

· 研究论文 ·

基于聚碳酸酯二醇、聚己内酯二醇及其共软段的热塑性聚氨酯的结构与性能

王建 庞佳宏 李玲玉 符媛媛 李欣 冯骁 蒲泽军 钟家春* 孟驰涵*

(四川轻化工大学材料科学与工程学院 四川省材料腐蚀与防护重点实验室 自贡 643000)

摘要 本工作聚焦于聚碳酸酯二醇(PCDL)、聚己内酯二醇(PCL)及其共软段对聚氨酯弹性体(TPU)结构与性能的调控作用. 针对PCL基TPU拉伸强度偏低、且经紫外老化后力学性能大幅衰减的问题, 采用半预聚分步扩链工艺, 制备不同比例的PCDL/PCL共软段TPU. 借助红外光谱、原子力显微镜等表征手段, 结合力学、耐磨、耐油、耐水解及耐紫外老化测试, 系统研究了PCDL含量对TPU微观结构与性能的影响. 结果表明, 随着PCDL占比增大, 软段内部分子间相互作用增强、硬段分散更均匀, 有效优化了体系微观结构, 实现了“增强-调韧”的协同效应, 且大幅提升了环境稳定性. 该研究为户外装饰用高性能TPU的选材与结构设计提供了重要参考, 也为TPU材料的性能优化提供了新的技术思路.

关键词 热塑性聚氨酯; PCDL/PCL共软段; 微相分离; 增强增韧; 环境稳定性

引用: 王建, 庞佳宏, 李玲玉, 符媛媛, 李欣, 冯骁, 蒲泽军, 钟家春, 孟驰涵. 基于聚碳酸酯二醇、聚己内酯二醇及其共软段的热塑性聚氨酯的结构与性能. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26091.

Citation: Wang, J.; Pang, J. H.; Li, L. Y.; Fu, Y. Y.; Li, X.; Feng, X.; Pu, Z. J.; Zhong, J. C.; Meng, C. H. Structure and properties of thermoplastic polyurethanes based on poly(carbonate diol), poly(caprolactone diol) and their co-soft segments. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26091.

户外复杂多变的自然环境, 对装饰领域所用弹性体的耐候稳定性、物理机械性能提出了严苛的要求. 户外装饰用弹性体材料需在四季温差、日晒雨淋的工况下保持持久弹性, 发挥缓冲减震、抗形变等作用, 同时具备高强度与耐磨性, 应对日常磕碰、风沙磨损等带来的物理损伤^[1,2]. 所以, 设计并制备一种兼具低 T_g 、高耐候性能与高力学强度的弹性体材料, 对于提升户外装饰制品品质、延长服役寿命、拓宽应用场景有重要意义.

热塑性聚氨酯弹性体(TPU)是一种分子结构中含有重复的氨基甲酸酯链段($-\text{NHCOO}-$), 由柔性软段和刚性硬段组成的 $(\text{AB})_n$ 型线性嵌段

共聚物^[3,4]. 硬段中的氨基甲酸键极性较强, 而软段极性较弱, 二者在热力学上不相容形成微相分离, 赋予其高弹性、高强度, 以及出色的耐磨性^[5,6].

凭借优异的综合性能, TPU已成为高分子功能材料领域的重点研究热点. Liu等^[7]以聚己内酯二醇(PCL)为软段制备的TPU柔韧性与低温弹性优异, 但力学强度及耐老化性较差, 不适合长期户外使用; Zhang等^[8]合成的PCL基TPU力学与耐磨性能良好, 但耐水解性能差, 限制了其在高湿及户外工况中的应用.

本工作在原有PCL型TPU的软段中引入聚碳酸酯二元醇(PCDL), 将PCDL/PCL作为共软

2026-05-13收稿, 2026-06-11录用, 网络出版.

基金项目: 四川轻化工大学研究生创新基金(基金号 C2026064).

* 通信联系人, E-mail: zjcjww@aliyun.com; mengchihanwh@sina.com

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26091; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7666

段, 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和1,4-丁二醇(BDO)作为硬段, 采用“半预聚分步扩链工艺”制备TPU^[9,10], 揭示了PCDL含量增加对TPU力学性能的“增强-调韧”机制^[11,12], 量化共软段比例与耐环境性能的线性关联, 以及通过微观结构关联共软段比例与相分离行为, 建立“微观结构-宏观性能”的构效关系.

1 实验部分

1.1 实验原料

PCL购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 数均分子量 $M_n=2000$ g/mol, 蜡状固体; PCDL来自元利化学集团股份有限公司, 数均分子量 $M_n=2000$ g/mol, 无色黏稠液体; MDI来自

万华化学集团股份有限公司, 蜡状固体; BDO来自上海麦克林生化科技股份有限公司, 无色黏稠液体.

1.2 PCDL/PCL型TPU的制备

将 100.00 g 的 PCDL/PCL 加入三颈烧瓶, 110 °C 真空脱水 2 h. 冷却至 50 °C 后滴加 3.60 g BDO, 恒温搅拌 10 min; 升温后滴加 54.96 g MDI, 反应 2 h. 再次滴加 8.10 g BDO, 扩链 5 min 后将产物倒入聚四氟乙烯板, 110 °C 烘箱熟化 5 h. 反应原理如图 1 所示. 如此, 按 PCDL/PCL 质量比 0/100, 25/75, 50/50, 75/25, 100/0 制备 5 组 TPU 试样. 具体配方见表 1. (其中, R_1 代表预聚体 R 值, R_2 代表总体 R 值, HS% 代表硬段含量).

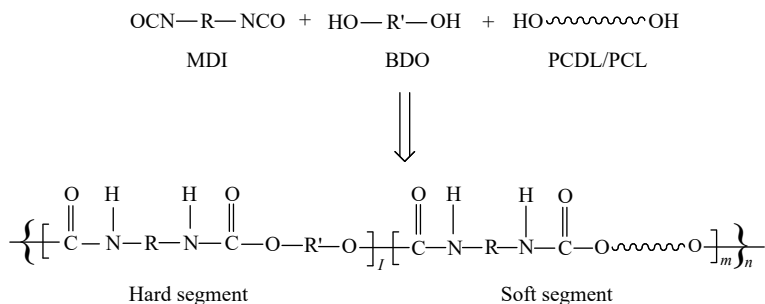


Fig. 1 Synthetic mechanism of TPU.

Table 1 Chemical composition of TPU specimens.

