

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.07.005

基于软段结构调控的可回收自修复聚氨酯脲的制备与性能

苗桐滔¹, 王孜瑶¹, 于城宸¹, 孙国华¹, 梁爽¹, 于昕然²

(1. 河北科技大学材料科学与工程学院, 河北省柔性功能材料重点实验室, 石家庄 050018; 2. 石家庄海关技术中心, 石家庄 050051)

摘要: 构建了一种含动态二硫键与氢键协同作用的聚氨酯脲(PUU)体系, 以解决PUU弹性体(PUUE)在实现高强度、高延展性与高效自修复性能协同方面存在的结构调控困难的问题。为此, 以聚己内酯(PCL)和双(2-羟乙基)二硫化物(HEDS)为软段, 通过异佛尔酮二异氰酸酯反应并采用间苯二甲酸二酞肼扩链, 制备了不同配比的自修复PUU弹性体(SPUUE)材料。利用光谱及衍射技术对SPUUE材料进行了结构表征, 结果证实了异氰酸酯基团已完全反应, 二硫键被成功引入; 且在特定配比下出现明显的结晶结构, 表明材料网络结构明确且具有可调性。SPUUE材料在270℃以下表现出良好的热稳定性, 其热分解温度随二硫键含量增加而降低, 而玻璃化转变温度则呈上升趋势。其中, PCL与HEDS物质的量比为8:2(SPUUE1)的样品表现出最优的综合力学性能, 拉伸强度达48.4 MPa, 断裂伸长率达923%, 撕裂能为160.77 kJ/m²。循环拉伸结果表明, 当应变超过400%时, 能量耗散显著增加, 体现出优异的耗能能力。自修复试验表明, 修复效率随温度升高而提高。在90℃修复3 h后, SPUUE1样品的拉伸强度与断裂伸长率修复效率分别达到98.4%和99.9%。循环回收结果显示, 其首次回收拉伸强度保留率为89.6%, 5次回收后仍达70.1%。结果表明, 通过调控软段比例与引入动态二硫键, 可实现PUUE材料在力学性能、自修复性能及循环稳定性之间的有效平衡。

关键词: 聚氨酯脲; 自修复; 可回收; 二硫键; 氢键**中图分类号:** TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)07-0040-11

Preparation and properties of recyclable self-repairing polyurethane urea regulated by soft segment structure

MIAO Tongtao¹, WANG Ziyao¹, YU Chengchen¹, SUN Guohua¹, LIANG Shuang¹, YU Xinran²

(1. College of Material Science and Engineering, Hebei Key Laboratory of Flexible Functional Materials, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Shijiazhuang Customs Technical Center, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract: A polyurethane urea (PUU) system containing dynamic disulfide bonds and hydrogen bonding synergistic effects was constructed to solve the problem of structural control difficulties in achieving synergistic performance of high strength, high ductility and efficient self-healing of PUU elastomers (PUUE). Polycaprolactone (PCL) and bis (2-hydroxyethyl) disulfide (HEDS) were used as soft segments and were reacted with isophorone diisocyanate, followed by chain extension with phthalic acid hydrazide, to obtain self-healing polyurethane urea elastomers (SPUUE) materials with different compositions. Structural characterization was carried out using spectroscopic and diffraction techniques. The results confirmed the complete consumption of isocyanate groups. Disulfide bonds were successfully introduced. A distinct crystalline structure was observed at specific compositions, indicating a well-defined and tunable network. SPUUE materials exhibit good thermal stability below 270℃. The thermal decomposition temperatures decrease with increasing disulfide content, while the glass transition temperature increases. The sample with a molar quantity ratio of PCL to HEDS of 8:2 exhibits the optimal comprehensive mechanical properties. Its tensile strength reaches 48.4 MPa, and its elongation at break reaches 923%. The tear energy is 160.77 kJ/m². The cyclic tensile results show that energy dissipation increases significantly when the strain exceeds 400%, indicating excellent energy dissipation capability. Self-repair experiments have shown that the repair efficiency increases with increasing temperature. After healing at 90℃ for 3 h, SPUUE1 sample achieves

基金项目: 河北省自然科学基金项目(E2024208003)**通信作者:** 梁爽, 讲师, 从事高分子复合材料及自修复高分子材料研究工作; 于昕然, 副高级工程师, 从事化工品类食品类及接触材料等分析研究工作
收稿日期: 2026-04-27**引用格式:** 苗桐滔, 王孜瑶, 于城宸, 等. 基于软段结构调控的可回收自修复聚氨酯脲的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(7): 40-50.

MIAO Tongtao, WANG Ziyao, YU Chengchen, et al. Preparation and properties of recyclable self-repairing polyurethane urea regulated by soft segment structure[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(7): 40-50.

a tensile strength recovery of 98.4% and an elongation recovery of 99.9%. The recycling results show that the material retains 89.6% of its original strength after the first cycle and 70.1% of that after five cycles. These results demonstrate that regulating the soft segment composition and introducing dynamic disulfide bonds enables a balanced combination of mechanical performance, self-healing capability and recycling stability in PUUE materials.

Keywords: polyurethane urea ; self-healing ; recyclable ; disulfide bond; hydrogen bonding

聚氨酯(PUR)材料因具有卓越的力学性能、可调控的分子结构和良好的生物相容性,在柔性电子^[1]、软体机器人^[2]、生物医学^[3]、海洋防腐^[4]及固体电解质^[5]等领域展现出巨大的应用潜力。当PUR结构中的扩链剂由二元醇改为二胺时,异氰酸酯与胺基反应生成脲键,得到聚氨酯脲(PUU)材料。相比于普通PUR,脲键的极性更强,可形成更致密的氢键网络。因此PUU通常表现出更高的拉伸强度、模量及热稳定性能。然而,PUU材料在使用过程中会产生不可避免的局部损伤,且其永久交联网络导致材料难以回收,这不仅缩短了使用寿命,也造成了资源浪费与电子垃圾等环境问题^[6]。因此,开发兼具优异力学性能、自修复能力与可回收特性的新一代智能材料具有重要意义^[7]。

自修复机理分为外援型自修复和本征型自修复两类^[8]。其中外援型自修复需要将含有修复剂的载体分散在基体中,当裂纹扩展时,修复剂释放填充修复裂纹。因此,修复剂一旦消耗完则无法继续愈合。本征型自修复不依赖外加修复剂,而是利用材料本身具有的动态化学键或超分子相互作用的可逆性来修复损伤,可多次自修复。动态共价键/非共价键的引入是赋予PUR材料自修复与可回收能力的关键策略之一。目前,多种动态共价键已被成功整合至PUR体系中,例如二硫键^[8-9]、Diels-Alder键^[10]、脲-氨基甲酸酯键^[11]、二碲键^[12]、受阻脲键^[13]以及亚胺键^[14-15]等。这些动态键在热、光等外部刺激下可发生可逆断裂与重组,从而赋予材料自修复与循环利用功能。与此同时,动态非共价键如多重氢键^[16]和离子键^[17]因其快速、灵敏、低能耗的相应特性,在构建高效自修复体系方面表现出独特优势。

