii) and modulus (iv) of $T_xS_yB_z$ elastomers: (a) $T_0S_2B_1$, (b) $T_1S_1B_{0.5}$, (c) $T_1S_1B_1$, (d) $T_1S_1B_{1.5}$, (e) $T_1S_1B_2$, and (f) $T_2S_0B_1$ under different tensile speeds.

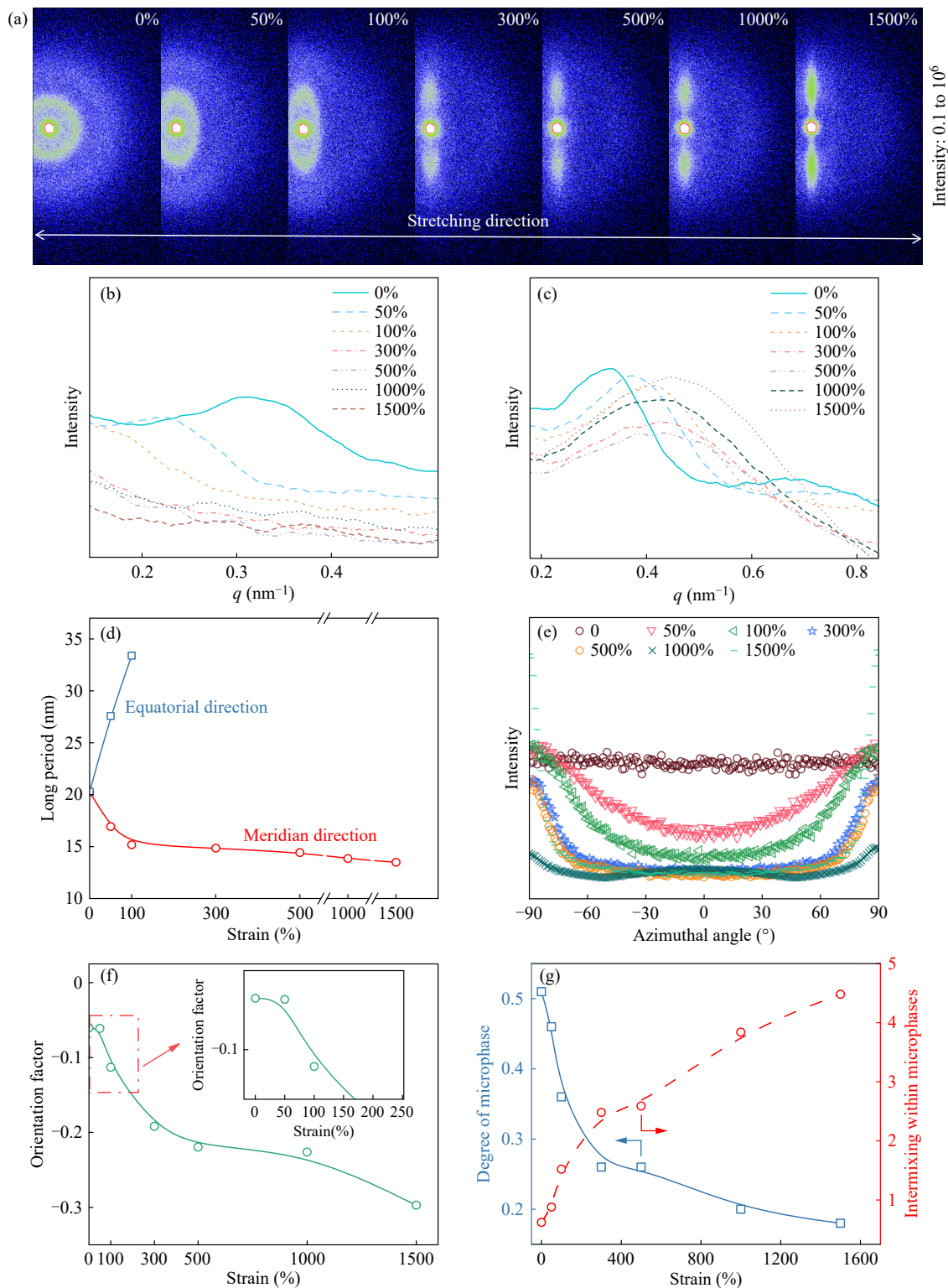
着应变逐渐增加, 散射环向椭圆形演化, 沿子午线方向的强度也逐渐增加, 但赤道方向的强度逐渐减弱. 当应变达到300%时, 仅在子午线方向

