

电子束辐照对炭黑填充聚醚型热塑性聚氨酯结构及其性能的影响

黄志良 梁明晖 冯仕博 刘宇豪 李义浩 董春雷

(池州学院材料与环境工程学院 池州 247000)

摘要 用电子束(EB)对炭黑填充聚醚型热塑性聚氨酯进行辐照改性,吸收剂量分别为0 kGy、10 kGy、25 kGy和50 kGy。通过衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)、差示扫描量热法(DSC)、动态热机械分析(DMA)、力学性能测试、摩擦磨损测试及扫描电子显微镜(SEM),系统考察了吸收剂量对mTPU微观结构、热转变行为、动态力学性能及耐磨性能的影响。结果表明,在本研究剂量范围内,EB辐照对mTPU总体表现为交联效应占主导地位。随剂量增加,材料拉伸强度由41.70 MPa提高至48.46 MPa;断裂伸长率从800%增至840%。DSC结果显示,熔融温度和结晶温度随剂量升高而升高,熔融焓呈先降后升趋势,表明辐照对结晶行为存在非单调调控效应,高剂量下有序结构的热稳定性提高。DMA结果表明,25 kGy样品具有最高的橡胶态平台模量和表观交联密度,说明其综合热机械性能最佳。50 kGy样品则表现出最低的磨损量和摩擦因数,耐磨性最优。研究表明,EB辐照可有效调控炭黑填充聚醚型TPU的结构与性能,其中25 kGy更适于兼顾力学与热机械性能,50 kGy更适于耐磨性优先的应用场景,为EB辐照改性聚醚型TPU材料在高端电缆护套、汽车零部件等领域的应用提供了实验依据。

关键词 电子束辐照, 聚醚型热塑性聚氨酯, 交联, 力学性能, 耐磨性能

中图分类号 TQ334

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0054

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2026-0054

引用该文:

黄志良, 梁明晖, 冯仕博, 等. 电子束辐照对炭黑填充聚醚型热塑性聚氨酯结构及其性能的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2026, 44(4): 040202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0054.

HUANG Zhiliang, LIANG Minghui, FENG Shibo, *et al.* Effects of electron beam irradiation on the structure and properties of carbon black-filled polyether-based thermoplastic polyurethane[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2026, 44(4): 040202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0054.



基金资助: 安徽省高校理工科教师赴企业挂职实践计划项目(2025jsqyg005)和安徽省教育厅自然科学研究重点项目(2025AHGXZK30012)

第一作者: 黄志良,男,1985年9月出生,2009年于合肥工业大学化工学院材料学专业获工学硕士学位,主要从事高分子材料改性研究,现为池州学院教师,E-mail: hzl2024@czu.edu.cn

通信作者: 董春雷, 博士, E-mail: dongcl@czu.edu.cn

收稿日期: 初稿 2026-05-08; 修回 2026-06-25

Supported by Anhui Province University Science and Engineering Teachers Enterprise Secondment Practice Program Project (2025jsqyg005) and Key Project of Natural Science Research of Anhui Provincial Department of Education (2025AHGXZK30012)

First author: HUANG Zhiliang (male) was born in September 1985, obtained a master of engineering degree in material science from the School of Chemical Engineering at Hefei University of Technology in 2009, specializing in polymer modification research. Now he is a teacher of Chizhou University, E-mail: hzl2024@czu.edu.cn

Corresponding author: DONG Chunlei, doctoral degree, E-mail: dongcl@czu.edu.cn

Received 08 May 2026; accepted 25 June 2026

Effects of electron beam irradiation on the structure and properties of carbon black-filled polyether-based thermoplastic polyurethane

HUANG Zhiliang LIANG Minghui FENG Shibo LIU Yuhao LI Yihao DONG Chunlei

(School of Materials and Environmental Engineering, Chizhou University, Chizhou 247000, China)

ABSTRACT Carbon black-filled polyether-based thermoplastic polyurethane was modified by electron beam (EB) irradiation at absorbed doses of 0 kGy, 10 kGy, 25 kGy, and 50 kGy. The dose-dependent variations in microstructure, thermal transitions, dynamic mechanical properties, and wear resistance were systematically investigated using attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), tensile testing, tribological testing, and scanning electron microscopy (SEM). The results demonstrated that EB irradiation predominantly induced crosslinking within the investigated dose range. With increasing dose, tensile strength improved from 41.70 MPa to 48.46 MPa, while elongation at break increased from 800% to 840%. DSC analysis revealed that both the melting and crystallization temperatures increased with increasing dose, while the melting enthalpy initially decreased and then increased, indicating a non-monotonic effect of irradiation on crystallization behavior, with enhanced thermal stability of ordered structures at high doses. DMA results showed that the 25 kGy sample exhibited the highest rubbery plateau modulus and apparent crosslink density, suggesting optimal comprehensive thermomechanical performance. Notably, the 50 kGy sample demonstrated the lowest wear rate and friction coefficient, representing superior wear resistance. These findings indicate that EB irradiation effectively tailors the structure and properties of carbon black-filled polyether-based TPU: 25 kGy is optimal for applications requiring balanced mechanical and thermomechanical properties, whereas 50 kGy is preferable for wear resistance-critical scenarios. This study provides experimental evidence supporting the application of EB-irradiated polyether-based TPU in advanced cable sheaths, automotive components, and related fields.

KEYWORDS Electron beam irradiation, Polyether-based thermoplastic polyurethane, Crosslinking, Mechanical properties, Wear resistance

CLC TQ334

热塑性聚氨酯弹性体 (Thermoplastic polyurethane elastomer, TPU) 是一类由软段和硬段交替组成的多嵌段共聚物, 自 20 世纪 30 年代德国 Bayer 公司首次实现工业化生产以来, 已发展成为现代高分子材料领域的重要品种之一^[1]。TPU 的软段由聚醚或聚酯长链大分子构成, 硬段则由异氰酸酯基芳香族/脂肪族结构与短链二醇组合而成。通常情况下, TPU 硬段的结晶行为作为物理交联点发挥增强作用, 赋予材料卓越性能表现, 而软段则贡献了 TPU 的高柔韧性^[2]。根据软段化学结构的不同, TPU 主要分为聚酯型和聚醚型两大类。聚醚型 TPU 以聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG) 等聚醚多元醇为软段, 表现出更好的低温韧性、耐水解性和耐微生物降解性能, 同时具有优异的阻尼性能和动态力学响应特性^[3]。然而, 传统的聚醚型 TPU 材料存在耐热性不足、高温下力学性

能衰减快、耐磨性有待进一步提高等问题, 限制了其在高端应用领域的拓展。因此, 如何通过有效的改性手段提升聚醚型 TPU 的综合性能, 已成为当前高分子材料研究领域的重要课题。

辐射改性技术作为一种高效、清洁、可控的材料改性方法, 在高分子材料领域展现出独特的优势。电子束 (EB) 辐照作为辐射改性的重要手段之一, 具有能量利用率高、处理速度快、无需化学引发剂、可在常温下进行、环境污染小等显著优点^[4]。EB 辐照能够在聚合物体系中诱导自由基生成, 从而引发交联、链断裂或接枝等反应过程。从而改善材料的力学性能、热性能和耐化学性能等。对于 TPU 而言, 辐照诱导的结构演化通常取决于软、硬段化学结构、辐照气氛、剂量范围以及填料界面效应等多种因素, 已成为改性 TPU 的重要途径, 受到学术界和工业界的广泛关

注^[5]。

周成飞等^[6]系统综述了聚氨酯的辐射效应与辐射改性研究进展,指出辐射处理可在聚氨酯分子链中引入交联结构,显著改善材料的力学性能和耐热性能。戴旭阳等^[7]针对热塑性聚氨酯弹性体的辐照交联进行了深入研究,探讨了吸收剂量、多元醇类型、异氰酸酯结构等因素对TPU交联行为的影响规律。黄玮等^[8]研究了EB辐照对聚醚型聚氨酯发泡材料的影响,结果表明聚醚型聚氨酯泡沫塑料在800 kGy时综合力学性能仍然较好,但有部分开始降解。Adem等^[9]研究了EB辐照对脂肪族TPU性能的影响,结果表明辐照处理可显著提高TPU的拉伸强度和硬度,但断裂伸长率有所下降。通过凝胶含量测定和力学性能分析,证实了辐照诱导交联网络的形成是性能改善的主要原因。Dannoux等^[10]则针对聚醚型聚氨酯进行了电子辐照降解动力学研究,系统分析了吸收剂量率、气氛环境等因素对聚醚型TPU降解行为的影响机制,为理解聚醚型TPU辐照稳定性提供了重要的实验数据。Massoud等^[11]研究评估了EB辐照对医用热塑性聚氨酯结构性能的影响,自由基浓度随剂量增加,但灭菌剂量(20~50 kGy)下材料性能保持良好。

