

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.06.007

基于双重动态键的自修复聚氨酯弹性体的制备及性能

王玉龙, 李晋尧, 黄瑞达, 田指阳, 王嘉辉

(太原工业学院材料工程系, 太原 030008)

摘要:为解决传统自修复聚氨酯弹性体(PUE)在自修复性能与力学性能间难以平衡的难题,将多重动态化学键同时引入PUE体系,已成为解决这一问题的有效策略之一。基于此,首先合成了3,3'-二硫代双(丙酰肼)(DTP),然后以聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)为软段,4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)作硬段,分别以DTP和辛二酰肼(ODH)作扩链剂,通过溶液法制备了两种自修复PUE,即DPU和对照组OPU。采用傅里叶变换红外光谱、拉曼光谱、紫外-可见光谱、X射线衍射、热重分析和动态热机械分析表征了两种PUE的结构与性能,并进一步分析了其力学性能和自修复性能。结果表明,两种PUE均展现出优异的光学透明性,在可见光波段的透过率均超过85%;同时,二者还具备良好的热稳定性,双硫键的引入使DPU呈现三个热分解阶段。两种PUE不仅具有较高拉伸强度,分别可达34.1 MPa和37.0 MPa,而且在经过500次的循环拉伸后,最大应力保持率仍能达到为45.9%和51.4%,表现出优异的抗疲劳性能。与OPU相比,DPU因双硫键的引入,硬段间氢键密度下降,软硬段的玻璃化转变温度差值减小,微相分离程度减弱;得益于动态双硫键和可逆氢键的协同作用,DPU还表现出良好的自修复性能,在80℃修复12 h后,拉伸强度和断裂伸长率的自修复效率达到93.3%和92.0%。

关键词: 双硫键; 自修复; 聚氨酯; 动态化学键; 微相分离

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)06-0052-09

Preparation and properties of self-healing polyurethane elastomer with dual dynamic bonds

WANG Yulong, LI Jinyao, HUANG Ruida, TIAN Zhiyang, WANG Jiahui

(Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: To address the challenge that traditional self-healing polyurethane elastomers (PUEs) are difficult to balance self-healing performance and mechanical properties, the introduction of multiple dynamic chemical bonds into the PUE system simultaneously has become one of the effective solutions. 3, 3'-dithiobis(propionohydrazide)(DTP) was first synthesized. Then, two types of self-healing PUEs, namely DPU and OPU (the control group), were prepared by solution method, with polytetrahydrofuran ether glycol (PTMG) as the soft segment, 4, 4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (HMDI) as the isocyanate of the hard segment, and DTP and octanedihydrazide (ODH) as chain extenders respectively. The structures and properties of two types of PUEs were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetry analysis and dynamic mechanical analysis, and their mechanical and self-healing properties were further analyzed. The results indicate that both PUEs exhibit excellent optical transparency with transmittance exceeding 85% in the visible light range and good thermal stability, and the introduction of disulfide bonds endows DPU with three thermal decomposition stages. The two PUEs not only have high mechanical strength that tensile strengths reach 34.1 MPa and 37.0 MPa, respectively, but also still maintained 45.9% and 51.4% of the maximum stress after 500 cycles of cyclic stretching, demonstrating excellent fatigue resistance performance. Compared with OPU, the introduction of disulfide bonds leads to a decrease in the hydrogen bond density between hard segments, a reduction in the glass transition temperature difference between hard and soft segments, and a weakened degree of microphase separation of DPU. Benefitting from the synergistic effect of dynamic disulfide bonds and reversible hydrogen bonds,

基金项目: 太原市关键核心技术攻关“揭榜挂帅”项目(2024TYJB0145), 太原工业学院大学生创新创业训练项目(TITDC2025176)

通信作者: 王玉龙, 博士, 高级实验师, 研究方向为功能聚氨酯弹性体

收稿日期: 2026-03-02

引用格式: 王玉龙, 李晋尧, 黄瑞达, 等. 基于双重动态键的自修复聚氨酯弹性体的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(6): 52-60.

WANG Yulong, LI Jinyao, HUANG Ruida, et al. Preparation and properties of self-healing polyurethane elastomer with dual dynamic bonds [J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(6): 52-60.

DPU also shows favorable self-healing performance, with self-healing efficiencies of the tensile strength and elongation at break reaching 93.3% and 92.0% after healing at 80 °C for 12 h.

Keywords: disulfide bond ; self-healing ; polyurethane ; dynamic chemical bond ; microphase separation

随着现代工业对材料可靠性和使用寿命要求的不断提高,传统高分子材料在服役过程中因外力冲击或疲劳损伤产生的微裂纹问题日益凸显,这不仅会恶化材料的性能,还可能引发安全隐患^[1-2]。因此,开发具有自修复功能的高分子材料,通过材料自身结构重构实现损伤修复,延长服役周期,成为高分子材料领域的研究热点与重要发展方向。