Sample	Soft segment	Hard segment	R_1	R_2	$\omega(\text{HS})$ (wt%)
0/100-TPU	0%PCDL/100%PCL	MDI+BDO	1	2	40
25/75-TPU	25%PCDL/75%PCL	MDI+BDO	1	2	40
50/50-TPU	50%PCDL/50%PCL	MDI+BDO	1	2	40
75/25-TPU	75%PCDL/25%PCL	MDI+BDO	1	2	40
100/0-TPU	100%PCDL/0%PCL	MDI+BDO	1	2	40

1.3 TPU薄膜的制备

取 12 g 干燥后的 TPU 样品, 置于 100 mm × 100 mm × 1 mm 方形模具中, 上下衬垫四氟乙烯片, 在 170~180 °C 下于平板硫化机中热压成膜.

1.4 表征技术

采用电子万能试验机(美特特朗 CMT4104)以 500 mm/min 的速度进行拉伸测试. 使用核磁共振波谱测试(NMR) (Avance NEO 600, Ascend TM 400WB, 德国 Bruker 公司)和傅里叶变换红外光谱(FTIR) (FTIR Nicolet iS20, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司)分析材料的化学结构; 原子力显

微镜(AFM, Dimension Icon)观察材料的微观形貌. 使用热重分析(TGA) (Setaram 92-12, 法国)和示差扫描量热分析(DSC) (STA 409 PC, 德国 Netzsch 公司)表征材料的热稳定性, 升温速率为 10 °C/min. 使用分光测色仪(CM-3700A, 日本)测试材料透光率.

依据 GB/T 9867—2008 《硫化橡胶或热塑性橡胶耐磨性能的测定》测试样品耐磨性; 依据 GB/T 1690—2010 《硫化橡胶或热塑性橡胶耐液体试验方法》测试样品耐油性; 依据 GB/T 15905—1995 《硫化橡胶湿热老化试验方法》测试样品耐水解性; 依据 GB/T 16422.3—2022

《塑料 实验室光源暴露试验方法第3部分：荧光紫外灯》测试样品耐紫外老化性能。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析(FTIR)

如图2所示, 3346 cm^{-1} 处为氨基甲酸酯基结构中的—NH— (位置I)伸缩振动峰, 2949和

2855 cm^{-1} 分别归属于亚甲基(位置II)的非对称和对称伸缩振动峰. 1780~1640 cm^{-1} 为羰基(位置III)的伸缩振动峰, 随着PCDL含量增加, TPU中1703 cm^{-1} 氢键结合羰基峰强度减弱、1732 cm^{-1} 游离羰基峰占比上升, 表明硬段氢键网络被破坏, 相分离程度降低^[13,14]. 以上特征峰的存在, 表明成功制备了TPU.

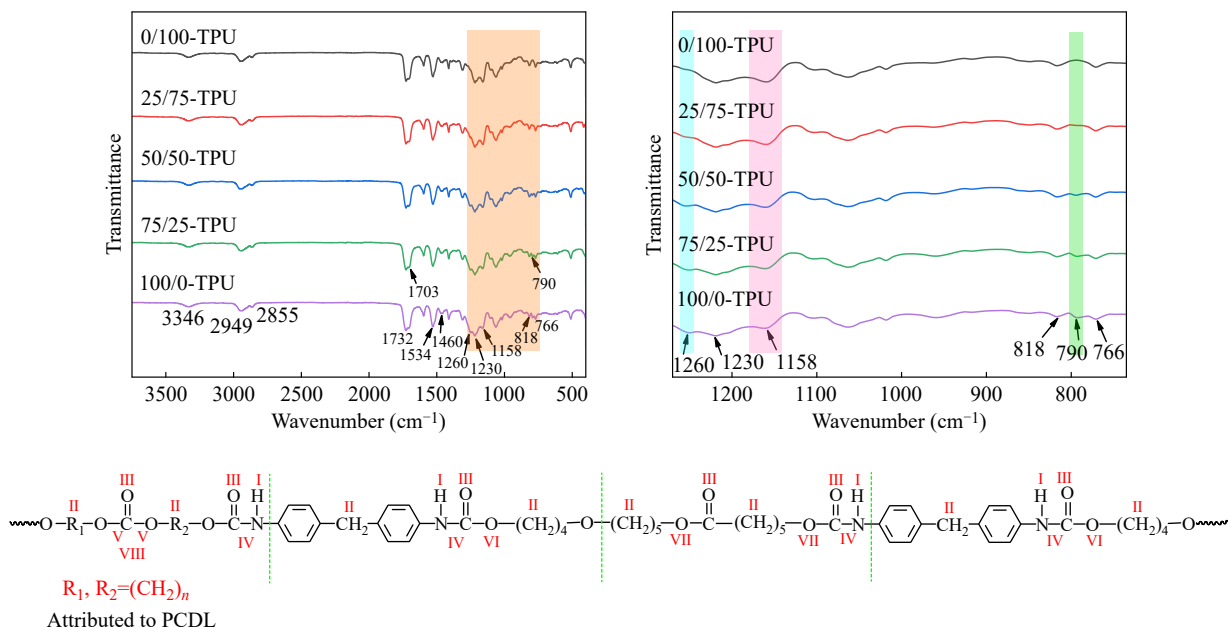


Fig. 2 FTIR spectra of PCDL/PCL-TPUs.

图2右图为指纹区放大图. PCDL特征峰1260 cm^{-1} 峰从无到有、强度逐渐增强. 1230 cm^{-1} 为硬段氨基甲酸酯C—O (位置VI)伸缩振动峰, 其强度随PCDL含量升高而逐渐减弱, 这是PCDL破坏硬段氢键网络的直接体现. 1158 cm^{-1} 为PCL特征峰, 在纯PCDL-TPU中, 峰强度极低, 仅为PCDL自身碳酸酯键在该波数附近的弱吸收信号. 790 cm^{-1} 为碳酸酯键(位置VIII)面外弯曲振动峰, 其强度随PCDL含量增加而显著增强. 在25/75-TPU中, 该峰因PCL的766 cm^{-1} 峰信号掩盖而表现微弱, 仅呈轻微下凹趋势^[15]. 以上指纹区的结果, 表明软段逐步从PCL向PCDL过渡.

2.2 核磁氢谱分析

如图3所示, $\delta=9.5$ (位置a)处对应氨基甲酸酯键中的N—H活泼氢. $\delta=7.4$ (位置b)和7.2 (位置c)归属MDI硬段中苯环的芳环质子, 分别对应苯环上与亚甲基相邻的邻位芳氢和间位芳氢. 随PCDL替代PCL, 前期软段混合使硬段微环境

无序、峰强降低; 后期PCDL占主导, 与硬段氢键作用更强, 诱导硬段规整聚集, 芳氢峰强回升^[16]. $\delta=4.1$ (位置d)处的单峰归属于BDO中与O直接相连的2个端亚甲基, 表明扩链剂BDO成功接入TPU分子链.