出现散射斑点, 且该斑点随应变增加变得更加明显. 图5(b)和5(c)分别为沿赤道方向和沿子午线方向的1D积分曲线, 在此我们着重关注双软相

结构的演化规律.可以看到随着应变增加,二者出现了截然不同的变化趋势,在赤道方向的散射峰当应变达到300%后逐渐消失,且峰值逐渐向低散射角方向偏移,而子午线方向的散射峰则一直存在,且散射峰值逐渐向高散射角方向偏移.图5(d)展示了两软相间长周期沿不同方向的变化

趋势,即沿赤道方向长周期逐渐增加,而子午线方向长周期逐渐减小.

更进一步,图5(e)展示了方位角积分曲线,并基于此计算了Herman's取向因子,如图5(f)所示. $T_1S_1B_1$ 弹性体在形变初期就发生了显著的取向,当应变为50%时,取向因子即可达到-0.06,



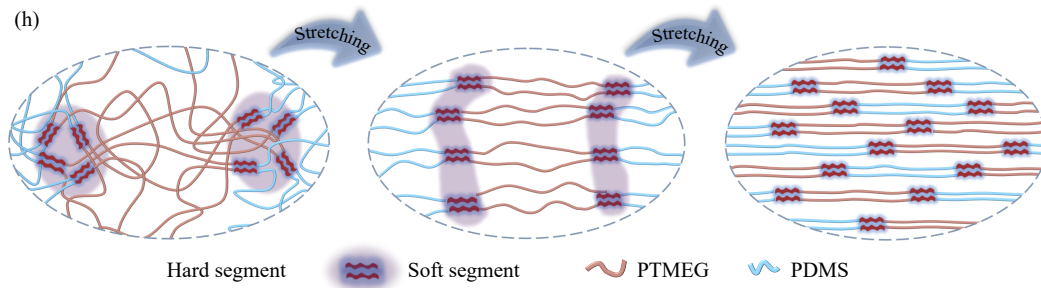


Fig. 5 Microstructure evolution of $T_1S_1B_1$ elastomers. (a) Selected 2D SAXS patterns of $T_xS_yB_z$ at various strains as indicated in Figures. The stretching direction is horizontal; (b) 1D SAXS integral curves of $T_xS_yB_z$ elastomers along equatorial direction, and (c) meridian direction, respectively; (d) Evolution of long period of dual soft domains during stretching; (e) Azimuthal angle integral of the $T_1S_1B_1$ elastomers; (f) Herman's orientation factor of $T_1S_1B_1$ during stretching; (g) Degree of microphase separation and intermixing within microphase; (h) Demonstration diagram of the tensile form of $T_xS_yB_z$ elastomer.

应变为100%时取向因子为-0.11，随后随应变增加，取向因子不断增大。

为了进一步探究形变过程中的微观结构演化，我们计算了 $T_1S_1B_1$ 弹性体的微相分离度 (degree of microphase separation)、相间融合度 (intermixing within microphase) 等物理指标 (图5(g)) [23]。随着应变增加，微相分离度逐渐下

降，而微相融合度的值则逐渐上升，表明在形变过程中不相容的PDMS相和PTMEG相受外力作用出现了界面渗透，即发生了强迫相容过程。这一现象也与2D SAXS 散射环沿赤道方向不相关的现象一致。图5(h)展示了 $T_1S_1B_1$ 弹性体在形变过程中发生强迫相容的示意图。

