

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.01.007

双动态共价网络驱动的光固化聚氨酯弹性体

HEYDAROGHLU Mirjavid, 王东, 余敏, 黄琦, 韩小瑜

(浙江科技大学生物与化学工程学院, 杭州 310023)

摘要:制备兼具自修复性、可再加工性和优异力学性能的柔性材料,是3D打印弹性体应用于柔性电子及可穿戴生物医学器械等领域面临的重要挑战之一。基于动态共价网络机制,设计并制备了一种含有动态二硫键及动态受阻脲键的聚氨酯材料。通过调控活性稀释剂2-(叔丁基氨基)甲基丙烯酸乙酯与硫醇交联剂4(3-巯基丙酸)季戊四醇酯的含量,采用光固和热固双固化策略,成功制备出高强度、自修复及可回收3D打印光固化聚氨酯弹性体。由于双动态共价网络的协同增强效应,最优配方样品的拉伸强度可达6.54 MPa,断裂伸长率为1158%,自修复效率为99.4%,即便经过回收再加工,力学性能仍保留初始水平的80%。此外,所制备弹性形体具有良好的3D打印适配性,可精准构建复杂模型与晶格结构。弹性体具备优异的力学性能、出色的自修复能力及可再加工性能,在柔性材料领域展现出广阔的应用前景。

关键词:3D打印弹性体;双动态共价网络;光热双固化;自修复;再加工

中图分类号:TQ323.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2026)01-0051-08

Photocurable polyurethane elastomer driven by dual dynamic covalent networks

HEYDAROGHLU Mirjavid, WANG Dong, YU Min, HUANG Qi, HAN Xiaoyu

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: The preparation of flexible materials with self-healing, reprocessability, and excellent mechanical properties is one of the critical challenges for the application of 3D-printed elastomers in fields such as flexible electronics and wearable biomedical devices. Based on dynamic covalent network mechanisms, a polyurethane material containing dynamic disulfide bonds and hindered urea bonds was designed and fabricated. By adjusting the content of reactive diluent 2-(tert-butylamino)ethyl methacrylate and thiol crosslinker pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate), a high-strength, high-tough, light-curing, self-healing and recyclable 3D-printed polyurethane elastomer is successfully synthesized using a photo-thermal dual-curing strategy. Due to the synergistic enhancement effect of the dual dynamic covalent network, the optimized elastomer exhibits a tensile strength of 6.54 MPa and an elongation at break of 1158%, while achieves a self-healing efficiency of 99.4%. Even after recycling and reprocessing, it retains 80% of its initial mechanical performance. Moreover, the elastomer demonstrates excellent compatibility with 3D printing, enabling precise fabrication of complex models and lattice structures. Elastomers possess excellent mechanical properties, outstanding self-repairing capabilities and reprocessability, demonstrating broad applications in the field of flexible materials.

Keywords: 3D-printed elastomers; dual dynamic covalent network; photo-thermal dual-curing; self-healing; reprocessability

弹性体具有优异的柔顺性与抗疲劳性能,这对其在柔性机器人技术、柔性电子设备和医疗设备等领域的应用具有重要意义^[1]。而3D打印技术的融入进一步赋予其高结构复杂性与功能集成度,助力制造柔性传感器、定制化植入物等创新器件^[2-6],但

这一技术也对弹性体材料的整体性能与长期稳定性提出了更高要求。弹性体在复杂环境下易发生不可逆损伤,导致性能衰退甚至器件失效。由于多数弹性体本身缺乏自修复能力,这种不可逆性损伤严重限制了其长期可靠运行^[7-9]。常规的3D打印弹

基金项目:浙江科技大学基本科研业务费专项资金项目(2025QN037)

通信作者:黄琦,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为有机功能材料;韩小瑜,博士,教授,硕士生导师,研究方向为3D打印智能制造新材料开发

收稿日期:2025-10-20

引用格式:HEYDAROGHLU Mirjavid, 王东, 余敏, 等. 双动态共价网络驱动的光固化聚氨酯弹性体[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(1): 51-58.

HEYDAROGHLU Mirjavid, WANG Dong, YU Min, et al. Photocurable polyurethane elastomer driven by dual dynamic covalent networks [J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(1): 51-58.

