

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.04.008

超分子单元共混改性聚氨酯材料的制备及性能

王伟^{1,2}, 王健龙³, 张彤彤³, 魏浩³, 李永清¹

(1. 海军工程大学舰船与海洋学院, 武汉 430033; 2. 海军装备部驻沈阳地区军事代表局, 沈阳 110000;

3. 哈尔滨工程大学材料化学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 聚氨酯(PUR)材料凭借其良好相容性和简单快捷的工艺合成路径, 成为目前最具有开发潜力的弹性体材料之一。由四重氢键基团构建的超分子单元作为一种可以为弹性体内部提供大量氢键位点的特殊化学结构, 其引入往往为材料的性能增益带来意想不到的收获。本研究通过溶剂法先培养出微观结构特殊的超分子衍生物, 再将其作为微观尺度的填料与双组分PUR基体充分共混, 制备了不同添加量的超分子单元共混改性的PUR材料, 并对其拉伸性能和动态力学性能进行了测试与分析。结果表明, 结构特殊的超分子单元的添加可以有效调节PUR材料的各项性能, 当添加量达到5%时, 拉伸强度和断裂伸长率相比纯PUR材料分别提高了106%和11%, 此外, 大量氢键的引入使材料的损耗因子的峰值达到近1.1, 相比纯PUR材料提高了近乎15%。本文研究结果证明了大量氢键位点的超分子单元为PUR材料提供了出色的静态与动态力学性能增益, 为后续合成高性能超分子共混改性弹性体材料提供了一种全新的思路与方法。

关键词: 聚氨酯; 动态力学性能; 超分子; 共混; 四重氢键

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)04-0067-08

Preparation and properties of polyurethane modified with supramolecular unit by blending

WANG Wei^{1,2}, WANG Jianlong³, ZHANG Tongtong³, WEI Hao³, LI Yongqing¹

(1. College of Naval Architecture and Ocean Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China;

2. Military Representative Bureau of Naval Armament Department in Shenyang Area, Shenyang 110000, China;

3. College of Materials Chemistry and Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract : Polyurethane(PUR) materials are among the most promising elastomers for development due to their excellent compatibility and facile synthetic routes. Supramolecular units constructed from quadruple hydrogen-bonding groups are a special chemical structure that can provide abundant hydrogen-bonding sites inside elastomers, and their incorporation often brings unexpected improvements to the performance enhancement of materials. In this work, supramolecular derivatives with unique microstructures were first prepared via a solvent method, which were then used as microscale fillers to blend thoroughly with a two-component polyurethane matrix, thus fabricating PUR materials modified by supramolecular unit blending with different addition amounts. The tensile properties and dynamic mechanical properties of prepared PUR materials were tested and analyzed. The results show that the addition of supramolecular units with unique structures can effectively regulate the various properties of PUR materials. When the addition amount of supramolecular units reaches 5%, the tensile strength and elongation at break are increased by 106% and 11%, respectively, compared with those of pure PUR materials. Furthermore, the introduction of many hydrogen bonds raises the peak value of the material's loss factor to nearly 1.1, an increase of approximately 15% compared with pure PUR materials. The research results in this paper demonstrate that supramolecular units with abundant hydrogen-bonding sites endow PUR materials with remarkable enhancements in both static and dynamic mechanical properties, thereby providing a novel idea and approach for the subsequent synthesis of high-performance supramolecular-blended modified elastomer materials.

Keywords : polyurethane ; dynamic mechanical property ; supramolecular ; blending ; quadruple hydrogen bonding

通信作者: 李永清, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向为船用材料与应用工程

收稿日期: 2026-01-23

引用格式: 王伟, 王健龙, 张彤彤, 等. 超分子单元共混改性聚氨酯材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(4): 67-74.

WANG Wei, WANG Jianlong, ZHANG Tongtong, et al. Preparation and properties of polyurethane modified with supramolecular unit by blending[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(4): 67-74.

聚氨酯(PUR)弹性体凭借软硬段的可设计性、优异的相容性及简便的合成工艺,在舰船工程、汽车制造、柔性电子等领域展现出广阔应用前景。

然而,传统PUR材料在静态力学强度与动态力学稳定性的协同提升方面仍存在瓶颈,难以满足严苛工况下的使用需求,例如舰船减振、低温环境下的结构防护等场景对材料拉伸性能与能量耗散能力的双重要求。