炭黑作为TPU制品中常用的功能性填料,能够改善导电、补强和耐磨性能。炭黑表面富含的活性基团可以捕获和稳定自由基,提高交联效率;同时,炭黑粒子作为物理交联点,与化学交联网络共同构建复合增强体系,进一步改善材料的力学性能^[12]。然而,目前关于EB辐照改性炭黑填充聚醚型TPU的系统研究仍相对不足,特别是辐照对其耐磨性能、动态力学响应等行为的影响机制尚需深入探讨。

本文以炭黑填充聚醚型TPU(mTPU)为对象,采用0 kGy、10 kGy、25 kGy和50 kGy EB辐照进行处理,结合ATR-FTIR、DSC、DMA、力学测试、摩擦磨损测试和SEM表征,系统研究吸收剂量对其微观结构、热转变行为、动态力学特征及耐磨性能的影响。重点讨论在所考察剂量范围内交联效应与可能的链段降解效应的竞争关系,并据此评估不同剂量下材料性能调控的适用场景。研究结果可为电缆护套、汽车零部件、工业输送带等对耐磨性和力学性能要求较高的应用场合提供材料设计和工艺优化的理论依据。

1 材料与方法

1.1 原料

本研究选用的热塑性聚氨酯弹性体为聚醚型TPU(mTPU, 牌号Estane 58895, 路博润公司)。炭黑填充聚醚TPU母粒(炭黑含量20%(质量百分比))由青岛怡和昌塑胶有限公司提供。

1.2 炭黑填充TPU材料的制备

聚醚型TPU和2%(质量百分比)炭黑填充聚醚TPU母粒经100℃鼓风干燥4 h后高速混合,后通过海鹰HYW-980注塑机注射成型力学样条和磨损试验样条。注塑工艺条件为:料筒温度为190~220℃,注射压力为100 MPa,注射时间2 s,保压压力85 MPa,保压时间5 s,冷却时间30 s。

1.3 EB辐照改性炭黑填充TPU材料的制备

EB辐照在池州九威新材料有限公司电子束加速器上进行,加速电压为3 MeV,束流强度为5 mA。样品置于传送带上,在空气气氛和室温条件下进行辐照,吸收剂量分别设定为0 kGy、10 kGy、25 kGy和50 kGy。辐照后样品分别记为mTPU-0 kGy、mTPU-10 kGy、mTPU-25 kGy和mTPU-50 kGy,如图1所示,经辐照后拉伸样条未发生明显形变、粉化、翘曲和表面龟裂等宏观劣化现象。

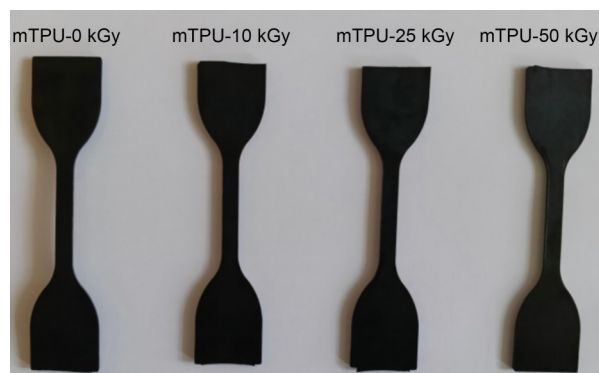


图1 不同EB吸收剂量的聚醚型TPU拉伸样条的实物照片
Fig.1 The photographs of tensile specimens of the mTPU irradiated with different effective doses

1.4 测试与表征

1.4.1 力学性能测试

拉伸测试:参照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》标准进

行^[13], 每组取5根哑铃型样条, 原始标距25 mm, 拉伸速度200 mm/min, 温度25 °C, 记录应力-应变曲线, 并计算试样的拉伸强度(MPa)和断裂伸长率(%), 结果取平均值。

硬度测试: 参照GB/T 39693.4—2025《硫化橡胶或热塑性橡胶 硬度的测定》标准进行^[14]。采用邵氏A型硬度计, 在辐照前后样片的平整表面选取5个不同点进行测量, 每个点读数稳定后记录。

1.4.2 傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试

采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR, 美国 Thermo Fisher-Nicole iS 50)对辐照前后的TPU样品进行化学结构分析。扫描范围为4 000~500 cm⁻¹, 分辨率为4 cm⁻¹, 扫描次数为32次。

1.4.3 热性能测试(DSC)

采用差示扫描量热仪(德国耐驰-DSC 214)测试辐照前后TPU的热转变行为。称取10 mg左右样品置于铝坩埚中, 在氮气气氛(流速50 mL/min)下进行测试。升温程序为: 从-40 °C以10 °C/min的速率升温至260 °C, 恒温3 min消除热历史, 然后以10 °C/min冷却至-40 °C, 再以相同速率二次升温至260 °C, 最后以40 °C/min降至室温。记录第一次降温和第二次升温曲线, 获取结晶温度(T_c)、熔融温度(T_m)、熔融焓(ΔH_m)和结晶焓(ΔH_c)。

1.4.4 动态热力学性能测试(DMA)

采用动态热机械分析仪(美国 TA-DMA 850)测试辐照前后TPU的动态力学性能。将样品裁切成矩形条(尺寸约为30 mm×6 mm×1 mm), 采用拉伸模式, 频率为1 Hz, 振幅为5 μm, 温度范围为-80~160 °C, 升温速率为5 °C/min, 空气气氛。记录储能模量(E')、损耗模量(E'')和损耗因子($\tan\delta$)随温度的变化曲线, 并以 $\tan\delta$ 峰值对应的温度作为玻璃化转变温度(T_g), 橡胶态平台模量统一在100 °C处读取, 用于交联密度计算。

1.4.5 凝胶含量测试

参照ASTM D2765—16《交联乙烯塑料的凝胶含量和溶胀比试验方法》进行^[15], 溶剂采用四氢呋喃。将4种不同吸收剂量的mTPU样品切成2 mm×2 mm的小块, 称量初始重量 w_i 。每个小块放入一个孔径74 μm的金属筛网中, 再将包裹样品的筛网放入四氢呋喃中常温浸泡48 h, 最后将筛网取出在真空烘箱中干燥至恒重, 称量不溶物重量,

记作 w_f 。每个样品的凝胶含量, 记作 G , 按式(1)计算, 每个样品取3个不同位置的小块进行测试, 取平均值。

$$G = \frac{w_f}{w_i} \times 100\% \quad (1)$$

1.4.6 耐磨性能测试

参照GB/T 3960—2016《塑料 滑动摩擦磨损试验方法》进行^[16]。采用滑动摩擦磨损试验机(M-2000型), 试样为块状, 尺寸为30 mm×7 mm×6 mm(长×宽×高), 对磨件为45钢圆环(外径φ40 mm, 内径φ20 mm, 厚度10 mm, 表面粗糙度 Ra 0.32~0.63 μm)。试验前, 将试样固定在试样夹具中, 使其待磨表面与对磨钢环良好接触。试验在室温(25 °C)、无润滑、干摩擦条件下进行。设定对磨钢环转速为360 r/min, 施加负荷为100 N, 总滑动摩擦时间30 min(转数约12 000转)。

磨损量计算: 试验前后分别称取试样的质量(精确至0.1 mg), 前后质量差记作 Δm , 为试样磨损前后的质量损失(mg), 用来衡量磨损量。

滚动摩擦系数计算: 试验过程中, 由扭矩传感器测定摩擦力矩 M (N·m), 按式(2)计算滚动摩擦系数。

$$\mu = \frac{M}{P \cdot r} \quad (2)$$

式中: P 为施加的负荷,N; r 为试样圆环半径,m。

磨损后的试样表面经喷金处理后, 使用光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)观察表面形貌, 分析磨损机制。

2 结果与讨论

2.1 EB辐照对TPU分子结构的影响

图2给出了不同吸收剂量mTPU样品的ATR-FTIR光谱。聚醚型TPU的红外光谱呈现出典型的氨基甲酸酯特征吸收峰。在3 328 cm⁻¹附近出现了N-H键的伸缩振动, 1 726 cm⁻¹附近出现了氨基甲酸酯基中C=O伸缩振动峰, 在2 950~2 850 cm⁻¹范围内出现了亚甲基(-CH₂-)和甲基(-CH₃-)的C-H伸缩振动^[17-18]。在1 100 cm⁻¹处出现了聚醚软段C-O-C的强吸收峰, 表明材料具有典型聚醚型TPU的结构特征^[9]。

与未辐照样品相比, 辐照后各样品的主要特征峰峰位未出现明显新增或消失, 说明在所研究剂量范围内材料主链化学骨架总体保持稳定。随

剂量增加,样品在 $3\,328\text{ cm}^{-1}$ 处的N-H伸缩振动峰强度轻微减弱,该峰的减弱可归因于两种竞争路径:一是氨基甲酸酯键的辐照诱导断裂^[9];二是在有氧氛围下N-H的氧化脱氢反应,可能进一步转化为醌-酰亚胺式结构^[18]。这一变化趋势与文献报道的显著硬段降解不同^[9],表明辐照过程可能引起氢键环境和硬段聚集状态的调整^[10]。

