

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.01.001

高性能自修复水性聚氨酯制备及性能

谢昊圃^{1,2,3}, 武浩浩³, 田新欣^{1,2}, 孙莹璐^{1,2}, 盛德鲲¹, 刘向东¹, 杨宇明^{1,2}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所高性能合成橡胶及其复合材料重点实验室, 长春 130022; 2. 中国科学技术大学, 合肥 230026; 3. 西安北方惠安化学工业有限公司, 西安 710300)

摘要: 首先将自制的 5-(2-羟乙基)-6-甲基-2-氨基脲嘧啶 (UPy) 作为扩链剂与聚四氢呋喃 (PTMG)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 进行预聚, 然后将预聚物与亲水性扩链剂 2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA) 反应进行扩链, 利用“丙酮法”制备了一种高性能自修复水性聚氨酯材料。通过傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱对制备的材料进行结构表征, 并且通过动态热力学分析仪、热重分析仪以及拉力试验机对材料的热稳定性和力学性能进行表征。结果表明, 制备的材料在 200℃ 以下都有着良好的热稳定性。基于 UPy 二聚体之间的四重氢键作用, 通过调节 UPy 与 DMPA 的物质的量之比为 2:3, 可得到最佳的拉伸强度, 为 32.8 MPa, 断裂能达到 150.12 MJ/m³。当材料受损后, 只需在其断面滴加极少量乙醇, 然后在室温条件下放置 12 h, 可使材料修复后的拉伸强度达到 28.4 MPa, 修复效率为 87%。

关键词: 水性聚氨酯; 四重氢键作用; 高性能; 自修复

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)01-0001-05

Preparation and Performances of High-performance Self-healing Waterborne Polyurethane

Xie Haopu^{1,2,3}, Wu Haohao³, Tian Xinxin^{1,2}, Sun Yinglu^{1,2}, Sheng Dekun¹, Liu Xiangdong¹, Yang Yuming^{1,2}

(1. CAS Key Laboratory of High-Performance Synthetic Rubber and its Composite Materials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; 2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3. Xi'an North Huian Chemical Co., Ltd., Xi'an 710300, China)

Abstract: First, the self-made 5-(2-hydroxyethyl)-6-methyl-2-semiuracil (UPy) was used as a chain extender to prepolymerize with polytetrahydrofuran (PTMG) and isophorone diisocyanate (IPDI). After prepolymerization, the prepolymer was reacted with the hydrophilic chain extender 2,2-dimethylolpropionic acid (DMPA) for chain extension, and a high-performance self-repairing water-based polyurethane material was prepared by the "acetone method". The structure of the prepared material was characterized by Fourier infrared spectroscopy, hydrogen nuclear magnetic spectroscopy, and the dynamic thermodynamic analyzer, thermal weight loss analyzer and universal stretching machine were used to characterize the thermal stability and mechanical properties of the material. The results show that the prepared materials have good thermal stability below 200°C. Based on the quadruple hydrogen bonds between UPy dimers, the best tensile strength can be achieved and reach 32.8 MPa, and the fracture energy can reach 150.12 MJ/m³ by adjusting the molar ratio of UPy to DMPA to 2:3. After the material is damaged, only a small amount of ethanol needs to be dropped on the section, and then the material is placed at room temperature for 12 hours, the tensile strength of the material after repairing can reach 28.4 MPa, and the repair efficiency is 87%.

Keywords: waterborne polyurethane; quadruple hydrogen bonds; high-performance; self-healing

聚氨酯是一种由软段和硬段组分构成的嵌段共聚物, 其结构与性能具有易于调控的特点^[1-2]。硬段结构中富含的氨基键可以在材料中形成氢键作用, 使得聚氨酯材料表现出优异的力学性能^[3]。在实际生产中可以根据实际需求来选择合适的软段和

硬段结构组成, 从而获得满足使用需要的聚氨酯材料。传统的聚氨酯材料为溶剂型, 这种聚氨酯材料由于在生产、储存及使用过程中具有较高的有机化合物挥发含量 (VOC) 已经不能够满足在环保领域的应用需求^[4]。水性聚氨酯 (WPU) 材料具有安全

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (22175171)

通信作者: 杨宇明, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为高分子复合材料的表面与界面

收稿日期: 2021-11-13

引用格式: 谢昊圃, 武浩浩, 田新欣, 等. 高性能自修复水性聚氨酯制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(1):1-5, 59.

