

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.06.001

光固化自修复聚氨酯弹性体制备及性能

曹升,何明辉,余敏,韩小瑜

(浙江科技大学生物与化学工程学院,杭州 310023)

摘要:光固化弹性体因其独特的物理化学性质而被广泛应用于柔性传感器、电子皮肤、生物医学等领域。然而目前市售光固化弹性体强度低,受损后难以实现自修复,极大限制了该类弹性材料的承载能力和应用范围。为解决上述问题,以甘油聚醚多元醇和异佛尔酮异氰酸酯作为分子结构中的软段和硬段,并以2-(叔丁基氨基)甲基丙烯酸乙酯(TBEMA)封端合成了具有动态受阻脲键(HUB)的聚(氨基甲酸酯)脲丙烯酸酯(PUUA)低聚物,然后将封端剂TBEMA作为稀释剂加入PUUA中以制备光敏树脂,通过探究PUUA预聚体和稀释剂比例对材料性能的影响,选出最优配比。之后将制备的光敏树脂进行3D打印,得到光固化自修复聚氨酯弹性体,并分析不同PUUA含量对弹性体性能的影响。结果表明,由于共聚物之间的共价交联及动态可逆和氢键等相互作用,当PUUA质量分数为50%时,弹性体表现出7.3 MPa的高拉伸强度和1 032%的断裂伸长率,并且在经历1 000次的循环加载试验后仍保持稳定的力学性能,断裂的拉伸试样在自修复10 h后拉伸强度的修复效率可达到86.6%。实验证明制备的弹性体具有优异的力学性能和出色的自修复能力,同时所具有的较低玻璃化转变温度使其可在低温环境下保持稳定的物理特性,显示了具有HUB的弹性体在柔性材料领域的潜在应用。

关键词:3D打印;自修复;弹性体;甘油聚醚;聚氨酯

中图分类号:TQ323.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2024)06-0001-07

Preparation and performances of UV curable self-healing polyurethane elastomer

CAO Sheng, HE Minghui, YU Min, HAN Xiaoyu

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

Abstract: Light cured elastomers are widely used in fields such as flexible sensors, electronic skin, and biomedicine due to their unique physical and chemical properties. However, currently available light cured elastomers have low mechanical strength and are difficult for self-repairing by self after damage, greatly limiting the load-bearing capacity and application range of the elastic materials. To solve the above problems, poly (aminoformate) urea acrylate (PUUA) oligomer with dynamically hindered urea bond (HUB) was synthesized by using glycerol polyether polyol and isophorone isocyanate as the soft and hard segments in the molecular structure, and 2-(tert butylamino) methyl methacrylate ethyl ester (TBEMA) as the end capping agent. Then TBEMA was added as a diluent to prepare a photosensitive resin, the optimal ratio was selected by exploring the influences of PUUA prepolymer and diluent ratio on material properties. Afterwards, the 3D printing of the prepared photosensitive resin was done for preparing UV curable self-healing polyurethane elastomer, and the effects of PUUA contents on the performances of the elastomer were analyzed. The results show that, due to the covalent crosslinking, dynamic reversibility, and hydrogen bonding interactions between copolymers, the elastomer exhibits a high tensile strength of 7.3 MPa and a elongation at break of 1 032%. After undergoing 1 000 cyclic loading tests, it still maintains stable mechanical properties. The repair efficiency of the tensile strength of the fractured specimen can reach 86.6% after self-healing for 10 h. Experimental results have shown that the prepared elastomer exhibits excellent mechanical properties and self-healing ability, while its lower glass transition temperature enables it to maintain stable physical properties in low-temperature environments, demonstrating potential application of the elastomer with HUB in the field of flexible materials.

Keywords: 3D printing; self-healing; elastomer; glycerol polyether; polyurethane

基金项目:浙江省基础公益研究计划项目(LGL22B020001)

通信作者:韩小瑜,教授,硕士生导师,研究方向为精细化学品合成及光固化功能材料的开发

收稿日期:2024-04-04

引用格式:曹升,何明辉,余敏,等.光固化自修复聚氨酯弹性体制备及性能[J].工程塑料应用,2024,52(6):1-7.

CAO Sheng, HE Minghui, YU Min, et al. Preparation and performances of UV curable self-healing polyurethane elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(6): 1-7.