超分子相互作用^[4],尤其是四重氢键构建的动态交联网络,为解决这一难题提供了有效途径,超分子单元可通过可逆氢键作用形成“动态物理交联点”^[5],在不牺牲材料柔韧性的前提下显著提升力学性能,其独特的动态重构能力还能赋予材料优异的能量耗散特性。近年来樊嘉兴等^[6-7]基于多级氢键和酰胺键制备的可再生资源化的自修复PUR力学强度可达54.3 MPa,酸性条件下修复效率达91.6%。熊勇等^[8-9]探究了2-脲基-4[H]-嘧啶酮(UPy)含量对弹性体性能的影响,弹性体的拉伸强度可达 (40.62 ± 3.46) MPa、断裂伸长率为 $1170\% \pm 69\%$ 、韧性达到 (156.11 ± 5.31) MJ/m³。Xu等^[10]将主链中四重氢键(HBs)作为限制单元,侧链中单氢键作为扩散单元,设计“硬-软”硬域合成的透明超分子弹性体的拉伸强度为20.5 MPa,断裂伸长率为2043.7%,韧性为146.1 kJ/m³,撕裂能力为13.8 kJ/m²。Lai等^[11-12]通过稳固的共价网络与高密度的氢键网络,使材料的拉伸应力达到50 MPa,韧性高达300 MJ/m³,且在六次循环回收后回收效率保持96%以上。Zhu等^[13]受珍珠母与贻贝结构的启发,研发出的具有仿珍珠母逆向结构和交织网络的复合材料展现出优异的断裂伸长率(596.2%)、高极限拉伸强度(10.3 MPa)、韧性(37.8 MJ/m³)和拉伸弹性模量(31.5 MPa),25℃下1 h修复效率达90%。

Chen等^[14-16]在PUR中引入己二酸二酰肼(ADH)和UPy作为硬段,实现了64.4 MPa的超高拉伸强度和700 MJ/m³的卓越韧性,乙醇辅助的可回收性(强度恢复率达95%)。Yang等^[17-19]通过 π - π 堆积作用与多级氢键的协同效应实现了-40℃时,弹性体表现出 (100.6 ± 9.8) MPa的断裂应力、超过500%的断裂伸长率以及237.5 MJ/m³的断裂韧性。

尽管超分子改性策略已取得显著进展,但现有的大部分研究仍聚焦于主链引入或预聚体改性,存在工艺复杂、成本较高等问题,此外,大部分的性能

研究均仅限于材料的静态力学性能,而忽略了超分子的另一大特色优势——即强大的可逆动态键带来的优异能量耗散特性。基于此,本文采用溶剂法制备出形貌均一、性质稳定的饱和封端超分子衍生物,以微尺度填料的形式与双组分PUR基体共混,通过调节超分子单元添加量,系统研究其对材料的静态与动态力学性能的影响规律。该方法操作简便、成本可控,旨在为高性能PUR弹性体的制备提供一种全新思路,同时为其在舰船减振、高端装备防护等领域的应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双组分PUR:A组分为PUR预聚体(分子量为174.1的甲苯二异氰酸酯与平均分子量为1000和2000的聚丙二醇混合制备),B组分为固化剂及化学改性剂(正丁醇与工业稳定剂、抗氧化剂、促进剂等),工业级,青岛汇智领先新材料科技有限公司;

脱模剂(硅油共混物):QQ-19,工业级,济宁三石生物科技有限公司;

消泡剂-550(二甲基硅油混合物):工业级,济宁三石生物科技有限公司;

2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶(MIC)、正己烷(C₆H₁₄)、正丁醇(1-BuOH):分析纯,阿拉丁试剂股份有限公司;

氯仿(CHCl₃)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI):分析纯,上海麦克林试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

电子天平:FA1004N,上海精若科学仪器有限公司;

加热磁力搅拌器:IKA RCT Basic,德国IKA公司;

真空干燥烘箱:DZF-6021,上海沪芮仪器厂;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS20,美国Thermo Scientific科技公司;

扫描电子显微镜(SEM):Sigma-500,德国ZEISS公司;

悬臂搅拌器:EUROSTAR 60 digital,德国IKA公司;

万能拉力试验机:3365,美国INSTRON公司;

动态热机械分析(DMA)仪:DMA+1000,法国Metravib公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-204F1,德国耐驰

集团。

1.3 超分子衍生物单元的合成与培养

先将MIC与HDI按照质量比1:10在三颈烧瓶内进行混合,随后加热至90℃反应26 h使其充分聚合,得到的产物冷却后用正己烷进行洗涤,保证洗涤3次以上,随后将洗涤后的白色絮状物置于烘箱内80℃过夜干燥,得到超分子衍生物的前驱体。

选择正丁醇进行接枝封端,利用正丁醇的—OH基团与前驱体上的—NCO基团进行聚合,反应需要在单口密封烧瓶内进行,控制温度在70℃,反应气氛为氩气保护,正丁醇与前驱体的质量比为10:1,反应进行16 h后,将得到的混合乳液利用氯仿进行真空离心,离心3次以上后得到的白色沉淀物即为所需的超分子衍生物单元。

将得到的超分子衍生物单元按照设定的物质的量浓度(0.1 mol/L)与氯仿调制溶液后分装在棕色玻璃瓶内密封静置,此时衍生物单元开始通过四重氢键的自缔合作用进行自组装与生长,7 d后即可得到形貌均一稳定的超分子衍生物单元,该单元无

化学活性基团,仅靠四重氢键、嘧啶环间 π - π 堆积等分子间弱相互作用力形成稳定的物理聚集体(由SEM可知其形貌为15~30 nm宽度、50~100 nm长度的平行堆叠纳米尺度晶片聚集体),可作为微尺度填料与PUR基体实现物理共混,用于下一步的基体改性。