随着吸收剂量增加,在 $2\,800\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 区域的C-H伸缩振动峰变化更为明显,尤其是在

$2\,920\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处的亚甲基不对称和对称伸缩振动峰相对强度发生改变,说明聚醚软段对辐照更为敏感。 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 处聚醚C-O-C峰在辐照过程中表现出强度增强和峰形锐化的特征。在 25 kGy 和 50 kGy 高剂量辐照后,该峰强度较未辐照样品显著提高,且半峰宽减小。这一现象与文献报道的高剂量辐照下醚键显著氧化降解的特征相反^[9],推测在本研究体系中辐照主要诱导聚醚软段发生交联反应。

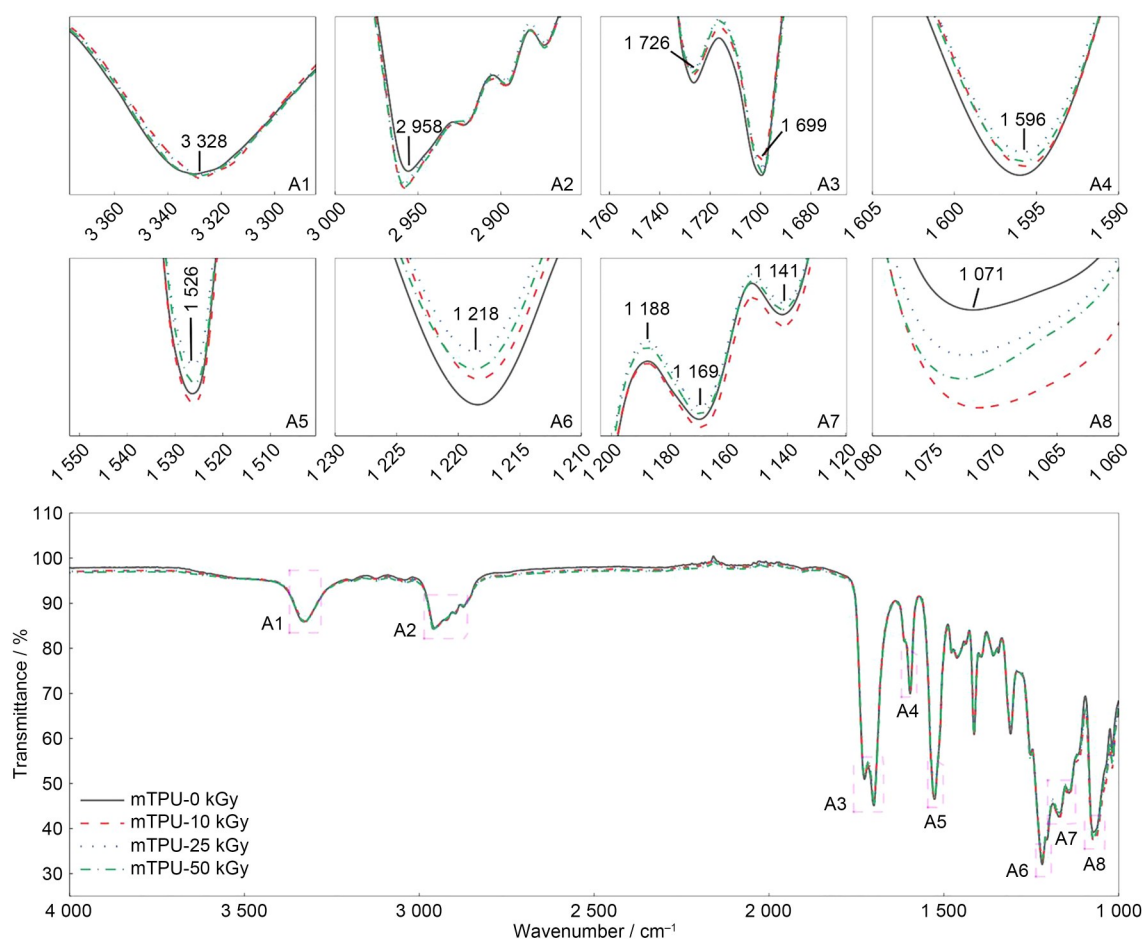


图2 不同EB吸收剂量的聚醚型TPU的ATR-FTIR图(彩色见网络版)
Fig.2 ATR-FTIR spectra of the mTPU irradiated with different absorbed doses (color online)

辐照处理后,归属于酰胺II带(N-H弯曲振动)的 $1\,530\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰及归属于酰胺III带(C-N伸缩振动)的 $1\,240\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰强度均略有增加,且峰位蓝移约 $2\sim 4\text{ cm}^{-1}$ 。这表明辐照处理增强了硬段间的氢键相互作用。为定量验证上述推断,对羰基伸缩振动区($1\,600\sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$)进行了分峰拟合分析,如图3所示,其中I区为自由态羰基、II和III区为氢键结合态羰基,其中II和III区面积占总面积的百分数为氢键化羰基比例。未辐照样

品的氢键化羰基比例为70.66%,随吸收剂量增加,该比例呈单调递增趋势,10 kGy时为71.08%,25 kGy时为71.32%,50 kGy时达到71.63%。在聚氨酯红外光谱分析中,氢键化羰基比例的规律性增长被视为硬段链段堆积更趋紧密、自由体积减小的直接证据^[19]。该定量结果与酰胺II/III带的蓝移趋势相互印证,共同证实了辐照处理增强了硬段间的氢键相互作用,促进了硬域的有序化聚集。Geisler等^[19]的研究也观察到低剂量辐照下TPU中氢键缔

合羰基谱带的增强,并将其归因于辐照诱导的链段重排和微相分离程度的提高。此外,在 1740 cm^{-1} 出现归属于氧化酯/羧酸羰基的微弱肩峰,表明有氧条件下的伴生氧化反应确实存在,但其相对比例较低,并非本体系低剂量辐照下的主导化学路径。

综合上述分析,在 $0\sim 50\text{ kGy}$ 低剂量范围内,空气气氛下电子束辐照诱导的 mTPU 化学结构演变呈现以下特征:软段以交联反应为主导,硬段以氢键增强和有序化聚集为主,氧化副反应虽有发生但贡献较小。

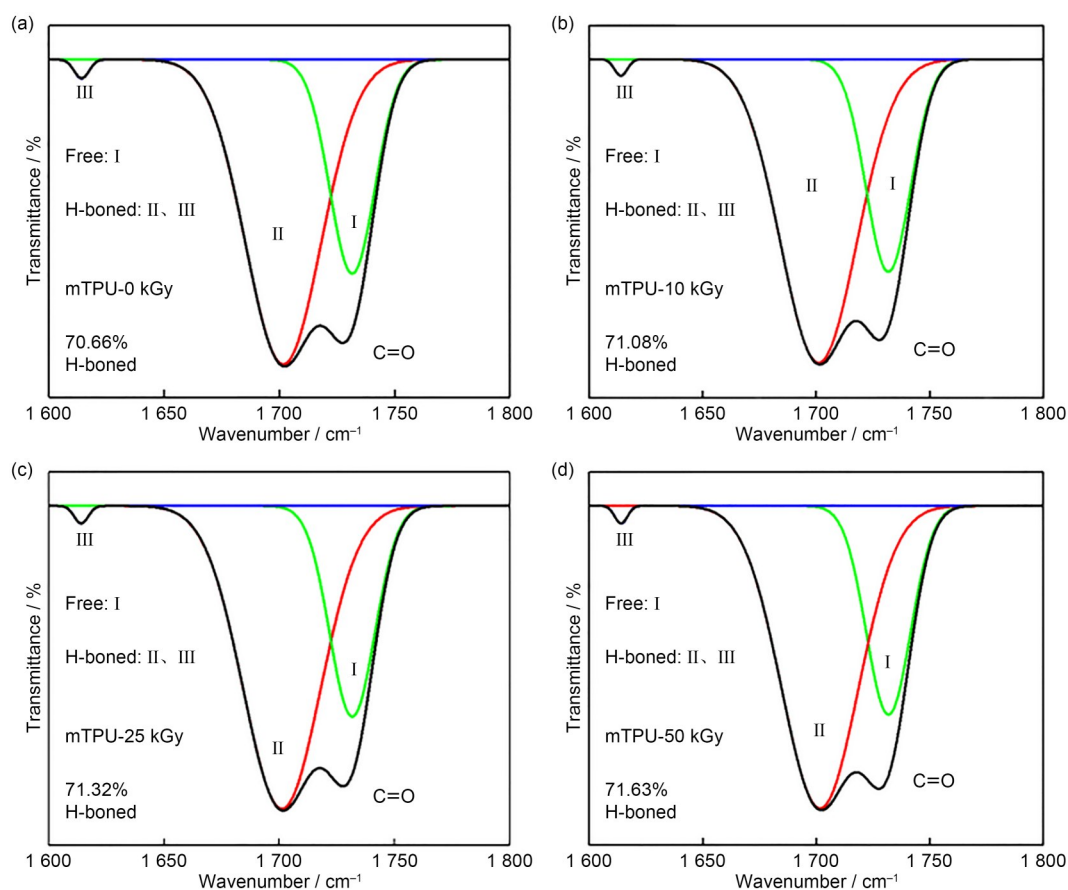


图3 (a)mTPU-0 kGy, (b)mTPU-10 kGy, (c)mTPU-25 kGy, (d)mTPU-50 kGy 的FTIR图及在C=O伸缩振动区的拟合曲线(彩色见网络版)