弹性体是一类独特且极其重要的聚合物材料,因其独特的功能特性在几乎所有日常用途的行业都有广泛的应用,包括穿戴设备、柔性电子、航空航天、医疗保健和服装等领域^[1-5]。传统橡胶类弹性体的硫化成型制造方式无法构建复杂结构模型,3D打印技术的兴起弥补了这一缺点,使得弹性体的应用更为深入。然而在实际应用中,聚合物弹性体经常承受较大的动态载荷,这类材料在使用过程中难免遭受裂纹损伤,这不仅限制了其使用寿命,还增加了资源消耗和环境污染问题^[6-9]。借鉴自然界生物体面对损伤后的自我修复机制,学术界在新材料开发中汲取了生物学仿生的重要灵感。这类自修复材料不仅能够响应外部刺激实现损伤修复,延长使用寿命,而且在适应环境变化、减少资源浪费和环境污染方面具有显著效益^[10-13]。

当前可用于光固化3D打印技术的高强韧光敏树脂大多不具备自修复功能,光固化自修复弹性体强度较低,无法满足某些特殊场合的应用需求,并且柔性光敏树脂售价较高,在一定程度上限制了其应用和发展^[14-15]。因此,开发低成本且具有自修复能力的高强韧光固化3D打印弹性体已成为材料科学领域的新研究热点之一,引起了广泛关注^[16]。最近,人们致力于开发自修复材料,通过引入动态可逆共价键,如二硫键、Diels-Alder反应、酚氨基甲酸酯键、B—O键和受阻脲键(HUB)等,使材料具备自修复能力^[13]。例如,Zheng等^[17]采用了一种简单通用的原位光聚合方法来制备具有导电、自修复性能的咪唑基离子凝胶,其拉伸强度和断裂伸长率分别为1 703 kPa和1 837%,此外,固有导电离子凝胶可以作为智能可穿戴传感器,实时监测人体运动。Yu等^[18]报道了使用光固化3D打印技术制造基于二硫键的自修复聚氨酯材料。然而,二硫键影响了树脂的光聚合,降低了凝胶含量,影响了材料的力学性能^[19]。尽管已经取得了相当大的进展,但具有自修复性能的3D打印弹性体仍然存在拉伸强度低的缺点。它们的极限拉伸强度通常在kPa水平^[20-24]。到目前为止,制备兼具高延展性、高力学性能及快速自修复能力的3D打印自修复弹性体仍然是一个巨大的挑战。

基于此,笔者以廉价的生物质甘油聚醚多元醇为原料合成了含动态受阻脲键(HUB)的聚(氨基甲酸酯)脲丙烯酸酯(PUUA)低聚物。将封端剂2-(叔

丁基氨基)甲基丙烯酸乙酯(TBEMA)作为稀释剂加入PUUA中制备光敏树脂,探究预聚体和稀释剂比例,从而获得制备光敏树脂的最佳配方。随后将该树脂通过3D打印制造光固化自修复聚氨酯弹性体,该弹性体表现出7.3 MPa的拉伸强度、1 032%的断裂伸长率,优异的抗疲劳能力使其能够在100%的应变下经历连续1 000次的循环加载而保持稳定的力学性能。HUB的动态可逆性赋予弹性体良好的自愈能力,断裂的拉伸试样在自愈后可以承受800%以上的变形,延长了其使用寿命。利用3D打印的高自由度设计可以实现各种模型的个性化定制,可预见具有HUB的该类弹性体在柔性传感及可穿戴设备等领域的应用前景。

1 实验部分

1.1 主要原材料

甘油聚醚多元醇(GPE):工业级,山东龙华新材料有限公司;

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、三甲基苯甲酰二苯基氧化膦(TPO)及TBEMA:分析纯,中国阿拉丁工业股份有限公司;

对羟基苯甲醚(MEHQ):分析纯,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;

旋转式黏度计:NDJ-1,上海高致精密仪器有限公司;

万能材料试验机: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;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:Breeze-2,美国Waters公司;