Xie Haopu, Wu Haohao, Tian Xinxin, et al. Preparation and performances of high-performance self-healing waterborne polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(1):1-5, 59.

环保、寿命长、耐磨性好、柔韧性好等优点^[5-6]。我国从20世纪60年代开始,开始对WPU展开大量研究,目前WPU在胶膜、纺织材料等领域都有着广泛的应用^[7-10]。

尽管WPU具有环保无毒的优点,但其在使用过程中会受到损伤从而导致材料的使用安全性降低、使用寿命缩短,进而造成资源的浪费。如果能够将动态化学键(D-A键、二硫键、酰胺键等)或动态超分子作用(氢键、配位键、主客体效应、 $\pi-\pi$ 效应等)引入WPU体系,使WPU膜材具备自修复能力,这将使WPU材料具有更加长远的使用意义^[11-16]。

笔者将自制的5-(2-羟乙基)-6-甲基-2-氨基脲嘧啶(UPy)作为扩链剂与聚四氢呋喃(PTMG)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)进行预聚,然后将预聚物与亲水性扩链剂2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)反应进行扩链,利用“丙酮法”制备了高性能的自修复WPU材料。研究了不同UPy与DMPA比例对WPU膜材力学性能的影响,同时研究了材料的自修复性能表现。结果表明成功制备了可在室温条件下实现修复行为的高性能WPU材料,该工作为如何制备兼具优异力学性能与高修复效率的WPU材料提供了一个新思路。

1 实验部分

1.1 主要原材料

IPDI、碳酸胍:纯度99%,阿拉丁试剂公司;

α -乙酰基- γ -丁内酯:纯度98%,麦克林试剂公司;

DMPA、三乙胺(Et_3N)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL):纯度98%,阿拉丁试剂公司;

无水乙醇:分析纯,北京化工厂;

甲醇:无水级,安耐吉试剂公司;

丙酮:分析纯,安耐吉试剂公司;

PTMG:数均分子量为2000 g/mol,使用前在110℃下真空干燥2 h,阿拉丁试剂公司。

1.2 主要仪器与设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Bruker Vertex 70型,德国布鲁克公司;

核磁共振波谱仪:Unity Inova型,400 MHz,美国VERIAN公司;

热重(TG)分析仪:TGA7型,美国珀金埃尔默公司;

电子拉力试验机:Instron1211型,英国英斯特朗有限公司;

动态热力学分析(DMA)仪:TA-Q850型,美国TA仪器公司。

1.3 UPy和WPU的制备

(1) UPy的合成。

先将6.41 g (50 mmol)的 α -乙酰基- γ -丁内酯和9.04 g (50 mmol)的碳酸胍加入到250 mL的单颈烧瓶中;然后加入64 mL乙醇和16.6 mL Et_3N ,在80℃条件下搅拌回流10 h;将粗产物用乙醇过滤三次,并在水中分散,用盐酸中和多余的 Et_3N ;将产物再次过滤,用水和乙醇洗涤三次,然后在80℃烘箱中干燥9 h,得到白色粉末状产物UPy,其合成路线如图1所示。