Fig.3 FTIR spectra and fitting curves of (a) mTPU-0 kGy, (b) mTPU-10 kGy, (c) mTPU-25 kGy, and (d) mTPU-50 kGy in the C=O stretching region (color online)

2.2 EB辐照对TPU动态力学性能的影响

图4和表1给出了不同吸收剂量 mTPU 样品的DMA结果。储能模量 (E') 和温度的关系曲线显示,所有样品在玻璃化转变后均进入平台区。为确保数据可比性,统一在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处读取橡胶态平台模量 E'_p 。基于橡胶弹性理论的仿射网络模型,交联密度 ν_e 计算公式如式(3)所示^[20-21]。其中 $T=373.15\text{ K}$ ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$), $R=8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。由图4获取和公式计算的动态力学性能参数见表1。

$$\nu_e = E_p / (3RT) \quad (3)$$

mTPU-0 kGy 交联密度为 $2\,658.6\text{ mol}/\text{m}^3$, 这一

数值反映了炭黑填充TPU中物理缠结与初始化学交联的共同贡献。随吸收剂量增加,橡胶态平台模量呈现先升后降的非单调变化,10 kGy时 E'_p 微升至 25.47 MPa , 交联密度增加 $79.0\text{ mol}/\text{m}^3$, 表明低剂量辐照开始诱导化学交联。25 kGy时 E'_p 显著增至 27.60 MPa (+11.6%), 交联密度达到峰值 $2\,966.3\text{ mol}/\text{m}^3$, M_c 降至 $387.7\text{ g}/\text{mol}$, 为最佳交联状态。50 kGy时 E'_p 反常降至 26.09 MPa (-5.5%), 暗示过度辐照在软段相中引发了局部断链反应, 导致化学交联网络轻度松弛^[22-23]。然而,该变化主要反映软段非晶区动态受限程度的降低,并不意味着材料整体力学性能的劣化。

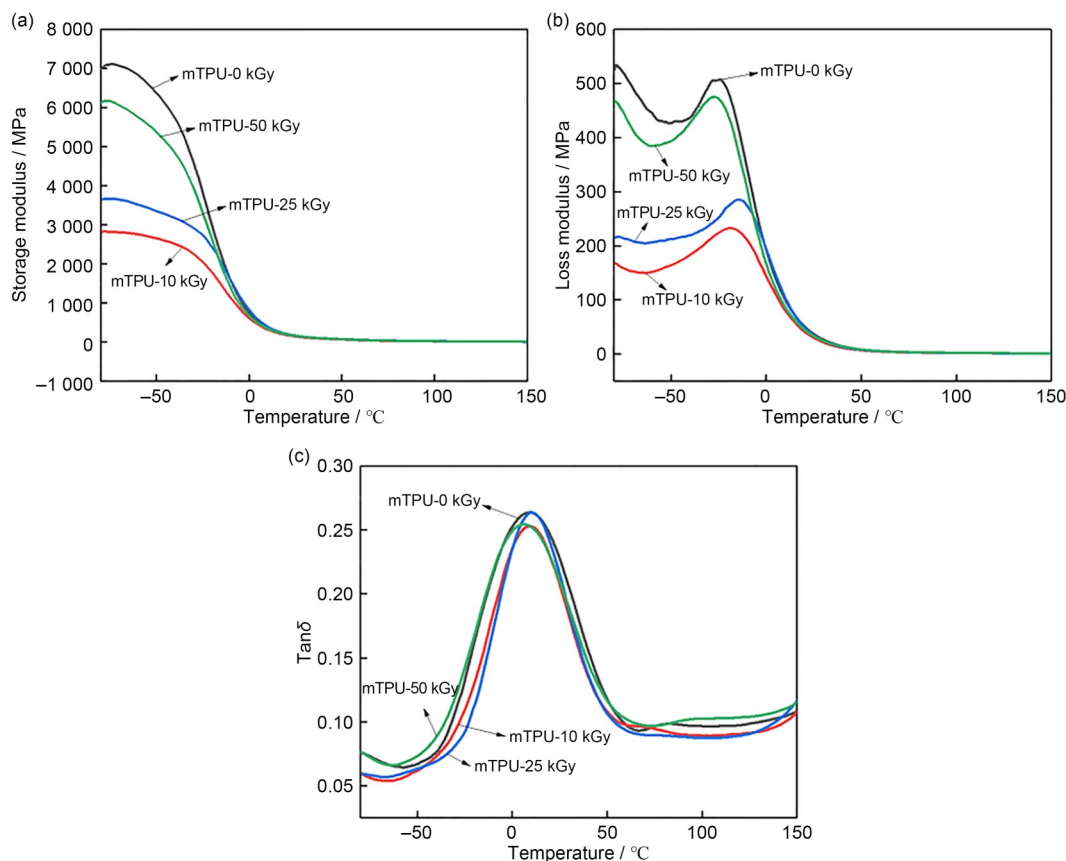


图4 不同吸收剂量的聚醚型TPU的DMA曲线(彩色见网络版):(a)储能模量;(b)损耗模量;(c)损耗角正切值($\tan\delta$)

Fig.4 DMA curves of the mTPU irradiated with different effective doses (color online):

(a) storage modulus; (b) loss modulus; (c) loss tangent $\tan\delta$

表1 不同吸收剂量下mTPU的DMA特征参数
Table 1 DMA characteristic parameters of mTPU under different absorbed doses

样品 Sample	T_g / °C	$\tan\delta$ 峰值 $\tan\delta$ peak	E'_p / MPa	v_e / (mol·m ⁻³)
mTPU-0 kGy	9.45	0.263 6	24.735	2 658.6
mTPU-10 kGy	9.75	0.252 9	25.470	2 737.6
mTPU-25 kGy	10.04	0.263 6	27.600	2 966.3
mTPU-50 kGy	6.11	0.254 4	26.090	2 804.1

T_g 的变化与平台模量结果基本一致：由未辐照样品的9.45 °C升高至25 kGy样品的10.04 °C，随后在50 kGy下降至6.11 °C。这说明适度辐照提高了链段运动所需克服的约束，而过高剂量则可能引起局部链段降解、自由体积增加或网络不均一，从而降低玻璃化转变温度。各样品 $\tan\delta$ 峰值均维持在0.25~0.27范围，说明辐照并未根本改变材料的黏弹响应类型，但对链段约束程度和能量耗散方式产生了可测影响。综合DMA结果，25 kGy样品表现出最优的热机械综合性能。

对比发现，50 kGy样品的动态储能模量及交

联密度虽较25 kGy有所回落，但其静态拉伸强度与断裂伸长率并未同步降低，反而持平或略有提升。在50 kGy剂量下，一方面，辐照在软段相中引发了部分断链，适度松弛了网络约束，释放了局部内应力，使软段链段运动自由度增加，导致DMA测得的平台模量下降；另一方面，FTIR和DSC分析证实，高剂量辐照显著增强了硬段间的氢键作用与微相分离程度，硬段的规整性进一步提高。这类物理交联点的强化赋予了材料更优的刚性骨架，在静态拉伸过程中能有效抵抗裂纹扩展并促进银纹或剪切屈服等耗能过程，从而保持了高强度和高延伸率。因此，50 kGy样品的力学特性本质上是化学交联网络轻度降解与物理交联网络强化二者动态平衡与协同的结果。

2.3 辐照交联网络的凝胶含量分析

DMA测得的橡胶态平台模量虽可通过仿射网络模型估算表观交联密度，但热塑性聚氨酯的模量贡献来源复杂，除化学交联外，还包括硬段氢键和结晶形成的物理交联网络、炭黑填料的界面

束缚及物理缠结等。为区分上述多重贡献,采用溶胀-溶解法测定了不同吸收剂量下 mTPU 的凝胶含量,结果如图 5 所示。

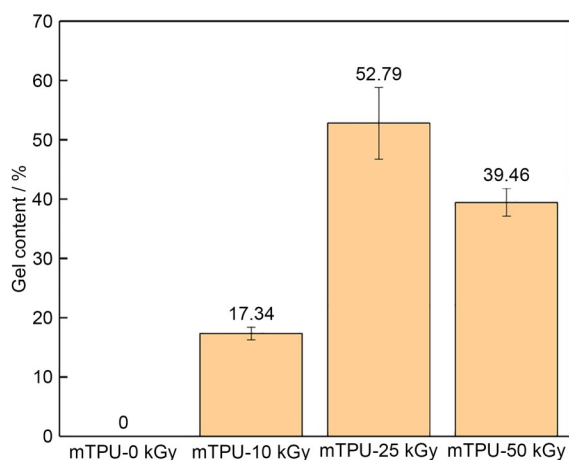


图5 不同吸收剂量的聚醚型 TPU 的凝胶含量
Fig.5 Gel content of the mTPU irradiated with different absorbed doses