性体一旦断裂就无法修复,而热塑性替代品往往会牺牲力学强度^[10-11]。这种限制不仅缩短了设备的使用寿命,还阻碍了循环制造的进程,因为损坏的部件会被丢弃,从而产生废弃物和额外成本^[12-16]。

为赋予3D打印弹性体自修复功能,近年来大量研究围绕在结构中引入可自修复的动态键展开,包括氢键、亚胺键、Diels-Alder (DA)键、二硫键、硼酸酯键等,这些动态共价键可赋予材料在损伤后重建网络结构的能力^[17]。Yang等^[18]在聚二甲基硅氧烷骨架中引入多重氢键(含四重UPy单元)的弹性体,在-78℃条件下仍可实现2348%的断裂伸长率和75.9%的自修复率,满足极端环境下柔性器件的使用需求。Liu等^[19]设计的3D打印聚氨酯弹性体通过引入硼酸酯键构建可重构交联网络,在80℃、12h条件下实现了超过100%的愈合效率,且具有优良的数字光处理技术(DLP)打印性能与力学表现(拉伸强度最高达2.85MPa),同时支持热压回收与多段结构的再连接。Zhang等^[20]设计了一种基于二硫键的聚氨酯弹性体,具有4.5MPa的高强度、>90%的修复效率(80℃,6h)和优异的可回收性。尽管取得了这些进展,但仍存在关键的局限性:许多自修复单体需要复杂的合成过程和高昂的成本,高精度打印往往会产生大量的牺牲性支撑物^[21],而高效的修复、可打印性和力学强度之间的平衡仍然难以实现,以上限制因素阻碍了它们的商业化进程^[22]。

为应对这些挑战,笔者研究了一种基于双重动态交联和光热双重固化设计策略的聚氨酯-脲-丙烯酸酯(PUUA)弹性体。首先,引入了一个关键的组分(含二硫键的硫辛酸-三羟甲基丙烷单酯),以构建双重动态网络:热响应型动态受阻胺基聚氨酯键和二硫键。该体系采用光热双重固化策略,将用于DLP-3D打印的、可实现高精度成型的快速光固化与热触发二硫键交换反应相结合,从而在打印后对交联网络进行动态优化。其次,为了实现性能的可调性,本文研究两种关键成分的含量:活性稀释剂单体甲基丙烯酸-2-叔丁基氨基乙酯(TBEMA,用于调节打印反应性)和硫醇交联剂四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯(PETMP,用于调节硫醇-烯化学以控制网络交联密度)。这种设计实现了高性能与性能平衡的优化:PUUA₂弹性体(针对愈合进行了优化)的自愈效率达到99.4%,PUUA₃弹性体(针对延展性和强度进行了调整)的断裂伸长率达到1158%,拉伸强度达

到6.54MPa,而PUUA₁(不含PETMP,作为对照使用)则阐明了硫醇交联在性能调控中的作用。通过整合双重动态键、光热双重固化以及单体含量调整,该体系同时实现了出色的3D打印性能(能够生成高精度的复杂晶格结构)、优异的自愈能力、可再加工性(保留超过80%的原始力学性能)以及高强度。这项工作为柔性电子和生物医学设备中的高性能3D打印弹性体应用提供了一个可行的策略。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚四氢呋喃二醇(PTMG):平均分子量为2000g/mol,纯度99%,济宁利多化工有限公司;

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、TBEMA:纯度99%,萨恩化学技术(上海)有限公司;

二丁基二月桂酸锡(DBTDL)、1,1,1-三羟甲基丙烷(TMP)、 α -硫辛酸:纯度98%,萨恩化学技术(上海)有限公司;

PETMP:纯度95%,萨恩化学技术(上海)有限公司;

4-二甲氨基吡啶(DMAP)、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDCI):纯度99.5%,萨恩化学技术(上海)有限公司;

苯基双(2,4,6-三甲苯甲酰基)氧化膦:819,纯度97%,萨恩化学技术(上海)有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二氯甲烷(DCM):纯度99.9%,上海国药集团化学试剂有限公司;

硫酸钠:纯度99%,上海国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

DLP-3D打印机:PHOTON-D2,深圳市纵维立方科技有限公司;

万能试验机:CMT-410,深圳市新三思材料检测有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:RV-70,德国Bruker公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:AV-500,德国Bruker公司;

差示扫描量热(DSC)仪:NETZSCH 200 F3,德国耐驰公司;

热重(TG)分析仪:NETZSCH STA F3,德国耐驰公司。

1.3 含二硫键聚氨酯交联剂(LA-TMP)的合成

LA-TMP的合成:将TMP (65.02 g)溶解在DMF中,并加入硫辛酸(10 g),接着加入EDCI (18.58 g)和DMAP (1.18 g),将混合物在室温下搅拌6 h。反应结束后,将混合物用二氯甲烷和去离子水洗涤,以除去剩余的原料和水溶性副产物,反应方程式如图1a所示。