值得关注的是,材料的力学性能与动态性能之间常存在难以平衡的难题:高的交联密度和强的相互作用(如刚性链段、高含量的动态共价键)通常赋予材料优异的力学强度、模量和耐溶剂性,但往往会限制链段的运动能力,导致自修复所需的动态可逆过程难以在温和条件下发生,从而削弱自修复能力^[18]。反之,为了追求高效的自修复(如高修复率、

室温修复),材料设计往往需要降低交联密度、提高链段柔顺性或引入更多低能垒的动态键(如部分非共价键),但这又可能以牺牲材料的力学强度、刚度和尺寸稳定性为代价。为此,研究者发展了多种协同策略,如应变诱导结晶^[19]、多级动态网络^[8,12]和纳米复合^[20]等。此外,通过硬段结构设计或引入多功能填料等方法也被证明是提升材料性能的有效途径^[7]。

然而,现有研究多侧重于在硬段或交联网络中引入动态键与增强相,从软段分子结构进行源头设计的研究相对薄弱。因为改变软段有可能会同步影响微相分离程度、热力学性能和加工窗口等。基于此,本实验提出一种创新的软段工程策略即采用聚己内酯(PCL)与含动态二硫键的双(2-羟乙基)二硫化物(HEDS)构建混合软段体系。该设计的独特性在于:PCL链段作为结晶性组分,可通过应变诱导结晶形成物理交联点,提供力学增强;而HEDS链段作为动态功能组分,其二硫键赋予网络可逆性,同时它的柔性结构可调控PCL的结晶行为与微相分离,增强链段运动能力。实验表明,PCL与HEDS物质的量之比为8:2时,PUU的拉伸强度相对较高,可达48.4 MPa,断裂伸长率最高为923%,用手术刀将样条完全切断后在90℃条件下修复3h后的拉伸强度自修复效率可达98.4%,断裂伸长率的自修复效率为99.9%。经过溶剂回收5次后,强度保留率仍可达70.1%。这种软段设计,从分子结构上实现了力学性能与动态功能的协同,为制备高抗损伤自修复可回收PUU材料提供了新思路。

1 实验部分

1.1 主要原料

PCL:分子量2000,分析纯,山东蓝星东大化工有限公司;

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI):纯度99%,巴斯夫股份公司;

二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、间苯二甲酸二酰肼(IPDH):纯度≥95%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):试剂级,上海麦克林生化科技股份有限公司;

HEDS:纯度 $\geq 90\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电子天平:ME204,托利多仪器(上海)有限公司;

分析天平:XS205,美国TA公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S,巩义予华仪器有限责任公司;

增力电动搅拌器:JJ-1,常州金坛宝华仪器厂;

电热鼓风干燥箱:101-0AB,天津市泰斯特仪器有限公司;

真空干燥箱:DZ-1A,天津市泰斯特仪器有限公司;

循环水式多用真空泵:SHZ-D111,河南予华仪器有限责任公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet IS5,美国Nicolet公司;

微机控制万能试验机:ETM104C,上海启胜仪器仪表有限公司;

热重(TG)分析仪:STARe,瑞士Mettler Toledo公司;

紫外-可见光分光光度计:UV-3600,日本岛津公司;

差示扫描量热(DSC)仪:204 F1 Phoenix,德国Netzsch公司;

X射线衍射(XRD)仪:Ultima IV,日本Rigaku公司;

拉曼光谱仪:Renishaw inVia,德国徕卡威系统CMS有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):EVO-18,德国卡尔蔡司公司。

1.3 试样制备

1.3.1 含双动态键的PUUE溶液的合成

通过加聚反应合成不同HEDS含量的PUU弹性体(PUUE)。不同HEDS含量的弹性体配方见表1。以SPUUE1为例,称量19.2 g PCL在三口瓶中,在110 °C条件下真空干燥2 h。将体系降温至80 °C后,加入0.369 g HEDS,之后抽真空20 min,利用 N_2 吹扫20 min,除去体系中可能存在的水蒸气。加入5滴DBTDL后搅拌10 min。加入5.33 g IPDI在

80 °C下反应3 h。对体系进行降温,降至室温后加入300 mL预干燥的DMF,在室温下溶解。预聚物完全溶解后加入2.33 g IPDH,室温下反应24 h,得到自修复可回收PUUE溶液。

1.3.2 SPUUE膜的制备

采用溶液浇铸法制备PUUE薄膜。将合成的PUUE溶液倒入硅胶基板上,50 °C下干燥24 h,之后在80 °C下真空熟化12 h,去除DMF溶剂,得到厚度约为0.25 mm的自修复可回收PUU薄膜。

表1 不同PUUE样品的软段组成物质的量比

Tab. 1 Molar ratios of soft segment composition of various PUUE samples

Samples	PCL:HEDS
PUUE	10:0
SPUUE1	8:2
SPUUE2	7:3
SPUUE3	5:5

1.4 测试与表征

1.4.1 FTIR表征

以KBr为测试背景,采用FTIR仪进行测试,对薄膜样品的结构及化学键进行表征,扫描范围为500~4 000 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,扫描32次。

1.4.2 拉曼光谱表征

采用拉曼光谱仪对薄膜样品的结构及化学键进行表征,激光波长为514.5 nm,双硫键的特定位置约为510 cm^{-1} 。

1.4.3 XRD测试

利用XRD仪测定薄膜样品特征结晶峰。测试条件如下:扫描类型为连续扫描,管电压40 kV,电流40 mA,起始角为5°,终止角为50°,设定的扫描步长为0.02°,扫描速度为2°/min。

1.4.4 TG测试

采用TG分析仪对薄膜样品的热失重行为及热分解温度进行测试。称取样品5~15 mg, N_2 氛围,温度范围为25~700 °C,升温速率为10 °C/min, N_2 气流速为20 cm^3/min 。

1.4.5 DSC测试

采用DSC仪进行测试,称取5~15 mg薄膜样品放置氧化铝坩埚中,在 N_2 氛围中,将温度从-80 °C升温至150 °C,加热速度为10 °C/min, N_2 吹扫速度为30 mL/min。

1.4.6 拉伸性能测试

采用万能试验机按照GB/T 528-2009进行力学拉伸试验。用裁刀将薄膜样品裁成3型哑铃状样

品,尺寸为50 mm×4 mm×1 mm,在200 mm/min的拉伸速率下测量拉伸强度(σ_m)和断裂伸长率(ε_m),每组至少平行测试5个样品。

1.4.7 自修复性能测试

将3型哑铃状样品用手术刀切成两段,在不同温度条件下进行修复,然后进行拉伸测试。自修复效率(H_s)按照公式(1)计算。

$$H_s = \frac{\sigma_{\text{self-healing}}}{\sigma_{\text{original}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: H_s 为自修复效率,单位%; $\sigma_{\text{self-healing}}$ 为修复后样品的拉伸强度,单位MPa; σ_{original} 为原始样品的拉伸强度,单位MPa。