1.4 不同添加量的超分子单元共混改性PUR材料的合成

将已称量好的超分子纳米单元(PUR的A、B组分质量比固定,纳米填料的添加量设定为占A、B组分质量之和的百分数)与PUR的B组分共混后,以300 r/min的速度机械搅拌;在此过程中将A组分预聚体缓慢加入进含填料的B组分中,整个过程保证搅拌时间在10 min以上但不超过15 min,将混合好的物料放入真空烘箱内进行第一次抽泡处理,随后倒入模具中,继续进行第二次抽泡处理,两次抽泡的总时长控制在25 min左右,得到的样品在室温下放置7 d使样品完全固化后测试其性能。整体的合成示意图如图1所示,制备样品的配方见表1。

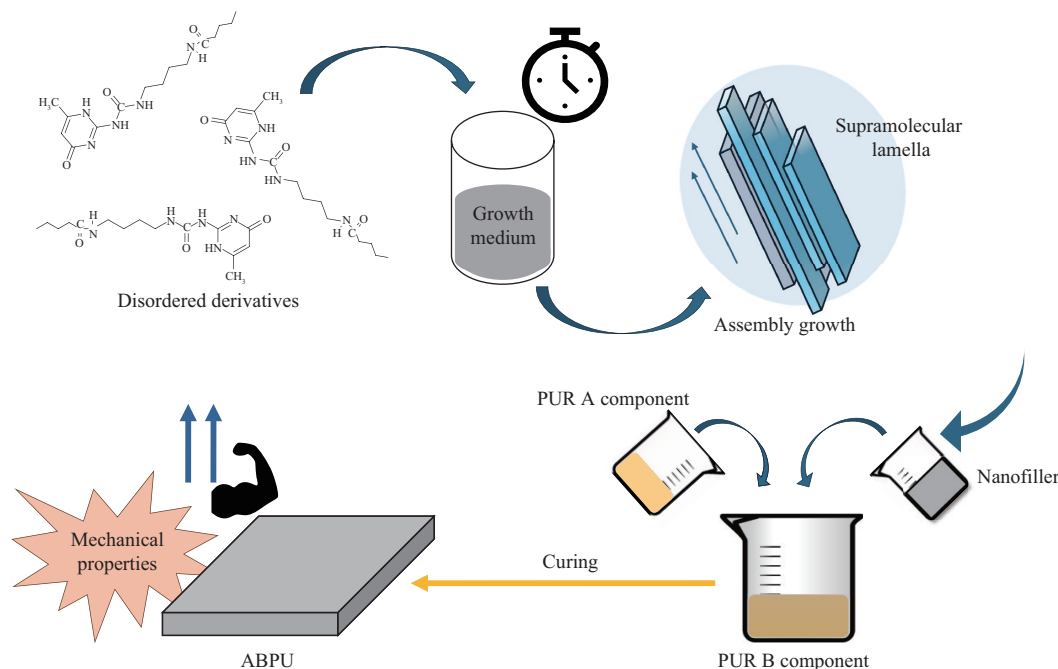


图1 PUR材料的合成流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis process of polyurethane materials

1.5 测试与表征

结构表征:样品化学结构由FTIR仪在400~4 000 cm^{-1} 波数范围内表征,样品微观形貌由正置荧光显微镜明场模式和SEM在50 nm~100 μm 的尺寸范围内表征,样品的处理方式移液枪滴定到载玻片/硅片上烘干处理后上机测试。

DSC测试:样品规格为2 mg左右的正方体样块,氮气的吹扫流量为50 mL/min,将样品在-40℃下保温5 min,随后以10℃/min的升温速率升温至80℃,记录DSC曲线。

动态力学性能测试:样品规格为50 mm×10 mm×2 mm的薄膜试样,测试温度范围为-50~

表1 不同超分子单元添加量的PUR样品的配方
Tab. 1 Formulations of PUR samples with different supramolecular unit additions

Samples	A component mass/g	B component mass/g	Nanofiller addition/%
ABPU-0	23.30	10.11	0
ABPU-1	23.30	10.11	1
ABPU-2	23.30	10.11	2
ABPU-3	23.30	10.11	3
ABPU-5	23.30	10.11	5

Notes: Nanofiller addition is percentage of the sum of masses of polyurethane A and B components.