聚氨酯弹性体(PUE)因其分子结构可设计性强、力学性能优异和耐磨性好等特点,已成为制备自修复材料的理想基体之一^[3-4]。然而,自修复PUE的发展长期面临一个核心挑战:自修复性能与力学性能间的固有矛盾。自修复过程的本质是分子链段的迁移扩散与断裂化学键的可逆重组,这需要材料内部分子链具备一定的运动自由度;而PUE为实现高强度和优异抗疲劳性,通常需通过构建致密的交联网络或强化硬段聚集来限制分子链移动,这必然会削弱其自修复能力^[5]。为解决这一矛盾,研究者们尝试将动态化学键引入PUE体系,利用动态共价键的可逆断裂与重组特性,在保证力学性能的同时赋予PUE自修复功能。动态共价键中的双硫键因其适中的键能(240 kJ/mol),能够在温和条件下发生交换反应,且反应过程易于调控,被广泛用于构建高效自修复体系^[6]。氢键作为一种广泛存在于PUE内部的非共价键,虽单键作用力较弱,但通过形成密集的氢键网络,可显著提升材料的力学强度与韧性,同时其热可逆性也能为自修复过程提供辅助^[7]。Wang等^[8]以聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和3,3'-二硫代双(丙酰肼)(DTP)为原料,制备了一种自修复PUE,基于双硫键和多重氢键的共同作用,该PUE的拉伸强度达17.1 MPa,且在60 °C修复40 min后,其修复效率达69%,实现了PUE兼具高强度与温和条件下的高效自修复。Song等^[9]以聚丙二醇(PPG)、IPDI、二羟甲基丙酸(DMPA)、异佛尔酮二胺(IPDA)和二硫二苯丙酸(DTSA)为原料,制备出兼具氢键与双硫键的自修复PUE,结果表明,当双硫键与IPDA的物质的量比为5:5时,PUE膜的拉伸强度达5.22 MPa,断裂伸长率为1 820%。此外,在70 °C下修复12 h后,该材料的力学性能保持不变,展现出卓越的自修复性能。

现有文献报道的含双硫键的PUE中,大部分难以满足PUE兼具高强度(拉伸强度超过25 MPa)和自修复能力的要求。

基于以上研究背景,本研究旨在通过分子设计,将动态双硫键与多重氢键同时整合到PUE体系中,利用二者的协同效应,在不降低力学性能的前提下,显著提升材料的自修复性能。以PTMG和4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)为主要原料,分别采用新型的含双硫键的二酰肼扩链剂3,3'-二硫代双(丙酰肼)(DTP)和不含动态双硫键的辛二酰肼(ODH)制备两种PUE,对比研究其化学结构、光学透明性、热稳定性、动态力学性能、力学性能及自修复性能。研究结果可为开发兼具高强度、优异抗疲劳性及高效自修复性能的PUE材料提供理论依据与实践参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

水合肼:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

PTMG:数均分子量为1 000 g/mol,工业级,陶氏化学有限公司;

HMDI:分析纯,上海麦克林试剂有限公司;

二月桂酸二丁基锡(DBTDL):分析纯,天津市光复精细化工研究所;

3,3'-二硫代二丙酸二甲酯(DAD)、ODH、甲醇和*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,上海泰坦科技股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: TENSOR27,德国Bruker公司;

核磁共振波谱(NMR)仪: AVANCE III,德国Bruker公司;

万能材料试验机: Gotech AI-7000M,青岛高铁检测仪器有限公司;

激光显微拉曼光谱(Raman)仪: Renishaw InVia,英国Renishaw公司;

紫外-可见(UV-Vis)分光光度计: U-3900,日本日立公司;

X射线衍射(XRD)仪: Smartlab,日本理学公司;

热重(TG)分析仪: TGA/DSC1,瑞士Mettler

Toledo公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800,美国TA公司。

1.3 样品制备

1.3.1 DTP的合成

DTP的合成方法依据之前的研究报道^[10],合成路线如图1所示,具体制备流程如下。

将10.0 g (0.04 mol)的DAD溶解于200 mL的无水甲醇中,随后逐滴加入15.0 g (0.24 mol)质量分数80%的水合肼,在室温下搅拌24 h后得到白色悬浮液,将悬浮液高速离心,所得白色产物用无水甲醇洗涤三次以除去未反应的水合肼,在30 °C下真空干燥12 h,得到白色固体粉末,即为DTP。

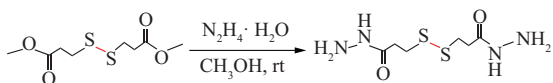


图1 DTP的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of DTP

1.3.2 自修复PUE的制备

自修复PUE的合成路线如图2所示,具体制备流程如下。

将20.0 g的PTMG在110 °C条件下真空脱水2 h,然后将PTMG、11.00 g HMDI和2滴催化剂DBTDL置于三口烧瓶中,在80 °C下搅拌反应2 h得到预聚体(PUP);随后将5.23 g的DTP溶解分散于80 mL的DMF中,并将分散液加入PUP中,在80 °C下继续搅拌反应4 h,将PUE反应液倒入硅胶模具中,先后在真空烘箱中60 °C和80 °C分别干燥24 h,彻底除去溶剂,得到自修复PUE试样。使用DTP制备的PUE记作DPU,在室温下放置一周后测试性能。

对照组仅将DTP换成ODH,按照上述步骤,在

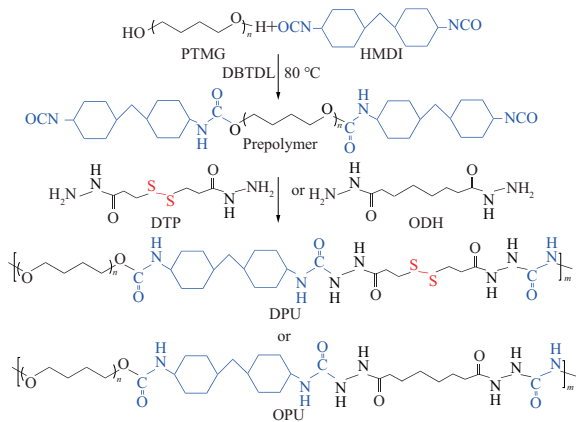


图2 自修复PUE的合成路线

Fig. 2 Synthetic route of self-healing PUE

PTMG、HMDI和ODH三者物质的量比为1:2.1:1.1的条件下制备PUE,得到的试样记作OPU。

1.4 性能测试与表征

1.4.1 FTIR测试

利用FTIR仪进行测试,扫描范围为400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,扫描次数32次。