1.4.8 循环拉伸性能

采用万能试验机进行循环拉伸试验。用裁刀将样品薄膜裁成3型哑铃状,尺寸为50 mm×4 mm×1 mm,以200 mm/min的恒定拉伸速率在室温下进行加载卸载循环,测试了在不同应变下弹性体薄膜的弹性和回弹性。

1.4.9 缺口拉伸测试

采用万能试验机进行缺口拉伸试验。再将3型哑铃状样品一侧引入1 mm的缺口,以200 mm/min的恒定拉伸速率在室温下进行缺口弹性体拉伸试验,验证其抗损伤能力。

单刃缺口拉伸试验的撕裂能 G 按公式(2)计算。

$$G = \frac{6W \times c}{\sqrt{\lambda_c}} \quad (2)$$

式中: ε_c 为缺口试样的断裂应变,单位%; λ_c 为缺口试件的断裂变形比, $\lambda_c = \varepsilon_c + 1$; c 为缺口长度,单位mm; W 为相同尺寸的未缺口试件拉伸至 ε_c 时的应力-应变积分计算的体积韧性,单位MPa。

1.4.10 SEM测试

采用SEM进行样品表面形貌测试。将样品裁成约5 mm×5 mm的正方形,然后使用导电胶将其固定在样品台上。测试前对样品表面进行喷金处理。在电子加速电压为10 kV,束流为3~10 pA的测试条件下对样品表面形貌进行观察。

1.4.11 循环回收性能测试

SPUUE1样品经DMF溶解形成均相溶液后,依次经历50℃、24 h常压干燥与80℃、12 h真空熟化处理,最终重构为可进行后续测试的再生PUU薄膜。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图1展示了SPUUE的化学结构及其合成路径。首先,以结晶性的PCL和含有动态二硫键的HEDS为原料,与IPDI反应,形成长链结构的预聚体;随后采用含有双酰肼基的IPDH进行扩链。酰肼和异氰酸酯基反应形成酰胺基脒基团,制备出富含氢键与动态二硫键的PUUE。

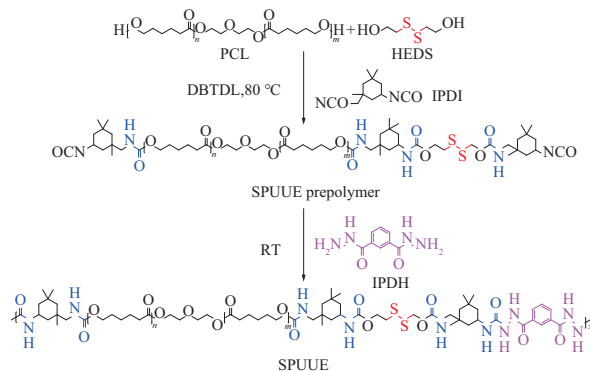


图1 SPUUE的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of SPUUE

利用FTIR在4 000~400 cm^{-1} 范围内对样品进行表征,结果如图2a所示。2 270 cm^{-1} 处归属于异氰酸酯基的特征峰完全消失,表明原料中的异氰酸酯基已反应完全^[21]。同时,3 200~3 300 cm^{-1} 区间出现宽吸收峰,对应氨基甲酸酯基团和脒基中N—H的伸缩振动,1 720~1 730 cm^{-1} 处的尖锐峰属于C=O伸缩振动,1 090~1 110 cm^{-1} 处的峰则源于C—O—C的伸缩振动。这些特征共同证实了PUUE的成功合成。

为验证二硫键是否成功引入聚合物体系,进一步进行了拉曼光谱分析。如图2b所示,在514 cm^{-1} 附近出现的特征峰归属于二硫键的伸缩振动。随着体系中二硫键含量的增加,该处峰的强度呈现规律性增强,证明二硫键已成功接入PUUE的分子链中。

图2c为不同软段比例PUUE的XRD谱图,清晰反映了各组份在晶体结构与结晶度方面的差异。纯PUUE样品在整个扫描范围内呈现宽的弥散峰($2\theta = 20.01^\circ$),未出现明显尖锐衍射峰,表明其链段排列无序,整体呈现非晶态结构。引入混合软段后,SPUUE1、SPUUE2样品与纯PUUE样品类似,呈无规排列特征。而SPUUE3样品在 $2\theta = 26.48^\circ$ 处出现一个尖锐衍射峰,参考文献可知该峰对应PCL链段结晶中110晶面的衍射信号^[22]。这表明在此配比下,分子

链具备规整排列的能力,形成了尺寸均一、数量较多的微晶区域,结晶完善度最高。其原因可能是HEDS比例增加导致软段长度降低,使得PUU样品中氢键比例上升,高浓度氢键进一步诱导了链段结晶。

以上分析证实,软段比例仅在特定范围内才能有效诱导聚氨酯结晶。同时,XRD图谱纯净无杂峰,结合红外光谱中—NCO峰的完全消失以及拉曼光谱中—S—S—特征峰的出现,共同证实产物结构明确、纯度较高。该结论为后续力学性能与热性能研究奠定了清晰的结构基础。

2.2 热性能分析

对PUUE进行TG分析和DSC分析,如图3所示,

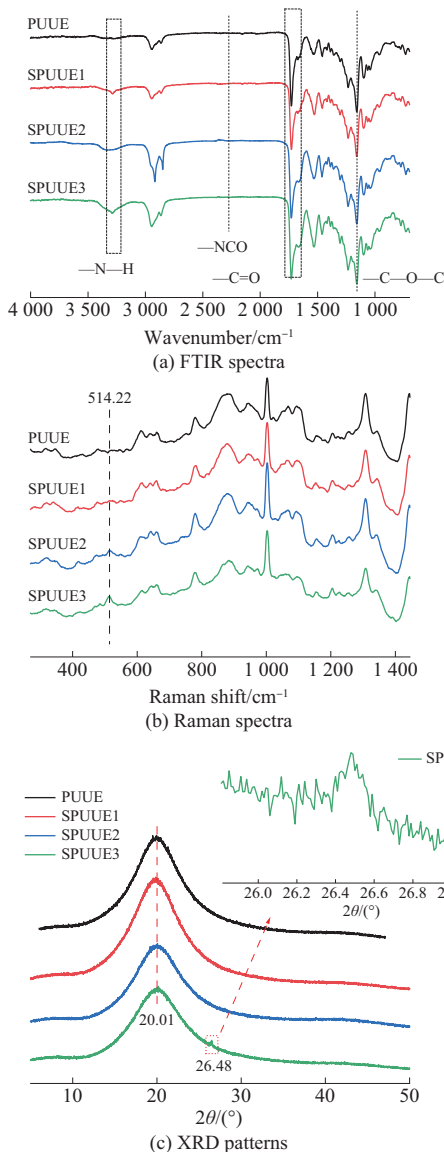


图2 PUUE样品的FTIR、Raman和XRD曲线
Fig. 2 FTIR spectra, Raman spectra, and XRD patterns of PUUE samples