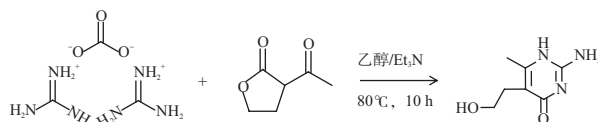


图1 UPy合成路线

(2) 自修复WPU的合成。

采用丙酮法制备自修复WPU,其合成路线如图2所示,以UPy与DMPA物质的量之比为2:3

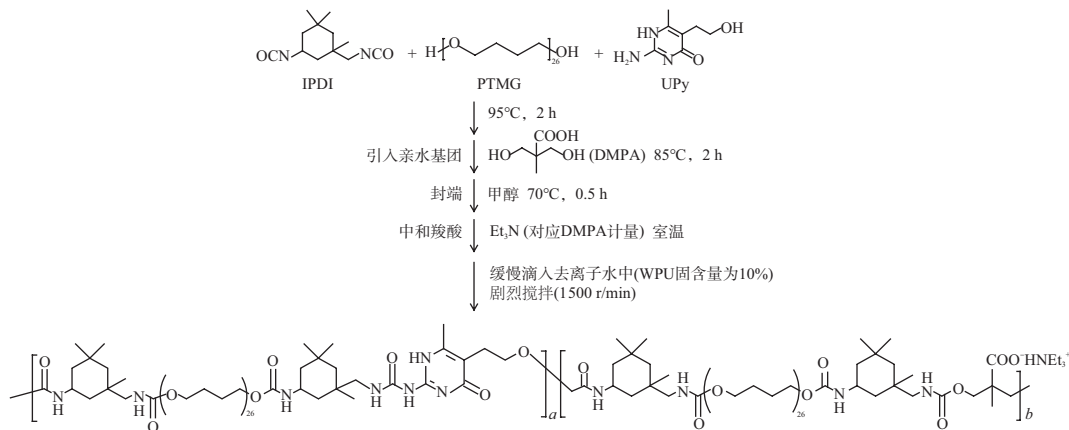


图2 自修复WPU合成路线

的 WPU 合成过程为例,首先将 4.88 g (22 mmol) IPDI, 10 g (5 mmol) PTMG, 1.01 g (6 mmol) UPy, 3 滴二月桂酸二丁基锡 (DBTDL) 加入到 250 mL 圆底烧瓶中,在 95℃ 下反应 2 h; 然后加入 1.21 g (9 mmol) DMPA 进行扩链,在扩链过程中为防止黏度攀升需要加入适量丙酮,在 85℃ 下继续反应 2 h; 将温度降至 70℃,加入少量甲醇进行封端;加入与 DMPA 化学计量相同的 Et₃N 中和 DMPA 上的羧基;将产物缓慢滴入去离子水中(机械搅拌 1500 r/min),得到 WPU 水分散液。将分散液倒入模具中,室温下使溶剂自然挥发 72 h,然后置于 50℃ 烘箱 24 h 进一步烘除溶剂,得到的 WPU 膜材记为 2/3-WPU。继续调节 UPy 与 DMPA 物质的量之比为 1:4,0:15,分别得到 1/4-WPU 和 0/15-WPU (对照样品)。

1.4 性能测试与结构表征

FTIR 测试: 选用全反射模式,测试范围为 400 ~ 4000 cm⁻¹,分辨率为 2 cm⁻¹。

核磁共振氢谱 (¹H-NMR) 测试: 以四甲基硅烷为内标物,分别取 3 mg UPy 样品溶于 0.5 mL 氘代二甲基亚砷 (DMSO-d₆) 和 3 mg WPU 样品溶于 0.5 mL 氘代氯仿中进行测试。

TG 测试: 取 3 mg 左右样品在 N₂ 氛围下进行测试,测试温度范围为 25 ~ 800℃,升温速率为 10℃/min。

DMA 测试: 温度测试范围为 -90 ~ 120℃,升温速率为 3℃/min,振幅为 5 μm,频率为 1 Hz,当测试数据出现大幅度波动时停止测试。

力学性能测试: 将样品裁成尺寸为 15 mm × 2 mm 的哑铃型样条,然后进行拉伸测试,拉伸速率为 50 mm/min。

修复性能测试: 利用双面刀片将哑铃型样条从中间切成两段,然后在断面滴加 2 滴乙醇后把断面拼接在一起,置于室温条件下放置 12 h 进行修复。修复效率 (%) = (修复后的拉伸强度 / 修复前的拉伸强度) × 100%。

2 结果与讨论

2.1 UPy 结构表征

UPy 的 ¹H-NMR 谱图如图 3 所示。UPy 中氢原子的化学位移 (δ) 如下: 10.72 (s, 1H, NH), 6.25 (s, 2H, NH₂), 4.50 (t, 1H, OH), 3.36 (t, 2H, CH₂), 2.44 (t, 2H, CH₂), 2.05 (s, 3H, CH₃)。其中,括号内第一项的 s 表示单重峰, t 表示三重裂分峰;第二项为对

应位置的氢原子个数;第三项表示氢原子所在的基团。上述 δ 分别对应图 3 UPy 结构式的 e, f, a, b, c, d 处,证明成功制备了 UPy 扩链剂。

