

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.08.006

交联型自修复水性聚氨酯的合成与性能

党海春, 武美君, 边祥成, 林先鸿, 梁晋帆, 李杰, 赵剑波, 张子梁

(太原工业学院材料工程系, 太原 030008)

摘要: 水性聚氨酯膜容易被划伤, 利用双硫键引发的动态交换反应可赋予水性聚氨酯自修复能力。但动态共价键合强度较弱, 导致水性聚氨酯的自修复和力学性能难以兼得。采用聚环氧丙烷醚三醇和含双硫键的 2-羟乙基二硫化物, 在水性聚氨酯分子中同时引入双硫键和支化结构, 制得高强度、交联型的自修复水性聚氨酯。以异氰酸酯(IPDI)、聚四氢呋喃醚二醇、聚环氧丙烷醚三醇、2-双(羟甲基)丙酸(DMPA)以及 2-羟乙基二硫化物(HEDS)等为主要原料, 经预聚物法合成不同 DMPA/HEDS 物质的量比的 IPDI 型交联型自修复水性聚氨酯, 研究 DMPA 与 HEDS 物质的量比对水性聚氨酯乳液稳定性、水性聚氨酯胶膜力学性能和自修复性能的影响。采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪和拉曼光谱对其进行结构表征, 验证了含双硫键的自修复水性聚氨酯的成功合成。双硫键和支化结构的引入显著提高了水性聚氨酯胶膜的拉伸强度和自修复性能, 当 DMPA 与 HEDS 物质的量比为 1:1 时, 拉伸强度从不含双硫键聚氨酯胶膜的 13.1 MPa 提高到 24.2 MPa, 自修复后强度达 19.4 MPa, 自修复率达 80.1%。

关键词: 水性聚氨酯; 双硫键; 交联; 自修复; 胶膜

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)08-0039-07

Synthesis and properties of crosslinked self-healing waterborne polyurethane

DANG Haichun, WU Meijun, BIAN Xiangcheng, LIN Xianhong, LIANG Jinfan, LI Jie, ZHAO Jianbo, ZHANG Ziliang

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

Abstract: Dynamic exchange reaction exchanged by disulfide bonds can endow waterborne polyurethane with self-healing ability. However, the weak dynamic covalent bonding strength makes it difficult to achieve both self-healing and mechanical properties of polyurethane elastomers. Polyepoxypropane ether triol and 2-hydroxyethyl disulfide containing disulfide bonds were used to introduce both disulfide bonds and branched structures into polyurethane molecules, resulting in high-strength, cross-linked self-healing waterborne polyurethane. Waterborne polyurethane emulsion was synthesized from iso-phorone diisocyanate (IPDI), polytetrahydrofuran ether glycol, polypropylene oxide ether triol, 2-bis (hydroxymethyl) propionic acid (DMPA) and 2-hydroxyethyl disulfide (HEDS). A series of cross-linked self-healing waterborne polyurethane membranes were obtained by adjusting the mole ratio of DMPA and HEDS. Fourier transform infrared spectroscopy and Raman characterization spectra results confirm the successful introduction of disulfide bonds into waterborne polyurethane. The waterborne polyurethane emulsion shows excellent storage stability. The cross-linked self-healing waterborne polyurethane membrane shows much higher tensile strength and self-healing ability than that without disulfide bonds. When the molar ratio of DMPA and HEDS is 1:1, the tensile strength is improved from 13.1 MPa without disulfide bond to 24.2 MPa. The cross-linked self-healing waterborne polyurethane membrane shows high self-healing tensile strength of 19.4 MPa and self-healing rate of 80.1%.

Keywords: waterborne polyurethane; disulfide bond; cross-linked; self-healing; film

随着绿色环保观念的深入人心, 水性聚氨酯(WPU)在保留传统溶剂型涂料优良性能的同时, 又

可以保护环境、减少对人体健康的伤害。因此, 开发低污染环保型水性涂料、高固含量涂料已成为涂

基金项目: 山西省重点研发项目(202102040201005)

通信作者: 党海春, 博士, 副教授, 主要研究方向为聚氨酯材料的合成

收稿日期: 2024-05-22

引用格式: 党海春, 武美君, 边祥成, 等. 交联型自修复水性聚氨酯的合成与性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(8): 39-45.