1.4.2 NMR测试

采用NMR仪,以氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂对DTP进行核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)测试。

1.4.3 Raman测试

采用激光波长为785 nm的Raman仪进行测试,扫描范围为400~800 cm^{-1} 。

1.4.4 UV-Vis光谱测试

按照GB/T 2410-2008测试透过率,波长范围200~800 nm。

1.4.5 XRD测试

以Cu-K α 为射线源,波长为0.154 nm,扫描速率为5 °/min,扫描范围为10°~60°。

1.4.6 DMA测试

采用拉伸模式进行测试,振幅为20 μm ,频率为1 Hz,升温速率3 °C/min,测试温度为-70~180 °C。

1.4.7 应力松弛测试

采用DMA仪进行测试,初始应变为1%,松弛温度分别为80、90、100 °C,松弛时间500 s。

1.4.8 TG测试

在氮气气氛下测试,升温速率为10 °C/min,温度范围为50~600 °C,氮气流速为50 mL/min。

1.4.9 力学性能测试

(1)按照GB/T 528-2009,利用万能材料试验机测试PUE试样的拉伸强度和断裂伸长率,测试速度为100 mm/min。

(2)循环回复测试。固定应变为200%,对PUE试样进行5次连续循环拉伸,室温静置10 min后进行第6次循环拉伸,加载和卸载速度均为100 mm/min。

(3)循环疲劳测试。固定应变为200%,对PUE试样进行500次连续循环拉伸。

1.4.10 自修复性能测试

使用手术刀将拉伸试样从中间位置切割,切口深度为试样厚度的一半,然后将试样放入80 °C烘箱12 h,之后进行力学性能测试。自修复效率(η)的计算式见式(1)。

$$\eta = \frac{A_h}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为初始拉伸强度或断裂伸长率; A_h 为修复后的拉伸强度或断裂伸长率。

2 结果与讨论

2.1 DTP的结构表征

采用FTIR和 $^1\text{H-NMR}$ 对合成的DTP进行结构表征。图3为DAD和DTP的FTIR谱图。由图3可以看出,DAD谱线在 $2\,953$ 、 $1\,237\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,729\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰分别归属于 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动、甲酯基中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动和酯羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动,而DTP谱线在 $3\,320\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,150\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一 NH_2 和一 NH 的伸缩振动吸收峰,没有出现 $-\text{CH}_3$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰;另外DTP在 $1\,626\sim 1\,668\text{ cm}^{-1}$ 处出现了酰胺基中酰胺I的特征吸收峰,在 $1\,527\text{ cm}^{-1}$ 处出现酰胺基中酰胺II的特征吸收峰^[11],这表明DAD上的甲酯基与水合肼经取代反应后生成了酰肼基,新型扩链剂DTP被成功合成。

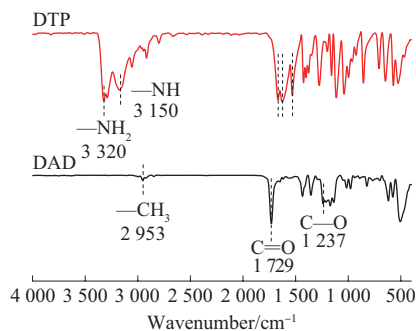


图3 DAD和DTP的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of DAD and DTP

图4为DTP的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。图4中 δ 为4.68处的峰对应酰肼基a位的质子氢, δ 为8.09处的峰对应酰肼基b位的质子氢, δ 为1.25处的峰对应c位亚甲基的质子氢, δ 为1.56处的峰对应d位亚甲基的质子氢,这进一步确认DTP的成功合成。

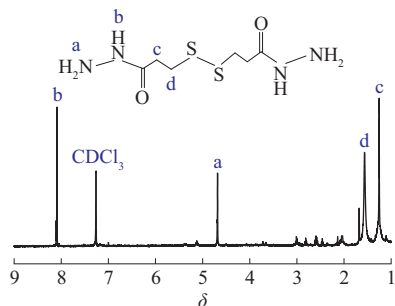


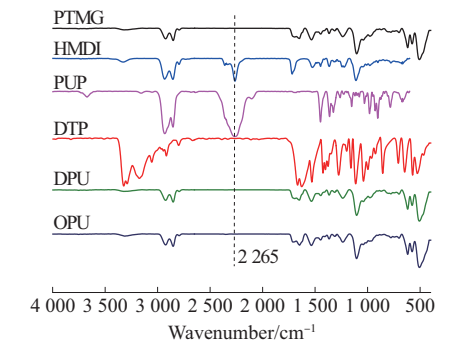
图4 DTP的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectra of DTP