未辐照样品 (0 kGy) 的凝胶含量为 0, 材料完全溶解于溶剂中, 表明未辐照的 mTPU 中不存在不可逆的化学交联网络, 其室温下的弹性力学行为完全由硬段物理交联、炭黑-基体界面作用及分子链物理缠结所支撑。经 10 kGy 辐照后, 凝胶含量增至 17.34%, 证实低剂量辐照已可诱导形成一定程度的化学交联网络。当剂量提高至 25 kGy 时, 凝胶含量达到峰值 52.79%, 表明该剂量下交联反应最为充分, 形成了高度贯穿的不可逆网络结构。进一步增加至 50 kGy 时, 凝胶含量回落至 39.46%, 表明过度辐照引发的断链反应已开始削

弱交联网络的完整性。

凝胶含量的非单调变化与 DMA 表观交联密度的变化趋势是一致的, 二者均在 25 kGy 时达到峰值, 50 kGy 时回落, 从化学网络和动力学两个维度相互印证了辐照诱导交联-断链竞争机制的存在^[24]。DMA 表观交联密度 ($2\ 658\sim 2\ 966\ \text{mol/m}^3$) 的值高于凝胶含量所对应的化学交联水平, 这种差异本质上反映了 TPU 体系中物理交联与化学交联共存且叠加贡献的特征: 低剂量下 (0~10 kGy), 物理交联和填料网络贡献了大部分模量; 中等剂量 (25 kGy) 时, 化学交联网络迅速发展并与物理交联协同增强; 高剂量 (50 kGy) 下, 虽然化学网络因断链有所削弱, 但 FTIR 和 DSC 已证实硬段氢键和有序化程度仍在增强, 物理交联网络的强化部分补偿了化学交联密度的下降^[22]。因此, 50 kGy 样品虽凝胶含量略降, 但综合力学性能得以维持。

2.4 EB 辐照对 TPU 热性能的影响

图 6 为 mTPU 在不同吸收剂量下的 DSC 升温 and 降温曲线, 关键热参数列于表 2。从 DSC 测试结果可以看出, 随着剂量增加, mTPU 的熔融温度 (T_m) 和结晶温度 (T_c) 均呈现逐渐升高的趋势。当吸收剂量为 50 kGy 时, T_m 由 150.2 °C 提高至 158.1 °C, T_c 由 109.9 °C 提高至 124.0 °C。 T_m 的升高表明辐照处理后有序结构的热稳定性得到提升, 而 T_c 的升高则意味着结晶过程可在更高温度下发生, 这通常归因于异相成核效率的提高——辐照诱导的交联点或炭黑填料界面可作为成核位点, 降低了结晶成核势垒^[19]。

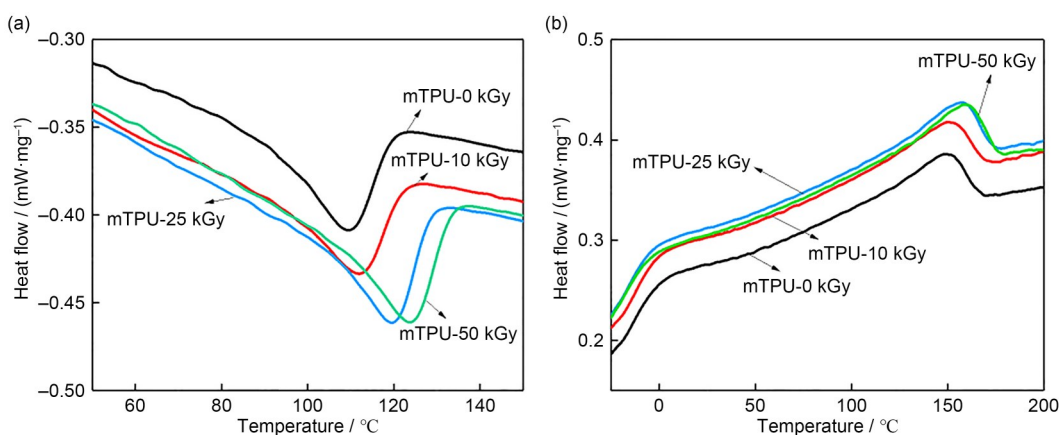


图6 不同吸收剂量的聚醚型 TPU 的 DSC 曲线(彩色见网络版): (a) 第一次降温结晶峰; (b) 第二次升温熔融峰
Fig.6 DSC curves of polyether-based mTPU irradiated at different absorbed doses (color online): (a) crystallization peaks of the first cooling scan; (b) melting peaks of the second heating scan (color online)

表2 不同吸收剂量下mTPU的DSC热参数
Table 2 DSC thermal parameters of mTPU under different absorbed doses

样品 Sample	熔融温度 $T_m / ^\circ\text{C}$ Melting temperature	结晶温度 $T_c / ^\circ\text{C}$ Crystallization temperature	熔融焓 $\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$ Enthalpy of melting	结晶焓 $\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$ Enthalpy of crystallization
mTPU-0 kGy	150.2	109.9	15.75	10.25
mTPU-10 kGy	152.3	112.0	14.82	12.01
mTPU-25 kGy	157.4	119.3	18.56	14.13
mTPU-50 kGy	158.1	124.0	18.17	15.53

未辐照样品的熔融焓 (ΔH_m) 为 15.75 J/g, 经 10 kGy 辐照后降至 14.82 J/g, 表明低剂量辐照初期形成的交联网络约束暂时抑制了部分链段的规整堆砌。而当剂量增至 25 kGy 和 50 kGy 时, ΔH_m 分别回升至 18.56 J/g 和 18.17 J/g, 较初始水平提高约 17%, 说明适度交联反而促进了硬段的有序聚集和结晶完善。与此同时, 结晶焓 (ΔH_c) 由 10.25 J/g 持续增加至 15.53 J/g, 进一步证实高剂量下晶区稳定性和结晶完善程度提升。上述现象表明, 低剂量辐照初期稀疏的交联点可能对分子链运动产生空间位阻效应, 不利于结晶; 而在更高剂量下, 交联网络、辐照诱导的链段重排以及炭黑填料界面的异相成核效应可能协同促进有序域的形成, 使硬段微区更加规整^[19]。这一结晶行为的演变与 FTIR 分析中氢键化羰基比例单调递增的趋势相互印证, 共同指向辐照诱导的微相分离强化机制。

综合红外光谱、DMA、凝胶含量及 DSC 测试结果可以发现, 2% 炭黑母粒对辐照化学路径的影响具有多重性。在促进交联方面, 炭黑表面富含的共轭 π 电子体系和醌基、酚羟基等活性基团可作为自由基受体, 捕获辐照诱导的软段碳自由基, 从而增加自由基间复合形成 C-C 交联键的概率, 这与本文醚键增强和凝胶含量上升的实验现象一致。在抑制氧化方面, 炭黑的稠环结构可通过非辐射衰变耗散局部激发能, 降低基体中活性氧, 同时屏蔽部分入射辐射, 减少有效能量沉积。然而, 炭黑的作用并非单向促进交联。其表面含氧基团 (羧基、羰基) 在辐照下可能被激发生成局部活性氧, 反而催化界面氧化, 高剂量下辐射能吸收导致的局部过热也可能引发热-辐射协同降解。这些竞争性路径可部分解释 50 kGy 下凝胶含量和交联密度的回落。

2.5 EB 辐照对 TPU 力学性能的影响

图 7 给出了不同剂量辐照后 mTPU 的应力-应变曲线以及拉伸强度、断裂伸长率和硬度的变化。

未辐照样品的拉伸强度为 41.70 MPa, 断裂伸长率为 800%, 邵氏 A 硬度为 94.3, 表现出典型聚醚型 TPU 较高强度与高延伸并存的特征。随着吸收剂量的增加, mTPU 的拉伸强度呈现单调上升的趋势。吸收剂量为 10 kGy、25 kGy 和 50 kGy 时分别达到 44.83 MPa、48.40 MPa 和 48.46 MPa。表明辐照诱导的网络结构能够有效提高材料承载能力和应力传递效率。与之相比, 断裂伸长率呈现先降后升的变化规律: 10 kGy 时下降至 754%, 25 kGy 和 50 kGy 时则分别回升至 826% 和 840%。这一结果表明, 低剂量辐照初期链段运动受到一定限制, 而随着网络结构逐步形成并趋于稳定, 材料在保持强度提升的同时, 仍可维持较高延展性。

图 7 (d) 表明 EB 辐照对 mTPU 硬度影响较小, 由 94.3 升至 95.2 后在 50 kGy 时略回落至 95.0。硬度提升与交联密度增加基本一致, 而 50 kGy 下轻微回落则提示高剂量辐照可能引起网络约束分布不均。