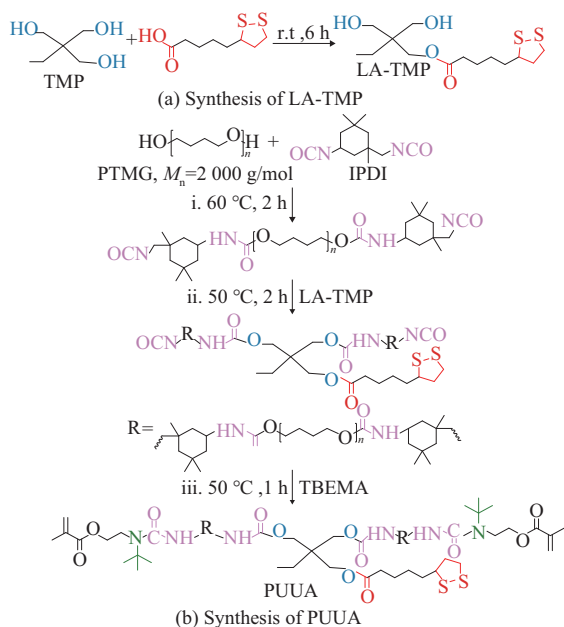


图1 LA-TMP及PUUA的合成

Fig. 1 Synthesis of LA-TMP and PUUA

1.4 聚氨酯丙烯酸酯的合成

将PTMG (100 g)在100 °C下真空干燥2 h。之后,将其放入滴液漏斗中。将IPDI (22.23 g)加入四口烧瓶中,并加入0.1%的催化剂DBTDL,升温至70 °C。随后,将在100 °C下真空干燥后的PTMG在2 h内滴加入体系内。之后,将体系温度从70 °C降至50 °C,然后向预聚物中加入与所制备预聚物一半摩尔数的LA-TMP,在反应2 h后加入封端剂TBEMA,反应完成后得到PUUA预聚体。反应方程式如图1b所示。

1.5 光固化弹性体的配方设计

将上述合成的PUUA预聚体,与添加质量分数为2%光引发剂819混合,并加入一定量TBEMA,搅拌至均匀透明,真空脱泡1 h以去除气泡,得到可光固化的3D打印树脂体系,并在波长为405 nm,辐照度为7.0 mW/cm²紫外光下照射20 min,且保持树脂与光源距离为13 cm。同时为了调控弹性体性能,筛选了不同稀释剂(TBEMA)和交联剂

(PETMP)用量,具体配方组成见表1。

表1 光固化弹性体配方

Tab. 1 Formulation of photocurable elastomers

Prepolymer	PTMG	LA-TMP	TBEMA	PETMP
PUUA ₁	100	8.06	9.26	0
PUUA ₂	100	8.06	9.26	3.05
PUUA ₃	100	8.06	18.52	6.10

1.6 测试与表征

1.6.1 交联剂及预聚体结构表征

采用FTIR仪对中间产物LA-TMP和预聚体PUUA进行表征,扫描范围为4 000~400 cm⁻¹,分辨率4 cm⁻¹,每个样品扫描16次。

采用NMR仪,以氘代DMSO为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标,对中间产物LA-TMP和预聚体PUUA进行核磁共振氢谱(¹H NMR)测试。

1.6.2 弹性体力学性能测试

利用DLP打印机在特定器皿中打印拉伸试样,使用万能试验机对弹性体进行拉伸试验,依据GB/T 528-2009进行测试,试样尺寸为5 mm×2 mm×25 mm,标距长度25 mm,十字头速度500 mm/min。

根据弹性体循环加载试验所得的迟滞回归线评估材料回弹性能。在100%应变下,进行持续100次循环加载-卸载试验。

对打印的晶格进行循环压缩测试,将晶格压缩至初始的30%,待其恢复后进行下一次压缩,并循环10 min。

1.6.3 热性能测试

弹性体的玻璃化转变温度(T_g)通过DSC仪在氮气气氛下以20 °C/min的加热速率在-70~100 °C内进行测量。弹性体的热稳定性利用TG分析仪上在氮气中进行分析,加热速率为10 °C/min,从50 °C到600 °C。

1.6.4 材料自修复/可再加工测试

将断裂后的试样沿断口小心对接,在100 °C烘箱中静置一段时间,待试样在室温下达到热平衡后,进行单轴拉伸试验,其自修复性能通过对比修复前后的应力-应变曲线来评估。

将试样完全溶解在溶剂TBEMA中,将得到的溶液再次加入光引发剂,并进行打印测试。

2 结果与讨论

2.1 LA-TMP及预聚体PUUA结构表征

LA-TMP和预聚体PUUA的化学结构通过

FTIR与 ^1H NMR验证。图2为LA-TMP、PUUA及其预聚体的FTIR谱图。FTIR光谱中,3 500 cm^{-1} 附近的宽峰对应TMP未反应羟基的—OH伸缩振动,1 735 cm^{-1} 处强尖锐峰对应酯基C=O伸缩振动,这两个特征峰共同证实单酯结构形成,且TMP的多元醇骨架未被完全破坏。

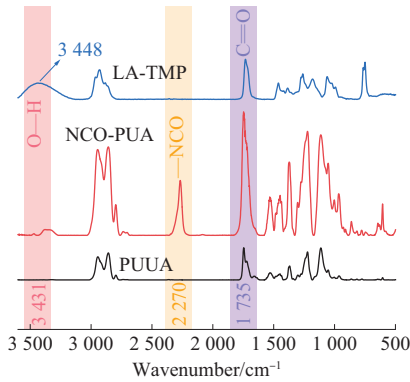


图2 LA-TMP, PUUA及其预聚体的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of LA-TMP, PUUA and its prepolymer