核磁共振波谱仪: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 STA449 F3,德国耐驰公司。

1.3 PUUA预聚体合成

TBEMA封端的PUUA预聚体合成过程如图1所示。

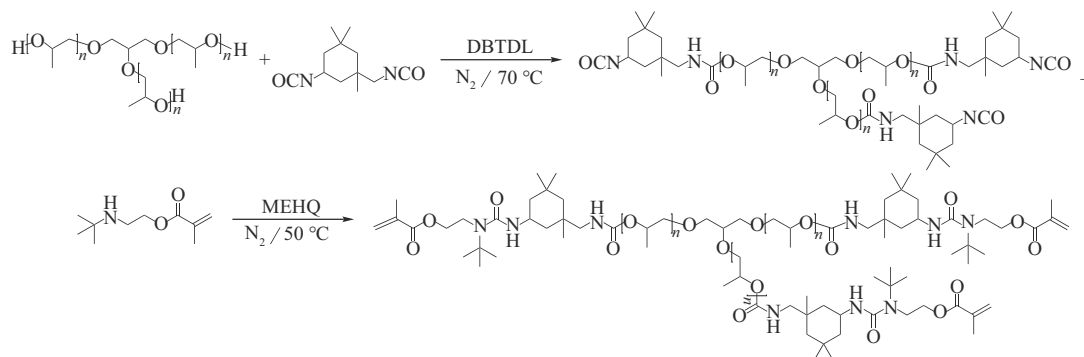


图1 PUUA 预聚体的合成过程

Fig. 1 Synthesis process of PUUA prepolymers

以分子量为 5 000 的聚醚原料为例,具体操作步骤如下:室温下将原料 GPE (500 g, 0.1 mol)、催化剂 DBTDL (0.56 g, 体系质量的 0.1%) 加入到配有机械搅拌器、温度计、滴液漏斗的三颈圆底烧瓶中;之后,在氮气气氛下向烧瓶中缓慢滴加 IPDI (66.8 g, 0.3 mol),并在 200 r/min 下搅拌;滴加 IPDI 后,温度升至 70 °C 后反应 2 h,使用 FTIR 仪连续监测反应物的一 NCO 基团组成,当 2 266 cm^{-1} 处一 NCO 基团的吸收峰强度停止下降时,将反应温度降至 50 °C,并向反应物中滴加封端剂 TBEMA (33.6 g, 0.3 mol),同时加入 0.1% 阻聚剂 MEHQ 以防止低聚物中的双键聚合;反应 1 h 后,使用 FTIR 检测一 NCO 吸收峰,一 NCO 吸收峰消失后结束反应,获得透明的黏性液体 PUUA-5000 低聚物。PUUA-6000, PUUA-8000 低聚物合成按相同步骤进行。

1.4 光敏树脂的制备

根据筛选所得的最佳配方,将稀释剂 TBEMA、光引发剂 TPO 加入到避光的烧瓶当中,磁力搅拌 10 min 使引发剂完全溶解。然后,将低聚物 (PUUA) 加入到上述混合物中,继续搅拌 30 min,以获得均匀的光敏树脂。

1.5 弹性体制备

使用 DLP-3D 打印机制造光固化自修复聚氨酯弹性体。打印机的光源波长为 405 nm,光强度为 7.0 mW/cm^2 。首先用软件构建所需要的 3D 模型,然后将 3D 模型的文件切片为层厚度为 100 μm 的 2D 图像。打印前测试好树脂的单层固化时间,导入切片文件到打印机,激光在树脂罐底部照射一个单层的时间,以固化每层的光敏树脂。随着螺杆的移动,树脂可以在固化完每一层后流动并重新填充窗口。打印完成后,将获得的弹性体浸入乙醇中以除去未固化的树脂。最后,通过自制的 UV 固化箱(波

长 405 nm)将弹性体的每一面后固化 5 min。

1.6 测试与表征

1.6.1 预聚体结构分析

使用 FTIR 仪在 400~4 000 cm^{-1} 范围内以 4 cm^{-1} 的分辨率扫描样品 16 次,对合成的预聚体的化学结构进行表征。

通过 GPC 测定聚醚原料以及预聚体的分子量,将待测样品配制成 5 mg/mL 的浓度,四氢呋喃作为流动相,流速为 1 mL/min 。以核磁共振氢谱 (^1H NMR) 分析预聚体的结构,使用四甲基硅烷作为内标物,氘代氯仿作为溶剂,在核磁共振波谱仪上获得 ^1H NMR 谱图。

1.6.2 光敏树脂性能测试

用旋转式黏度计测定光敏树脂的黏度,旋转黏度计选用 3 号转子,设置转速为 60 r/min ,在不同温度下测定所配制的光敏树脂的黏度。

光敏树脂的体积收缩率的测定方法依据阿基米德原理,通过固液两用密度天平,分别测出配制均匀后的未固化的树脂密度 ρ_1 ,和固化后的光敏树脂的密度 ρ_2 ,后根据式(1)可以计算出固化后的体积收缩率 x 。

$$x = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2} \times 100\% \quad (1)$$