PUUE的热分解温度及玻璃化转变温度(T_g)见表2。

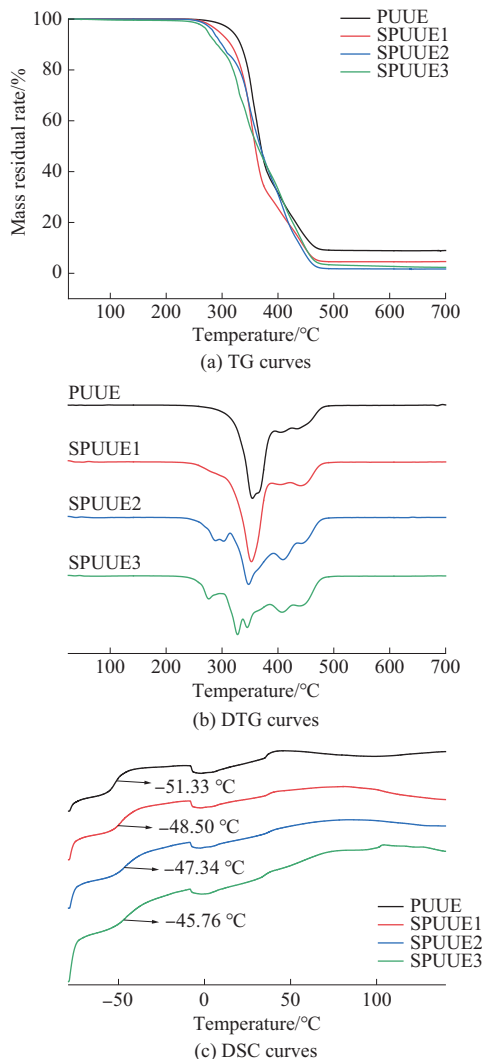


图3 PUUE样品的热性能分析

Fig. 3 Thermal properties analysis of PUUE samples

表2 PUUE样品的 T_5 , T_{max} 和 T_g
Tab. 2 T_5 , T_{max} and T_g of PUUE samples

Samples	T_5 /°C	T_{max} /°C	T_g /°C
PUUE	320.33	354.33	-52.45
SPUUE1	298.83	352.58	-48.50
SPUUE2	285.00	347.58	-47.34
SPUUE3	274.83	328.00	-45.76

Notes: T_5 is temperature at 5% weight loss; T_{max} is temperature at the maximum decomposition rate; T_g is glass transition temperature.

由图3a、图3b的TG曲线及表2数据可见,PUUE在270 °C以下具有良好的热稳定性,质量基本保持不变。随着二硫键含量的增加,材料的热分解行为呈现规律性变化:初始分解温度 T_5 和最大分解温度 T_{max} 均呈现下降趋势,这主要是由于二硫键的引入降低了PUUE分子链的规整性和整体稳定性,使其在受热时更易发生分解。与此同时,如图

3c所示, T_g 随二硫键含量的增加逐渐上升。这表明二硫键的引入减少了PUUE主链中软段的比例,增加了主链刚性。刚性的提高限制了分子链的运动能力,从而导致 T_g 升高。

2.3 力学性能分析

为探究软段组成对PUUE力学性能的调控作用,对SPUUE系列样品及纯PUUE对照样品进行了拉伸测试,应力-应变曲线如图4所示。结果表明,随着HEDS添加量的增加,SPUUE样品的拉伸强度逐渐下降。这主要是因为二硫键的键能低于PUU主链中的其他化学键,在外力作用下,二硫键首先作为力学薄弱点发生断裂。随着二硫键含量的增加,材料内部的薄弱环节增多,导致材料整体的拉伸强度降低。另一方面,断裂伸长率随二硫键含量的增加呈现出先升高后降低的变化趋势。其机制可解释为:当二硫键含量较低时,少量动态二硫键在外力作用下可发生可逆的断裂与重组,促进分子链段的滑移,从而提升断裂伸长率。然而,进一步增加二硫键含量会提高软段中HEDS链段的比例,同时降低PCL链段的比例,缩短分子链长度。这将带来两方面影响:一是降低了软段比例、增加了硬段比例,增加了分子链的刚性;二是提高了物理交联点密度与结晶能力。两者共同限制了链段运动,使断裂伸长率显著下降。在系列样品中,SPUUE1表现出较好的综合力学性能:虽然其拉伸强度(48.4 MPa)较PUUE略有下降,但断裂伸长率大幅提升至923%,

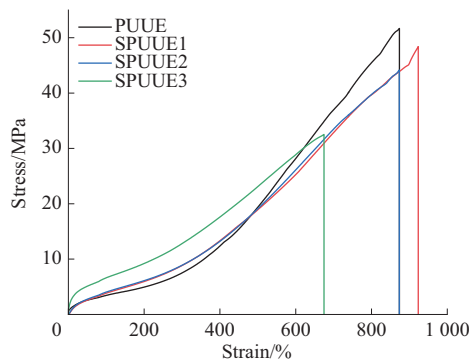
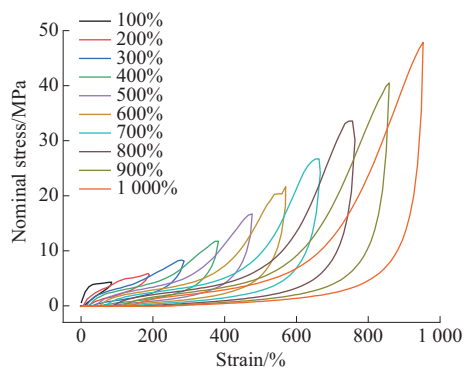


图4 PUUE样品的应力-应变曲线

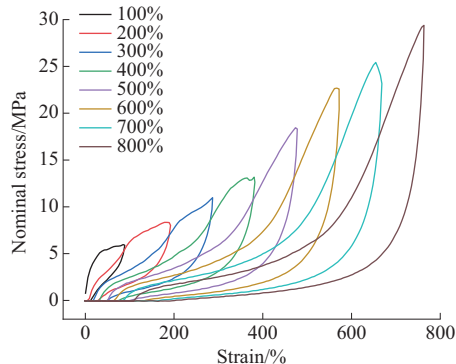
Fig. 4 Stress-strain curves of PUUE samples