图3为LA-TMP的 ^1H NMR谱图。图3中 δ 为4.1处的峰对应酯基—CH₂O—的氢原子, δ 为2.6~2.9处的峰对应硫辛酸环上亚甲基的氢原子,表明LA的羧基与TMP的羟基成功酯化; δ 为3.3~3.7处的峰对应TMP未反应羟基的—CH₂OH氢原子,进一步确认单酯结构,排除多酯化产物。

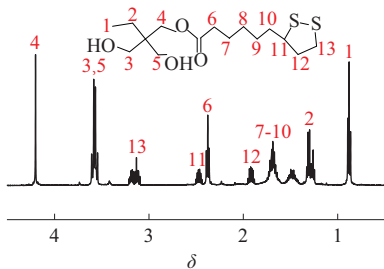


图3 LA-TMP的 ^1H NMR谱图

Fig. 3 ^1H NMR spectra of LA-TMP

对于PUUA, FTIR光谱中2 270 cm^{-1} 处—NCO峰完全消失,1 700~1 750 cm^{-1} 处脲键C=O峰强度增强,表明封端反应完成;脲键间形成强氢键,显著提升材料的硬度与拉伸强度。图4为PUUA的 ^1H NMR谱图。图4中 δ 为4.0~4.2处的峰对应LA-TMP羟基与预聚体—NCO反应生成的C—O—C键氢原子,进一步证实PUUA₁结构的形成。

2.2 PUUA力学性能分析

通过拉伸测试研究不同配方下弹性体的力学性能,结果如图5所示。其中,PUUA₃弹性体经100 $^{\circ}\text{C}$ 处理4 h后,断裂伸长率达1 158%,拉伸强度

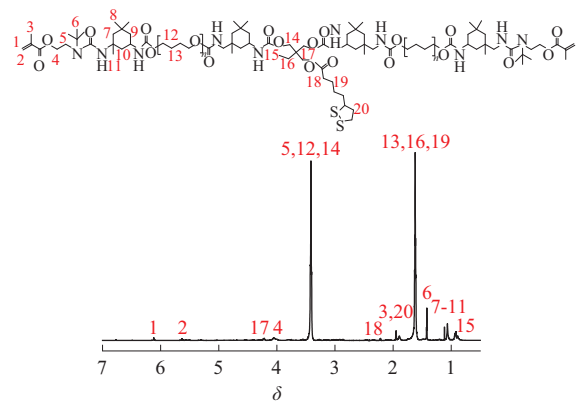


图4 PUUA的 ^1H NMR谱图

Fig. 4 ^1H NMR spectra of PUUA

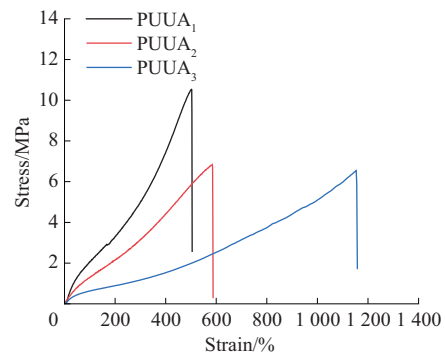


图5 PUUA预聚体的拉伸应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves of PUUA prepolymer

6.54 MPa (图5)。对比三种弹性体配方,PUUA₁与TBEMA的质量比为6:4,100 $^{\circ}\text{C}$ 处理2 h时的强度最佳,PUUA₃弹性体的拉伸应变性能最优。尽管PUUA₁、PUUA₂和PUUA₃弹性体具有相同聚合物主链(PUUA),但由于TBEMA(活性单体)与PETMP(硫醇型交联剂)比例不同,其力学性能存在显著差异。这些组分比例直接决定了材料的交联密度和链移动性。因为PUUA₁仅含TBEMA,其网络结构相对松散,导致弹性较高但拉伸强度有限。在PUUA₂弹性体中,TBEMA与PETMP共同作用,使动态二硫键和动态受阻脲键(HUB)及硫醇-烯加成的C—S键得以共存,三类键的协同效应实现了强度与伸长率的最佳平衡。在PUUA₃体系中,TBEMA与PETMP含量的增加形成了更致密交联网络。尽管此类结构通常会导致静态体系脆化,但动态二硫键交换反应与HUB键的热力学重排能力维持了充分的链移动性。因此PUUA₃弹性体展现出高断裂伸长率(1 158%)与优异拉伸强度(6.54 MPa)。因此,PUUA₁、PUUA₂和PUUA₃体系的力学差异主要源于交联密度和光固化网络拓扑结构的差异。