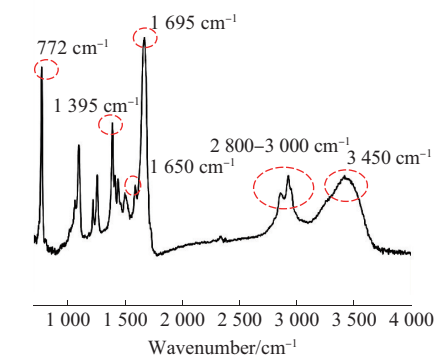
80 °C, 升温速率为3 °C/min, 设置静态力-5 N(正负代表施加力的方向), 动态力1 N, 测试频率10 Hz。

常规力学性能测试: 样品的测试温度为25 °C, 根据GB/T 528-2009对样品进行拉伸测试, 拉伸速率恒定为50 mm/min, 所有试样均平行测试5次取平均值。

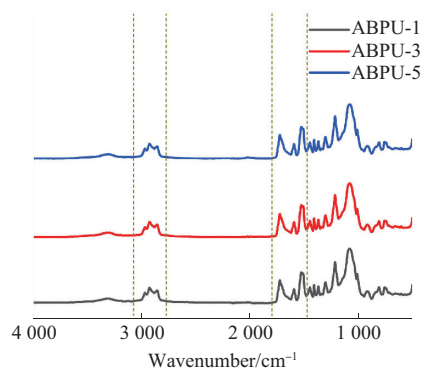
2 结果与讨论

2.1 超分子单元及PUR材料的结构表征

图2a为正丁醇接枝封端的超分子单元的FTIR谱图, 1 695 cm^{-1} 为四重氢键单元的脲基/嘧啶酮羰基($\text{C}=\text{O}$)特征峰, 对应四重氢键中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振



(a) Supramolecular units



(b) PUR

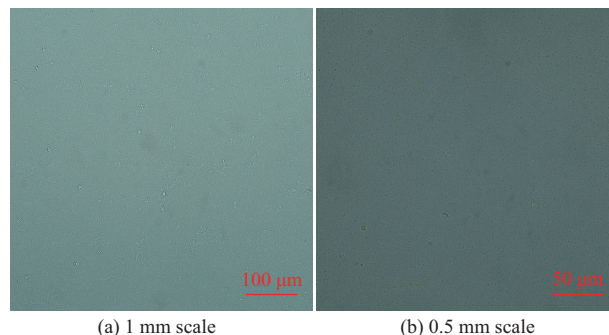
图2 超分子单元及其不同添加量时PUR材料的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of supramolecular units and its different addition amounts modified PUR

动; 1 650 cm^{-1} 为与氢键结合的N—H弯曲振动峰, 是四重氢键单元的典型特征峰; 772、1 395 cm^{-1} 为嘧啶酮环的骨架振动峰, 是该单元的指纹区特征峰; 2 800~3 000 cm^{-1} 处的特征峰为正丁醇接枝后的C—H(甲基/亚甲基)伸缩振动峰; 3 450 cm^{-1} 为氢键结合后的N—H伸缩振动峰。上述特征峰证明所得超分子单元的化学结构与设计一致, 且在氯仿溶剂中通过四重氢键缔合形成稳定的自聚体, 其内部四重氢键作用模型为: 脲基-嘧啶酮基元间形成N—H...O、N—H...N的特异性四重氢键, 构成环状稳定结构, 是单元自组装的核心驱动力。

图2b为不同超分子单元添加量的共混PUR的FTIR谱图, ABPU-1/3/5的谱图中1 695 cm^{-1} 、1 650 cm^{-1} 等四重氢键特征峰仍存在, 说明超分子单元在PUR基体中为物理分散, 未发生化学分解; PUR自身的氨基甲酸酯N—H(~3 350 cm^{-1})、 $\text{C}=\text{O}$ (~1 730 cm^{-1})峰与超分子单元的N—H/C=O峰发生峰宽化与叠加(3 450、1 695 cm^{-1} 处), 证明超分子单元与PUR基体间形成了分子间界面氢键, 即超分子单元表面的未缔合N—H/C=O位点与基体氨基甲酸酯基的 $\text{C}=\text{O}$ /N—H发生氢键缔合, 构建了单元-基体的界面氢键作用模型; 所有样品在2 800~3 000 cm^{-1} 处的宽峰均被保留, 证明正丁醇的封端结构未被破坏; 不同添加量样品的特征峰位置与高度基本一致, 表明超分子单元的添加对PUR基体的化学结构无明显影响。

该样品能否成功共混改性的关键在于超分子单元是否在氯仿培养液中进行了自组装与生长, 得到了需要的纳米尺寸的自聚体形貌; 对此, 先对静止培养7 d以上的超分子溶液进行提取与滴定, 如图3a与图3b, 先采用荧光显微镜的明场模式进行100 μm 和



(a) 1 mm scale

(b) 0.5 mm scale

图3 超分子自聚体的光学显微表征

Fig. 3 Optical microscopic characterization of supramolecular aggregates

50 μm 的大尺度范围的光学观察,可以看到在这一分辨率下,无法观察到大的不规则团聚体,这初步说明了超分子单元在该浓度体系下的自组装和生长是有序的,且得益于氯仿的强溶性与分子极性,超分子单元被很好地分散在整个大溶液体系中,依靠氢键的相互作用力克服氯仿的抑制进行着有序的缔合和组装。