DANG Haichun, WU Meijun, BIAN Xiangcheng, et al. Synthesis and properties of crosslinked self-healing waterborne polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(8): 39-45.

料开发的重要研究方向^[1-4]。

然而,WPU膜易于遭受划伤,而自修复性WPU能够自主修复损伤部位,延长材料的使用寿命,节省涂层维护成本^[5-8]。双硫键是一种具有动态可逆性的弱共价键,成键所需要的能量相对较低,并且可以实现多次断裂和重组^[9-13]。因此,研究人员把双硫键引入到高分子材料中,可以让材料在较低的温度下实现自修复。黄晓文等^[10]合成了含双硫键的自修复交联聚氨酯(PUR)弹性体,48 h后拉伸强度可恢复到原来的95%,断裂伸长率恢复到原来的100%,但拉伸强度最大只有0.8 MPa。Kim等^[11]合成了一种超韧性和在室温下可快速自修复的透明热塑性PUR弹性体,该弹性体拉伸强度和断裂韧性最高可达6.8 MPa和26.9 MJ/m³,且该弹性体在室温下放置2 h,修复效率可达75%。目前,科研人员已使用双硫键引发的动态交换反应成功合成具有自修复能力的WPU^[14-15]。然而,由于动态双硫键的键能较低,导致其力学性能较差。

目前,自修复PUR的增强方式主要有3种^[16],①纳米填料增强,主要利用碳基填料来提高自修复PUR的力学性能^[17];②利用特殊的分子设计方式以及PUR分子的可设计和功能化的优点,在其原料中简单引入各种官能团即可实现软段和硬段的功能化,从而得到高强度的自修复PUR^[18,19];③控制“微相分离”,通过调节PUR中的软、硬段的分离程度,获得高强度自修复PUR^[20]。

前期工作中,笔者采用预聚体法以聚环氧丙烷醚三醇(PPG-3)为中心、1,4-丁二醇(BDO)和2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)等为扩链剂,制备了星型WPU。结果发现,当PPG-3质量分数为3%时,所制备WPU胶膜的综合性能最佳,拉伸强度为52 MPa,断裂伸长率为444%^[21]。为了得到力学性能较好的自修复WPU,笔者从PUR的结构设计出发,以PPG-3为中心,以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚四氢呋喃醚二醇(PTMEG)和DMPA为WPU原料,通过添加一定量含双硫键的2-羟乙基二硫化物(HEDS)赋予其自修复性。而引入支化结构可以解决动态双硫键的引入导致PUR力学性能下降的问题,以期得到高强度的自修复WPU。

1 实验部分

1.1 主要原材料

IPDI:纯度99%,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

DMPA:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

BDO:分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;

1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、无水乙醇:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

PPG-3,PTMEG:工业级,淄博华天橡塑科技有限公司;

HEDS:分析纯,北京百灵威科技有限公司;

二丁基二月桂酸锡、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,天津市北辰方正试剂厂;

三乙胺(TEA):分析纯,天津市光复精细化工研究所。

1.2 仪器及设备

拉力试验机:GOTECH AI-7000M,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:TD-3000,丹东通达仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Tensor27,德国布鲁克公司;

核磁共振(NMR)仪:Avance,德国布鲁克公司;

拉曼光谱仪:Invia-Qontor,英国雷尼绍公司;

偏光显微镜:PL-180,上海点应光学仪器厂;

马尔文纳米粒度仪:Zetasizer Nano-ZS90,马尔文帕纳科公司;

接触角测量仪:JC2000C1,上海中晨数字技术有限公司;

pH测试笔:深圳市富兰克电子有限公司;

热重(TG)分析仪:Q5000,美国TA公司。

1.3 交联型WPU乳液的合成及自修复胶膜的制备

在500 mL三口烧瓶中加入PTMEG和PPG-3,机械搅拌混合均匀,水浴加热至75 °C,逐滴加入IPDI,85 °C恒温反应2 h,缓慢滴入DMPA的NMP溶液,加入定量的HEDS,再加入2~3滴催化剂二月桂酸二丁基锡,80 °C反应2 h,反应过程中加入适量乙酸乙酯以降低预聚物的黏度,反应完成后降温至40 °C,加入适量TEA反应0.5 h,倒入乳化分散桶,加入适量去离子水,提高搅拌速度(1 500 r/min)使其乳化,乳化0.5 h后即可得到初步WPU乳液,对初步WPU乳液进行减压蒸馏,除去乳液中的有机溶剂乙酸乙酯,得到含双硫键的WPU乳液,WPU的合成路线如图1所示。