图3右图为局部放大图, $\delta=4.1\sim3.7$ 区间出现三峰向双峰转变, 是软段从PCL向PCDL更替的特征核磁表现. 纯PCL体系中该区间为PCL构象分裂峰、MDI亚甲基峰与BDO端氧亚甲基峰三者叠加; 随PCDL占比提升, MDI亚甲基峰与BDO质子峰、PCDL的(—O—CH₂—)双峰完全重叠, 最终融合为规整双峰^[17]. $\delta=2.67\sim2.25$ 源自PCL中的亚甲基质子(位置h), 副峰逐渐融合消失, 主峰持续减弱, 是软段从PCL向PCDL更替的直接核磁表现. $\delta=1.25$ 、1.5、1.7为软段中间亚甲基质子的主副特征峰. 前期PCDL引入使软段微环境异质化, 峰强同步降低; 后期PCDL占主导, 因其重复单元中间亚甲基质子数多于PCL, 等摩尔下质子浓度更高, 峰强出现明显回升^[18].

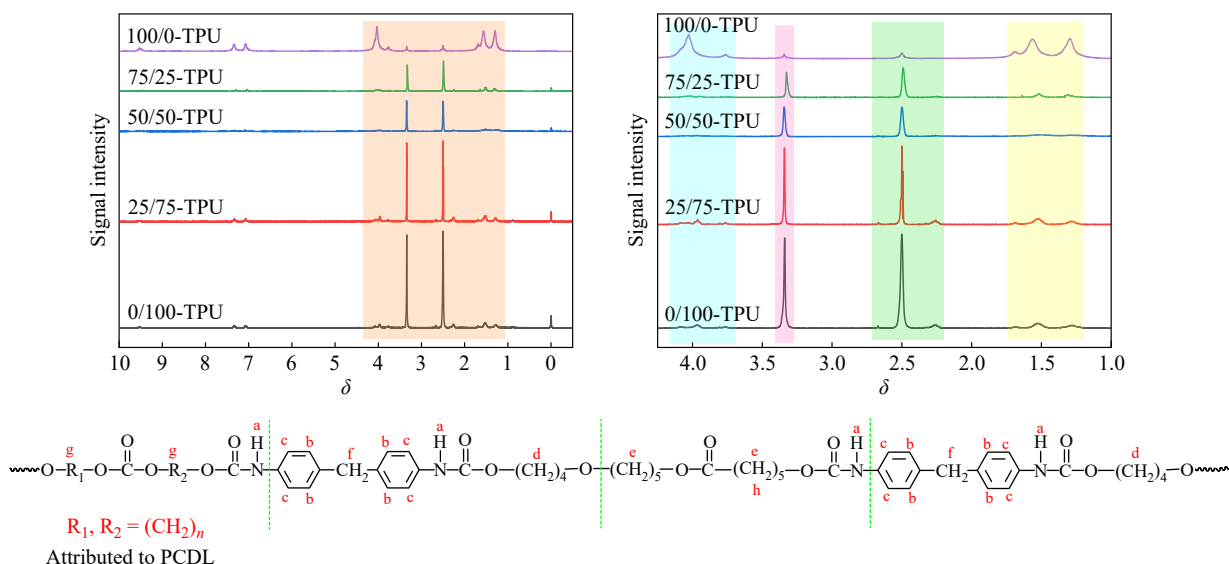
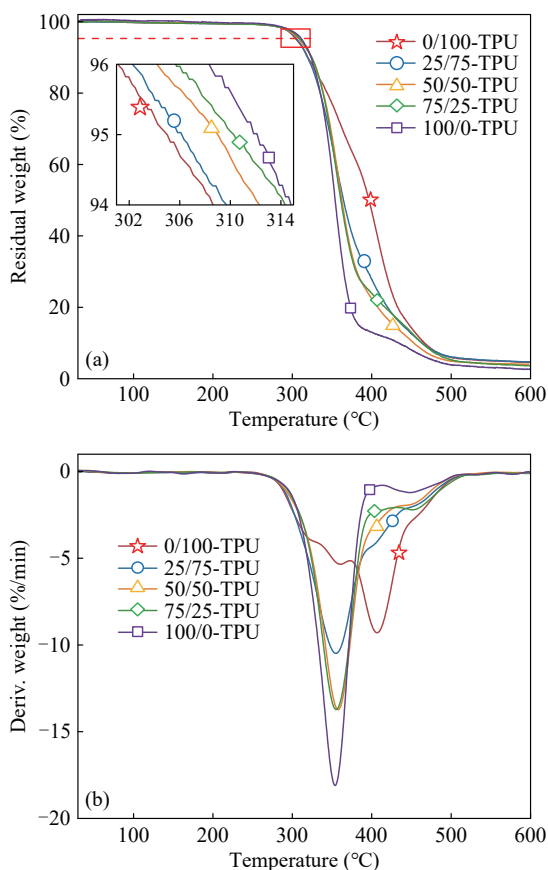
Fig. 3 ^1H -NMR spectra of PCDL/PCL-TPUs.

Fig. 4 TG and DTG curves of PCDL/PCL-TPUs.

2.3 热重分析(TG)

如图4和表2所示, PCDL/PCL-TPU的所有试样均存在2个明显失重峰, 第一主峰(350~360 °C)对应软段的热分解, 第二肩峰(400~450 °C)对应硬段的断裂^[19]. 随PCDL占比从0%增加到100%, $T_{d,5\%}$ 由304 °C提升至312 °C, 热

Table 2 Thermal stability data of PCDL/PCL-TPUs.

Sample	Final residue (%)	$T_{d,5\%}$ (°C)
0/100-TPU	39.7	304
25/75-TPU	13.9	306
50/50-TPU	12.4	309
75/25-TPU	11.7	310
100/0-TPU	9.3	312

分解初始温度显著升高, 材料热稳定性增强; 同时, PCDL中的碳酸酯键易分解生成 CO_2 与小分子醇类^[20], 使残炭率由39.7%降低至9.3%, 表明PCDL可促进材料完全热分解.

2.4 示差扫描量热法(DSC)

玻璃化转变温度(T_g)是聚合物材料十分重要的性能指标, 它与材料的链段运动状态直接关联^[21]. 如图5所示, PCDL的引入使得TPU的玻璃化转变温度逐渐降低, 由-23.53 °C降至-28.98 °C. 这是因为PCDL分子链比PCL更柔顺,

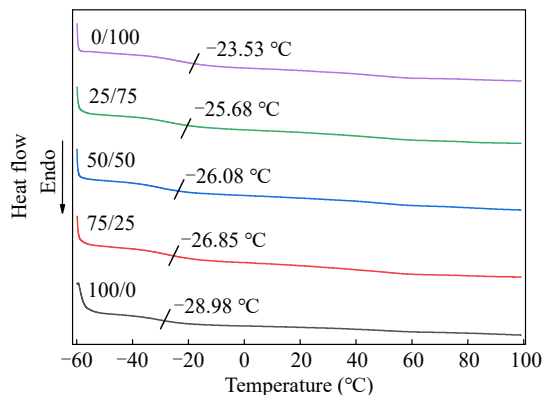


Fig. 5 DSC curves of PCDL/PCL-TPU.