实现了强度和延展性的有效平衡,显示出优异的协同优化效果。

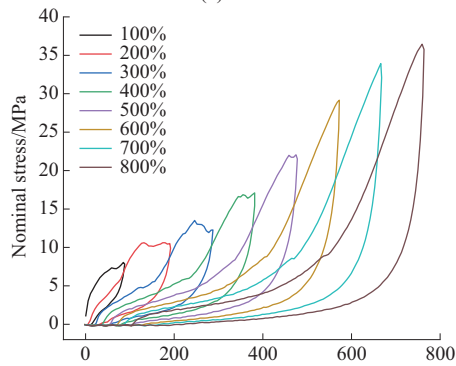
不同应变下的循环拉伸曲线如图5所示。所有材料均呈现出明显的滞后环,且滞后环面积随拉伸应变增大而逐渐增加。滞后环的积分面积对应于材料在加载-卸载过程中所耗散的能量,因此可反映



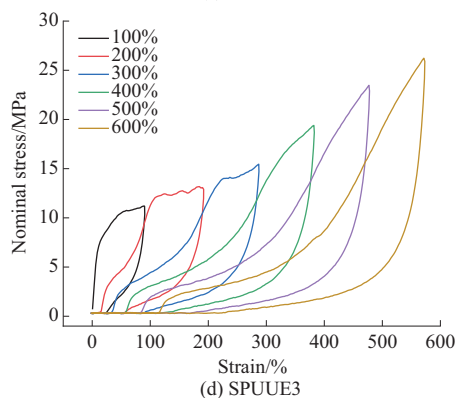
(a) PUUE



(b) SPUUE1



(c) SPUUE2



(d) SPUUE3

图5 不同应变下PUUE的循环拉伸曲线

Fig. 5 Cyclic tensile curves of PUUE at different strains

出其能量耗散能力。

图6汇总了各材料在不同应变下的能量耗散值。可以看出,能量耗散随应变变量增加呈非线性增

长趋势:在应变低于400%时增长较为缓慢;而当应变超过400%后,能量耗散显著上升。这一急剧增长可能与材料内部氢键的破坏有关——当应变量超过400%时,材料内部的氢键开始发生断裂,从而吸收并耗散大量的能量,导致能量耗散迅速增加^[23]。

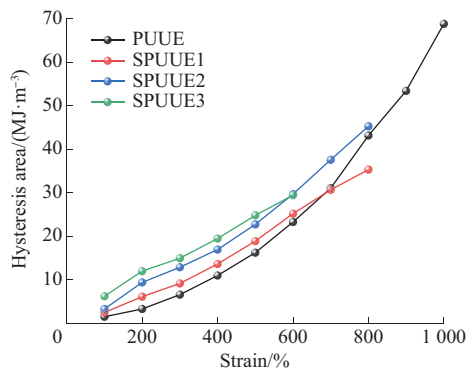


图6 图5中所示的每次加载-卸载循环所对应的滞后面积

Fig. 6 Hysteresis area corresponding to each loading-unloading cycle shown in Fig. 5

PUUE 及 SPUUE 样品无缺口与缺口拉伸应力-应变曲线如图7所示, PCL 与 HEDS 物质的量比为 8:2 时的 PUUE 样品即 SPUUE1 展现出了该系列中较高的撕裂能, 数值高达 160.77 kJ/m^2 , 但对比完全不含 HEDS 的纯 PCL 基样品 PUUE 的 276.43 kJ/m^2 有一定衰减, 但 SPUUE1 仍然表现出较高的抗损伤性能。且随着聚合体系中 HEDS 单体含量的进一步持续增加, 各组样品的撕裂能呈现出剧烈的递减趋势, 二硫键含量最高的 SPUUE3 样品的撕裂能只有 29.53 kJ/m^2 。

在 PCL 与 HEDS 物质的量之比为 8:2 的最优配比下, PUUE 之所以能够展现出卓越的抗断裂与缺陷容忍性能, 得益于前文通过各项表征所证实的微观结构协同耗能机制。适量动态二硫键的引入恰到好处地打破了原有 PCL 软段的结晶规律, 赋予了材料高度的无定型特征与极佳的分子链段柔顺性, 同时又没有像高比例 HEDS 样品那样过度牺牲高分子主链的整体初始键能。图8直观地展示了被拉伸到不同应变的 SPUUE1 样品在拉伸过程中缺口的发展情况。缺口弹性体在拉伸过程中缺口一直呈现圆钝角, 甚至拉伸到 600% 的应变时, 缺口仍然没有发生变化, 这表明 SPUUE1 弹性体即使在损坏状态下也具有优异的机械可靠性。这是由于测试过程中的缺口尖端面临极端的拉伸应力集中时, 处于室温高弹态的柔顺大分子链能够迅速发生大范围的

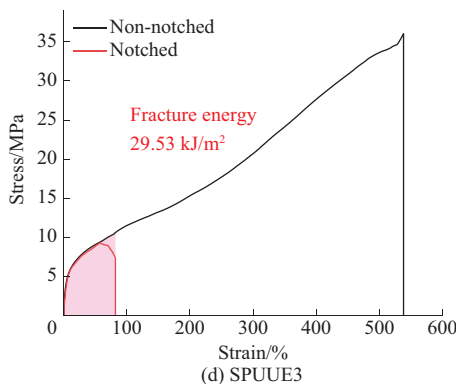
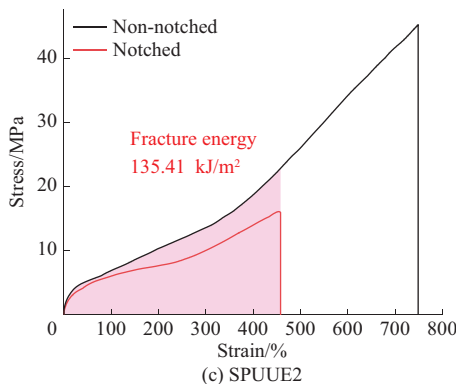
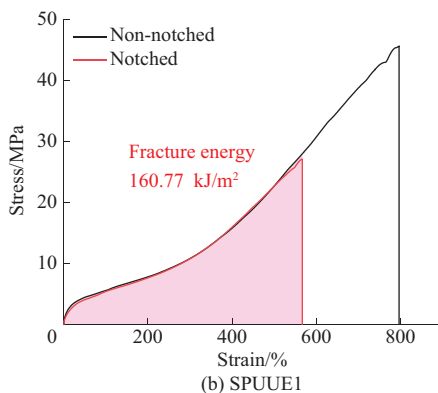
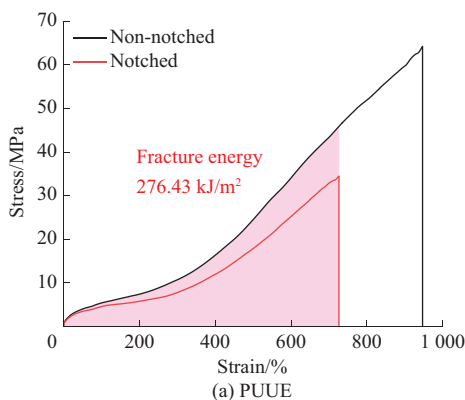