接下来,通过SEM的微观尺度的形貌表征,确认了体系中的超分子单元究竟以何种形态稳定存在。如图4a至图4c所示,在1 μm 的拍摄尺寸下,可以看到当氯仿溶液快速挥发后,硅片上呈现出了大量形貌均一的纳米晶片,这些晶片凭借着四重氢键和嘧啶环间的分子间弱相互作用力大量堆积在一起,形成具有一定厚度的聚合物膜,以一个整体的形式附着在硅片基底上,中间不存在缺陷与大的不规则团聚现象;这直观地揭示了该培养方法下的超分子衍生物单元的最终自聚合形态(追踪15 d下的培养液制样后形貌尺寸与追踪7 d下的相同,这里不再赘述),当镜头的尺寸为100 nm和50 nm时,可以清晰地看到超分子单元的具体形貌,图4b至图4c中,超分子单元先自聚合成尺寸大约在15~30 nm宽度,50~100 nm长度的规则长方体,随后彼此之间相互平行堆叠构建一张密不透风的聚合物薄膜;与常规的超分子自聚体不同的是,该自聚体仅依靠四重氢键与嘧啶环间的弱相互作用力的结合所构建,其中不包含任何会与PUR基体进行化学反应的活性单元(正丁醇封端),该结构完美避免了因活性单元的存在而导致的共混后材料体系的不确定性与

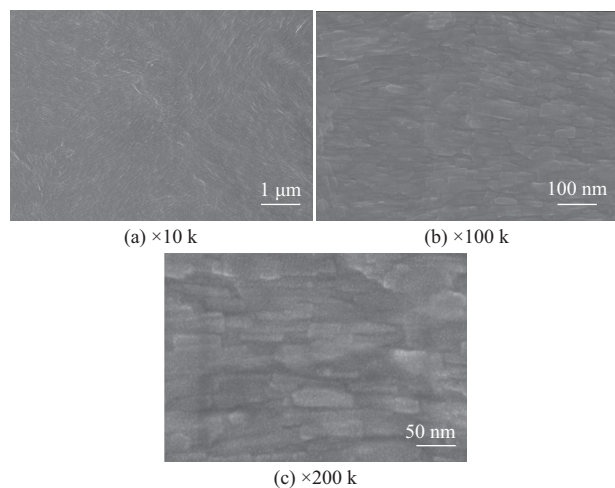


图4 超分子自聚体的SEM照片

Fig. 4 SEM photos of supramolecular aggregates

复杂性(物理交联与化学交联并存,对性能的影响存在双变量,难以分开论证);从SEM的直观结构表征中,可以确定该培养体系得到了形貌规整的超分子自聚体单元,用于进行下一步的PUR共混改性。

2.2 不同超分子单元添加量的PUR材料的热性能表征

不同超分子单元添加量的PUR材料的DSC曲线如图5所示,其热性能参数见表2。图5中的DSC曲线和表2中数据揭示了PUR材料的玻璃化转变温度(T_g)的显著变化规律:纯PUR基体(ABPU-0)材料的 T_g 为最低的-33.1 $^{\circ}\text{C}$,这一数值对应未受纳米填料影响的原始的PUR软段链段运动能力;随着由四重氢键为主导的超分子单元引入量的提高, T_g 呈现逐步向高温区偏移的趋势;这一上升趋势可归因ABPU中超分子单元带来的强四重氢键作用——大量氢键位点的引入在自聚体单元与PUR基体间形成大量的可逆的物理交联节点,而随着添加量的提升,物理交联节点的密度相应增大,进而有效限制了柔性分子链的链段运动;因此,改性后PUR材料的玻璃化转变需要更高的热能驱动,最终表现为 T_g 的渐进式升高。而这一结果也非常完美地与后续进行的材料的宏观性能测试结果相关联:高ABPU含量(如ABPU-5材料)的样品因链段运动受限,其刚性与模量显著提升,链段间运动时产生的摩擦会更强烈,从而赋予材料更高的动态力学性能。

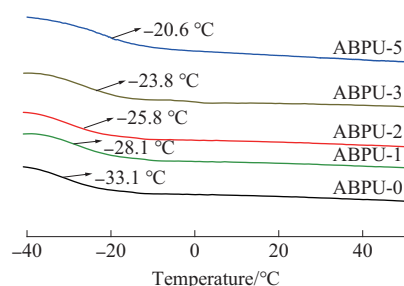


图5 不同超分子单元添加量的PUR材料的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of PUR with different supramolecular units addition

表2 不同超分子单元添加量的PUR的热性能参数

Tab. 2 Thermal performance parameters of PUR with different supramolecular units addition

Samples	$T_g / ^{\circ}\text{C}$
ABPU-0	-33.1
ABPU-1	-28.1
ABPU-2	-25.8
ABPU-3	-23.8
ABPU-5	-20.6

Notes: T_g is glass transition temperature.