图6为不同应变处 $T_1S_1B_1$ 和 $T_2S_0B_1$ 弹性体的

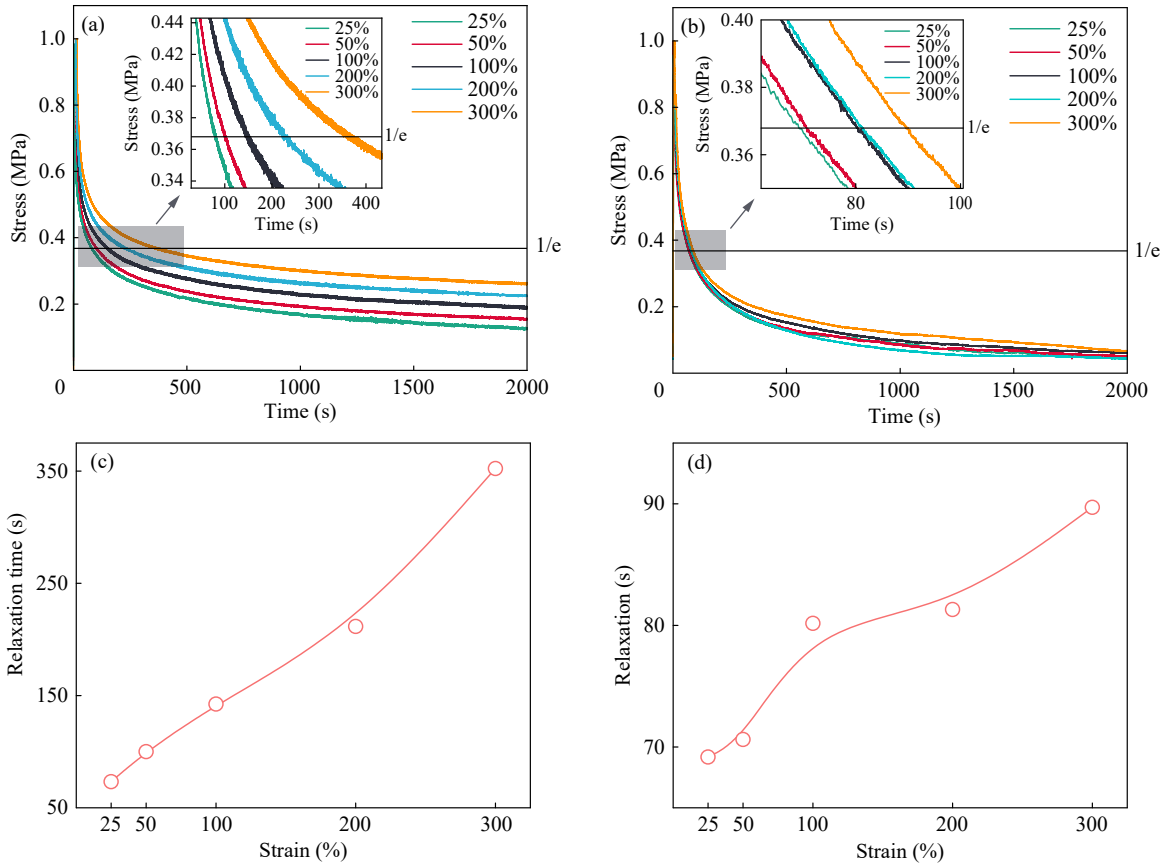


Fig. 6 (a, b) Stress relaxation curves of $T_1S_1B_1$ and $T_2S_0B_1$ elastomer at various strains; (c, d) Evolution of stress time along with strains.

应力松弛曲线. 应力松弛曲线呈指数下降, 符合麦克斯韦模型(Maxwell model). 然而, 尽管应力随时间逐渐下降, 但在2000 s后并未下降至0, 且应变越大, 则残留应力越大, 表明两相融合过程会严重迟滞分子链松弛, 导致其松弛时间大大延长. $T_1S_1B_1$ 弹性体在应变为25%时, 松弛时间为73 s; 当应变达到300%时, 松弛时间为352 s, 增加了279 s, 几乎呈线性增加趋势(图6(b)).

因此, 我们认为, $T_xS_yB_z$ 双软相弹性体在拉伸应力场中呈现速率诱导延伸行为的机理为: 一方面弹性体内部缺少足够的物理交联点, 难以阻碍分子链的滑移; 另一方面, 双软相的存在迟滞了分子链的松弛过程, 增加了弹性体的松弛时间.