综合来看, 25 kGy 以上样品均表现出较好的强韧性匹配, 其中 25 kGy 在拉伸强度、延伸性和热机械响应之间表现出更优平衡, 50 kGy 则未继续显著提高强度。

图 8 为不同剂量辐照后 mTPU 试样拉伸断裂面的 SEM 照片。断面形貌随吸收剂量的改变清晰地反映了交联网络结构对材料断裂行为的调控作用, 与宏观力学性能的变化趋势具有一定的对应关系。

未辐照样品 (图 8(a)) 断面光滑平整, 可见沿应力方向的流线型纹理, 呈韧性剪切断裂特征, 表明分子链在外力作用下可充分滑移。mTPU-10 kGy 样品 (图 8 (b)) 断面粗糙度显著增加, 出现大量孔洞和纤维状拉丝结构, 对应辐照诱导的初步交联网络开始限制分子链滑移, 应力传递效率提升。mTPU-25 kGy 样品 (图 8 (c)) 断面呈现较多的纤维拉伸拔出, 断面形貌最为粗糙。这说明适度交联构建了均匀高效的分子网络, 断裂过程需消耗大量能量以破坏交联点间的链段连接, 是

其拉伸强度与断裂伸长率达到最佳平衡的微观根源。mTPU-50 kGy 样品 (图 8 (d)) 断面趋于平整, 纤维拔出结构减少, 呈韧性向脆性断裂过渡的特征。高剂量下软段交联密度进一步增加限制了链段活动性, 但硬段相的强化补偿效应使其静态拉伸强度仍维持高位, 与 DMA 及力学性能数据

形成了解释。

综上, 断面形貌的改变规律表明: 适度交联通过构建均匀分子网络实现强韧化, 过度交联虽使软段活动性受限, 但硬段相强化仍保障了较高的承载能力。

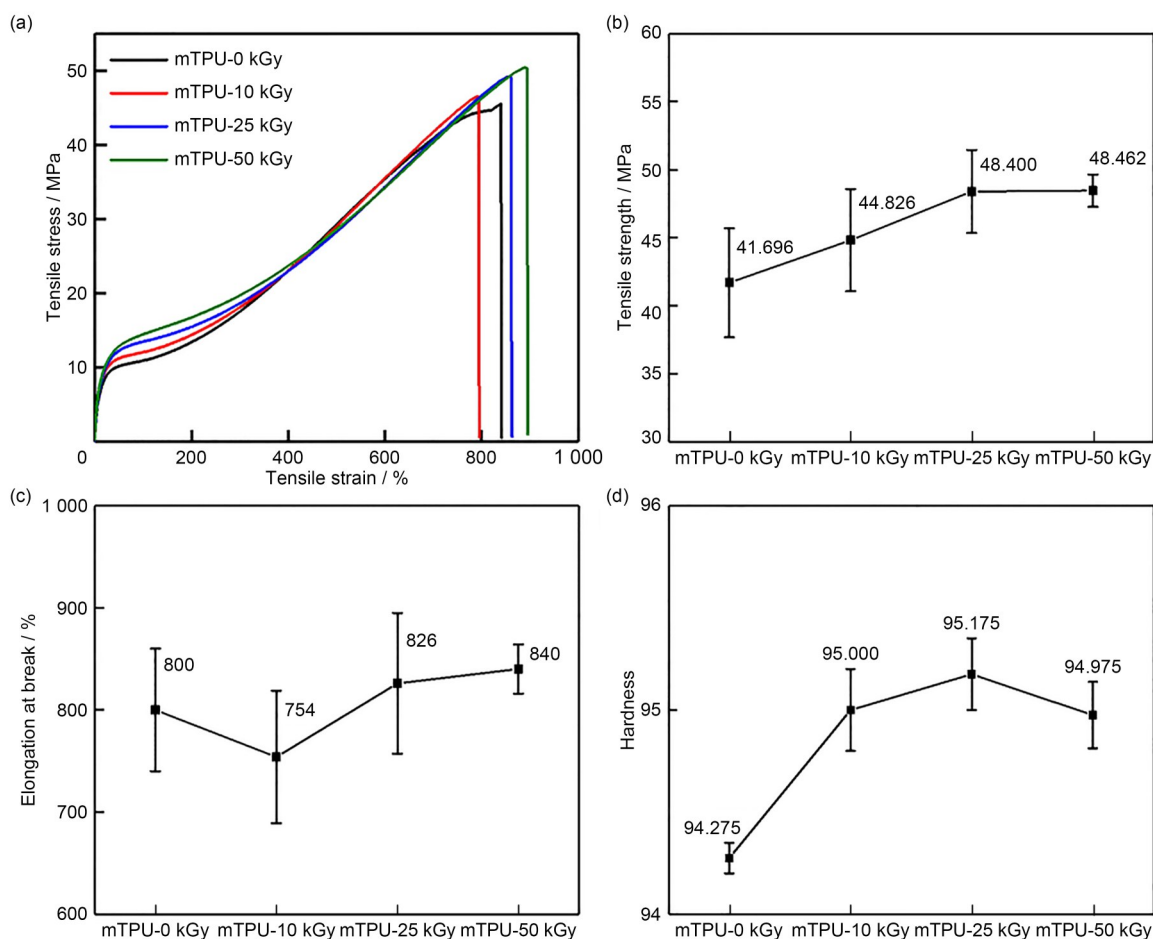
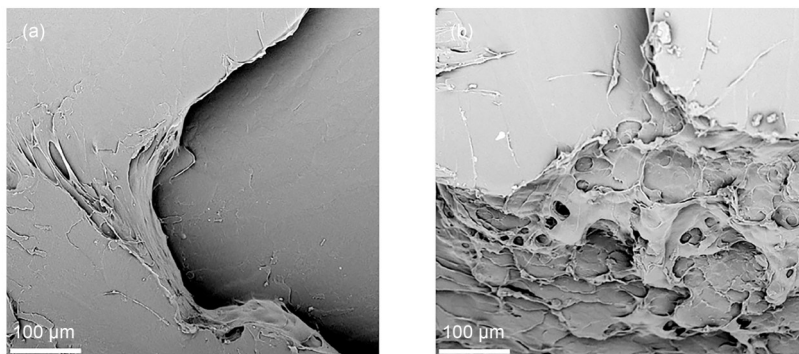


图7 (a)EB辐射的聚醚型TPU的应力-应变曲线;(b)拉伸强度;(c)断裂伸长率;(d)硬度 (彩色见网络版)
Fig.7 (a) Stress-strain curves of electron beam irradiated mTPU; (b) tensile strength; (c) elongation at break; (d) hardness (color online)



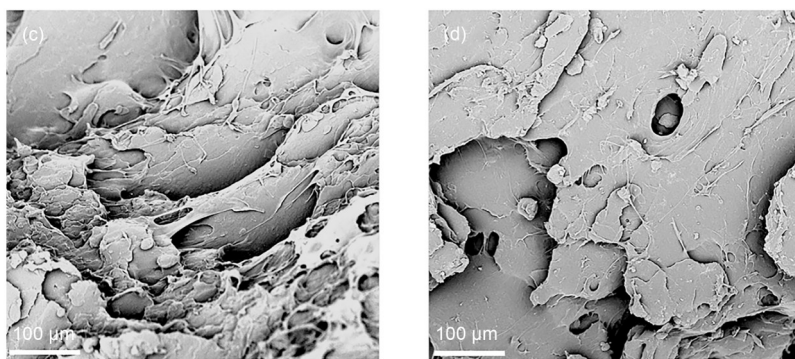


图8 聚醚型TPU拉伸断面的扫描电镜图：

(a)mTPU-0 kGy;(b)mTPU-10 kGy;(c)mTPU-25 kGy;(d)mTPU-50 kGy

Fig.8 SEM micrographs of fracture surface of mTPU: (a) mTPU-0 kGy; (b) mTPU-10 kGy; (c) mTPU-25 kGy; (d) mTPU-50 kGy

2.6 EB辐照对TPU耐磨性能的影响

图9为mTPU在不同EB吸收剂量下的磨损量和摩擦系数。未辐照样品的磨损量为21.77 mg，摩擦系数为0.184。经辐照处理后，材料耐磨性能显著改善，且随剂量增加呈持续优化趋势：10 kGy时磨损量降至1.8 mg，降幅达91.7%；25 kGy时降至1.07 mg；50 kGy时进一步降至0.55 mg，实现了数量级的性能改善。摩擦系数的变化趋势与此一致，从0.184依次降至0.135(10 kGy)、0.124

(25 kGy)和0.109(50 kGy)，在50 kGy时达到最低值。上述结果表明，EB辐照能够大幅提高mTPU在干摩擦条件下的抗磨损能力，且剂量越高，改善效果越显著，其中50 kGy样品表现最佳。

为进一步揭示辐照交联对聚醚型TPU耐磨性能的改善机制，采用光学显微镜和扫描电子显微镜对磨损后的样品表面进行了系统观察。图10为不同吸收剂量下mTPU磨损表面的光学显微镜图（左列(a、c、e、g)）和SEM形貌图（右列(b、d、f、h)）。