图7 PUUE样品的无缺口和缺口应力-应变曲线

Fig. 7 Stress-strain curves of PUUE samples with and without notches

滑移与形变取向, 同时配合硬段间密集氢键网络的解离以及软段中二硫键受力发生的可逆断裂与动态交换, 多重物理化学网络机制共同发挥作用, 极

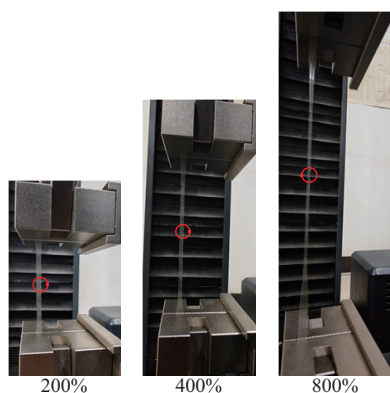


图8 被拉伸到不同应变的SPUUE1样品照片

Fig. 8 Photographs of SPUUE1 samples stretched to different strains

其高效地吸收并耗散了裂纹前沿的破坏性能量。这一过程有效钝化了尖锐裂纹并强力阻滞了其贯穿性扩展,从而在宏观上赋予了材料极其优异的抗撕裂韧性。

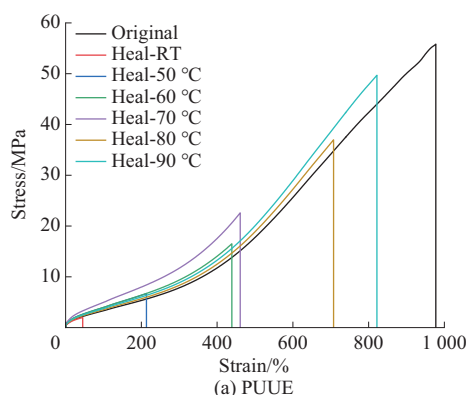
2.4 自修复性能分析

为评估PUUE的自修复性能,首先将样品裁切成标准哑铃型样条,并在其窄部区域进行切断以模拟损伤。将切断面在室温下对位拼接后,置于不同温度的烘箱中修复3 h。修复完成后,将样条于室温环境中静置1 h,以消除残余温度对力学测试的影响,随后通过拉伸测试定量表征其修复效率。

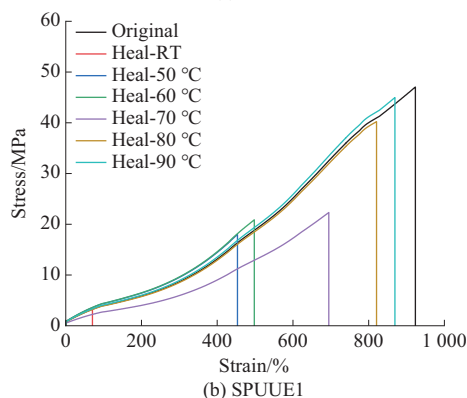
PUUE样品的应力-应变曲线如图9a至图9d所示。研究结果表明,即使未添加二硫键的PUUE样品也具备一定的自修复能力,且其修复效率随温度升高而增加(图9a)。这主要归因于PUU体系中形成的氢键——氢键作为一种可逆的非共价键相互作用,在适当温度下也能够实现自修复。

图10为PUUE样品在不同温度下修复3 h的修复效率。如图10a、图10b所示,PUUE样品在90 °C修复3 h后,拉伸强度修复效率达到88.9%,断裂伸长率修复效率为84%。从图9b至图9d可以看出,含二硫键的三个样品(SPUUE1、SPUUE2、SPUUE3)在修复温度升高时,修复后的拉伸强度与断裂伸长率均呈现稳步提升。然而,即使在90 °C修复3 h后,修复样条的力学性能仍低于原始样条。

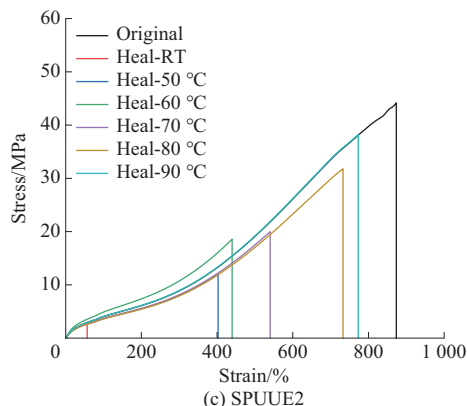
图10a、图10b的修复效率柱状图进一步量化了上述规律:所有样品的修复效率均随修复温度升高而单调递增,这是因为高温促进了分子链段运动,从而增强了氢键与二硫键的可逆反应,有利于修复效率的提升。另一方面,自修复效率随二硫键含量的增加呈现先升高后降低的趋势:适量引入二硫键



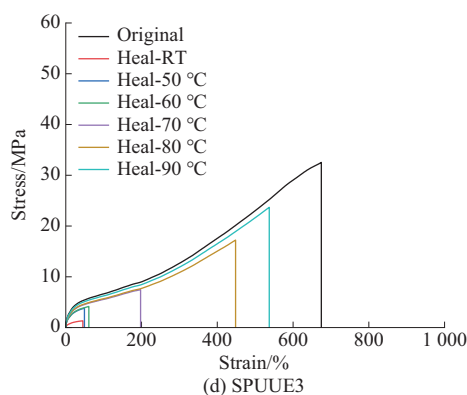
(a) PUUE



(b) SPUUE1



(c) SPUUE2



(d) SPUUE3

图9 PUUE样品在不同温度下修复3 h的拉伸曲线

Fig. 9 Tensile curves of PUUE samples healed at different temperatures for 3 h

可为材料提供更多的动态修复位点,从而提高修复效率;但过高的二硫键含量会降低软段分子量,使

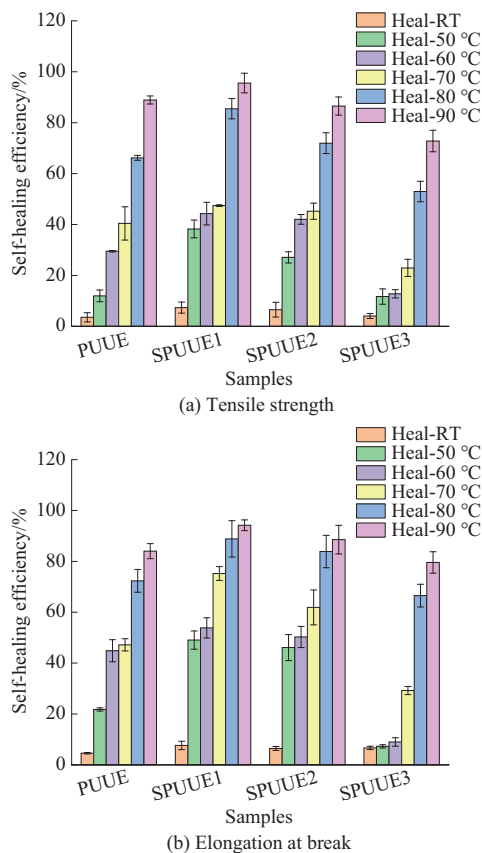


图10 PUUE样品在不同温度下修复3 h的修复效率

Fig. 10 Healing efficiency of PUUE samples after healing at different temperatures for 3 h