2.3 不同超分子单元添加量的PUR材料的力学性能表征

图6为不同超分子单元添加量时PUR材料的应力-应变曲线,该曲线呈现了ABPU材料的拉伸力学行为规律:以纯PUR基体(ABPU-0)为对照,超分子单元的质量分数从0%递增至5%,材料的应力与应变均呈现同步提升趋势,这一变化源于ABPU材料的结构特性:一方面,超分子单元构建的四重氢键作用使填料与PUR基体间形成高密度物理交联点,提升了界面结合力,抑制了受力时的链段滑移;另一方面,超分子单元自组装形成的纳米晶片形貌均一、分散性良好,可作为应力传递点,将外力分散至基体与填料相,避免局部应力集中,同时四重氢键的动态可逆性赋予材料一定的韧性缓冲空间,最终实现了拉伸强度与断裂伸长率的协同增强,体现了超分子纳米填料对PUR基体“刚韧并济”的改性效应,这与上一小节的DSC曲线的规律是对应的。

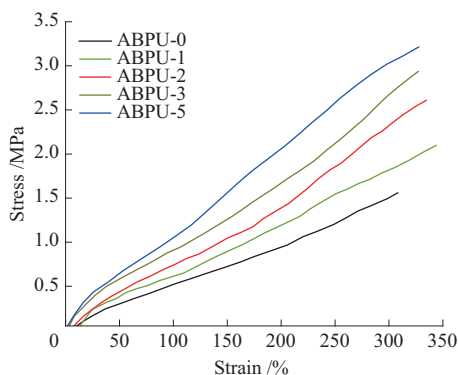


图6 不同超分子单元添加量的PUR材料的应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of PUR with different supramolecular units addition

图7对该体系材料的拉伸模式测试数据进行了更直观地整理与表征,可以看到ABPU-5材料的拉伸强度均值可以达到3.20 MPa,相对于未改性的ABPU-0材料,性能增益了近乎106%,而断裂伸长率也提高了接近11%。其中断裂伸长率的提升以ABPU-1的效果最好,对于断裂伸长率的变化规律,可以理解为在引入纳米填料时,由四重氢键构建的自聚物已经独立构成了整个树脂体系的一部分,由于不存在除氢键外的其他可与基体相互作用的活性位点,故而此状态下引入的填料内部的自聚合力仍然很强,这显然对多元醇的自由运动造成了限制与阻碍,虽然氢键的存在会强化材料本身的韧性,但这一增益效果依旧被超分子单元本身带来的空

间阻碍给抑制了,故而未出现类似拉伸强度这样非常明显的增益规律。

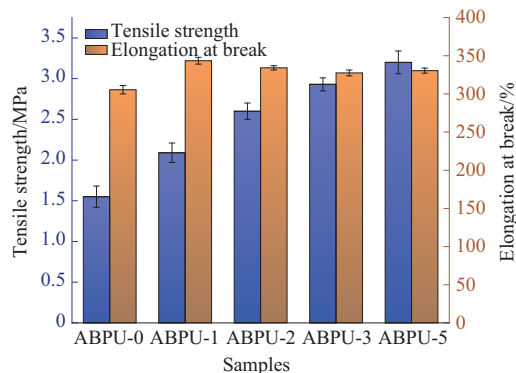


图7 不同超分子单元添加量的PUR材料的拉伸性能

Fig. 7 Tensile properties of PUR with different supramolecular units addition

2.4 不同超分子单元添加量的PUR材料的动态力学性能表征

树脂类材料的动态力学性能得益于体系内部的链运动带来的摩擦,而大量的氢键的引入会强化这一现象,利用DMA仪对材料进行动态力学性能的测试与表征。图8a的储能模量曲线反映了ABPU材料的温度依赖性刚性特征:纯PUR基体(ABPU-0)在低温区间内储能模量最低,体现了未改性前的链段的快速松弛;而随着超分子单元的质量分数从0%递增至5%,相同温度下的储能模量数值随填料含量升高而增大。这一现象源于ABPU与PUR基体间的物理交联作用:四重氢键形成的动态交联点,限制了PUR分子链的热运动能力,且填料含量越高,物理交联密度越大,材料的刚性保留能力越强,材料由玻璃态转变为高弹态就需要突破更大的能量势垒,最终表现为储能模量的规律性增益。

图8b的损耗模量曲线揭示了材料的能量耗散行为与链段运动特性:所有样品的损耗模量曲线均在-20~0℃区间出现峰值,对应链段玻璃化转变过程中的能量耗散高峰;随着超分子单元的含量升高,损耗模量峰值强度逐渐增大,且峰值温度向高温方向偏移(ABPU-5材料的峰值温度显著高于ABPU-0材料)。这一变化可归因于超分子单元的双重作用:一方面,基团的氢键作用增强了填料与基体的界面结合,使链段运动需克服更高的作用力,导致峰值温度升高;另一方面,自组装结构的引入增加了体系内的界面摩擦与氢键解离-重组过程,提升了能量耗散效率,因此损耗模量的峰值强度随