用索氏提取器测定树脂的凝胶含量,先用电子天平称单层固化后的光敏树脂测定其质量为 m_1 ,将试样放进索氏提取器中利用丙酮抽提,12 h 后,取未溶解固体对其干燥处理,称重记录质量为 m_2 。通过式(2)计算可得凝胶含量 y 。

$$y = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

1.6.3 光固化弹性体力学性能分析

使用万能材料试验机对弹性体进行拉伸试验,拉伸试验样条依照 GB/T 528-2009 所规定的大小和

形状制备,利用DLP-3D打印机在特定器皿中打印拉伸试样,测试的夹具间距为25 mm,样条宽为5 mm,厚度为 (2 ± 0.2) mm,拉伸速率为500 mm/min。

弹性体的抗疲劳试验过程如下:在100%应变下,进行持续1 000次以上循环加载-卸载试验,直至试样出现断裂,根据力-循环次数曲线图评估弹性体的稳定性。

1.6.4 热性能分析

弹性体的玻璃化转变温度(T_g)通过DSC仪在氮气下以20 °C/min的加热速率在-100~180 °C范围内测量。弹性体的热稳定性在TG分析仪上于氮气中进行分析,加热速率为10 °C/min,温度范围为50~950 °C。

1.6.5 材料自修复测试

将断裂的试样重新拼接,在100 °C烘箱中静置3 h,5 h和10 h后取出,待试样恢复室温后进行拉伸试验,根据拉伸应力-应变曲线评估弹性体的自修复性能。

2 结果与讨论

2.1 预聚体结构分析

TBEMA封端聚氨酯预聚体PUUA以及未封端半合成产物的FTIR谱图如图2所示。图2中,在 $3\ 324\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由—NCO和—OH反应形成的N—H键的拉伸振动引起。TBEMA封端的预聚体PUUA在 $2\ 266\text{ cm}^{-1}$ 处没有出现特征峰,表明体系内的—NCO基团已经和TBEMA氨基完全反应,形成HUB。并且—C(CH₃)=CH₂基团的拉伸振动峰值($1\ 657\text{ cm}^{-1}$)和弯曲振动峰值(815 cm^{-1})可以验证PUUA低聚物中丙烯酸酯基团的形成。

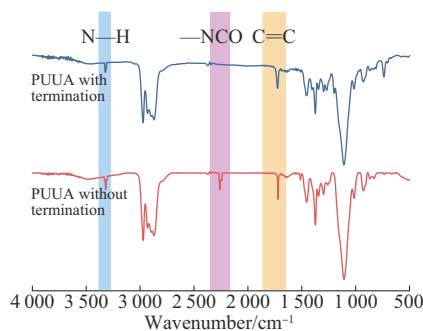


图2 TBEMA封端及未封端PUUA的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of prepolymer PUUA with TBEMA termination and without termination

PUUA低聚物的结构也通过¹H NMR得到证实,如图3所示。可以观察到,甘油聚醚链段中甲基的化学位移 δ 为1.1。此外, δ 为5.1和6.4处的峰d和

b归属于TBEMA分子末端的双键。 δ 为7.8处的峰a代表氨基上的氢, δ 为0.9处的特征峰j代表叔丁基。表明异氰酸酯片段和HUB已成功引入。

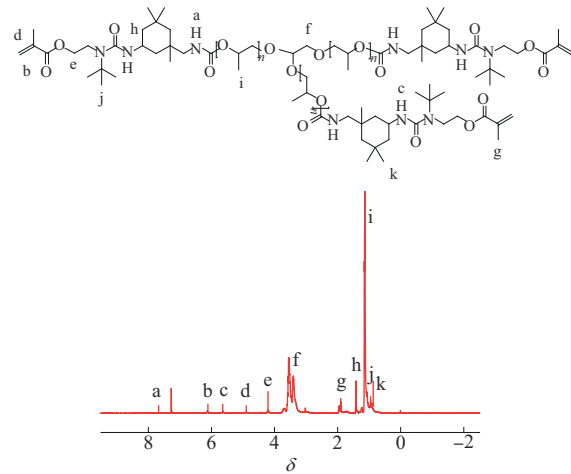


图3 预聚体PUUA的¹H NMR谱图

Fig. 3 ¹H NMR spectrum of prepolymer PUUA

表1为不同聚醚分子量的预聚体PUUA的分子量及其分布。由表1可见,PUUA-5000低聚物的数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w)分别为6 140和6 398,PUUA-8000低聚物的 M_n 和 M_w 分别为8 938和9 209。 M_w/M_n 的值分别为1.042和1.030,分子量分布窄,表明反应过程中PUUA分子未发生聚合。上述FTIR,¹H NMR和GPC分析证实PUUA已经成功合成。