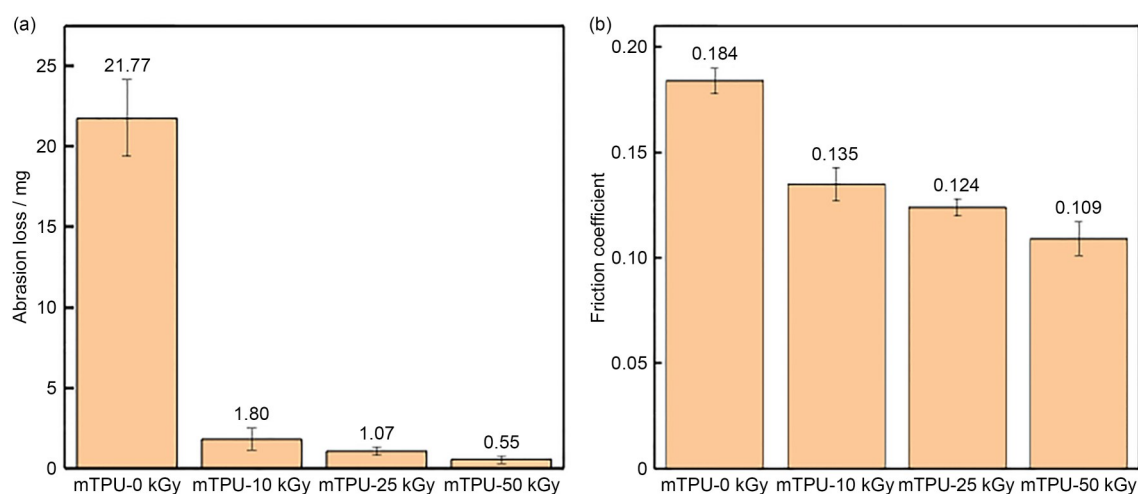


图9 不同吸收剂量的聚醚型TPU的摩擦磨损柱状图:(a)磨损质量;(b)摩擦系数

Fig.9 Friction bar charts of the mTPU irradiated with different absorbed doses: (a) abrasion loss; (b) friction coefficient

未辐照样品（图10(a~b)）的磨损表面表现出严重的黏着磨损和疲劳磨损特征，光学显微镜下可见大量平行于滑动方向的深犁沟和撕裂痕迹，表面粗糙度很高^[24]。SEM图像显示表面存在大面积的材料剥落坑、片状撕裂和黏着转移物，局部区域可见明显的塑性变形痕迹。这表明在干摩擦

条件下，未辐照mTPU与对磨钢环之间发生了强烈的黏着作用，材料在剪切力作用下发生严重的黏着转移、撕裂破坏和疲劳剥落。

经10 kGy辐照处理后（图10(c~d)），磨损表面的黏着磨损特征显著减轻，光学显微镜下犁沟深度明显变浅，撕裂痕迹大幅减少，SEM图像

显示表面变得相对平整,剥落坑尺寸减小,黏着转移物基本消失,仅存在少量细浅的磨痕和轻微的疲劳裂纹。这表明低剂量交联已能有效抑制黏着磨损机制^[25]。

当吸收剂量增加至 25 kGy 时 (图 10 (e~f)), 磨损表面平整度进一步提高,光学显微镜下表面出现均匀的轻微划痕,SEM 图像显示表面以轻微的磨粒磨损为主,仅存在少量分散的细小磨屑和较浅的犁沟,未观察到明显的黏着转移或疲劳剥落^[26]。这一形貌特征与磨损量的继续下降相呼应,

表明该剂量下材料的耐磨性能已趋于稳定。

在 50 kGy 最佳剂量下 (图 10 (g~h)), 磨损表面达到最优状态,光学显微镜下表面光滑平整,几乎观察不到明显的磨损痕迹,SEM 图像显示表面仅存在少量纳米级磨屑和轻微的摩擦抛光痕迹,未检测到任何剥落、撕裂或黏着。这种抛光状表面形貌表明,高度交联的网络结构使材料表面具有较高的抗剪切能力和热稳定性^[27],摩擦过程由严重的黏着-疲劳磨损机制转变为轻微的精细磨粒磨损和抛光机制。

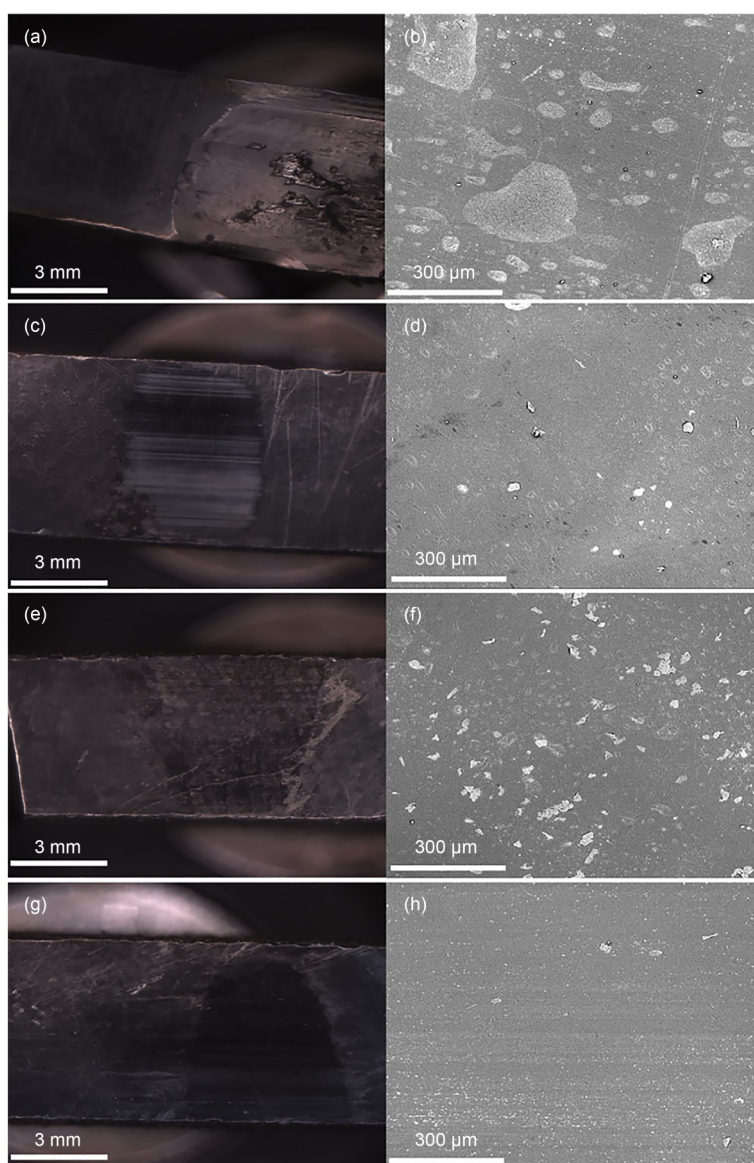


图 10 聚醚型 TPU 磨损表面的光学显微镜图和扫描电镜图:

(a, b)mTPU-0 kGy; (c, d)mTPU-10 kGy; (e, f)mTPU-25 kGy; (g, h)mTPU-50 kGy

Fig.10 Optical images and SEM micrographs of wear surface of mTPU: (a, b) mTPU-0 kGy; (c, d) mTPU-10 kGy; (e, f) mTPU-25 kGy; (g, h) mTPU-50 kGy

可以看出, 尽管在 50 kGy 高剂量下材料的交联密度较 25 kGy 时有所回落, 但其耐磨性并未降低, 反而达到最优水平。这一表现可归因于辐照诱导的微观结构多重协同效应。首先, 适度交联后发生的断链反应虽降低了平均交联密度, 却有助于释放网络内部因过度交联产生的局部内应力, 促进交联网络拓扑结构的重排和均匀化, 减少因应力集中导致的早期疲劳剥落^[9,24]。其次, 红外光谱分析结果证实, 50 kGy 辐照后硬段间氢键作用增强、硬段有序度提升, 形成了更完善的微相分离结构。这种物理交联点的强化有效补偿了化学交联密度的轻微下降, 为材料提供了额外的抗剪切能力^[19]。此外, 炭黑填料与基体间可能因辐照接枝而增强的界面结合力, 也有助于抑制磨损过程中的颗粒拔出和材料转移^[27]。综上, 材料最终耐磨性能并非仅由化学交联密度单一决定, 而是受网络均匀性、物理交联强化及界面作用等多重因素共同调控的结果。