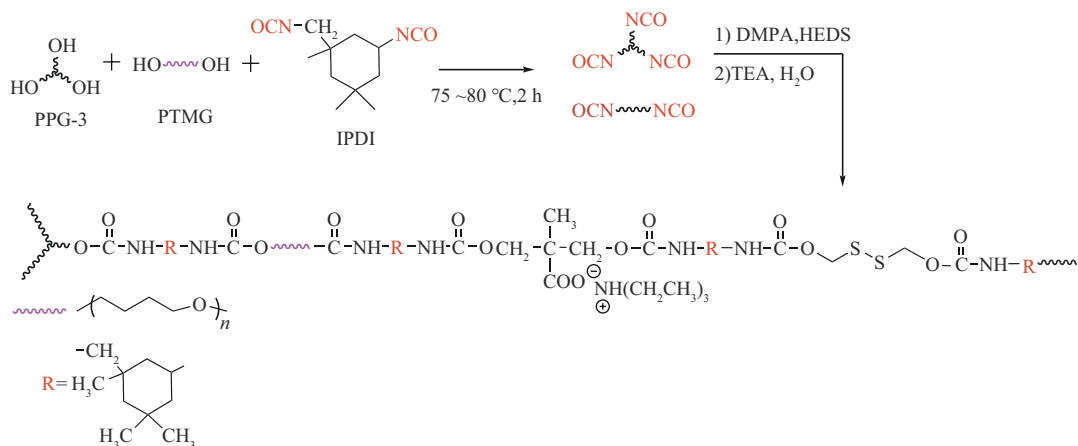


图1 交联WPU合成路线示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis route of crosslinked waterborne polyurethane

将所得WPU乳液倒入聚四氟乙烯模具中,室温晾干后放入电热恒温鼓风干燥箱中,60 °C加热24 h,得到厚度约为0.3 mm的胶膜。

1.4 测试与表征

采用FTIR仪对WPU胶膜进行测试。波长范围为600 ~ 4 000 cm^{-1} 。

采用NMR仪对WPU胶膜进行核磁共振氢谱(^1H NMR)测试,测试前将样品完全溶于氘代二甲亚砜($\text{DMSO}-d_6$)。

采用拉曼光谱分析仪对样品进行拉曼测试,采用785 nm激光波长。拉曼位移范围为100 ~ 3 250 cm^{-1} 。

采用马尔文纳米粒度仪进行乳液粒径测定。

称取一定质量的乳液,记录乳液质量 M_1 ,设置鼓风恒温干燥箱温度为100 °C,放入称取好的乳液进行烘干,当质量稳定不变时,称取干重质量 M_2 ,然后按式(1)计算固含量 X 。

$$X = M_2 / M_1 \quad (1)$$

乳液稳定性测试:将乳液倒入烧杯内,用保鲜膜封住敞口处,室温下放置一周、三周、一个月后观察其性状有无改变。

吸水性测试:称取一定质量WPU薄膜,记录样品质量 m_1 ,将其放入去离子水中进行浸泡24 h后,取出用滤纸迅速拭干试样表面水分称重得到湿重 m_2 ,然后按式(2)计算吸水率 A 。

$$A = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\% \quad (2)$$

溶解性测试:称取一定质量的样品,记录原始质量 W_0 ,在室温下浸泡在DMF溶剂中24 h后,取出用滤纸迅速拭干试样表面溶剂称重得到湿重 W_1 ,烘干后的样品质量为 W_2 ,按式(3)和式(4)计算溶胀率 S