表1 不同聚醚分子量的预聚体PUUA的分子量及其分布

Tab. 1 Molecular weight and its distribution of prepolymers PUUA with different molecular weights of polyether

Prepolymers	M_n	M_w	M_w/M_n
PUUA-5000	6 140	6 398	1.042
PUUA-6000	7 203	9 033	1.254
PUUA-8000	8 938	9 209	1.030

2.2 光敏树脂配方设计

低聚物和稀释剂是光敏树脂中最重要的组分,决定了树脂的基本力学性能和化学性能,如黏度、强度和收缩率。为获得光敏树脂的最佳配方,笔者以力学性能为评价标准,对光固化体系的各组分及其比例进行了详细的研究。首先对不同聚氨酯预聚体的性能进行考察,研究了以不同分子量聚醚合成的预聚体对光敏树脂力学性能的影响,结果见表2。由表2看出,随着聚氨酯分子量的增加,分子结构中的柔性聚醚链加长,固化后材料的韧性加强,但交联密度降低,材料强度下降。总体而言,不同分子量聚醚对拉伸强度影响较小,而断裂伸长率则

随分子量增加大幅增长,综合考虑后,选用聚醚分子量为8 000的PUUA-8000用于制备光敏树脂。

表2 不同聚醚分子量预聚体制备的光敏树脂力学性能

Tab. 2 Mechanical properties of photosensitive resins prepared by prepolymers with different polyether molecular weights

Prepolymers	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tensile elastic modulus/MPa
PUUA-5000	7.4	786.5	0.83
PUUA-6000	7.2	953.2	0.39
PUUA-8000	6.9	1 237.8	0.36

黏度、体积收缩率以及凝胶含量是光敏树脂的重要评价指标,其在一定程度上决定了模型能否成功打印及成型的精度。为探究PUUA低聚物与稀释剂的最佳比例,将PUUA质量分数为40%,45%,50%,55%的树脂体系分别表示为PUUA-40,PUUA-45,PUUA-50,PUUA-55,并分别测试树脂及固化试样的性能,以获得最佳光敏树脂配方。图4为不同预聚体含量的光敏树脂凝胶含量和体积收缩率。由图4看出,树脂的凝胶含量变化较小,而体积收缩率随稀释剂含量的增加而增加,但都能够保持在6%以下。

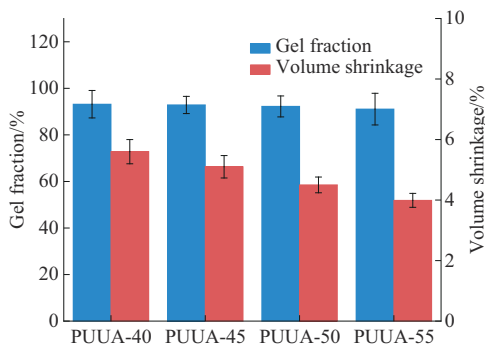


图4 不同光敏树脂的凝胶含量和体积收缩率

Fig. 4 Gel content and volume shrinkage of different photosensitive resin

考虑到聚氨酯预聚体黏度较高,以TBEMA为活性稀释剂与PUUA进行复配,在降低树脂黏度的同时提高体系中HUB的浓度,以提高材料的自修复能力。光敏树脂固化后的体积收缩率过大会影响打印模型的精度,故以PUUA-50树脂为例,评估其打印性能,通过图4可以看出PUUA-50树脂凝胶含量为92.9%,表明其具备较高的固化程度,而体积收缩率仅为4.5%,虽无法实现如阳离子型光敏树脂的高精度要求,但也可满足日常模型所需的精度。测试了PUUA-50树脂的黏度,如图5所示。由图5可以发现,制备的PUUA-50树脂在25℃下黏度为650 mPa·s,低于多数市售柔性树脂,可确保在室温

下成功打印。

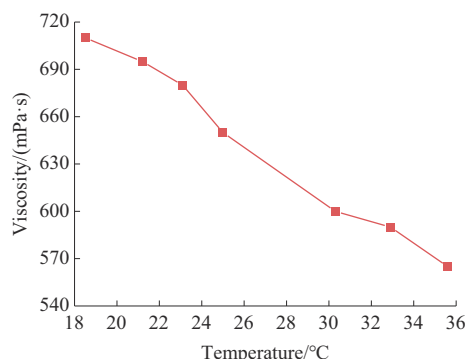


图5 PUUA-50树脂黏度随温度的变化

Fig. 5 Changes in viscosity of PUUA-50 resin with temperature

2.3 弹性体力学性能分析

为了评估强度和韧性,测量了3D打印弹性体的拉伸应力-应变曲线,所得结果如图6所示。由图6可得出,PUUA-50弹性体的拉伸强度为7.3 MPa,高于PUUA-45,与PUUA-55相差不大,断裂伸长率最高,为1 032%,表明其具有优异的拉伸性能,显然当PUUA质量分数为50%时弹性体的力学性能最佳。