对 PUUA₃ 弹性体进行 100% 应变下的循环拉伸测试, 如图 6 所示。第一次循环中, 最大应力 (σ_{\max}) 为 0.36 MPa, 残余应变 (ε_{set}) 为 26.67%, 滞后损失 47.69%, 这是由于初始阶段聚合物链与网络节点发生重排; 第 10 次循环时, σ_{\max} 降至 0.34 MPa, ε_{set} 与滞后损失分别升至 34.03% 和 51.22%, 表明网络逐渐松弛, 弱物理作用发生断裂; 第 50 次循环后, 力学响应达到稳定状态 ($\sigma_{\max}=0.33$ MPa, $\varepsilon_{\text{set}}=36.11%$, 滞后损失=50.11%); 第 100 次循环时仍保持稳定 ($\sigma_{\max}=0.33$ MPa, $\varepsilon_{\text{set}}=34.53%$, 滞后损失=46.65%), 表明材料在长期循环变形中仍具备承载能力与能量耗散能力。这种稳定性源于动态键交换与链重排, 可抵抗疲劳降解, 有利于长期弹性恢复。

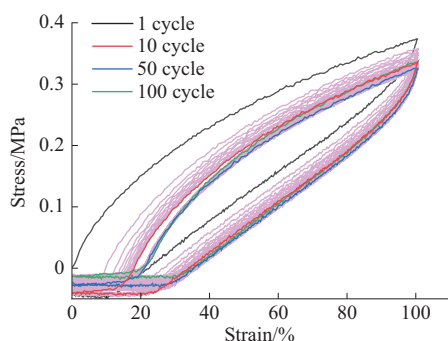


图 6 PUUA₃ 弹性体的抗疲劳试验图
Fig. 6 Fatigue test diagram of PUUA₃ elastomer

PUUA₃ 弹性体的形状记忆性能通过单轴拉伸-卸载测试评估, 如图 7 所示。PUUA₃ 试样从初始长度 7.5 cm 拉伸至 20.0 cm (应变 166.7%), 卸载后瞬时恢复至 8.1 cm (恢复率 95.2%), 30 s 内完全恢复至 7.5 cm, 无永久变形。样品表现出“快速弹性回弹-缓慢动态恢复”的两阶段行为: 快速回弹源于分子链的弹性形变, 缓慢恢复则依赖动态二硫键的交换与链松弛; 二硫键的动态重组与含二硫键硬段的增强作用共同保障了高恢复率, 符合 3D 打印弹性体的形状记忆应用需求。

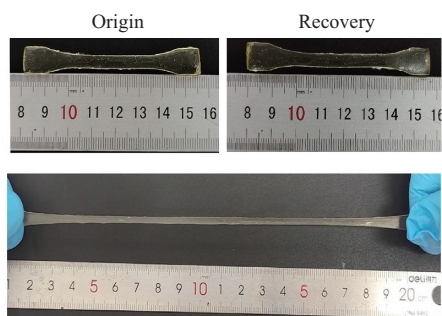


图 7 PUUA₃ 弹性体拉伸回弹示意图
Fig. 7 Schematic diagram of PUUA₃ elastomer stretch and recovery

为了测试材料的弹性恢复性能, 通过循环压缩测试材料弹性恢复性能, 结果如图 8 所示。在 600 s 的循环压缩测试中, 力以规律且重复的方式在 0~15 N 的范围内施加, PUUA₃ 弹性体所得到的曲线表明该材料具有高弹性。最大力值未出现明显下降, 这表明结构具有一定的抗疲劳性, 并在机械载荷下保持稳定性能。PUUA₃ 试样在开始时保持自由形态, 压缩过程中出现显著变形, 然后在负载移除后恢复到原始状态。力-时间曲线中的周期性波动以及观察到的变形阶段相互一致, 表明该结构具有高度可逆的弹性变形。

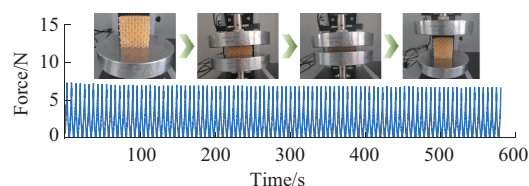


图 8 PUUA₃ 弹性体的压缩循环试验图
Fig. 8 Compression cycle test diagram of PUUA₃ elastomer

2.3 PUUA 热学性能分析

图 9 为 PUUA₃ 弹性体的 DSC 曲线。DSC 分析显示, PUUA 弹性体的 T_g 为 -41.2 °C, 远低于室温 (25 °C), 表明材料在常温下处于高弹态, 具有优异的链段流动性与弹性, 符合柔性电子、自修复器件对低温韧性的需求; T_g 较低的原因是 PTMG 软段具有高柔韧性, 且动态二硫键与氢键的协同作用未显著限制链段运动。