硬段比例增加,进而抑制链段运动,反而阻碍可逆修复反应的进行。对比图10a、图10b中的数据可知,SPUUE1样品在所有温度条件下均表现出最优的自修复性能,其在90 °C修复3 h后,拉伸强度修复效率可达95.6%,断裂伸长率修复效率高达94.2%,显著优于其他样品。

图11展示了所有样品在90 °C下的修复过程,可见随着修复时间延长至3 h,SPUUE1样品的裂纹基本完全愈合,仅残留轻微痕迹,继续延长修复时间并未进一步改善修复效果。其他配比的样品修复6 h之后的裂纹仍比较清晰。进一步证明SPUUE1样品具备最优的自修复性能。

2.5 循环回收性能分析

为评估PUUE的循环回收性能,本文选取自修复性能最优的SPUUE1样品作为代表性材料进行研究。将SPUUE1薄膜样品裁剪成小块,在DMF中经磁力搅拌30 min使其完全溶解,获得均相溶液。随后,该溶液在50 °C下干燥24 h,再于80 °C真空干燥12 h,得到第一次循环回收后的PUU薄膜。按相同

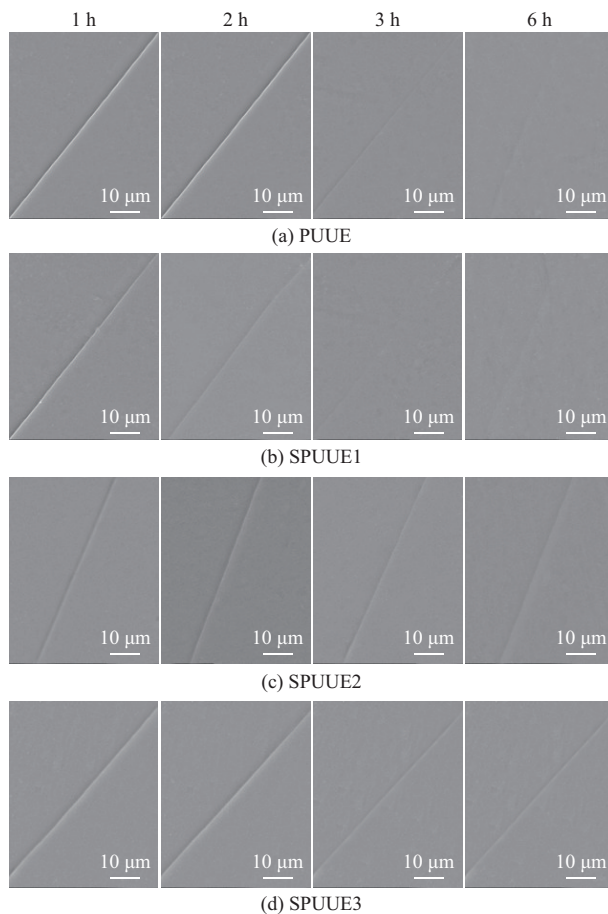


图11 PUUE样品在90 °C修复过程中的SEM图

Fig. 11 SEM images of PUUE samples during healing process at 90 °C
条件重复回收5次,并测试每次回收后样品的拉伸性能,以评估其循环回收稳定性^[24]。

图12为SPUUE1经历5次回收的应力-应变曲线,可见其力学性能随回收次数增加呈渐进式衰减。尽管如此,材料仍表现出良好的循环稳定性:首次回收后,拉伸强度保持在原始值的89.6%;即使在第五次回收后,强度保留率仍可达70.1%。该变化趋势主要源于循环回收过程中微观结构的累积损伤:随着回收次数增加,动态共价网络重构不完全,部分动态键经多次重组后难以完全恢复原有构型,导致有效物理交联点数量逐渐减少。同时,反复加工过程中的热历史与溶剂作用可能引起分子链的轻微降解或拓扑缠结状态的改变,进一步削弱链段的弹性恢复能力。值得注意的是,虽然力学性能逐步下降,样品在5次循环后仍未发生脆性断裂,依然保持一定的承载能力与延展性,这表明基于“动态键-结晶微区”协同构筑的网络结构具有良好的循环稳定性和损伤容限。

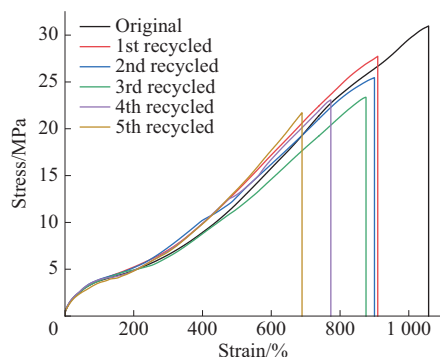


图12 SPUUE1样品的循环回收应力-应变曲线

Fig. 12 Cyclic recycling stress-strain curves of SPUUE1 sample

3 结论

(1)成功设计并制备了一类以结晶性PCL与含动态二硫键HEDS为混合软段的抗损伤型PUUE材料,通过精准调控软段序列,在分子层面实现了材料力学性能、自修复能力与可回收性的集成。

(2)最优配方为SPUUE1样品,拉伸强度达48.4 MPa,断裂伸长率为923%;缺口撕裂能为160.77 kJ/m²。90 °C修复3 h后,强度与伸长率恢复率分别高达98.4%与99.9%,五次溶解-再成型循环后强度保留仍超70%。

(3)实验数据显示二硫键含量存在阈值,适量的二硫键可在保持较高力学性能的同时实现近100%的修复效率,而过量的二硫键会降低软段的长度、增加硬段比例,从而抑制链段运动,削弱自修复能力。该软段设计策略有效解决了材料强度与自修复性能之间的矛盾,也为推动可持续、长寿命材料在柔性电子、软体机器人等前沿领域的应用提供了重要的材料基础与方法参考。