和凝胶含量 G 。

$$S = W_1 / W_0 \quad (3)$$

$$G = W_2 / W_0 \quad (4)$$

采用接触角测量仪测试WPU胶膜水接触角。

采用XRD仪进行XRD测试,采用铜靶射线源,管电压为30 kV,管电流为20 mA,扫描速率为9.6 °/min,扫描范围为5°~50°。

采用TG仪进行TG分析测试。称量3~5 mg自修复交联型WPU于小坩锅中,设置温度从40 °C升至600 °C,升温速率为10 °C/min。

采用万能试验机对PUR弹性体进行力学性能测试。力学性能按GB/T 528-2009测试,拉伸速率为100 mm/min。

自修复性能通过力学性能进行表征,具体操作如下:用手术刀片在裁好的哑铃形样条中间部位切一个切口,切口深度为原样条厚度的50%,随后将切口位置对齐,按压2 min后放入电热鼓风干燥箱中,100 °C恒温24 h后取出进行力学性能测试,并计算每组样条的修复效率,测试条件与原样条测试条件保持一致。

2 结果与讨论

2.1 WPU乳液结构与稳定性

采用马尔文纳米粒度仪分析了WPU乳液中聚合物颗粒的粒径,见表1。随着HEDS含量的增加,PUR粒径增大,从不含HEDS的37 nm增加到 n (DMPA): n (HEDS)比例为3:7时的98 nm,乳液由透明淡蓝色向乳白泛蓝光过渡(如图2所示)。从PUR分子链结构分析,HEDS含量的提高意味着双硫键含量的增加,导致PUR分子量增加,乳液胶粒的粒径增加。

表1 交联WPU乳液及胶膜性质

Tab. 1 Properties of crosslinked waterborne PUR emulsion and films

$n(\text{DMPA}):n(\text{HEDS})$	Solid content/%	Water absorption/%	pH	$G/\%$	$S/\%$	Water contact angle/ $^\circ$	Size/nm
1:0	34.0	15.10	8.0			54	37
7:3	35.5	4.16	7.8	53.5	214	71	41
1:1	37.3	3.50	7.5	84.1	130	74	65
3:7	40.1	2.70	7.4	88.7	119	76	98

Note: $n(\text{DMPA}):n(\text{HEDS})$ is mole ratio of DMPA and HEDS.

弱碱性环境有利于WPU乳液储存稳定性,采用pH测试笔测定乳液酸碱度见表1。WPU乳液pH值随HEDS含量的增加而略有减小,但仍呈碱性。

图2为 $n(\text{DMPA}):n(\text{HEDS})$ 不同比时WPU乳液静置30 d前后的照片。如图2所示,WPU乳液在室温下静置30 d,均能保持稳定性状,无凝胶、无沉淀。随着HEDS含量增加,WPU乳液外观从淡蓝透明向泛蓝光乳白过渡,样品并无沉降现象,说明乳液具有良好稳定性,能够长期储存。

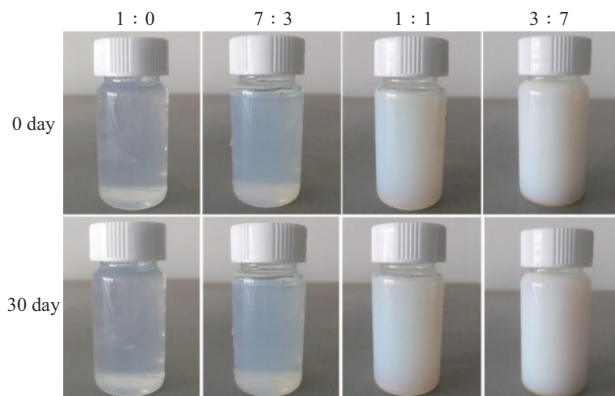


图2 WPU乳液静置30天前后的照片

Fig. 2 Digital photos of waterborne polyurethane emulsion before and after 30 days of standing still

2.2 交联型WPU胶膜结构

由交联型自修复WPU的FTIR谱图(图3)可知,添加与未添加HEDS的WPU胶膜红外光谱图无明显差异。在 2260 cm^{-1} 处无明显的 $-\text{NCO}$ 基团特征峰,表明IPDI与羟基化合物反应完全; 2960 cm^{-1} 及 2870 cm^{-1} 处为甲基($-\text{CH}_3$)振动吸收峰; 1701 cm^{-1} 处为氨酯键中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰; 1538 cm^{-1} 处为聚酰胺 $\text{NHC}=\text{O}$ 中氨基弯曲振动吸收峰; 1099 cm^{-1} 处为醚 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动峰。