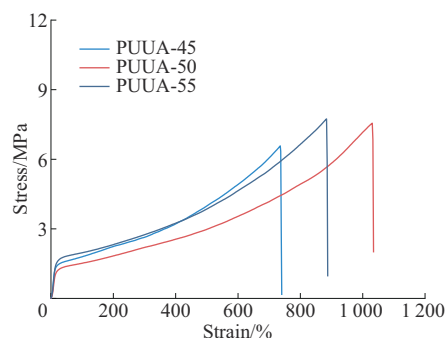


图6 不同3D打印弹性体的拉伸应力-应变曲线

Fig. 6 Tensile stress-strain curves of different 3D printed elastomers

为了评估弹性体的抗疲劳性,在100%固定载荷之下对使用PUUA-50弹性体制备的哑铃形样品进行连续1 000次循环拉伸试验,结果如图7所示。由图7看出,PUUA弹性体的最大力在拉伸过程的

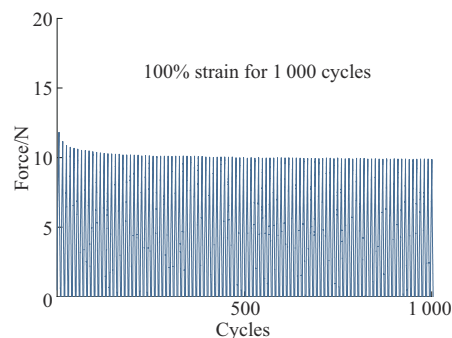


图7 3D打印弹性体的抗疲劳试验图

Fig. 7 Anti fatigue test diagram of 3D printed elastomer

初始阶段由于部分弹性体中的氢键断裂而出现下降趋势。随着循环次数的增加,最大作用力趋于稳定,表明氢键达到了动态平衡,介于断裂和快速结合之间。由此可以证明弹性体表现出良好的稳定性和抗疲劳性。

2.4 弹性体热性能分析

通过TG分析评估了PUUA-50弹性体的热稳定性,结果如图8所示。由图8可以看出,PUUA-50具有较高的热稳定性,其初始热分解温度(5%质量损失)高达289 °C,当温度到700 °C以上时残炭率几乎为零,弹性体试样完全分解。

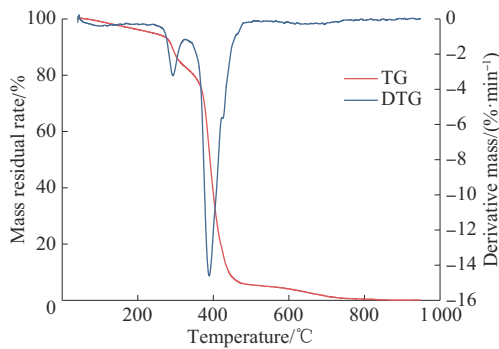


图8 3D打印弹性体的TG与DTG曲线

Fig. 8 TG and DTG curves of 3D printed elastomer

此外,通过DSC法评估3D打印弹性体PUUA-50的玻璃化转变温度(T_g),如图9所示。 T_g 是评价聚合物材料的一项指标,其在一定程度上反映了聚合物材料的温度适用范围,同时也直接影响材料在特定温度下的使用和加工性能。

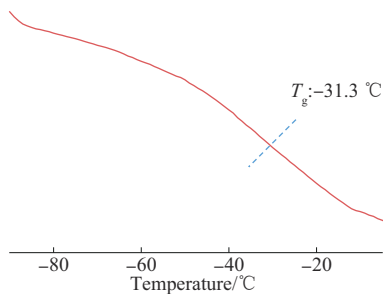


图9 3D打印弹性体的DSC曲线

Fig. 9 DSC curve of 3D printed elastomer

由图9看出,弹性体的 T_g 为 -31.3 °C,远低于环境温度,表明其能够在广泛的环境温度下保持稳定的物理特性。得益于HUB的动态可逆反应,弹性体具有良好的可再加工性,这对3D打印弹性体的回收和再利用具有重要意义。