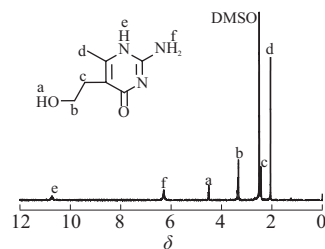
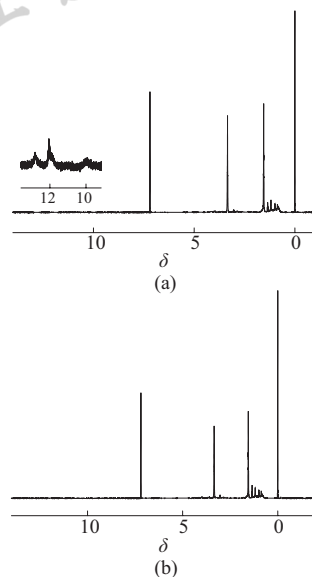


图3 UPy 的 ¹H-NMR 谱图

2.2 自修复 WPU 结构表征

(1) ¹H-NMR 测试。

以 2/3-WPU, 0/15-WPU 样品为例,利用 ¹H-NMR 对合成的 WPU 进行结构表征,结果如图 4 所示。通过图 4 可以看出,在 2/3-WPU 的谱图中,在 δ=12.98, 11.87 和 10.04 处出现了对应于 UPy 单元中的氢原子的吸收峰,而对照样品 0/15-WPU 并没有出现相应的吸收峰,这表明 UPy 单元被成功地引入了 WPU 分子链中。

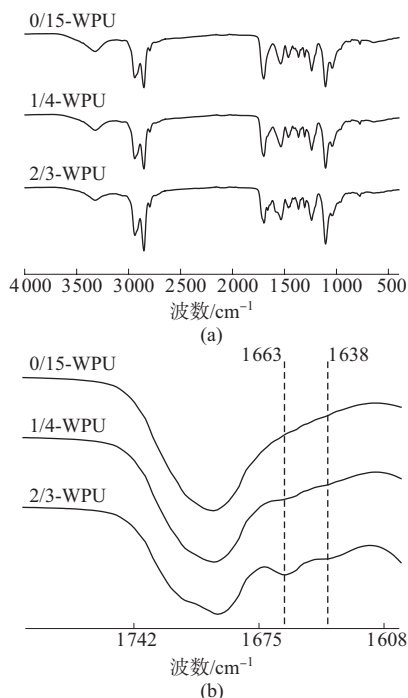


a—2/3-WPU; b—0/15-WPU

图4 2/3-WPU 和 0/15-WPU 的 ¹H-NMR 谱图

(2) FTIR 测试。

对合成的三种 WPU 样品进行 FTIR 测试,结果如图 5 所示。图 5a 中,未出现—NCO 基团的特征吸收峰,说明反应进行完全。其中 3300 cm⁻¹ 处对应—NH 的振动吸收峰,2860 cm⁻¹ 和 2950 cm⁻¹ 处对应—CH₂ 的吸收峰。图 5b 中 1663 cm⁻¹ 和 1638 cm⁻¹ 处的吸收峰为形成氢键的无序羰基和形成氢键的有序羰基的特征吸收峰,并且随着 UPy 含



a—波数 400 ~ 4000 cm^{-1} 的谱图; b—波数 1600 ~ 1800 cm^{-1} 局部谱图

图5 三种WPU的FTIR谱图

量的增加,这两个吸收峰强度逐渐增强,证明成功将UPy基团引入了WPU体系。

2.3 热稳定性分析

材料的热稳定性是关乎材料能否实际应用的一个重要因素,因此对制备的WPU材料进行了TG分析,结果如图6所示。

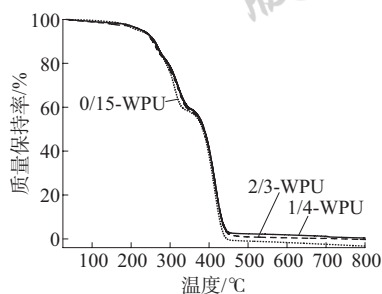


图6 三种WPU的TG曲线

由图6可以看出,所有样品的失重5%温度($T_{5\%}$)都在200℃以上,这说明材料在常规使用温度下都不会发生降解。聚氨酯材料在热降解过程会有两个典型的峰值降解温度,较低的温度对应聚氨酯硬段酯键结构的降解温度,较高的温度对应于软段脂肪链结构的降解温度。0/15-WPU, 1/4-WPU, 2/3-WPU的硬段和软段降解温度分别为310.71, 319.71, 320.15℃和414.66, 414.94, 416.20℃。随着UPy含量的增加,材料的软段降解温度并没有明显变化,但材料的硬段降解温度逐渐升高,这是由于