采用拉曼光谱验证双硫键是否成功引入WPU分子链中,如图4所示,添加HEDS所得PUR拉曼光谱曲线在 510 cm^{-1} 处出现双硫键($\text{S}-\text{S}$)的特征峰,在 639 cm^{-1} 处均出现 $\text{C}-\text{S}$ 键的特征峰,表明通过加入HEDS成功将双硫键引入WPU分子结构中。

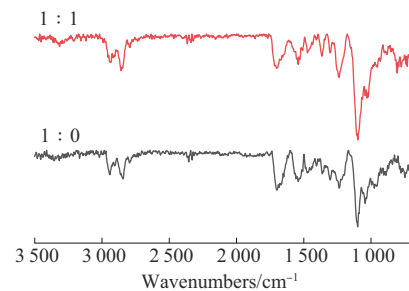
图3 $n(\text{DMPA}):n(\text{HEDS})$ 不同比时WPU胶膜FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of waterborne PUR films with different mole ratio of DMPA and HEDS

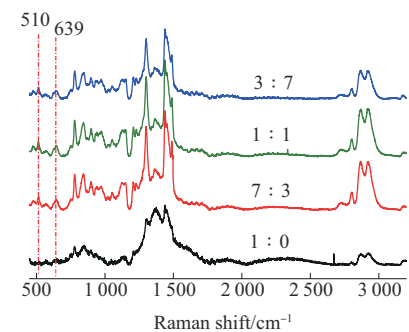
图4 $n(\text{DMPA}):n(\text{HEDS})$ 不同比时WPU胶膜拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of waterborne PUR films with different mole ratio of DMPA and HEDS

图5为 $n(\text{DMPA}):n(\text{HEDS})$ 为1:0时胶膜的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。 $\delta=0.97$ 处的峰对应于三乙胺中甲基($-\text{CH}_3$); $\delta=4.01$ 处为DMPA结构中b吸收峰;PTMG-1000结构中c和d分别对应于 $\delta=3.92, 1.50$; $\delta=6.95\sim 7.08$ 处的峰为 $\text{N}-\text{H}$ 吸收峰; $\delta=0.87$ 处的多重峰归属于IPDI结构中 $-\text{CH}_3$,说明WPU成功合成,但是其他WPU胶膜未能完全溶于DMSO溶液中,说明交联结构的形成。

采用XRD仪分析胶膜的晶体结构,如图6所示,PUR的XRD曲线在 $2\theta=20^\circ$ 均出现明显的衍射峰,说明所合成WPU有一定的结晶性。随着HEDS含量的增加,衍射峰高降低,可能是因为HEDS改变PUR分子链的堆砌结构,交联和分子链的缠结限制分子链段的运动,对其结晶行为产生抑制作用,从而导致衍射峰面积的减少。

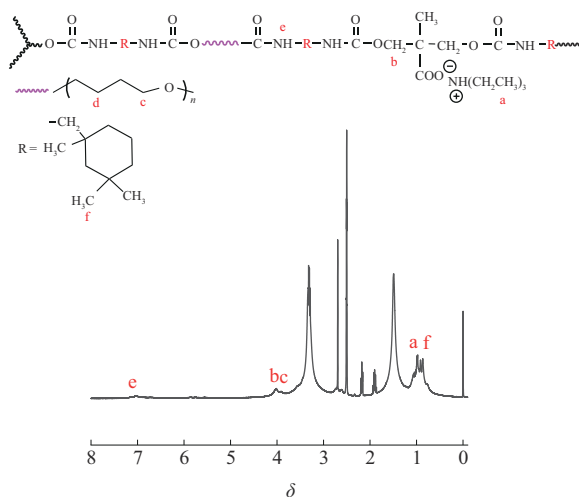
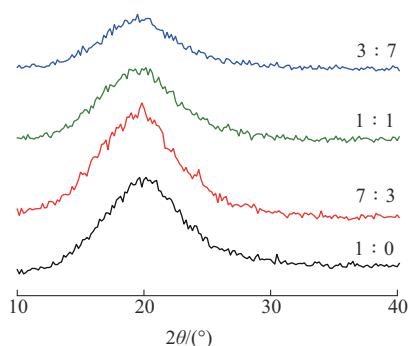
图5 WPU胶膜的¹H NMR谱图Fig. 5 ¹H NMR spectrum of waterborne PUR film