2.5 弹性体自修复性能分析

图10展示了弹性体的自修复性能测试过程。

将断裂的试样拼接在一起,并将其放置在100 °C的烘箱中加热,待自愈后测试拉伸性能,结果如图11所示。由图11看出,修复3 h后测试的试样拉伸强度为3.38 MPa,断裂伸长率为213%。拉伸试样的拉伸强度和断裂伸长率也随着修复时间的延长而相应增加。在100 °C下修复10 h后PUUA-50的拉伸强度和断裂伸长率分别为6.32 MPa和825%,相应的自修复效率可达到86.6%和80.1%,表明PUUA-50具有优异的自修复能力,使断裂的拉伸试样重新结合在一起。加热愈合后,裂纹明显消失,这是由于在加热过程中含有HUB的聚合物的连续分离和重组所致。



图10 PUUA-50弹性体自修复及修复后拉伸测试过程

Fig. 10 Self-healing of PUUA-50 elastomer and its tensile testing process after healing

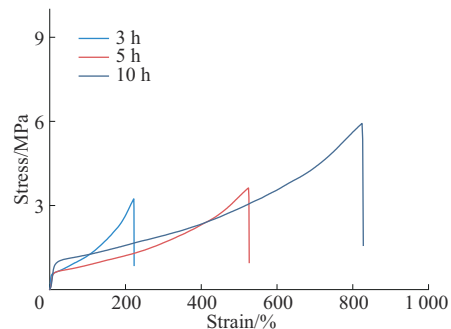


图11 断裂的弹性体在经不同修复时间修复后的拉伸应力-应变曲线

Fig. 11 Tensile stress-strain curves of fractured elastomers repaired at different repair times

综上所述,PUUA-50弹性体兼具高强度、高断裂伸长率以及良好的回弹能力和自修复能力,在受力时发生变形,撤力后又能迅速恢复形状,可作为柔性传感设备的基材。

3 结论

(1)基于不同分子量的GPE合成了一系列具有HUB的PUUA低聚物。

(2)通过筛选PUUA和稀释剂TBEMA的比例进行配方优化,确定PUUA的质量分数为50%,通过

3D打印构建了一种光固化自修复聚氨酯弹性体材料。这种弹性体在自修复10 h后拉伸强度和断裂伸长率的自修复效率可达到86.6%和80.1%,并表现出较高的耐疲劳性,在100%应变的1 000次不间断循环下产生高度稳定的力学信号。更重要的是,动态可逆HUB赋予弹性体自修复特性,延长了其使用寿命。

(3)制备的弹性体具有较高的热稳定性,初始分解温度高达289 °C, T_g 远低于室温,表明其能够在广泛的环境温度下保持稳定的物理特性。光固化自修复弹性体为实现多功能穿戴设备的个性化定制提供了一种可行方案,同时也能提高佩戴舒适性。