UPy的存在使得硬段结构间的相互作用力增大所造成的。

2.4 DMA测试

通过DMA测试获得样品的储能模量对于温度的依赖关系,如图7所示。由图7可以看出,随着温度的升高,材料的储能模量随之下落,这是由于高分子链段流动性逐渐增强所导致的。随着UPy含量的升高,样品在弹性平台区的储能模量的大小关系为2/3-WPU>1/4-WPU>0/15-WPU。这是由于UPy二聚体之间形成的四重氢键在材料结构中充当物理交联点的作用,当UPy含量升高时,这种交联点的密度也随之升高,进而使材料表现出较高的储能模量。另外,2/3-WPU具有最宽的弹性平台温度范围也是基于上述相同的原理。

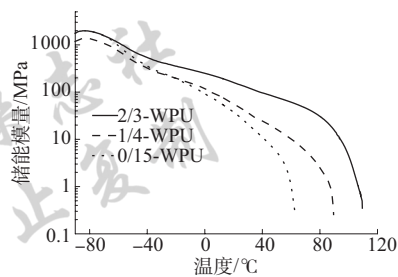


图7 三种WPU的DMA曲线

2.5 力学性能分析

进一步对三种WPU材料的拉伸性能进行测试,拉伸应力-应变曲线结果如图8所示,详细拉伸性能数据见表1。

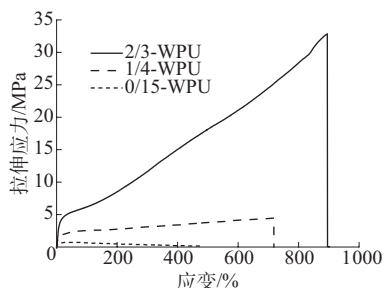


图8 三种WPU的拉伸应力-应变曲线

表1 三种WPU的拉伸性能测试数据

样品	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	拉伸弹性模量 / MPa	断裂能 / ($\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$)
2/3-WPU	32.8	890	57.5	150.12
1/4-WPU	4.5	720	33.0	23.61
0/15-WPU	0.7	480	7.0	2.05

由表1可以看出,当UPy/DMPA物质的量之比从0:15变为1:4时,材料的拉伸强度由0.7 MPa提升到4.5 MPa,物质的量之比变为2:3时,材料的拉伸强度高达32.8 MPa。这是由于UPy含量的

升高致使材料分子链段间物理交联点密度增大,进而增强了材料的链间作用力。除此之外,当UPy/DMPA物质的量之比从0:15变为2:3时,材料的断裂能也从 2.05 MJ/m^3 提高至 150.12 MJ/m^3 。这是因为材料在被拉伸过程中氢键会发生动态的解离与临时重组,这样一个过程可以使材料对内部能量进行有效的耗散。随着氢键密度的提高,氢键发生动态解离与重组的概率也随之增加,进而使材料的断裂能提高。

为了探究材料在室温下实现自修复的可能性,选用表面张力较小的乙醇溶液作为助剂。将2/3-WPU哑铃型样品从中间切断后,在断面滴加两滴乙醇后拼接在一起,室温下放置12 h。乙醇由于其较小的表面张力更容易进入材料内部,作为临时的增塑剂来溶胀材料,使分子链段和UPy基团更容易迁移至断面附近实现链段的重新缠结和氢键重组,进而实现修复过程。修复后对样品重新进行拉伸测试,结果如图9所示。由图9可以看出,样品切断修复后的拉伸性能下降幅度很小,拉伸强度可以达到28.4 MPa,修复效率高达到87%,表明合成的WPU具有很强的自修复能力。

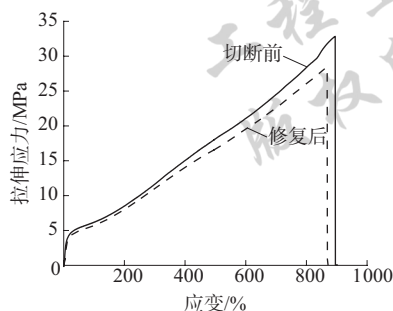


图9 2/3-WPU切断前及修复后的拉伸应力-应变曲线

3 结论

(1) $^1\text{H-NMR}$ 和 FTIR 测试结果表明,成功合成了UPy扩链剂和具有UPy结构的WPU材料。

(2) 制备的WPU膜材的 $T_{5\%}$ 都在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,说明材料可以满足实际使用需求。