根据流动伸长理论^[27,28], 当流体的应变速率($\dot{\epsilon}$)与松弛时间(τ)的乘积大于等于1 ($\dot{\epsilon} \cdot \tau \geq 1$)时, 流体在松弛之前难以发生断裂. 因此, 保持在恒定的松弛时间内, 应变速率越大, 则流动伸长比

越大. 在本研究中, 松弛时间随应变逐渐增加, 意味着只需较小的应变速率即可获得较大的断裂伸长率.

3 结论

选择热力学不相容且均为双羟基封端的聚二甲基硅氧烷和聚四氢呋喃作为软段, 通过调控硬段含量, 构筑了具有双软相结构的系列热塑性聚氨酯弹性体, 实现了拉伸速率诱导延伸弹性体的可调、可控制备, 并基于 *in situ* SAXS 技术对其形变过程中的结构演化行为进行了原位追踪. 认为双软相结构在形变过程中会发生界面弥散、融合过程, 这一过程极大地延长了分子链的松弛时间, 进而促进分子链大规模滑移, 形成显著的速率诱导延伸行为. 该过程的确认对理解热塑性弹性体在长程形变过程中的微观结构演化提供了新的视角, 将为设计新型高性能弹性体提供指导.

REFERENCES

- 1 Lv, C.; Zhao, K. F.; Zheng, J. P. A highly stretchable self-healing poly(dimethylsiloxane) elastomer with reprocessability and degradability. *Macromol. Rapid Commun.*, **2018**, 39(8), 1700686.
- 2 Yi, C. H.; Xu, J. H.; Tian, L. Z.; Zhang, C. Temperature and strain rate related deformation behavior of UHMWPE fiber-reinforced composites. *Polymers*, **2024**, 16(9), 1250.
- 3 Teng, J. W.; Qu, L.; Liu, Z. Q.; Qin, Z. H.; Xu, J.; Wang, Z. N.; Hou, Z. S. Efficient, room-temperature self-healing polyurethane elastomers with superior tensile properties and solvatochromic capacities. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, 4(10), 7801–7811.
- 4 Cui, B.; Wu, Q. Y.; Gu, L.; Shen, L.; Yu, H. B. High performance bio-based polyurethane elastomers: effect of different soft and hard segments. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2016**, 34(7), 901–909.
- 5 Wei, H. X.; Wang, X. F.; Liu, W. K.; Dong, S. H.; Dai, T. C.; Luo, F.; Li, Z.; Tan, H.; Li, J. H. Investigating the structure and properties of polyurethane hydrogels with varying soft and hard segments. *J. Polym. Sci.*, **2024**, 62(17), 3979–3991.
- 6 Wang, X. Y.; Yang, Z. H.; Zhang, Y. M.; Wang, T. M.; Li, S.; Wang, Q. H.; Zhang, X. R. Syncretic of soft, hard, and rigid segments cultivate high-performance elastomer. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 495, 153466.
- 7 Xu, H.; Tu, J.; Li, P. Y.; Liang, L.; Ji, J.; Xiang, G. F.; Li, H. Z.; Zhang, Y.; Guo, X. D. Main-side chain hydrogen bonding-based self-healable polyurethane with highly stretchable, excellent mechanical properties for self-healing acid-base resistant coating. *Macromol. Rapid Commun.*, **2021**, 42(20), e2100364.
- 8 Mohamed, T. S.; Nassef, E.; Morsy, A.; Ewais, H. A.; Abdel-Salam, A. H.; Morsy, A.; Abd El-Moneim, N. M. Enhancing 3D printing sustainability: reinforcing thermoplastic polyurethane with recycled polyurethane foam for durable applications in orthopedic footwear. *J. Vinyl Addit. Technol.*, **2024**, 30(5), 1153–1163.
- 9 Rehman, A.; Houshyar, S.; Mirabedini, A.; Michielsen, S.; Wang, X. Immobilization of nanodiamonds onto cotton fabric through polyurethane nanofibrous coatings for summer clothing. *Polym. Adv. Technol.*, **2024**, 35(1), e6222.
- 10 Zhang, W.; Wu, B. H.; Sun, S. T.; Wu, P. Y. Skin-like mechanoresponsive self-healing ionic elastomer from supramolecular zwitterionic network. *Nat. Commun.*, **2021**, 12(1), 4082.
- 11 Jiang, C. Y.; Zhang, L. Z.; Yang, Q.; Huang, S. X.; Shi, H. P.; Long, Q.; Qian, B.; Liu, Z. H.; Guan, Q. B.; Liu, M. J.; Yang, R. H.; Zhao, Q.; You, Z. W.; Ye, X. F. Self-healing polyurethane-elastomer with mechanical tunability for multiple biomedical applications *in vivo*. *Nat. Commun.*, **2021**, 12(1), 4395.