参考文献

- [1] LIANG Xiaobin, LIU Haonan, SO Fujinami, et al. Simultaneous visualization of microscopic conductivity and deformation in conductive elastomers[J]. ACS Nano, 2024, 18(4):3 438–3 446.
- [2] VAHID K, MOLLY L S, HOSSEIN R, et al. High-resolution additive manufacturing of a biodegradable elastomer with a low-cost LCD 3D printer[J]. Advanced Healthcare Materials, 2023, 22(11). DOI:10.1002/adhm.202303708.
- [3] JANA H, JUSTIN M S, CHRISTOPHER B W. Polymer design for 3D printing elastomers: Recent advances in structure, properties, and printing[J]. Progress in Polymer Science, 2019, 97(27): DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2019.101144.
- [4] SONG Qingchuan, AHMED H, LI Chengzhi, et al. 3D printed elastic fluoropolymer with high stretchability and enhanced chemical resistance for microfluidic applications[J]. Additive Manufacturing, 2024, 81(5). DOI:10.1016/j.addma.2024.103991.
- [5] CHENG Xiaopeng, XU Bowen, LEI Bingxi, et al. Opposite mechanical preference of bone/nerve regeneration in 3D-printed bioelastomeric scaffolds/conduits consistently correlated with YAP-mediated stem cell osteo/neuro-genesis[J]. Advanced Healthcare Materials, 2024, 13(7). DOI:10.1002/adhm.202301158.
- [6] 余希希,张金帅,雷文,等.基于动态共价键自修复的光固化高分子材料研究进展[J].化工进展, 2023, 42(7):3 589–3 599.
YU Xixi, ZHANG Jinshuai, LEI Wen, et al. Research progress of photocurable polymer materials based on dynamic covalent bond self-repair[J]. Progress in Chemical Industry, 2023, 42(7):3 589–3 599.
- [7] 王凡,李猛,宋芳,等.自修复弹性体材料的研究进展及应用[J].特种橡胶制品, 2024, 45(1):72–78.
WANG Fan, LI Meng, SONG Fang, et al. Research progress and application of self-repairing elastomer materials[J]. Special Rubber Products, 2024, 45(1):72–78.
- [8] 刘亚豪,王源升,杨雪,等.自修复聚氨酯材料的研究进展[J].材料导报, 2024, 38(1):253–262.
LIU Yahao, WANG Yuansheng, YANG Xue, et al. Research progress of self-repairing polyurethane materials[J]. Materials Report, 2024, 38(1):253–262.
- [9] YU Kunhao, AN Xin, ZHANG Zhengrong. Mechanics of self-healing thermoplastic elastomers[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2020, 137(29). DOI:10.1016/j.jmps.2019.103831.
- [10] WANG Jiaping, JIN Zhengyu, LIU Haixian, et al. Preparation and application of self-healing elastomers and coatings at ambient temperature based on semi-interpenetrating polymer networks[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 482(15). DOI: 10.1016/j.cej.2024.148987.
- [11] WANG Xiaoming, WENG Ling, ZHANG Xiaorui. A self-healing conductive elastomer based on a polymerizable deep eutectic solvent[J]. Small, 2024, 20(11). DOI:10.1002/sml.202304828.
- [12] WANG Yunfei, CHEN Kailin, NATHANIEL P. Stretchable and self-healable semiconductive composites based on hydrogen bonding cross-linked elastomeric matrix[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(42). DOI:10.1002/adfm.202303031.
- [13] 徐雅雯.高强度自修复聚氨酯弹性体的制备及其作为柔性传感基材应用研究[D].秦皇岛:燕山大学, 2023.
XU Yawen. Preparation of high-strength self-healing polyurethane elastomers and their application as flexible sensing substrates[D]. Qinhuangdao:Yanshan University, 2023.
- [14] 胡进.自修复聚氨酯弹性体的设计制备与力学性能增强研究[D].广州:华南理工大学, 2021.
HU Jin. Design, preparation, and mechanical performance enhancement of self-healing polyurethane elastomers[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2021.
- [15] KANG Jihong, BHTOK J, BAO Zhenan. Self-healing soft electronics[J]. Nature Electronics, 2019, 2:144–150.
- [16] WANG Siyang, URBAN M W. Self-healing polymers[J]. Nature Reviews Materials, 2020, 5:562–583.
- [17] ZHENG Yapeng, CUI Tianyang, WANG Jingwen, et al. Unveiling innovative design of customizable adhesive flexible devices from self-healing ionogels with robust adhesion and sustainability[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 7(15). DOI: 10.1016/j.cej.2023.144617.
- [18] YU Kunhao, DU Haixu, AN Xin, et al. Healable, memorizable, and transformable lattice structures made of stiff polymers[J]. NPG Asia Mater, 2020, 12(1). DOI:10.1038/s41427.
- [19] YU Kunhao, AN Xin, DU Haixu, et al. Additive manufacturing of self-healing elastomers[J]. NPG Asia Mater, 2019, 11(1). DOI: 10.1038/s41427019-0109-y.
- [20] WU Yuchao, ZENG Yong, CHEN Yizhen. Photocurable 3D printing of high toughness and self-healing hydrogels for customized wearable flexible sensors[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(52). DOI:10.1002/2107202.
- [21] WANG Jindi, GAO Qingchao, ZHAO Fangyuan, et al. Repair mechanism and application of self-healing materials for food preservation[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2023, 7(10). DOI:10.1080/10408398.2023.2232877.
- [22] LI Guanghao, XIAO Peishuang, HOU Shengyue, et al. Graphene based self-healing materials[J]. Carbon, 2019, 146:371–387.
- [23] WANG Zhanhua, SCHERES L, XIA Hesheng, et al. Developments and challenges in self-healing antifouling materials[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(26). DOI: 10.1002/adfm.201908098.
- [24] AN Zewei, XUE Rui, YE Kang, et al. Recent advances in self-healing polyurethane based on dynamic covalent bonds combined with other self-healing methods[J]. Nanoscale, 2023, 15: 6 505–6 520.