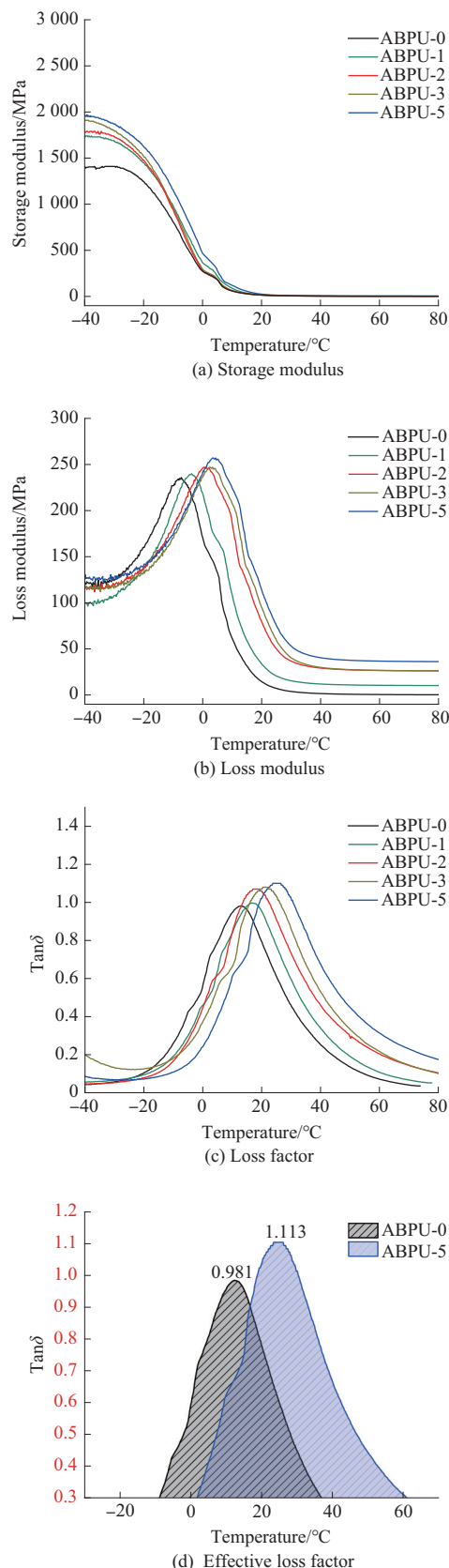


图8 不同超分子单元添加量的PUR材料的动态力学性能曲线
Fig. 8 Dynamic mechanical properties curves of PUR with different supramolecular units addition

填料含量增加而提升。

图8c的损耗因子($\tan\delta$)曲线及图8d的局部放大图共同体现了材料的黏弹平衡特性:图8c中,所有样品的 $\tan\delta$ 峰值均集中于 $-20\sim 0^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变区间,且随超分子单元的含量升高, $\tan\delta$ 峰值强度逐渐增大(ABPU-5的峰值达1.113,高于ABPU-0的0.981,提高了近13.5%),同时峰形宽度显著增加;图8d的局部对比进一步显示,ABPU-5材料的 $\tan\delta$ 有效峰面积大于ABPU-0材料。这一结果对应两方面机制:一是ABPU中四重氢键的动态可逆性,其解离-重组过程可耗散更多能量,提升了材料的动态力学性能;二是ABPU材料在基体中的自组装形貌与多重界面作用,形成了更宽的链段松弛时间分布,导致 $\tan\delta$ 峰宽增大,最终体现了超分子纳米填料对PUR材料黏弹性的调控效应——随填料含量升高,材料的能量耗散能力与松弛行为的同步增强;上述有关动态力学性能的分析与结论与前文关于超分子填料结构的微观形貌的表征与分析结果互相对应。

3 结论

(1)采用溶剂法成功制备了由正丁醇封端的四重氢键超分子衍生物单元,该单元可自组装形成形貌规整的纳米晶片,并通过物理共混方式均匀分散于PUR基体中,制备成稳定可靠、性能优异的ABPU系列PUR材料。

(2) DSC测试结果表明,随着超分子单元添加量的增加,PUR材料的 T_g 从 -33.1°C 逐步升至 -20.6°C ,这归因于超分子单元与PUR基体间形成的物理交联网络限制了分子链段运动,显著提升了材料的结构稳定性,为力学性能优化奠定了基础。

(3)拉伸性能测试显示,超分子单元的引入实现了PUR材料拉伸强度与断裂伸长率的协同增强,当添加量为5%时,拉伸强度较纯PUR提升106%,断裂伸长率提升11%,实现了超分子填料的有效改性。

(4)超分子单元的添加可同步优化PUR材料的动态力学性能:储能模量随填料含量升高呈规律性增长,损耗模量与 $\tan\delta$ 峰值显著提升,其中ABPU-5材料的 $\tan\delta$ 峰值达1.113,较纯PUR提高15%,且峰宽增大,表明材料的刚性与能量耗散能力得到了协同改善。

(5)本研究提出的超分子单元共混改性策略操

作简便、成本可控,通过调节超分子添加量即可实现PUR材料静态与动态力学性能的精准调控,为高性能弹性体材料的制备提供了全新思路,制备的改性PUR材料在对力学性能与能量耗散能力有双重要求的领域具有广阔应用前景与开发空间。