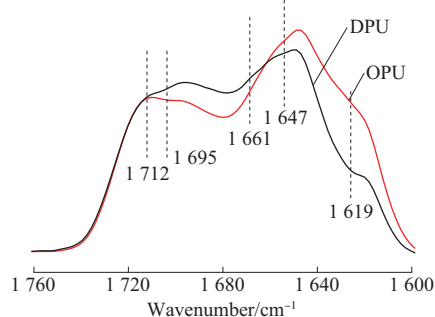
2.2 自修复PUE的FTIR分析

图5a为原料和DPU试样的FTIR谱图。从图5a中可以看出,与PTMG和HMDI相比,PUP的谱线上没有在 $3\,461\text{ cm}^{-1}$ 处出现羟基($-\text{OH}$)的特征吸收峰,而在 $3\,326$ 、 $1\,715\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,265\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现了一 NH 、 $\text{C}=\text{O}$ 和一 NCO 基的特征吸收峰,这表明 $-\text{OH}$ 全部反应,生成了含氨基甲酸酯基($-\text{NHCOO}-$)和一 NCO 基团的预聚体。在DPU的谱线上,未发现 $-\text{NCO}$ 基的特征吸收峰,而在 $1\,654\text{ cm}^{-1}$ 处新增了酰基氨基脲($-\text{CONHNHCONH}-$)中 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰,这表明 $-\text{NCO}$ 基已完全反应,DPU的成功制备。

图5b为DPU和OPU试样在 $1\,750\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ 范围内 $\text{C}=\text{O}$ 的红外吸收峰。从图5b中可以看出, $1\,712\text{ cm}^{-1}$ 处和 $1\,661\text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别对应氨基甲酸酯的无序化氢键羰基和有序化氢键羰基, $1\,695$ 、 $1\,647\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,619\text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别对应酰基氨基脲的游离羰基、无序化氢键羰基和有序化氢键羰基^[12],结果表明,DPU和OPU中氨基甲酸酯的羰基峰强基本相同,羰基氢键化程度相差不大,而DPU中酰基氨基脲的游离羰基峰强高于OPU,无序化氢键羰基和有序化氢键羰基的峰强则低于OPU,这意味着OPU比DPU体系中具有更高的氢键交联密度。



(a) FTIR spectra of raw materials, DPU and OPU samples



(b) $\text{C}=\text{O}$ absorption peaks of DPU and OPU samples at $1\,750\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$

图5 原料,DPU和OPU的FTIR谱图

Fig. 5 FTIR spectra of raw materials, DPU, and OPU

2.3 自修复PUE的Raman分析

图6为自修复PUE的Raman谱图。从图6中可以看出,DTP和DPU均在 510 cm^{-1} 处出现特征峰,这对应的是硫硫键(S—S)的伸缩振动,另外DTP和DPU分别在 640 cm^{-1} 和 660 cm^{-1} 处出现了碳硫键(C—S)的伸缩振动峰,而OPU没有出现S—S和C—S的伸缩振动峰,这进一步表明DTP的成功合成,且双硫键被完整引入到DPU分子链中^[13-14]。

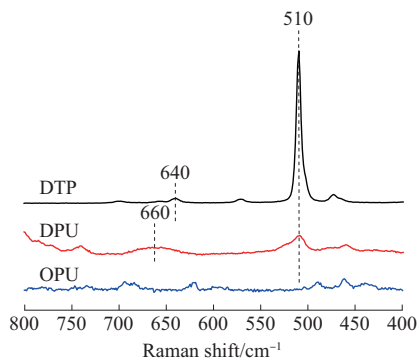


图6 自修复PUE的Raman谱图

Fig. 6 Raman spectra of self-healing PUE

2.4 自修复PUE的UV-Vis光谱分析

图7为自修复PUE的UV-Vis光谱图。从图7中可以看出,DPU和OPU在可见光波段的透过率都超过了85%,在550 nm处的透过率分别为89.3%和90.0%,这表明DPU和OPU均具有优异的光学性能;图7中的光学照片为DPU薄膜和OPU薄膜,说明两种PUE还具有良好的成膜能力。

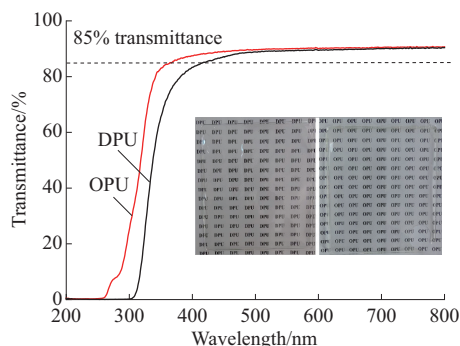


图7 自修复PUE的UV-Vis光谱谱图

Fig. 7 UV-Vis spectra of self-healing PUE

2.5 自修复PUE的XRD分析

图8为自修复PUE的XRD谱图。从图8中可以看出,两种PUE均在 19.5° 处出现一个宽散射峰,这是由PUE中的软段相有序结构造成的^[15],且OPU的衍射峰强高于DPU的衍射峰强,说明OPU较DPU的软段相混入的硬段更少,纯度更高,进而有序程

度更高。另外OPU在 14.6° 处还出现了一个尖锐衍射峰,这对应OPU的硬段结晶峰,而DPU没有出现,这是由于OPU中硬段间较高的氢键交联密度促进了硬段聚集,进而形成微晶,DPU的硬段因引入了原子半径更大的双硫键,位阻效应增加,造成氢键密度下降和硬段聚集减弱。两种PUE的衍射峰差异也说明OPU中软硬段的微相分离程度高于DPU。