3 结论

本文系统研究了 EB 辐照对炭黑填充聚醚型 TPU 结构与性能的影响, 得到以下结论: 在 0~50 kGy 剂量范围内, EB 辐照未改变 mTPU 的主体化学骨架, 但引起了氢键环境、硬段聚集状态及软段敏感官能团吸收带的变化。结合 DMA 与力学测试结果可知, 该剂量范围内总体以交联效应占主导。辐照处理显著提高了 mTPU 的力学与热性能。拉伸强度由 41.70 MPa 提高至 48.46 MPa, 断裂伸长率在 10 kGy 时短暂下降后恢复至 840%。 T_m 和 T_g 均随剂量而升高, DMA 结果显示 25 kGy 样品具有最高的橡胶态平台模量、表观交联密度、凝胶含量和较高的 T_g , 表明其综合热机械性能最佳。EB 辐照显著改善了 mTPU 的耐磨性能。随剂量增加, 磨损量和摩擦系数整体下降, 50 kGy 样品在当前干摩擦测试条件下表现出最优耐磨性。在本研究实验条件下, 25 kGy 辐照样品表现出最优的综合力学与热机械性能, 倾向于满足兼顾强度与弹性的应用需求; 50 kGy 辐照样品则具有最低的磨损量和摩擦因数, 更倾向于适用于耐磨性优先的使用场景。上述结果为 EB 辐照改性聚醚型 TPU 材料在高端电缆护套、汽车零部件等领域的潜在应用提供了实验依据。本文研究的吸收剂量-性能关系仅基于室温干摩擦的单一测试条件获得。实际工程服役环境常涉及温度波动、油污或潮湿介

质、动态疲劳载荷及长期热氧老化等复杂因素, 辐照改性 mTPU 在上述工况下的性能演变规律尚待系统研究。

作者贡献声明 黄志良负责样品制备, 实验数据处理和分析, 论文初稿撰写与修订; 梁明晖和冯仕博负责材料测试; 刘宇豪和李义浩负责材料成型; 董春雷负责研究总体内容设计和论文审阅。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

参考文献

- 1 黄茂松. 浅谈我国聚氨酯弹性体发展动态[J]. 聚氨酯工业, 2004, 19(6): 14-16. DOI: 10.3969/j.issn.1005-1902.2004.06.004.
HUANG Maosong. Development trend of polyurethane elastomers[J]. Polyurethane Industry, 2004, 19(6): 14-16. DOI: 10.3969/j.issn.1005-1902.2004.06.004.
- 2 Pongdong W, Kummerlöwe C, Vennemann N, *et al.* Property correlations for dynamically cured rice husk ash filled epoxidized natural rubber/thermoplastic polyurethane blends: influences of RHA loading[J]. Polymer Testing, 2016, 53: 245-256. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2016.05.026.
- 3 张万斌, 范晓东, 朱秀忠, 等. 聚四氢呋喃-聚丁二烯-聚四氢呋喃三嵌段共聚物的合成与力学性能[J]. 固体火箭技术, 2015, 38(2): 251-255. DOI: 10.7673/j.issn.1006-2793.2015.02.018.
ZHANG Wanbin, FAN Xiaodong, ZHU Xiuzhong, *et al.* Synthesis and mechanical properties of poly(tetrahydrofuran)-poly(butadiene)-poly(tetrahydrofuran) triblock copolymer[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2015, 38(2): 251-255. DOI: 10.7673/j.issn.1006-2793.2015.02.018.
- 4 盛炯森, 邵瑞琪, 田丰, 等. 电子束辐照对聚丙烯腈纤维皮芯结构及其热化学性能的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2026, 44(1): 010201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0067.
SHENG Jionsen, SHAO Ruiqi, TIAN Feng, *et al.* Effects of electron beam irradiation on the skin core structure and thermochemical properties of polyacrylonitrile fibers[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2026, 44(1): 010201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0067.
- 5 Li X Y, Bai J, Yu B, *et al.* Combination of dynamic and permanent cross-linking: a pathway to enhance elasticity

- and recyclability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, **17**(12): 18971-18980. DOI: 10.1021/acsami.5c02509.
- 6 周成飞. 聚氨酯的辐射效应与辐射改性研究进展[J]. *合成材料老化与应用*, 2013, **42**(3): 50-57.
ZHOU Chengfei. Research progress of polyurethane in radiation effect and radiation modification[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2013, **42**(3): 50-57.
 - 7 戴旭阳, 马肥. 辐照交联热塑性聚氨酯弹性体的研究[J]. *山东化工*, 2024, **53**(13): 71-75. DOI: 10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2024.13.073.
DAI Xuyang, MA Fei. Research on radiation crosslinking thermoplastic polyurethane elastomers[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2024, **53**(13): 71-75. DOI: 10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2024.13.073.
 - 8 黄玮, 罗世凯, 傅依备, 等. 聚氨酯泡沫塑料的辐射效应研究[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2002, **20**(2): 108-112.
HUANG Wei, LUO Shikai, FU Yibei, *et al.* The study of radiation effect on polyurethane foam[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2002, **20**(2): 108-112.
 - 9 Adem E, Angulo-Cervera E, González-Jiménez A, *et al.* Effect of dose and temperature on the physical properties of an aliphatic thermoplastic polyurethane irradiated with an electron beam[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2015, **112**: 61-70. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2015.03.017.
 - 10 Dannoux A, Esnouf S, Begue J, *et al.* Degradation kinetics of poly(ether-urethane) Estane® induced by electron irradiation[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2005, **236**(1/2/3/4): 488-494. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.04.025.
 - 11 Massoud A, Maziad N A. Study of structure deterioration of medical thermoplastic polyurethane (TPU) after irradiation by electron beam[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2026, **335**(1): 767-778. DOI: 10.1007/s10967-025-10702-1.
 - 12 Liu S Y, Feng Y J, Wang Y Y, *et al.* Interfacial enhancement by constructing a “flexible-rigid” structure between high-modulus fillers and low-modulus matrix in carbon fiber/silicone rubber composites[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, **191**: 108468. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2024.108468.
 - 13 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定: GB/T 528—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic—Determination of tensile stress-strain properties: GB/T 528—2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.
 - 14 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶 硬度的测定: GB/T 39693.4—2025[S]. 北京: 中国标准出版社, 2025.
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic—Determination of hardness: GB/T 39693.4—2025[S]. Beijing: Standards Press of China, 2025.
 - 15 ASTM International. Standard test method for determination of gel content and swell ratio of crosslinked ethylene plastics: ASTM D2765-16[S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2016.
 - 16 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 塑料 滑动摩擦磨损试验方法: GB/T 3960—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics—Test method for friction and wear by sliding: GB/T 3960—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
 - 17 Fischer W B, Pötschke P, Pompe G, *et al.* Rheo-optical Fourier transform infrared spectroscopy of polyurethanes and their blends with polyolefins[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1997, **198**(7): 2057-2072. DOI: 10.1002/macp.1997.021980705.
 - 18 Suchkova G G, Maklakov L I. Amide bands in the IR spectra of urethanes[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2009, **51**(2): 333-339. DOI: 10.1016/j.vibspec.2009.09.002.
 - 19 Geisler M, Pal T S, Arnhold K, *et al.* Impact of electron beam irradiation on thermoplastic polyurethanes unraveled by thermal field-flow fractionation[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, **183**: 109423. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109423.
 - 20 Landel R F, Nielsen L E. Mechanical properties of polymers and composites[M]. Boca Raton: CRC Press, 1993. DOI: 10.1201/b16929.

- 21 Hearon K, Besset C J, Lonnecker A T, *et al.* A structural approach to establishing a platform chemistry for the tunable, bulk electron beam cross-linking of shape memory polymer systems[J]. *Macromolecules*, 2013, **46** (22): 8905-8916. DOI: 10.1021/ma4018372.
- 22 Scheuerlein C, Albeck M, Piccin R, *et al.* Processibility, thermo-mechanical properties, and radiation hardness of polyurethane and silicone resins[J]. *Polymers*, 2025, **17** (16): 2240. DOI: 10.3390/polym17162240.
- 23 de Azevedo A M, da Silveira P H P M, Lopes T J, *et al.* Ionizing radiation and its effects on thermoplastic polymers: an overview[J]. *Polymers*, 2025, **17**(8): 1110. DOI: 10.3390/polym17081110.
- 24 Navarro R, Hernández-Sampelayo A R, Adem E, *et al.* Effect of electron beam irradiation on the properties of poly(tetramethylene oxide) and a poly(tetramethylene oxide) -based polyurethane[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2020, **174**: 108905. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2020.108905.
- 25 Jiang S L, Yuan C Q, Guo Z W, *et al.* Effect of crosslink on tribological performance of polyurethane bearing material[J]. *Tribology International*, 2019, **136**: 276-284. DOI: 10.1016/j.triboint.2019.03.064.
- 26 Murray K A, Kennedy J E, McEvoy B, *et al.* The influence of electron beam irradiation conducted in air on the thermal, chemical, structural and surface properties of medical grade polyurethane[J]. *European Polymer Journal*, 2013, **49**(7): 1782-1795. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.03.034.
- 27 Anagha M G, Chatterjee T, Picchioni F, *et al.* Exploring the influence of electron beam crosslinking in SEBS/TPU and SEBS-g-MA/TPU thermoplastic elastomer blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, **139**(9): 51721. DOI: 10.1002/app.51721.