链段运动能力更强, 因此 T_g 更低.

2.5 原子力显微镜(AFM)

图 6(a)和 6(b)分别为 PCL-TPU, PCDL-TPU 的 AFM 图像. 形貌图中 2 种 TPU 都呈现“黄色基底+深色颗粒”的两相结构, 其中深色颗粒对应硬段聚集区, 黄色基底对应软段连续相, PCL-TPU 的深色颗粒分布明显比 PCDL-TPU 的更密集. 而相位图中 PCL-TPU 的深/浅色区域的边界清晰, PCDL-TPU 的相区边界模糊. 这些现象表明 PCDL 基 TPU 微相分离程度较弱, 软硬段之间的相容性更好.

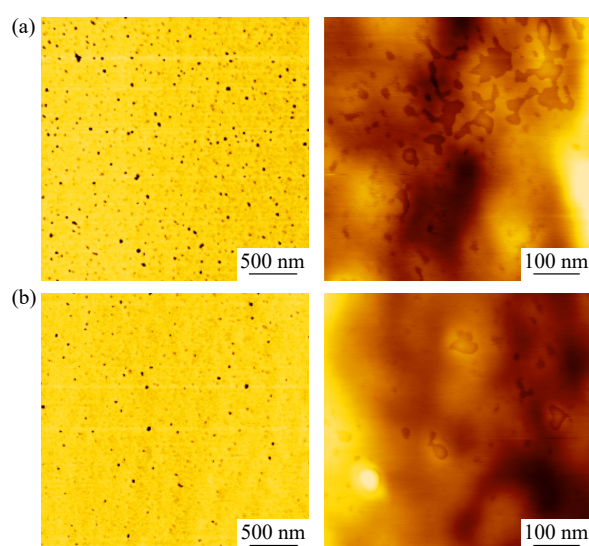


Fig. 6 AFM images of (a) PCL-TPU and (b) PCDL-TPU. Left: topography images, right: phase images.

TPU 作为典型的嵌段共聚物, 其微相分离结构的形成主要依赖硬段间的氢键作用. 大量研究证实, PCDL 中的碳酸酯基会与硬段形成竞争性氢键, 削弱硬段自聚集, 有效提升软硬段相容性, 最终降低微相分离程度^[22].

2.6 力学性能分析

如图 7 和表 3 所示, PCDL 的引入使邵氏 A 硬度、拉伸强度与断裂伸长率均稳步上升, 且与其它文献相比^[9,10,12,23], 本工作制备的 PCDL 基 TPU 具备更优异的力学性能. 一方面, PCDL 结构可增强软段内部的分子间相互作用, 提高软段内聚能与应力传递效率; 另一方面, 碳酸酯键会与硬段形成竞争性氢键, 使硬段更均匀的分散于软段基体中, 避免应力集中. 这些均匀分散的硬段与内聚能更强的软段使得材料强度与韧性同步提升.

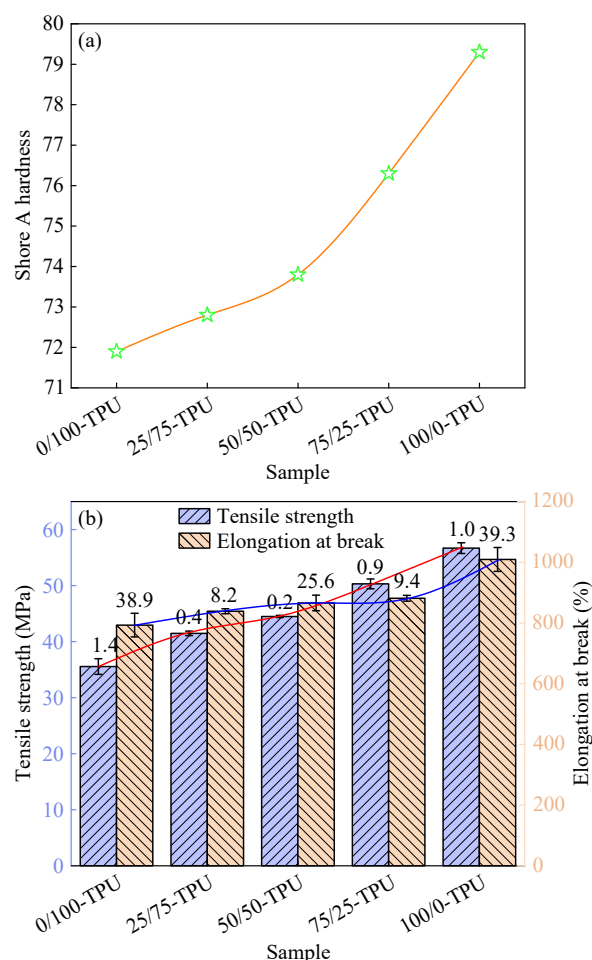


Fig. 7 (a) Shore A hardness curve of TPU with different PCDL/PCL ratios; (b) Tensile strength and elongation at break curves of TPU specimens.

Table 3 Comparison of mechanical properties between PCDL-based TPU in this work and those reported in other references.

Sample	Shore A hardness	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
This work	79	56	1009
[9]	75	42	680
[10]	74	44	985
[12]	76	48	850
[23]	80	52	920

2.7 色度测试

由图 8 可见, 随 PCDL 占比提高, TPU 黄度指数(YI)显著降低, 透光率明显上升. 这得益于碳酸酯键进入 TPU 链段后, 破坏链段规整性, 使材料的无定形比例提高, 微相分离程度减弱, 从而减少了相界面的光散射, 提升了透光率; 同时碳酸酯键具备更优异的耐氧化稳定性, 在

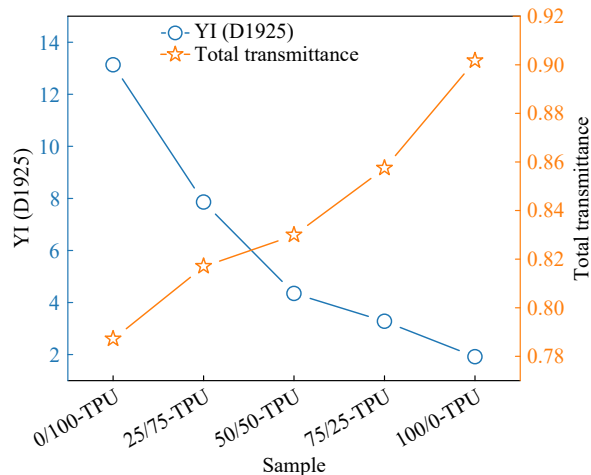


Fig. 8 Chromaticity variation trend of PCDL/PCL-TPU materials.