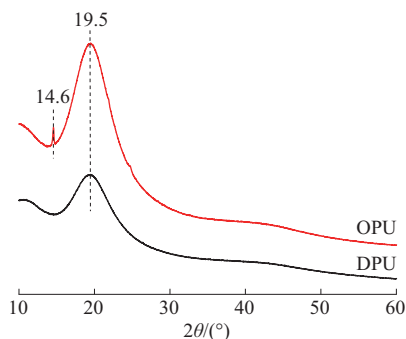


图8 自修复PUE的XRD谱图

Fig. 8 XRD patterns of self-healing PUE

2.6 自修复PUE的DMA分析

自修复PUE的DMA曲线如图9所示。图9a是DPU和OPU的储能模量-温度曲线,可以看出,在当温度为 -60°C 时,两种PUE均处于玻璃态,储能模量均为最大,分别为0.91 GPa和1.07 GPa且OPU的刚性大于DPU。在整个测试区间,两种PUE的储能模量随温度升高出现3次下降,第1个温区为 $-55\sim 30^\circ\text{C}$,储能模量下降较慢,范围较窄,这对应PUE软段的玻璃化转变区;在 $40\sim 150^\circ\text{C}$ 温区时,PUE的储能模量继续下降,范围较宽,这对应PUE硬段的玻璃化转变区;当温度超过 150°C 后,PUE的储能模量急速下降,这是由于PUE处于黏流转变区,分子链开始整体运动所致。

损耗因子($\tan \delta$)是损耗模量与储能模量的比值,它能反映材料的黏弹行为,是PUE中微相分离程度的核心特征参数^[16]。图9b为DPU和OPU的 $\tan \delta$ -温度曲线,从图9b可以看出,两种PUE曲线上均出现两个损耗峰,说明两种PUE均出现明显的微相分离。损耗峰值温度分别为PUE的软段玻璃化转变温度(T_{gs})和硬段玻璃化转变温度(T_{gh}),其中 T_{gs} 的差异较小,DPU、OPU分别为 -37.1°C 和 -41.5°C ,而 T_{gh} 分别为 87.5°C 和 117.2°C ,这是由于两种PUE硬段间具有不同的氢键密度; T_{gs} 与 T_{gh} 的差值(ΔT_g)可以表示PUE的微相分离的程度,DPU和OPU的 ΔT_g 分别为 124.6°C 和 158.7°C ,表明OPU的

微相分离程度大于DPU,这进一步验证了XRD的分析结果。另外,当温度超过145℃后,两种PUE的 $\tan \delta$ 都急剧上升,这是由于PUE分子链发生滑移,内摩擦增大所致。

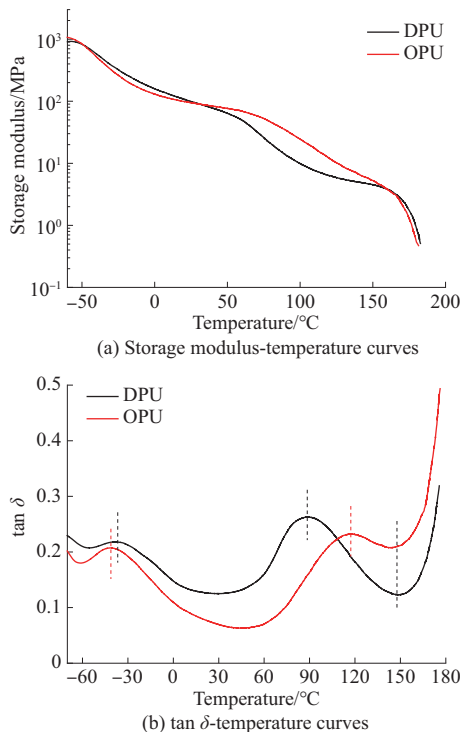


图9 自修复PUE的DMA曲线

Fig. 9 DMA curves of self-healing PUE

2.7 自修复PUE的TG分析

图10为自修复PUE的TG和DTG曲线。从图10a可以看出,两种PUE均具有良好的热稳定性,DPU和OPU的初始分解温度(T_{ds})分别达到239.4℃和321.4℃,当温度超过487℃,质量不再损失,残炭率均为2.5%;另外,DPU的硬段结构中含有动态双硫键,双硫键的键能较低,更容易断裂分解,故DPU的热稳定性比OPU明显降低。从图9b可以看出,DPU出现三个热分解阶段,依次对应硬段的双硫键分解、硬段的酰基氨基脲基、氨基甲酸酯的分解和软段的分解^[17]。其中第一阶段为210~280℃,质量损失约为10.0%,最大分解速率温度(T_p)为239.1℃。第二阶段为280~390℃,质量损失约为28.5%, T_p 为363.6℃。第三阶段为390~487℃,质量损失约为59.0%, T_p 为430.8℃。而OPU的热分解只经历两个阶段,分别对应硬段的酰基氨基脲基、氨基甲酸酯的分解和软段的分解,其中第一阶段为280~390℃,质量损失约为31.5%, T_p 为365.5℃,第二阶段为390~487℃,质量损失约为