(3) DMA和拉伸测试结果表明,随着UPy含量的升高,材料网络中四重氢键即物理交联点密度的增加使得材料链段分子间作用力增强,在宏观上表现为材料的力学性能增强,其中最佳样品2/3-WPU的拉伸强度高达32.8 MPa,断裂能达到 150.12 MJ/m^3 。

(4) 利用乙醇作为修复助剂,2/3-WPU样品在室温下修复12 h,修复后拉伸强度可以达到

28.4 MPa,修复效率达到87%。

参考文献

- [1] 汪多仁. 聚氨酯弹性体的开发与应用进展[J]. 橡塑技术与装备, 2021,47(20):24-28.
Wang Duoren. Development and application of polyurethane elastomers[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2021,47(20):24-28.
- [2] 武浩浩,谢昊圃,杨宇明,等. 聚酯-聚醚型聚氨酯的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2019,47(9):17-21.
Wu Hao hao, Xie Haopu, Yang Yuming, et al. Preparation and properties of polyester-polyether polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2019,47(9):17-21.
- [3] 王乔逸,展雄威. 聚氨酯发展及改性研究现状[J]. 纺织科技进展, 2021(4):1-10.
Wang Qiaoyi, Zhan Xiongwei. Research on the development and modification of polyurethane[J]. Progress in Textile Science & Technology, 2021(4):1-10.
- [4] 刘桂艳. 高性能水性聚氨酯涂料的发展及改性研究[J]. 化工设计通讯, 2021,47(8):32-33.
Liu Guiyan. Research on development and modification of high performance waterborne polyurethane coatings[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2021,47(8):32-33.
- [5] 杨建军,陈虹雨,吴庆云,等. 改性水性聚氨酯防腐涂料的最新研究进展[J]. 精细化工, 2021,38(10):1981-1987,1995.
Yang Jianjun, Chen Hongyu, Wu Qingyun, et al. Latest research progress of modified waterborne polyurethane anticorrosive coatings[J]. Fine Chemicals, 2021,38(10):1981-1987,1995.
- [6] 王广林. 水性单组份聚氨酯涂料的防水性能及工程应用[J]. 黑龙江水利科技, 2021,49(4):175-177.
Wang Guanglin. Waterproofing performance and engineering application of waterborne one component polyurethane coating[J]. Heilongjiang Hydraulic Science and Technology, 2021,49(4):175-177.
- [7] Rong Jinchuang, Zhong Jiang, Yan Wanlong, et al. Study on waterborne self-healing polyurethane with dual dynamic units of quadruple hydrogen bonding and disulfide bonds[J]. Polymer, 2021, 221. DOI:10.1016/j.polymer.2021.123625.
- [8] 丁莉,杲云. 水性聚氨酯胶黏剂结构与性能的研究[J]. 功能高分子学报, 2001,14(1):95-99.
Ding Li, Gao Yun. Study on structure and properties of waterborne polyurethane adhesive[J]. Journal of Functional Polymers, 2001, 14(1):95-99.
- [9] 钟家春,胡林清,刘静月,等. 不同异氰酸根指数对水性聚氨酯结构和性能的影响[J]. 塑料工业, 2020,48(9):29-32.
Zhong Jiachun, Hu Linqing, Liu Jingyue, et al. Effect of different isocyanate indexes on structure and properties of waterborne polyurethane[J]. China Plastics Industry, 2020,48(9):29-32.