加工过程中不易产生发色基团, 因此黄度指数更低^[24].

2.8 耐磨性能

如图9所示, 随PCDL的引入, TPU密度显著提高, 体积磨损量明显降低, 材料耐磨性能得

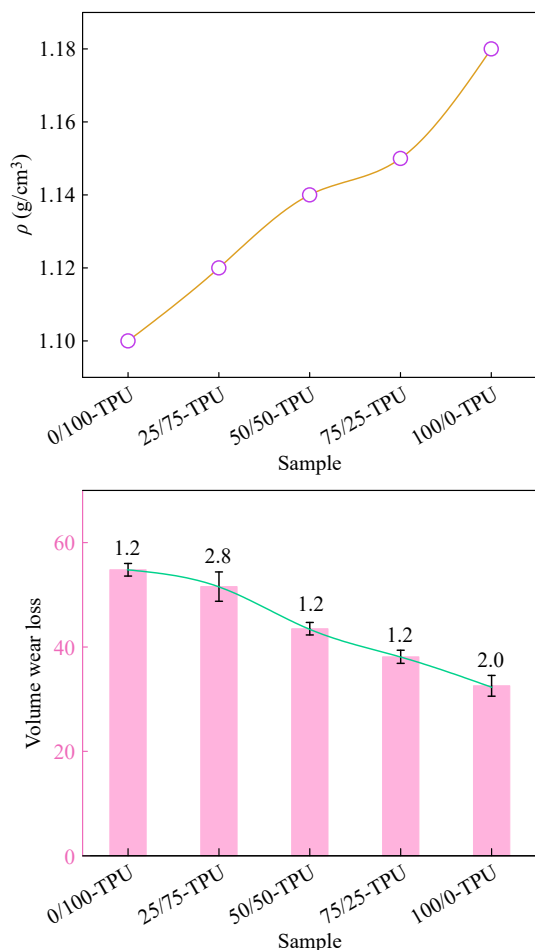


Fig. 9 Density and volume wear loss trends of serial TPUs.

到有效提升. 这得益于碳酸酯键的引入增强了分子链刚性, 提高材料抵抗磨粒侵入和剪切变形的能力^[25]; 且碳酸酯键的引入促使硬段均匀地分散于软段基体中, 构筑出连续致密的耐磨网络, 既提升材料内聚力与抗撕裂性, 又增强耐磨性能, 显著减小了TPU的体积磨损量.

2.9 耐油性

如图10所示, PCDL的引入显著降低TPU油浸后的质量增加率, 同时有效减小拉伸强度与断裂伸长率的损失, 表明PCDL-TPU比PCL-TPU具有更优异的耐油性能与力学性能保持率.

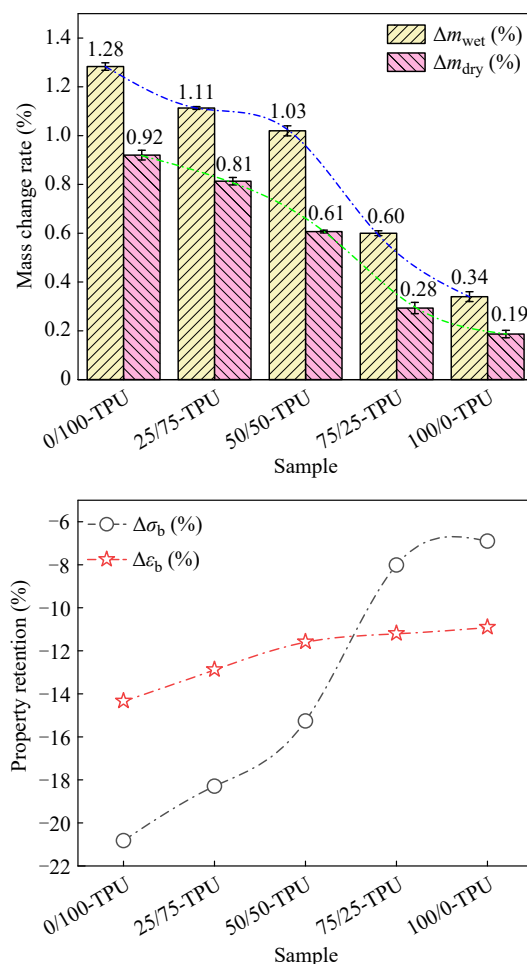


Fig. 10 Mass and mechanical property changes of PCDL/PCL TPUs after oil immersion.

一方面, PCL中酯基极性较弱, 与油类(非极性)的相容性较高, 油分子易渗透到软段相区, 导致油吸收量升高; 同时, 油分子易引发软段溶胀, 使得PCL-TPU中的硬段聚集区在周围软段溶胀的压力下, 发生变形、破碎, 甚至部分溶解到软段相中(如图11所示), 这也就解释了为什么

图 12(a)中, 黑色斑点变得更大、更不规则, 而图 12(b)因为油分子难以渗透, 相结构保持得更完整^[26]. 另一方面, PCDL 基 TPU 的微相分离程度低, 硬段分布均匀, 极大提升了 TPU 在油介质中的结构稳定性.

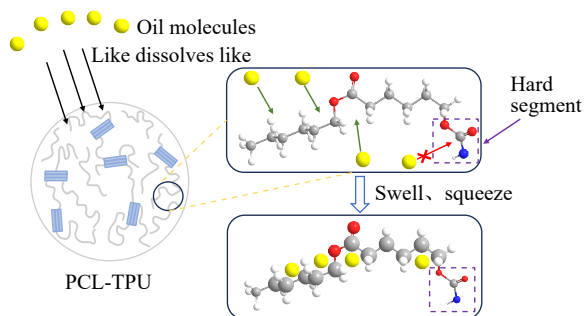


Fig. 11 Oil immersion mechanism of PCL-TPU.

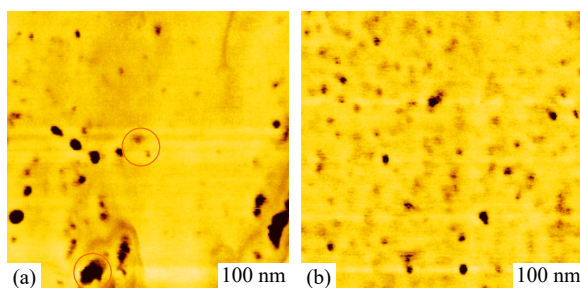


Fig. 12 AFM images of (a) PCL-TPU and (b) PCDL-TPU after oil immersion and drying.