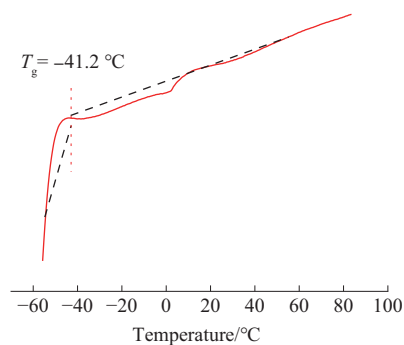


图 9 PUUA₃ 弹性体的 DSC 曲线
Fig. 9 DSC curve of PUUA₃ elastomer

材料的热稳定性则决定了使用温度上限, 通过 TG 分析仪对材料的热稳定性进行了分析, 如图 10 所示。TG 结果显示, 材料具备明显的两段式热解, 280~340 °C 区间主要来源于预聚体中脲烷硬段的分解, 同时体系中的二硫键单元在该温区开始断裂并贡献早期质量损失。而第二段位于 380~450 °C 的质量损失则是由于 TBEMA 衍生的丙烯酸酯交联网络

与PTMG软段的协同分解所致。同时可以发现,材料的初始分解温度($T_{5\%}$)为239.8 °C,这说明该弹性体可在-39.8 °C至239.8 °C的区间具备良好的弹性且并不会出现明显的热分解。

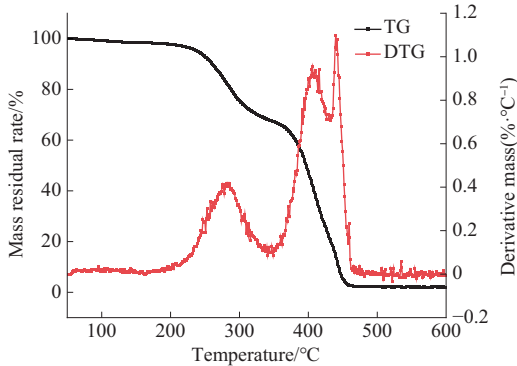


图10 PUUA₃弹性体的TG和DTG曲线

Fig. 10 TG and DTG curve of PUUA₃ elastomer

2.4 材料自修复/可再加工分析

为了评估PUUA材料的3D打印性能,采用DLP技术成功制备了具有复杂拓扑构型的晶格结构及精细塔模型。图11为弹性体模型的打印过程。成型构件最细微处的尺寸为1.17 mm,显示了材料优异的打印性能。

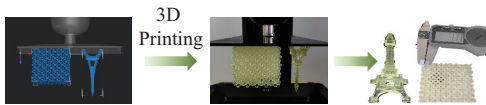


图11 弹性体模型的打印过程

Fig. 11 Printing progress of elastomer models

实验进一步探究了材料的自修复性能,结果如图12。由图12可知,PUUA₂原始试样的拉伸强度为6.48 MPa,断裂伸长率为636.44%;表面划伤(100 μm深)后,80 °C修复4 h,拉伸强度恢复至3.39~3.41 MPa,断裂伸长率恢复至621.77%~

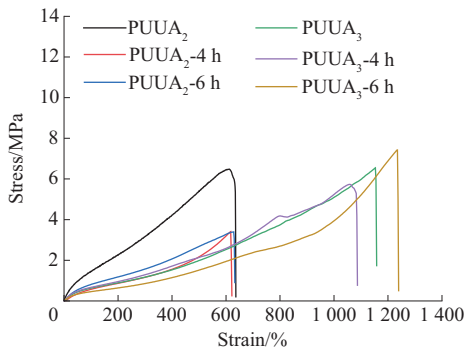


图12 PUUA₂与PUUA₃样品自愈前后的拉伸应力-应变曲线

Fig. 12 Tensile stress-strain curves of PUUA₂ and PUUA₃ before and after self-healing

632.80%,平均修复效率达99%。PUUA₃原始试样的拉伸强度为6.54 MPa,断裂伸长率为1 158.07%;修复后拉伸强度为5.73~7.43 MPa,断裂伸长率为1 086.90%~1 239.49%,两种样品均能保留88%以上的原始力学性能,表明双动态网络具有高效的损伤修复能力。从自修复过程可以发现,经过加热修复后,断裂试样中的宏观裂纹得以有效消除,这归因于材料内部动态受阻脲键在热激发下发生的可逆分离与重组。