- 12 Alsandi, Q.; Ikeda, M.; Nikaido, T.; Tsuchida, Y.; Sadr, A.; Yui, N.; Suzuki, T.; Tagami, J. Evaluation of mechanical properties of new elastomer material applicable for dental 3D printer. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **2019**, 100, 103390.
- 13 Zhou, Y.; Li, L.; Han, Z. B.; Li, Q.; He, J. L.; Wang, Q. Self-healing polymers for electronics and energy devices. *Chem. Rev.*, **2023**, 123(2), 558–612.
- 14 Xu, Y. W.; Zhou, S.; Wu, Z. H.; Yang, X. Y.; Li, N.; Qin, Z. H.; Jiao, T. F. Room-temperature self-healing and recyclable polyurethane elastomers with high strength and superior robustness based on dynamic double-crosslinked structure. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 466, 143179.
- 15 Sun, W. X.; Luo, N.; Liu, Y. B.; Li, H.; Wang, D. A. A new self-healing triboelectric nanogenerator based on polyurethane coating and its application for self-powered cathodic protection. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(8), 10498–10507.
- 16 Zareanshahraki, F.; Asemani, H. R.; Skuza, J.; Mannari, V. Synthesis of non-isocyanate polyurethanes and their application in radiation-curable aerospace coatings. *Prog. Org. Coat.*, **2020**, 138, 105394.
- 17 Wang, Z. C.; Wang, P.; Cao, W. X.; Sun, C. Q.; Song, Z. C.; Ji, D. C.; Yang, L.; Han, J. C.; Zhu, J. Q. Robust, transparent, and conductive AgNW/MXene composite polyurethane self-healing film for electromagnetic interference shielding. *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10(45), 17066–17074.
- 18 Zheng, W.; Zhang, C. S.; Han, Y. J.; Wang, W. P.; Li, Z. B. Highly durable silicone-based elastomers achieved through the synergy of bi-incompatible soft segments and multi-scale hydrogen bonds. *Small*, **2024**, 20(34), 2402124.
- 19 Yin, X. S.; Huang, Z. Y.; Liu, X. C.; Sun, Y. J.; Lin, X. F.; Lin, W. J.; Yi, G. B. Room-temperature self-healing polyurethanes with high mechanical strength and superior toughness for sensor application. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2024**, 141(36), e55917.
- 20 Yang, W. J.; Zhu, Y. L.; Liu, T. X.; Puglia, D.; Kenny, J. M.; Xu, P. W.; Zhang, R.; Ma, P. M. Multiple structure reconstruction by dual dynamic crosslinking strategy inducing self-reinforcing and toughening the polyurethane/nanocellulose elastomers. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(12), 2213294.
- 21 Lutzweiler, G.; Barthes, J.; Vrana, N. E.; Rawiso, M.; Louis, B.; Mayingi, J.; Carre, A.; Drenckhan, W.; Schaaf, P. Adjustment of cell adhesion on polyurethane structures *via* control of the hard/soft segment ratio. *Macromol. Mater. Eng.*, **2020**, 305(5), 2000093.
- 22 Xiao, C. W.; Bai, Y.; Pu, Y. J.; Luo, H. Q.; Xiao, S.; He, B. Effect of polymer architecture and hard/soft segment ratio on the surface morphology and mechanical properties of polyurethane films for potential orthodontic treatment. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2020**, 137(44), 49363.
- 23 Chen, H. M.; Koh, J. J.; Long, C. J.; Liu, S. Q.; Shi, H. H.; Min, J. K.; Zhou, L. L.; He, C. B. Speed-induced extensibility elastomers with good resilience and high toughness. *Macromolecules*, **2021**, 54(7), 3358–3365.
- 24 Ye, T.; Liu, J. Y.; Sun, J. J.; Tan, J. L.; Chen, X.; Yin, Y. J.; Wang, C. X. Healable, luminescent, Notch-insensitive waterborne polyurethane *via* noncovalent crosslinking with hydrogen bonds and ionic interactions. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 475, 146393.
- 25 李再峰, 李德和, 杨光华. FTIR 在聚氨酯弹性体化学中的应用. *弹性体*, **1997**, 7(4), 28–33.
- 26 Mu, H. F.; Sun, Z.; Chen, J. D.; Xu, C. Y.; Zhang, X. Y.; Pu, X. Q.; Zheng, N.; Zhao, Q.; Xie, T.; Wu, J. J.; Fang, Z. Z. 3D-printing of ultratough and healable elastomers. *Adv. Mater.*, 2025, 37(38), e2507908.
- 27 Marrucci, G. Limiting concepts in extensional flow. *Polym. Eng. Sci.*, **1975**, 15(3), 229–233.
- 28 Smook, J.; Pennings, A. J. The effect of temperature and deformation rate on the hot-drawing behavior of porous high-molecular-weight polyethylene fibers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1982**, 27(6), 2209–2228.