参考文献

- [1] XUE Y J, ZHANG T C, PENG H, et al. Fire-retardant, anti-dripping, biodegradable and biobased polyurethane elastomers enabled by hydrogen-bonding with cellulose nanocrystals[J]. *Nano Research*, 2024, 17(3): 2 186–2 194.
- [2] WANG J J, LIU Z X, QIU H J, et al. A robust bio-based polyurethane employed as surgical suture with help to promote skin wound healing[J]. *Biomaterials Advances*, 2025, 166. DOI: 10.1016/j.bioadv.2024.214048.
- [3] TIAN C, ZHAO F Q, YANG N, et al. Durable, super-resilient, and ultra-strong polyurethane elastomers via a dense hydrogen bond cross-linking strategy[J]. *Macromolecules*, 2025, 58(6): 2 905 – 2 916.
- [4] YANG M L, WANG W B, XUE K, et al. Orthogonal yet synergistic supramolecular interactions to boost material properties[J]. *Macromolecules*, 2025, 58(23): 12 815–12 824.
- [5] VERJANS J, HOOGENBOOM R. Supramolecular polymer materials based on ureidopyrimidinone quadruple hydrogen bonding units [J]. *Progress in Polymer Science*, 2023, 142. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2023.101689.
- [6] 樊嘉兴, 陈栋祥, 宋妍, 等. 可回收自修复聚氨酯的合成与性能调控[J]. *高分子通报*, 2024, 37(11): 1 581–1 588.
FAN Jiaying, CHEN Dongxiang, SONG Yan, et al. Synthesis of recyclable self-healing polyurethane[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2024, 37(11): 1 581–1 588.
- [7] 樊嘉兴. 基于多级氢键和酰胺键的自修复聚氨酯的合成与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2024.
FAN Jiaying. Synthesis and properties of self-healing polyurethane based on multi-level hydrogen bonds and acylhydrazone bonds[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2024.
- [8] 熊勇, 姜昀良, 董育民, 等. 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[J]. *高分子学报*, 2025, 56(3): 487–500.
XIONG Yong, JIANG Yunliang, DONG Yumin, et al. Microphase separation structure and properties of self-healing polyurethane elastomers based on hierarchical hydrogen bonds[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(3): 487–500.
- [9] 董育民, 姜昀良, 熊勇, 等. 非共价改性石墨烯的制备及环氧树脂复合材料导热性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2024, 40(3): 143–152.
DONG Yumin, JIANG Yunliang, XIONG Yong, et al. Preparation of non-covalently modified graphene and thermal conductivity of epoxy resin composites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2024, 40(3): 143–152.
- [10] XU K M, CHEN G Q, ZHAO M J, et al. Transparent, self-recoverable, highly tough, puncture and tear resistant polyurethane supramolecular elastomer with fast self-healing capacity via “hard – soft” hard domain design[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(5): 2 712–2 720.
- [11] LAI W H, QIN B, CAO X, et al. Supertough and multirecyclable cross-linked polyurethane enabled by supramolecular chain extenders and noncovalent cross-linkers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(32): 29 517–29 525.
- [12] LAI W, QIN B, XU J, et al. Side-chain engineering of supramonomers enables tailorable cross-linked supramolecular polyureas[J]. *Journal of Polymer Science*, 2024, 62(5): 900–906.
- [13] ZHU X B, ZHENG W R, ZHAO H C, et al. Non-covalent assembly of a super-tough, highly stretchable and environmentally adaptable self-healing material inspired by nacre[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(36): 20 737–20 747.
- [14] CHEN X C, TIAN Y T, LIN M, et al. Reusable ultratough supramolecular polyurethane-urea elastomer via rigid-flexible mismatched hard segments and a “train coupling mechanism” [J]. *Macromolecules*, 2025, 58(16): 8 777–8 785.
- [15] CHEN X, XIAO L, WANG G, et al. Polyurethane-urea coatings derived from UV-cured polyurethane-urea acrylate transition coatings for enhanced resistance to chemical warfare agent simulants [J]. *Polymer Chemistry*, 2025, 16(5): 560–568.
- [16] CHEN X, LI H, WANG G. Exploring the chemical permeation resistance and surface adsorption properties of polyurethane coatings[J]. *Langmuir*, 2024, 40(49): 26 274–26 282.
- [17] YANG J, CAO P, DOU Q, et al. Synergistic enhancement of low-temperature strength and toughness in poly (boron-urethane) elastomers via π - π stacking and hydrogen bonding[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 503. DOI: 10.1016/j.cej.2024.158459.
- [18] LUO K, WANG X, DOU Q, et al. Engineering of chain extender flexibility and hierarchical hydrogen bonding toward ultra-low-temperature poly (urethane - urea) elastomers with exceptional toughness[J]. *Small*, 2025, 21(47). DOI: 10.1002/smll.202509686.
- [19] SHEN H, YANG J, GONG J, et al. Dynamic bonds facilitate the microstructural adaptation of polyurethane to attain ultrahigh fracture energy[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2025, 7(10): 6 100–6 112.