2.10 耐水解性能

由图 13 可见, 随着 PCDL 占比增加, TPU 的质量保持率显著提升, 硬度、拉伸强度、断裂伸长率及透光率的损失率均明显降低, 表明 PCDL 基 TPU 具备更优异的耐水解稳定性.

首先, 酯键的水解稳定性低于碳酸酯键, 在水解条件下易发生链断裂并产生大量微缺陷; 同时, 水分子会破坏软硬段间的氢键等次级键, 从而引发力学性能和质量的损失^[27]. 其次, 如图 14(a)和 14(b)所示, PCL-TPU 的软段水解严重, 大量小分子溶出, 导致材料结构溃散; 而 PCDL-TPU 的软段结构稳定, 硬段可在连续相中自由迁移、融合, 形成尺寸更大的硬段畴区, 它们作为物理交联点有效维持材料的力学性能和整体结构完整性^[28]. 最后, PCDL-TPU 水解后产生的微缺陷少, 光散射减弱, 因此透光率损失显著降低.

2.11 耐紫外性能

如表 4 所示, 经紫外老化 30 天后, 随 PCDL

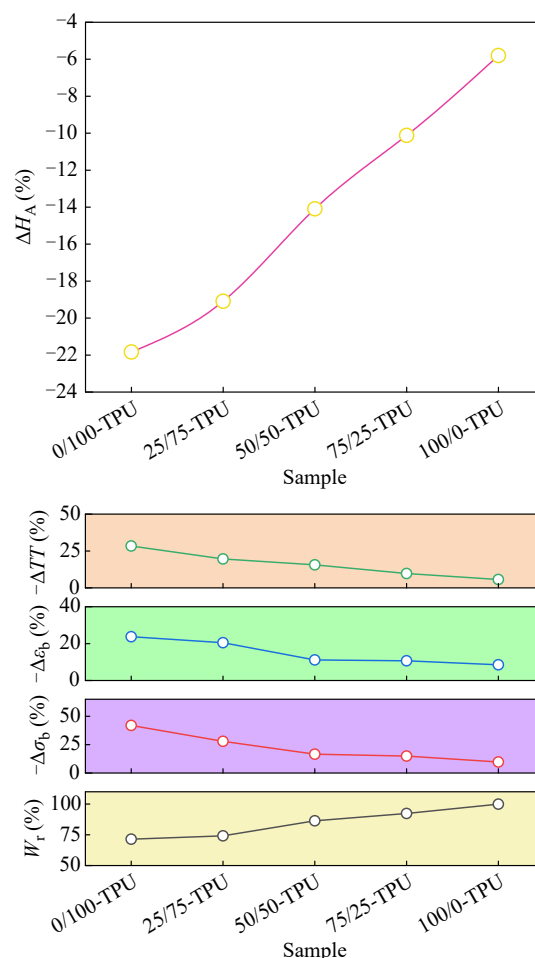


Fig. 13 Transmittance, mass, hardness, and mechanical property changes of TPUs after hydrolysis aging. Notes: ΔH_A represents the change rate of Shore-A hardness; W_t represents the mass retention rate; $\Delta \sigma_b$ represents the change rate of tensile strength; $\Delta \epsilon_b$ represents the change rate of elongation at break; ΔTT represents the change rate of total transmittance.

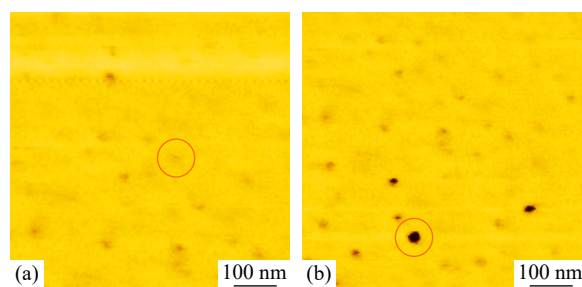


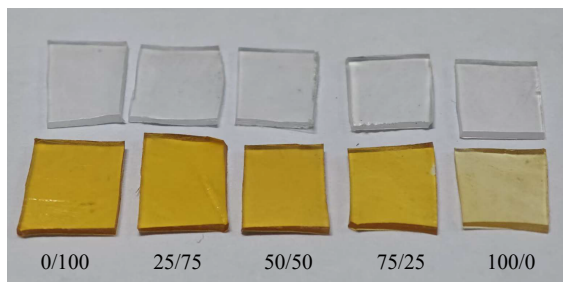
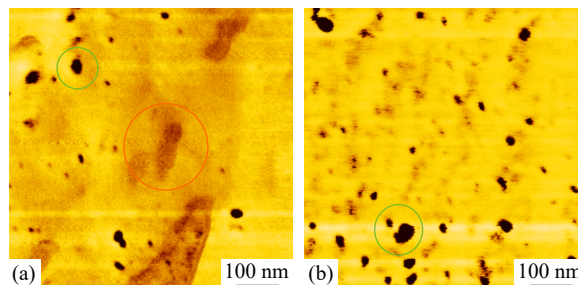
Fig. 14 AFM images of (a) PCL-TPU and (b) PCDL-TPU after hydrolysis.

占比增加, TPU 的硬度上升幅度、拉伸强度与断裂伸长率损失均明显降低, 黄变指数与透光率损失亦同步减少, 表明 PCDL 基 TPU 比 PCL 基 TPU 具备更优异的耐紫外老化稳定性.

Table 4 Property changes of TPU after UV aging.

Sample	ΔH_A (%)	$\Delta \sigma_b$ (%)	$\Delta \varepsilon_b$ (%)	ΔYI	ΔTT (%)
0/100-TPU	13.91	-45.92	-45.02	51.37	-22.08
25/75-TPU	11.40	-42.17	-34.21	47.92	-20.10
50/50-TPU	10.73	-31.46	-31.64	45.60	-16.47
75/25-TPU	8.43	-28.23	-16.57	40.36	-9.38
100/0-TPU	4.09	-11.99	-14.07	35.81	-6.44

一方面, PCL 中的酯键键能较低, 在紫外光下易发生降解, 生成大量极性基团并诱发分子间局部无序交联, 使材料硬度上升、力学性能劣化及黄变加剧(如图 15)^[29]. 另一方面, 大量研究证明^[30], 紫外老化会破坏 TPU 原有有序的微相分离结构, 使硬段局部聚集、相畴增大(图 16 绿圈标注). PCL 基 TPU 软段更易降解, 产生大量低分子量极性产物并局部富集, 形成图 16(a)中明显的块状/岛状凸起结构(红圈标注). 这类降解产物

**Fig. 15** Comparison of PCDL/PCL-TPU before and after aging.**Fig. 16** AFM images of (a) PCL-TPU and (b) PCDL-TPU after UV aging.