68.5%, T_p 为434.7℃。上述结果表明,双硫键的引入,使DPU的热分解阶段数增加,同时软段和硬段极性基团的热稳定性略有下降。

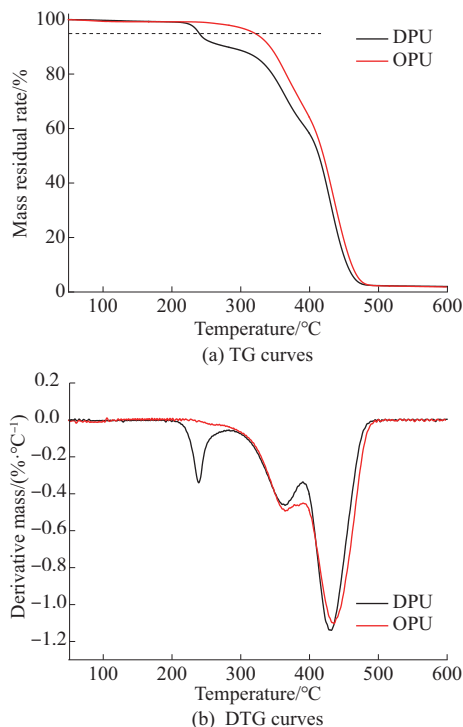


图10 自修复PUE的TG和DTG曲线

Fig. 10 TG and DTG curves of self-healing PUE

2.8 自修复PUE的力学性能分析

2.8.1 自修复PUE的强度和韧性分析

图11为自修复PUE的拉伸应力-应变曲线。从图11可以看出,DPU的拉伸强度和断裂伸长率分别为34.1 MPa和411.2%,表现出良好的力学性能,这归结于DPU内部较高的微相分离程度以及硬段间致密的氢键网络^[18]。相较于DPU,OPU具有更高的强度和拉伸韧性,其拉伸强度达37.0 MPa,断裂伸长率超过560%,可归因于OPU内部更高的微相分离程度和硬段间更高的氢键密度。

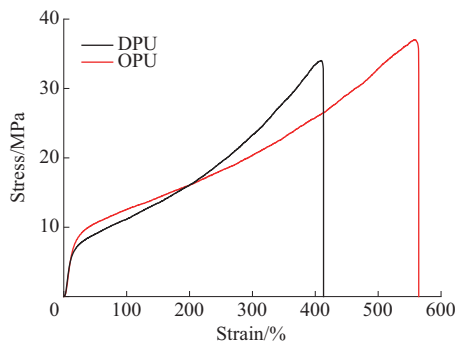


图11 自修复PUE的拉伸应力-应变曲线

Fig. 11 Tensile stress-strain curves of self-healing PUE

2.8.2 自修复PUE的回弹性分析

为评估自修复PUE的回弹性,在固定应变为200%条件下,进行了多次连续循环拉伸测试,如图12所示。从图12中可以看出,两种PUE在第1次拉伸循环中都出现明显的滞后环,这表明在首次拉伸过程中,PUE中的大量氢键被破坏以耗散机械能,卸载过程中来不及完全回复^[19];同时还发现DPU的滞后能(滞后环的面积)为14.7 MJ/m³,低于OPU的滞后能17.9 MJ/m³,这也证实了FTIR测试结果,即OPU中的氢键密度高于DPU。随着循环次数的增加,滞后能明显减小,PUE中的氢键数量逐渐减少。静置10 min后,第6次循环曲线有向第1次循环曲线接近的趋势,表明两种PUE中的部分氢键已恢复,PUE具有良好的回复能力。

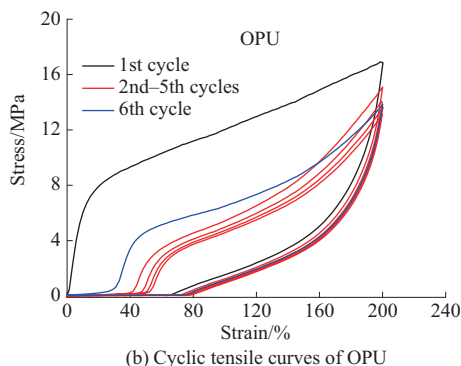
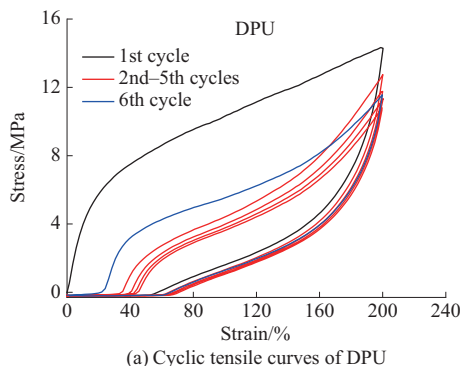


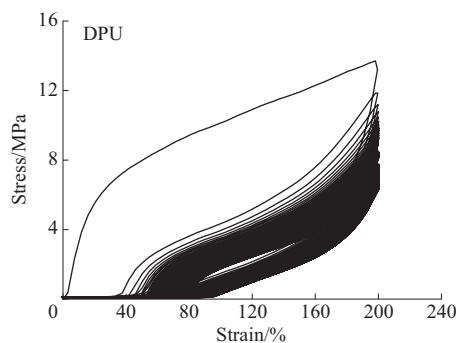
图12 自修复PUE的循环拉伸曲线

Fig. 12 Cyclic tensile curves of self-healing PUE

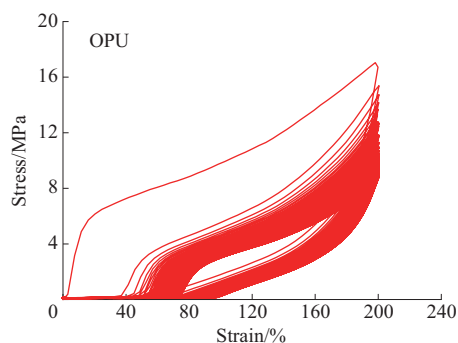
2.8.3 自修复PUE的抗疲劳性能分析

为评估PUE在重复形变下的结构稳定性和抗疲劳性能,对两种PUE分别进行了500次的拉伸抗疲劳测试,图13为自修复PUE的拉伸抗疲劳曲线。从图13中可以看出,两种PUE在每次循环中的最大应力在循环拉伸初期都出现明显衰减,后期趋于稳定,这表明两种PUE体系在循环初期发生了明显的氢键断裂、链段重排和网络松弛,后续则进入由氢键动态平衡主导的稳定阶段^[20]。在经过500次的循