图13为加热条件下PUUA₂薄膜自愈行为的光学照片。在热自愈合过程中,PUUA薄膜呈现出明显的黄变现象。这种颜色变化主要源于聚合物网络中动态共价键的可逆重排及氧化还原活性,尤其是二硫键(S—S)和HUB的参与。加热时,部分二硫键发生均裂断裂,生成瞬态硫酰自由基(S·)。虽然这些自由基可通过重组恢复动态网络完整性,但在残留氧气存在下可能发生部分氧化,形成亚磺酰基(—SOH)、亚磺酰基(—SO₂H)或磺酰基(—SO₃H)化合物。这些氧化硫基团具有延伸的π共轭结构,增强了可见光区域的光吸收能力,从而导致观察到黄色调。同时,HUB连接键发生热诱导解离与重聚,导致微观结构重排及羰基与N—H基团局部电子环境的改变。这种重构改变了聚合物基体内的发色团相互作用,使黄光区域的光吸收略有增强。此外,在空气环境中长期暴露于高温(约80 °C)可能诱导聚氨酯-脲主链发生轻度热氧化,促进共轭羰基或亚胺结构的形成。共轭程度的增加有效缩小了光学带隙,使吸收边向长波长偏移,从而使薄膜呈现更明显的黄色外观。因此,自愈合过程中观察到的黄变现象并非材料化学降解的标志,而是反映了二硫键与HUB动态键可逆的氧化还原反应及热辅助结构重排。该行为证明了双动态网络的激活,并证实了PUUA体系在热条件下卓越的链重排能力。

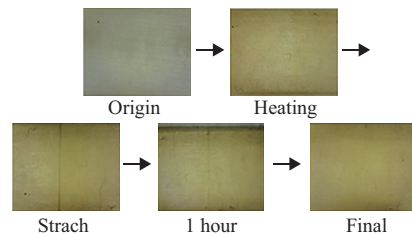


图13 加热条件下PUUA₂薄膜自愈行为的光学照片

Fig. 13 Optical photographs of self-healing behavior of PUUA₂ film under heating

图 14 为弹性体回收及打印过程。图 15 为断裂的弹性体在经不同修复时间修复后的应力-应变曲线。由图 15 可知, PUUA₂ 原始试样的断裂伸长率为 636.4%, 拉伸强度为 6.48 MPa; 再加工后断裂伸长率提升至 830.9%, 拉伸强度降至 3.27 MPa, 这是由于再加工过程中链流动性增强, 柔性提升但交联密度略有下降。PUUA₃ 原始试样的断裂伸长率为 1 158.1%, 拉伸强度为 6.54 MPa; 再加工后仍保留 1 017.8% 的断裂伸长率与 4.92 MPa 的拉伸强度。样品再加工后的晶格柱壁厚分别为 1.17 mm 及 1.18 mm, 尺寸误差率 < 1%, 表明材料具有优异的尺寸稳定性与再加工精度。

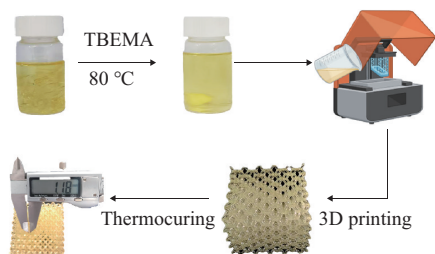


图 14 PUUA 弹性体回收及打印过程

Fig. 14 Recycling and printing process of PUUA elastomer

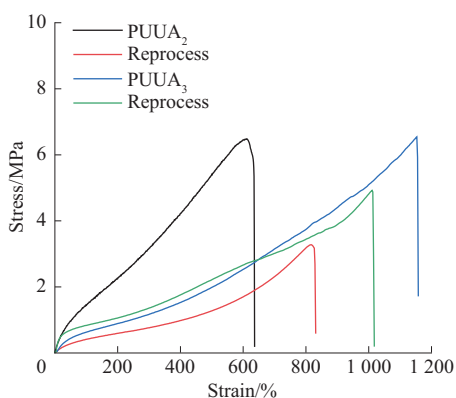


图 15 断裂的弹性体在经不同修复时间修复后的应力-应变曲线

Fig. 15 Stress-strain curves of fractured elastomers repaired at different repair times

3 结论

(1) 基于双重动态共价网络机制, 制备了一种含有动态二硫键及 HUB 的聚氨酯丙烯酸酯预聚体。

(2) 通过配方优化及光热双固化策略, 构建光固化自修复可再加工弹性材料 PUUA。该弹性体在经历 100 次 100% 拉伸应变的连续循环测试后, 仍能输出高度稳定的力学响应。双动态网络赋予材料优异的自修复能力, 实现了 99.4% 的自修复性能, 同时再加工后仍能保留 80% 以上的原始力学性能, 尺寸

误差率 < 1%, 可实现回收利用。

(3) 制备的弹性体材料具有优异的 3D 打印性, 可制备高精度复杂晶格与立方体结构, 打印件表面光滑、尺寸精度高, 显示出在柔性电子与生物医学器件的结构定制方面的潜在应用。