- [8] Kujawski W, Li Guoqiang, Van der Bruggen B, et al. Preparation and characterization of polyphenyl-sulfone (PPSU) membranes for biogas upgrading[J]. *Materials*, 2020, 13(12). DOI:10.3390/ma13122847.
- [9] 冯刚. 我国特种工程塑料产业化发展的问题与对策[J]. *现代化工*, 2019, 39(8):11-15.
- Feng Gang. Problems in industrialization of special engineering plastics in China and countermeasures[J]. *Modern Chemical Industry*, 2019, 39(8):11-15.
- [10] 石婉玲, 张守海, 步肖曼, 等. 含二侧苯基杂萘联苯聚芳醚砜的合成与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(3):32-36.
- Shi Wanling, Zhang Shouhai, Bu Xiaoman, et al. Synthesis and properties of poly(phthalazinone ether sulfone)s containing pendant diphenyl groups[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(3):32-36.
- [11] 朱旭, 唐晓峰, 查刘生. 聚亚苯基砜的合成与表征[J]. *当代化工*, 2017, 46(10):1977-1980.
- Zhu Xu, Tang Xiaofeng, Zha Liusheng. Synthesis and characterization of poly(phenylene sulfone)[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2017, 46(10):1977-1980.
- [12] Yan Guangming, Hu Quan, Zhang Gang, et al. Copolymers of poly(arylene sulfide sulfone)/poly(ether sulfone): Synthesis, structure, and rheology properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(29):46534-46539.
- [13] 李涛. 一种聚砜树脂工业化生产工艺制造技术:CN206127184U[P]. 2017-04-26
- Li Tao. A manufacturing technology for industrial production of polysulfone resin:CN206127184U[P]. 2017-04-26.
- [14] 王道波, 高红军, 孙学科, 等. 成盐剂体系对聚醚砜树脂合成与性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(3):14-19.
- Wang Daobo, Gao Hongjun, Sun Xueke, et al. Influences of salt-forming agent systems on synthesis and properties of poly(ether sulfone) resin[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(3):14-19.
- [15] 徐显骏, 高红军, 孙学科, 等. 高热稳定性低氯聚苯砜树脂合成及表征[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(2):1-6.
- Xu Xianjun, Gao Hongjun, Sun Xueke, et al. Synthesis and characterization of low chlorine poly(phenylene sulfone) resin with high thermostability[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(2):1-6.
- [16] Zhang Yunhe, Geng Zhi, Niu Sen, et al. Preparation and applications of low-dielectric constant poly aryl ether[J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020, 3(4):175-185.
- [17] 高红军, 章明秋, 曹民, 等. 新型聚芳醚砜共聚物的制备及其性能[J]. *工程塑料应用*, 2016, 44(10):1-5.
- Gao Hongjun, Zhang Mingqiu, Cao Min, et al. Synthesis and property of novel poly(aryl ether sulfone) copolymers[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(10):1-5.
- [18] 陈锐斌, 高红军, 孙学科, 等. 高热稳定性封端聚苯砜树脂的合成及表征[J]. *工程塑料应用*, 2018, 46(11):25-29.
- Chen Ruibin, Gao Hongjun, Sun Xueke, et al. Synthesis and characterization of end group modified poly(phenylene sulfone) with high thermostability[J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(11):25-29.
- h-bonding cross-linked supramolecular polymeric materials as substrates for stretchable, antitearing, and self-healable thin film electrodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(15):5280-5289.
- [14] Xie Haopu, Sheng Dekun, Yang Yuming, et al. Novel titin-inspired high-performance polyurethanes with self-healing and recyclable capacities based on dual dynamic network[J]. *Polymer*, 2021, 230. DOI:10.1016/j.polymer.2021.124096.
- [15] Wu Haohao, Xie Haopu, Tian Xinxin, et al. Hard, tough and fast self-healing thermoplastic polyurethane[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 159. DOI:10.1016/j.porgcoat.2021.106409.
- [16] Zhang Mengyun, Zhao Fengqi, Luo Yunjun. Self-healing mechanism of microcracks on waterborne polyurethane with tunable disulfide bond contents[J]. *Acs Omega*, 2019, 4(1):1703-1714.
-
- (上接第5页)
- [10] Fan Wuhou, Jin Yong, Shi Liangjie, et al. Simultaneously achieving fast self-healing and reprocessing of supertough water-dispersed "Living" supramolecular polymers containing dynamic ditelluride bonds under visible light[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(5):6383-6395.
- [11] Xie Haopu, Sheng Dekun, Zhou Yan, et al. Thermally healable polyurethane with tailored mechanical performance using dynamic crosslinking motifs[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(32):13584-13590.
- [12] Bao Chunyang, Li Jian, Sun Junqi, et al. Room-temperature self-healing and recyclable tough polymer composites using nitrogen-coordinated boroxines[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(23). DOI:10.1002/adfm.201800560.
- [13] Yan Xuzhou, Liu Zhiyuan, Zhang Qiuhong, et al. Quadruple