环拉伸后,DPU和OPU的最大应力分别降至6.3 MPa和8.7 MPa,最大应力保持率分别为45.9%和51.4%,展现出优异的抗疲劳性能和结构稳定性。



(a) Tensile fatigue resistance curves of DPU



(b) Tensile fatigue resistance curves of OPU

图13 自修复PUE的拉伸抗疲劳曲线

Fig. 13 Tensile fatigue resistance curves of self-healing PUE

2.9 自修复PUE的自修复性能分析

两种PUE修复前后的力学性能如图14所示,结果列于表1。从图14和表1可以看出,经80℃处理12 h后,DPU的拉伸强度和断裂伸长率的自修复效率分别达到93.3%和92.0%,而OPU的拉伸强度和断裂伸长率的自修复效率分别仅为35.7%和31.9%,

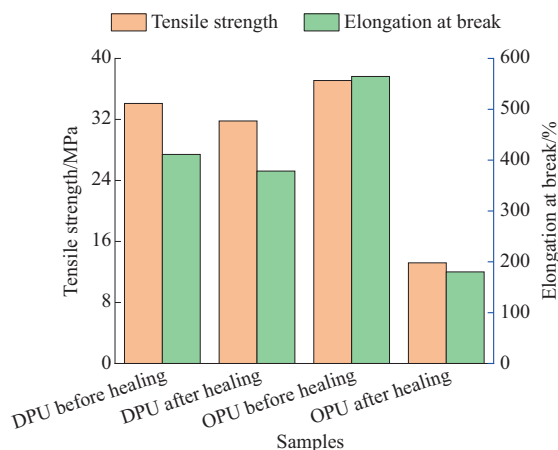


图14 自修复PUE修复前后的力学性能

Fig. 14 Mechanical properties before and after healing of self-healing PUE

表明OPU具有一定的自修复性能,但自修复能力远低于DPU,这可能是由于在80℃修复时,OPU的硬段还未被激活,破坏的氢键不能完全恢复,而DPU硬段的 T_{gh} 接近修复温度,硬链段开始运动,动态双硫键和氢键各自发生可逆交换反应^[21],赋予了DPU优异的自修复性能。

表1 两种PUE修复后力学性能和自修复效率

Tab. 1 Mechanical properties and self-healing efficiency of two types of PUE after healing

Samples	σ_h /MPa	η_t /%	ε_h /%	η_e /%
DPU	31.8	93.3	378.4	92.0
OPU	13.2	35.7	180.1	31.9

Notes: σ_h is tensile strength after healing; η_t is self-healing efficiency based on tensile strength; ε_h is elongation at break after healing; η_e is self-healing efficiency based on elongation at break.

2.10 自修复PUE的应力松弛分析

应力松弛时间是指应力松弛到原始应力的1/e所需的时间,可以用应力松弛时间对高聚物的运动能力进行评估^[22]。图15为两种PUE的应力松弛曲线,从图15中可以看出,两种PUE的应力松弛时间都随着温度的升高而减小,这是由于提高温度可以加速分子链运动;在同一温度下,DPU的特征松弛时间(τ)小于OPU,这说明双硫键的可逆交换反应促进了分子链的运动,进而使DPU具有更优的自修复性能。

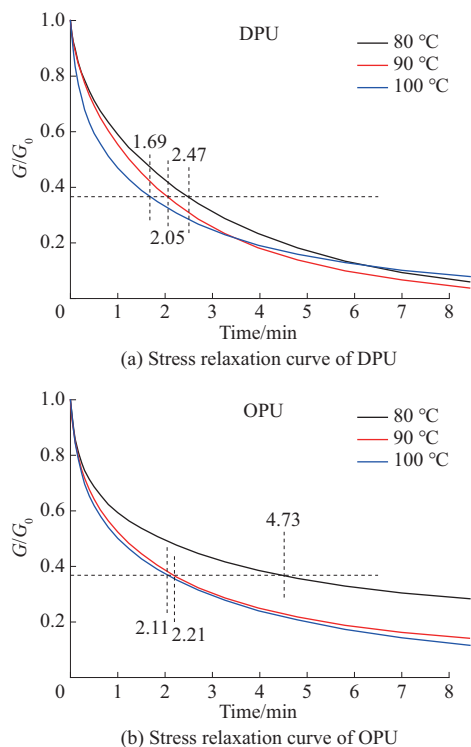


图15 自修复PUE的应力松弛曲线

Fig. 15 Stress relaxation curves of self-healing PUE

3 结论

(1)首先合成了新型扩链剂DTP,通过FTIR和¹H-NMR证明了DTP的成功合成;然后以PTMG、HMDI和DTP为单体原料,制备了基于动态双硫键和氢键的DPU。

(2)DPU不仅具有良好的光学性能,可见光透过率超过85%,还具有优异的力学性能,拉伸强度达34.1 MPa。

(3)DPU体系中的氢键密度低于对照组(OPU),其微相分离程度低于OPU;DPU表现出良好的自修复性能,80℃处理12 h后针对拉伸强度和断裂伸长率的自修复效率可达93.3%和92.0%,DPU的高修复效率源于动态双硫键和可逆氢键的协效作用。