富集区与结构缺陷会成为光散射中心与进一步老化的引发点, 加剧链断裂与性能衰减.

3 结论

采用半预聚分步扩链工艺, 制备不同软段比例的 PCDL/PCL-TPU, 实现软段由 PCL 向 PCDL 的逐步更替. 借助 FTIR、NMR、AFM 等表征手段, 揭示了 PCDL 引入后体系的微观结构演变规律. 微观结构的优化使体系热稳定性及力学性能逐步提升, 表明 PCDL 含量增加的确对 TPU 具有“增强-调韧”的协同作用. 耐磨、耐油、耐水解及耐紫外老化测试表明, PCDL-TPU 较 PCL-TPU 拥有更优异的环境稳定性与使用寿命, 在户外及湿热环境中更具应用潜力, 可为户外装饰用 TPU 的选材与结构设计提供重要参考.

REFERENCES

- Liu, B. X.; Niu, Z. H.; Wang, Z. L.; Wang, Y. M.; Zou, H.; Zhao, X. Y.; Hu, S. K. Effect of hard segment content on the phase separation and properties of hydroxyl-terminated polybutadiene thermoplastic polyurethane. *Polym. Test.*, **2025**, 143, 108681.
- Fei, Z. X.; Yin, C. X.; Sun, J. R.; Yuan, L.; Shi, L. Y. Healable and recyclable multiblock polyurethanes with mechanical performance tailorability based on hierarchical phase separation and dynamic bond interaction. *Polymer*, **2023**, 289, 126467.
- 尚星宇, 俞骁, 金慧丽, 宋元龙, 宋志鹏, 许华君, 肖友华. 阻燃型聚氨酯介电弹性体的设计制备及其电驱动性能研究. *高分子学报*, **2025**, 56(11), 1997-2010.
- 熊勇, 姜昀良, 董育民, 邓景月, 周建萍, 周炳华, 梁红波. 基于分级氢键的自修复聚氨酯弹性体的微相分离结构与性能研究. *高分子学报*, **2025**, 56(3), 487-500.
- 张宸睿, 许海燕, 卢庆闯, 罗振扬, 罗艳龙. 高强度、高透明以及出色粘接性能的聚氨酯弹性体. *化学研究*, **2025**, 36(6), 612-618.
- Li, Z. Y.; Qian, L. J.; Xi, W.; Qu, L. J.; Tang, W. The behavior and mechanism of novel clustered phosphate ester derivative in simultaneously enhancing the flame retardancy and mechanical properties of thermoplastic polyurethanes. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 525, 170492.
- 刘洋子健, 魏欣, 隋泽华, 魏士, 张均, 姜志国. PCL 型热塑性聚氨酯的合成及性能研究. *化工新型材料*, **2018**, 46(10), 153-155+160.
- 张玉良, 杨镇源, 杨有财, 韩间涛, 李荣勋. 聚酯型 TPU 耐水解性能的研究. *塑料科技*, **2018**, 46(9), 78-81.