参考文献

- [1] 张园园, 王利强, 温永兴. 软体机器人本体材料研究综述[J]. 人工智能与机器人研究, 2024, 13(4):772-779.
ZHANG Yuanyuan, WANG Liqiang, WEN Yongxing. Summary of soft robot bulk materials research[J]. Artificial Intelligence and Robotics Research, 2024, 13(4):772-779.
- [2] CERDAN K, THYS M, COSTA CORNELLÀ A, et al. Sustainability of self-healing polymers: A holistic perspective towards circularity in polymer networks[J]. Progress in Polymer Science, 2024, 15. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2024.101816.
- [3] WU J L, WANG H H, LI W Q, et al. Smart transparent polyamide elastomer for protective coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2025, 204. DOI:10.1016/j.porgcoat.2025.109257.
- [4] DURAN M M, MORO G, ZHANG Y, et al. 3D printing of silicone and polyurethane elastomers for medical device application: A review[J]. Advances in Industrial and Manufacturing Engineering, 2023, 7. DOI:10.1016/j.aime.2023.100125.
- [5] HE L L, SHI J Q, TIAN B, et al. Self-healing materials for flexible and stretchable electronics[J]. Materials Today Physics, 2024, 44. DOI:10.1016/j.mtphys.2024.101448.
- [6] HAO Y J, ZHU G M, LI B. Self-healing polyurethane-urea elastomers with high strength and toughness based on dynamic hindered urea bonds and hydrogen bonds[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(44):19 350-19 358.
- [7] JIANG H, YAN T, CHENG M, et al. Autonomous self-healing and superior tough polyurethane elastomers enabled by strong and highly dynamic hard domains[J]. Materials Horizons, 2025, 12(2): 599-607.
- [8] CHYR G, DESIMONE J M. Review of high-performance sustainable polymers in additive manufacturing[J]. Green Chemistry, 2023, 25(2):453-466.
- [9] ZHOU Y, LI L, HAN Z B, et al. Self-healing polymers for electronics and energy devices[J]. Chemical Reviews, 2023, 123(2):558-612.
- [10] HAO Y J, ZHU G M. The latest advances in mechanically robust self-healing polyurea based on dynamic chemistry[J]. Advanced Science, 2025, 12(19). DOI:10.1002/advs.202414788.
- [11] ZHU Y Y, DENG H H, LUO H Z, et al. Progress in the development of self-healing polyurethane materials[J]. Resources Chemicals and Materials, 2025, 4(3). DOI:10.1016/j.recem.2025.100114.
- [12] JUNG J, LEE S, KIM H, et al. Self-healing electronic skin with high fracture strength and toughness[J]. Nature Communications, 2024, 15. DOI:10.1038/s41467-024-53957-0.

- [13] ZHU G D, HOUCK H A, SPIEGEL C A, et al. Introducing dynamic bonds in light-based 3D printing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(20). DOI:10.1002/adfm.202300456.
- [14] LOPEZ DE PARIZA X, VARELA O, CATT S O, et al. Recyclable photoresins for light-mediated additive manufacturing towards Loop 3D printing[J]. *Nature Communications*, 2023, 14. DOI: 10.1038/s41467-023-41267-w.
- [15] REN S H, LI Z H, ZHOU W J, et al. Simultaneous robustness, reprocessing and self-healing of castor oil-based polyurethane vitrimers enabled by supramolecular nitrogen-coordinated dynamic covalent boronic ester[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 206. DOI:10.1016/j.indcrop.2023.117738.
- [16] KHANH T D, JOO J, KIM J W. Autonomous self-healing in a stretchable polybutadiene-based urethane and eutectic gallium indium conductive composite[J]. *NPJ Flexible Electronics*, 2024, 8. DOI:10.1038/s41528-024-00368-2.
- [17] 叶娟, 祖兆基, 林子谦, 等. 本征型自修复聚硅氧烷材料: 从单重动态交联网络到多重动态交联网络[J]. *高分子学报*, 2023, 54(7):1 028–1 054.
YE Juan, ZU Zhaoji, LIN Ziqian, et al. Intrinsic self-healing polysiloxane materials: From single dynamic crosslinked network to multiple dynamic crosslinked networks[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2023, 54(7):1 028–1 054.
- [18] YANG K, LI Q S, TIAN S, et al. Highly stretchable, self-healing, and sensitive E-skins at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ for polar exploration[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(15):10 699–10 707.
- [19] LIU Y J, ZHANG J C, JI Y, et al. Self-healing polyurethane elastomers with dynamic crosslinked networks for complex structure 3D printing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 507. DOI: 10.1016/j.cej.2025.160193.
- [20] ZHANG H, SHANG Y Y, LI N, et al. Dynamic bond-enhanced, recyclable polyurethane elastomer with high strength and self-healing properties for advanced 3D printing[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2025, 304. DOI:10.1016/j.compositesb.2025.112500.
- [21] ZUO Han, LIU Zenghe, ZHANG Luzhi. 自愈合材料实现自支撑各向同性 3D 打印[J]. *Science China Materials*, 2021, 64(7): 1 791–1 800.
- [22] 樊子来. 自修复高分子材料的性能与应用综述[J]. *材料科学*, 2025, 15(3):442–452.
FAN Zilai. Review on properties and applications of self-repairing polymer materials[J]. *Material Sciences*, 2025, 15(3):442–452.