参考文献

- [1] GUO H S, HAN Y, ZHAO W Q, et al. Universally autonomous self-healing elastomer with high stretchability[J]. Nature Communications, 2020, 11. DOI:10.1038/s41467-020-15949-8.
- [2] LI C, JIKE C, SONG Y, et al. Self-healing polymer material with cascade-responsive properties[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(38). DOI:10.1002/adfm.202507220.
- [3] 王俊杰,叶安琪,方华高,等.非对称氢键同时提升生物基聚氨酯自修复与力学性能[J].高分子学报,2025,56(11):1 987-1 996. WANG Junjie, YE Anqi, FANG Huagao, et al. Simultaneous enhancement of self-healing and mechanical properties in bio-based polyurethane via asymmetric hydrogen bonds[J]. Acta Polymerica Sinica, 2025, 56(11):1 987-1 996.
- [4] ZHAO J B, ZHU J S, ZHANG J F, et al. Review of research on thermoplastic self-healing polyurethanes[J]. Reactive and Functional Polymers, 2024, 199. DOI: 10.1016/j. reactfunctpolym.2024.105886.
- [5] ZHANG L Z, LIU Z H, WU X L, et al. A highly efficient self-healing elastomer with unprecedented mechanical properties[J]. Advanced Materials, 2019, 31(23). DOI:10.1002/adma.201901402.
- [6] LI Z, MA X J, GENG Y T, et al. Colorless and transparent self-healing polyurethane urea with superior tensile strength for protective coating[J]. European Polymer Journal, 2025, 228. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2025.113827.
- [7] ZHANG C R, LU Q C, SONG M, et al. Mechanically robust and highly transparent polyurethane elastomer with excellent adhesion enabled by hierarchical hydrogen bonds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 142(32). DOI:10.1002/app.57281.
- [8] WANG Y B, HU Y Y, HAO Z W, et al. Synergistic integration of dynamic acylsemicarbazide bonds and disulfide bonds into polyurethane: A facile strategy to surmount the tradeoff between mechanical strength and self-healing capacity of elastomers[J]. Journal of Polymer Science, 2024, 62(22):5 149-5 158.
- [9] SONG Y H, SONG G J, LI J L, et al. High-efficiency self-repairing

- polyurethane based on synergy of disulfide bonds and graded hydrogen bonds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(5). DOI:10.1002/app.54892.
- [10] RODRIGUEZ-DOCAMPO Z, OTTO S. Orthogonal or simultaneous use of disulfide and hydrazone exchange in dynamic covalent chemistry in aqueous solution[J]. Chemical Communications, 2008, (42):5 301–5 303.
- [11] XU N D, WANG B L, AN Z Q, et al. Complete degradation of a high-performance epoxy thermoset enabled by γ -ray-sensitive motifs based on the cascaded synergetic strategy[J]. Chemistry of Materials, 2022, 34(10):4 732–4 740.
- [12] ZHANG M G, WANG Y N, YANG M H, et al. Fabrication of mechanical strong supramolecular waterborne polyurethane elastomers with the inspiration of hierarchical dynamic structures of scallop byssal threads[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(2). DOI:10.1002/adfm.202413083.
- [13] 邵春妍, 田秀娟, 温喜梅, 等. 基于动态二硫键的聚氨酯弹性体自修复及阻尼性能研究[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2025, 44(5):74–82.
- SHAO Chunyan, TIAN Xiujuan, WEN Ximei, et al. Study on self-healing and damping properties of polyurethane elastomers based on dynamic disulfide bonds[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2025, 44(5):74–82.
- [14] WANG Y Q, MA X J, CHEN W X, et al. Colorless and transparent self-healing polyurethane urea with enhanced mechanical and scratch/solvent resistance *via* micro-crosslinking[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 142(42). DOI: 10.1002/app.57643.
- [15] QU Q Q, WANG H, HE J, et al. Analysis of the microphase structure and performance of self-healing polyurethanes containing dynamic disulfide bonds[J]. Soft Matter, 2020, 16(39): 9 128–9 139.
- [16] XIE J, FAN L, YAO D, et al. Ultra-robust, self-healable and recyclable polyurethane elastomer via a combination of hydrogen bonds, dynamic chemistry, and microphase separation[J]. Materials Today Chemistry, 2022, 23. DOI:10.1016/j.mtchem.2021.100708.
- [17] 郑珂, 张先龙, 郭少云. 应变诱导结晶协同双交联网络增强聚氨酯弹性体的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(8): 63–70.
- ZHENG Ke, ZHANG Xianlong, GUO Shaoyun. Fabrication and performance of polyurethane elastomers enhanced by strain-induced crystallization and dual-crosslinked networks[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2025, 41(8):63–70.
- [18] WANG Y L, LI Y Q, HE M Y, et al. Effect of chain extender on microphase structure and performance of self-healing polyurethane and poly(urethane-urea) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(46). DOI:10.1002/app.51371.
- [19] 田娟, 李佳林, 宋红玮, 等. 基于立体异构氢键的高强度高韧聚氨酯弹性体合成及性质研究[J]. 高分子学报, 2025, 56(9):1 557–1 572.
- TIAN Juan, LI Jialin, SONG Hongwei, et al. Synthesis and characterization of high-strength and high-toughness polyurethane elastomers based on stereoisomeric hydrogen bonds[J]. Acta Polymerica Sinica, 2025, 56(9):1 557–1 572.
- [20] WANG L, ZHANG Y D, YANG Z W, et al. High strength polyurea elastomers with superior room temperature self-healing, recyclability, and extreme-temperature mechanical robustness[J]. Advanced Functional Materials, 2026, 36(29). DOI: 10.1002/adfm.202525647.
- [21] HU C X, QU Y Q, GUO W B, et al. Design of polyurethane based on a dual-repair mechanism of dynamic disulfide bonds and hydrogen bonds[J]. ACS Applied Engineering Materials, 2025, 3(12):4 520–4 530.
- [22] QIN J J, WANG D S, LI W Y, et al. Preparation of self-healing and degradable high-performance epoxy thermosets containing disulfide bonds and hindered urea bonds[J]. Polymer Degradation and Stability, 2025, 239. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2025.111410.