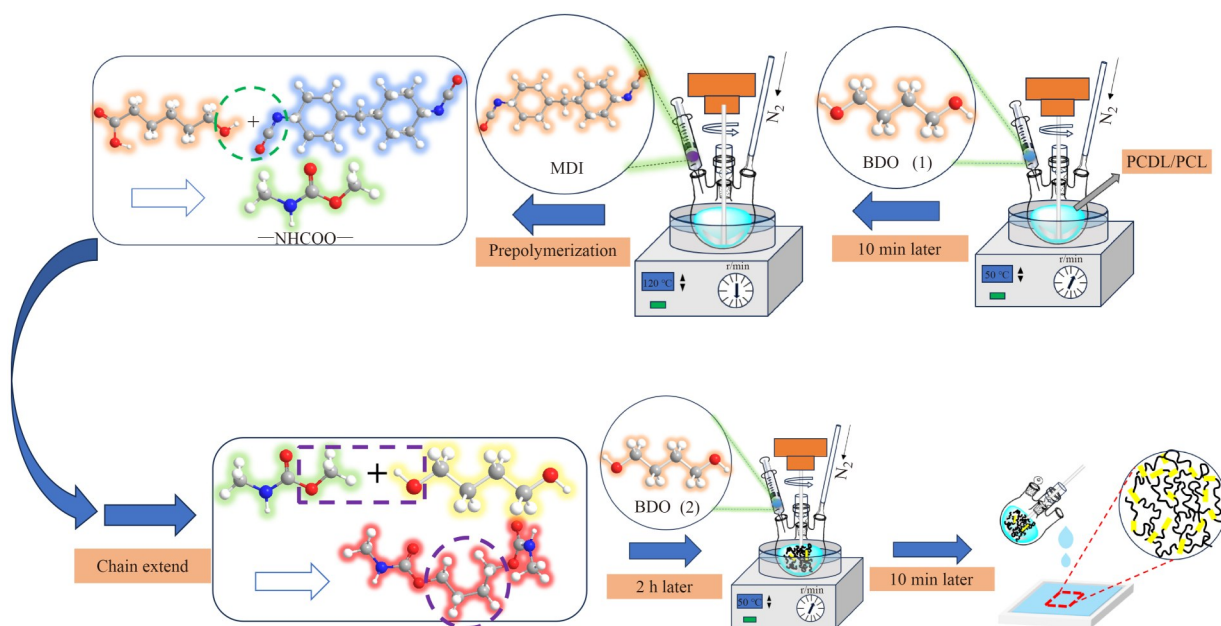
- 9 李菲, 江贵长, 张凌昊, 陈明芬, 赵忆鑫. 聚碳酸酯型聚氨酯薄膜的制备及性能研究. *包装工程*, **2019**, 40(15), 98–103.
- 10 赵铮. 医用含硅聚碳酸酯型聚氨酯的合成及性能研究. *胶体与聚合物*, **2026**, 44(1), 3–6.
- 11 闫茂昌, 黄汉雄. 热塑性聚氨酯基杂化纳米复合材料的导电和拉伸应变传感性能. *高分子学报*, **2025**, 56(1), 124–134.
- 12 Gomez, C. M.; Gutierrez, D.; Asensio, M.; Costa, V.; Nohales, A. Transparent thermoplastic polyurethanes based on aliphatic diisocyanates and polycarbonate diol. *J. Elastomers Plast.*, **2017**, 49(1), 77–95.
- 13 朱平, 董全霄, 袁丽慧, 仇超, 仇鹏, 董侠, 王笃金. 聚氨酯弹性垫板老化前后的微观结构与单轴拉伸形变机理. *高分子学报*, **2026**, 57(2), 398–408.
- 14 Pang, J. H.; Zhong, J. C.; Yang, Y. H.; Yang, K. J.; Yue, M. J.; Pu, Z. J.; Wu, F.; Yu, D. Y.; Zheng, P. Preparation of isocyanate functionalized graphene oxide/thermoplastic polyurethane elastomer nanocomposites and their antistatic properties. *Polym. Compos.*, **2025**, 46(8), 7581–7594.
- 15 Choi, J.; Moon, D. S.; Jang, J. U.; Yin, W. B.; Lee, B.; Lee, K. J. Synthesis of highly functionalized thermoplastic polyurethanes and their potential applications. *Polymer*, **2017**, 116, 287–294.
- 16 Hou, H. B.; Yang, Q.; Gao, Y.; Ou, Y.; Wang, Z.; Yi, S.; He, J. F.; Ma, L.; Meng, F. B. Progress in supercritical CO₂ foamed polymer composites for electromagnetic protection: from rational structural design to absorption-dominated performance. *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2026**, 100300.
- 17 吕瑞雪, 张佳琳, 张慧琳, 曲炳良, 景占鑫, 肖晓. 生物相容性聚乳酸基热塑性聚氨酯的合成及性能. *工程塑料应用*, **2025**, 53(12), 79–88.
- 18 史家昕, 郭宝华, 徐军. 调控嵌段序列长度提升热塑性聚氨酯的力学性能. *高分子学报*, **2025**, 56(9), 1537–1545.
- 19 肖礼宏, 程娜, 谢胜, 刘连梅. 螺旋结构聚吡咯/聚氨酯复合纤维的制备及其可穿戴应变传感性能研究. *高分子学报*, **2026**, 57(2), 530–539.
- 20 Li, L. Y.; Tan, Z. Z.; Tan, Y. F.; Cao, X. L.; Li, H. J.; Pang, J. H.; Zhong, J. C.; Yang, Y. H.; Yang, K. J.; Yue, M. J.; Pu, Z. J. Covalent grafting of hydroxylated MWCNTs in TPU via *in situ* polymerization for antistatic applications with an ultralow percolation threshold. *ChemistrySelect*, **2025**, 10(48), e05147.
- 21 Kong, Z. Y.; Ying, W. B.; Hu, H.; Wang, K.; Chen, C.; Tian, Y.; Li, F. L.; Zhang, R. Y. Formation of crystal-like structure and effective hard domain in a thermoplastic polyurethane. *Polymer*, **2020**, 210, 123012.
- 22 Pedrazzoli, D.; Manas-Zloczower, I. Understanding phase separation and morphology in thermoplastic polyurethanes nanocomposites. *Polymer*, **2016**, 90, 256–263.
- 23 Pang, J. H.; Zhong, J. C.; Pu, Z. J.; Yang, K. J.; Yang, Y. H.; Yue, M. J.; Wu, L. K. Study on synthesis of polycarbonate dilate polyurethane elastomers. *J. Polym. Res.*, **2024**, 31(6), 149.
- 24 王远贞, 白泽袖, 陈科宇, 张晔. 兼具金属级电导率与优异韧性的聚氨酯金属凝胶. *高分子学报*, **2026**, 57(2), 388–397.
- 25 Kim, H. D.; Lee, T. J.; Huh, J. H.; Lee, D. J. Preparation and properties of segmented thermoplastic polyurethane elastomers with two different soft segments. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 73(3), 345–352.
- 26 Li, L. Y.; Pang, J. H.; Tan, Z. Z.; Li, H. J.; Cao, X. L.; Tan, Y. F.; Pu, Z. J. High-performance TPU/MWCNT composites via *in-situ* polymerization for ultrathin and broadband electromagnetic absorption with enhanced mechanical properties. *Polymer*, **2026**, 345, 129570.
- 27 田娟, 李佳林, 宋红玮, 马远驰, 李志波. 基于立体异构氢键的高强高韧聚氨酯弹性体合成及性质研究. *高分子学报*, **2025**, 56(9), 1557–1572.
- 28 Chen, R. Y.; Zhang, F. P.; Liu, X.; Lei, Y.; Han, L.; Zhang, Z. H. Effect of nano-MMT addition sequence on properties of polypropylene/thermoplastic polyurethane blends. *J. Polym. Eng.*, **2026**, 46(1), 33–45.
- 29 Boubakri, A.; Haddar, N.; Elleuch, K.; Bienvenu, Y. Impact of aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane. *Mater. Des.*, **2010**, 31(9), 4194–4201.
- 30 Boubakri, A.; Guermazi, N.; Elleuch, K.; Ayedi, H. F. Study of UV-aging of thermoplastic polyurethane material. *Mater. Sci. Eng. A*, **2010**, 527(7-8), 1649–1654.

Research Article

Structure and Properties of Thermoplastic Polyurethanes Based on Poly(carbonate diol), Poly(caprolactone diol) and Their Co-soft Segments

Jian Wang, Jia-hong Pang, Ling-yu Li, Yuan-yuan Fu, Xin Li, Xiao Feng, Ze-jun Pu, Jia-chun Zhong*, Chi-han Meng*
(Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, School of Materials Science and Engineering,
Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000)

Abstract This work focused on the regulation of the microstructure and properties of thermoplastic polyurethane elastomers (TPUs) via poly(carbonate diol)/poly(caprolactone diol) (PCDL/PCL) co-soft-segments. Aiming at the drawbacks of PCL-based TPUs, including low tensile strength and dramatic deterioration of mechanical performances under UV aging, a semi-prepolymer two-step chain extension method was employed to fabricate a series of TPUs with varying PCDL/PCL ratios in co-soft-segments. A combination of multiple characterizations including Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and atomic force microscopy (AFM), together with mechanical, abrasion-resistant, oil-resistant, hydrolysis-resistant and UV aging resistance tests, were utilized to systematically explore the effect of PCDL content on the microstructural evolution and comprehensive performances of TPUs. The experimental results revealed that raising the PCDL fraction strengthens intermolecular interactions among soft segments and promoted homogeneous dispersion of hard domains. Such structural evolution optimized the microscopic morphology of TPU matrix, endowed the material with a synergistic strengthening-toughening effect, and greatly enhanced its environmental durability. This work offers valuable guidance for material screening and molecular structure design of high-performance TPUs applied in outdoor decorative fields, and also proposes a novel technical strategy to boost the overall performances of TPU materials.



Keywords Polyurethane elastomers; Poly(carbonate diol)/poly(caprolactone diol) co-soft-segments; Microphase separation; Strengthening and toughening; Environmental stability

* Corresponding authors: Jia-chun Zhong, E-mail: zjcjww@aliyun.com

Chi-han Meng, E-mail: mengchihanwh@sina.com