Research Article

Study on the Speed-induced Extensibility Behavior and Mechanism of Double Soft Phase Thermoplastic Elastomers

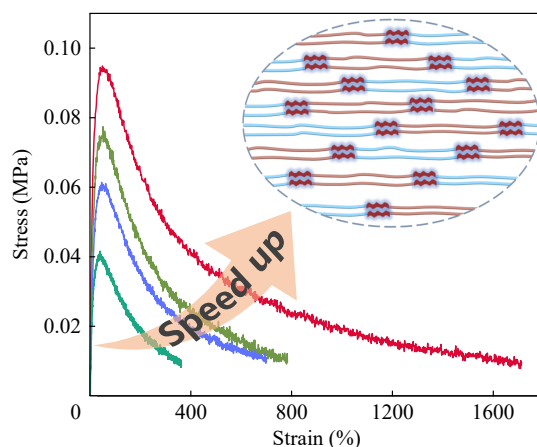
Cheng-yi Huang^{1,2}, Kai Lu², Yi-yu Kang^{3*}, Hai-ming Chen^{2*}

(¹School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211)

(²Laboratory of Polymer and Composite Materials, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201)

(³Nanjing Fiberglass Research & Design Institute Co., Ltd., Nanjing 210012)

Abstract Regulating the viscoelasticity of thermoplastic elastomers (TPE) to achieve speed-induced extensibility (SIE) behavior, where the modulus, strength, and elongation at break increase simultaneously with increasing tensile rate, is an intriguing scientific issue. In this study, dihydroxyl-terminated poly(dimethylsiloxane) (PDMS) and poly(tetrahydrofuran) (PTMEG), which are thermodynamically incompatible, were selected as soft segments. By adjusting the hard segment content, a series of thermoplastic polyurethane (TPU) elastomers with a dual soft-phase structure were constructed. *In situ* small-angle X-ray scattering (*in situ* SAXS) was employed to track the structural evolution of these elastomers during deformation. It was proposed that the interface diffusion and mixing of the dual soft-phase significantly prolong the relaxation time of chains, thereby promoting large-scale chain slippage, leading to distinct SIE behavior. The confirmation of this process provides a new perspective for understanding the microstructural evolution of TPE during long-range deformation and will offer guidance for the design of novel high-performance elastomers.



Keywords Polyurethane; Stretching speed; Microphase separation; Speed-induced extensibility; Elastomer

* Corresponding authors: Yi-yu Kang, E-mail: kangyiyu@fiberglasschina.com

Hai-ming Chen, E-mail: chenhaoming@nimte.ac.cn