参考文献

- [1] XU Y W, ZHOU S, WU Z H, et al. Room-temperature self-healing and recyclable polyurethane elastomers with high strength and superior robustness based on dynamic double-crosslinked structure [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 466. DOI: 10.1016/j.cej.2023.143179.
- [2] CHEN X H, ZENG X Y, LUO K, et al. A multiple remotely controlled platform from recyclable polyurethane composite network with shape-memory effect and self-healing ability[J]. Small, 2022, 18(50). DOI:10.1002/smll.202205286.
- [3] ZHANG J S, LV S Y, ZHAO X D, et al. Biobased, self-healing, and recyclable polyurethane derived hydrogel-elastomer hybrids for efficient lubrication[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 188. DOI:10.1016/j.porgcoat.2024.108212.
- [4] LI P X, ZHANG Z Y, CUI J Y, et al. Satisfactory tensile strength and strain of recyclable polyurethane with a trimaleimide structure for thermal self-healing and anticorrosive coatings[J]. Langmuir, 2024, 40(23):12 250–12 263.
- [5] DU X Y, TONG Y F, WANG T, et al. Self-healing and recyclable polyurethane-based solid-state polymer electrolyte via Diels-Alder dynamic network[J]. Journal of Molecular Structure, 2025, 1321. DOI:10.1016/j.molstruc.2024.139793.
- [6] KIM J, FAN J X, PETROSSIAN G, et al. Self-healing, stretchable and recyclable polyurethane-PEDOT, PSS conductive blends[J]. Materials Horizons, 2024, 11(15):3 548–3 560.
- [7] LI J, SUN J S, LV K H, et al. Organic-inorganic composite polyurethane vitrimers with high toughness, self-healing ability and recyclability[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 367. DOI:10.1016/j.molliq.2022.120513.
- [8] WU X H, TANG Q H, HU Y C, et al. Healable and recyclable supramolecular poly(urethane-urea) elastomers with high mechanical robustness, low hysteresis, fatigue resistance and antibacterial based on dynamic double crosslinked networks[J]. Polymer, 2025, 334. DOI:10.1016/j.polymer. 2025. 128745.
- [9] LIU C, YIN Q, YUAN Q M, et al. A wear-resistant, self-healing and recyclable multifunctional waterborne polyurethane coating with mechanical tunability based on hydrogen bonding and an aromatic disulfide structure[J]. Polymer Chemistry, 2022, 13(39): 5 647–5 658.
- [10] TIAN W, XIONG F, HAN H, et al. Recyclable and self-healing polyurethane composite film based on disulfide and DA bond modulation strategies for marine anticorrosion applications[J]. Progress in Organic Coatings, 2025, 209. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2025.109550.
- [11] SAI F T, ZHANG H T, QU J B, et al. Thermal-driven self-healing and green recyclable waterborne polyurethane films based on double reversible covalent bonds[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 178. DOI:10.1016/j.porgcoat.2023.107460.
- [12] ZENG W H, JIN Y, ZHOU R, et al. Double crosslinked networks waterborne polyurethane with self-healing, recyclable and antibacterial functions based on dynamic bonds and used for temperature/light sensor[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 482. DOI: 10.1016/j.cej.2024.148994.
- [13] CHEN B F, LIU X H, LIU J M, et al. Intrinsically self-healing, reprocessable and recyclable epoxy thermosets based on dynamic reversible urea bonds[J]. Reactive and Functional Polymers, 2022, 172. DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105184.
- [14] WU P X, WANG X C, SHI R H, et al. A self-healing and recyclable poly(urea-imine) thermoset synthesized from CO₂[J]. Green Chemistry, 2022, 24(4):1 561–1 569.
- [15] HAN T Y, TIAN T S, JIANG S, et al. Bio-based polyurethane-urea with self-healing and closed-loop recyclability synthesized from renewable carbon dioxide and vanillin[J]. Polymers, 2024, 16 (16). DOI:10.3390/polym16162277.
- [16] FENG H Y, YU F, GUO Y X, et al. An exceptional strength, self-healing and recyclability polyurethane elastomers via multiple

- hydrogen bonds optimization strategy[J]. Applied Surface Science, 2024, 655. DOI:10.1016/j.apsusc.2024.159560.
- [17] AN Z W, XUE R, YE K, et al. Recent advances in self-healing polyurethane based on dynamic covalent bonds combined with other self-healing methods[J]. Nanoscale, 2023, 15(14): 6 505 – 6 520.
- [18] FAN Z J, XU H, LIU Z, et al. Multiphase hydrogen bonding strategies room temperature self-healing, recyclable polyurethane elastomers for applications in flame retardant materials[J]. Materials Today Communications, 2024, 41. DOI: 10.1016/j. mtcomm. 2024.110358.
- [19] 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 and Engineering, 2025, 41(8):63–70.
- [20] ZHANG Y F, XU S X, LIU J R, et al. Carbon quantum dots enhanced polyurethane-urea nanocomposites with mechanical reinforcement and room-temperature self-healing performance[J]. Applied Surface Science, 2024, 655. DOI: 10.1016/j. apsusc. 2024.159645.
- [21] WANG L P, ZHANG K Q, ZHANG X X, et al. Mismatched supramolecular interactions facilitate the reprocessing of super-strong and ultratough thermoset elastomers[J]. Advanced Materials, 2024, 36(28). DOI:10.1002/adma.202311758.
- [22] WANG X H, ZHAN S N, LU Z Y, et al. Healable, recyclable, and mechanically tough polyurethane elastomers with exceptional damage tolerance[J]. Advanced Materials, 2020, 32(50). DOI: 10.1002/adma.202005759.
- [23] WANG D, XU J H, CHEN J Y, et al. Transparent, mechanically strong, extremely tough, self-recoverable, healable supramolecular elastomers facilely fabricated *via* dynamic hard domains design for multifunctional applications[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(3). DOI:10.1002/adfm.201907109.
- [24] TAN B W, TAO L M, CHEN S B, et al. Spider silk-inspired tough and recyclable polyurethane with supercold tolerance[J]. Polymer, 2025, 319. DOI:10.1016/j.polymer.2025.128021.

(上接第30页)

- [12] KONG Zimeng, CHEN Yajun, QIAN Lijun. The synergistic flame retardant effect of biobased phytic acid arginine salt and hydroxylated montmorillonite in polybutylenes succinate[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 254. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.128033.
- [13] XU Jian, FEI Junhao, TANG Tao, et al. Achieving high flame retardancy, crystallization and biodegradability PLA based on 1 wt% addition of novel fully bio-based flame retardant[J]. Polymer, 2022, 258. DOI:10.1016/j.polymer.2022.125263.
- [14] XU Fei, MA Wenjing, WANG Wenqing, et al. Fully bio-based intumescent flame retardant hybrid: A green strategy towards reducing fire hazard and improving degradation of polylactic acid [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 269. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.131985.
- [15] HE Yifang, HUA Yifang, CHEN Jinxuan, et al. Preparation of a novel phosphorus – nitrogen-containing flame retardant by supramolecular reaction and its application in epoxy resin[J]. Advanced Engineering Materials, 2023, 25(12). DOI: 10.1002/adem. 202201815.
- [16] CHEN Xin, CUI Xinyu, SUN Jun, et al. Enhanced flame retardancy and accelerated degradation of polylactic acid using a chitosan-based additive with phosphorus and zinc[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 293. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.139184.
- [17] YAO Miaohong, LIU Linghui, MA Changchang, et al. A lysine-derived flame retardant for improved flame retardancy, crystallinity, and aqueous-phase degradation of polylactide[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 462. DOI:10.1016/j.cej.2023.142189.