图6 WPU的XRD谱图

Fig. 6 XRD spectrum of waterborne PUR film

2.3 交联型WPU胶膜耐溶剂性能、吸水率及亲水性

胶膜的耐溶剂性能和吸水率对于其应用环境稳定性具有重要意义。考察了双硫键结构的引入对于PUR胶膜在DMF中的耐溶剂性能。由表1中凝胶含量结果所示,未添加HEDS的PUR胶膜能够完全溶解于DMF溶剂中,而添加HEDS显著提高了PUR胶膜在DMF中的凝胶含量,在胶膜制备过程中双硫键引发的动态交换反应导致交联结构的产生(如图7所示)^[9],交联结构致使WPU薄膜内聚力增大,分子链之间缠结更加紧密,溶剂难以进入薄膜内部,部分未交联分子被溶解,随着HEDS含量的增加,凝胶含量逐步增加。因此,通过添加含双硫

键单体制备的交联型自修复WPU具备良好的耐溶剂性能。

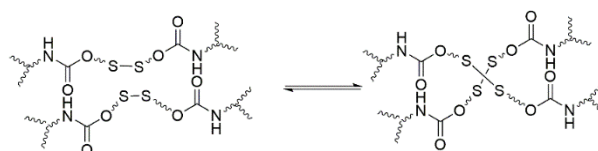


图7 WPU中双硫键引发的动态交换反应

Fig. 7 Dynamic exchange reaction triggered by disulfide bonds in waterborne PUR

由表1中胶膜吸水率结果可知,随着HEDS的含量增加,WPU胶膜的吸水率从未添加HEDS时的15.11%降至 $n(\text{DMPA}):n(\text{HEDS})$ 为3:7时的2.67%。随着HEDS含量的增加,PUR胶膜的交联度显著提高,且双硫键可增强软、硬段间的相互作用,在支化结构的协同作用下,薄膜内的交联网络结构更加复杂,分子链之间缠结更加紧密。因此,所制备WPU薄膜具有良好的耐水性。此外,WPU胶膜的水接触角从 $54^\circ(1:0)$ 增加到 $76^\circ(3:7)$,这是因为HEDS的存在使得原先DMPA的含量下降,亲水基团数量减少,这与吸水率测试结果一致。

2.4 交联型自修复WPU胶膜力学性能和自修复性能

表2为交联型自修复WPU的力学性能及自修复性能。由表2可知,WPU胶膜的拉伸强度随HEDS的增加而增加,当DMPA:HEDS物质的量比为1:1时,其拉伸强度(24.2 MPa)为未添加HEDS的PUR胶膜拉伸强度(13.1 MPa)的1.85倍;当HEDS添加量低于DMPA时,随着HEDS含量的增加,凝胶含量提高,双硫键的动态交换反应导致交联程度增加,拉伸强度提高。

由表2可知,HEDS提高了PUR胶膜的自修复强度和自修复效率(η), 100°C 下恒温24 h,DMPA:HEDS物质的量比为1:1时,胶膜修复后的拉伸强度(19.4 MPa)和自修复效率(80.1%)最高,分别为未添加HEDS的PUR胶膜的3.53和2.01倍。双硫键的存在赋予WPU良好的自修复性能,划痕部位的双硫键在可逆交换动态平衡反应下成功实现WPU

表2 交联型自修复WPU的力学性能及自修复性能

Tab. 2 Mechanical and self-healing properties of crosslinked WPU films

$n(\text{DMPA}):n(\text{HEDS})$	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tensile strength after healing/MPa	$\eta/\%$
1:0	13.1±0.9	917.1±8.2	5.5±0.2	39.8
7:3	18.7±0.5	749.6±3.9	9.4±0.1	50.2
1:1	24.2±0.2	601.5±6.7	19.4±0.5	80.1
3:7	22.2±0.6	291.3±3.2	12.7±0.3	62.2

的自修复。

2.5 交联型 WPU 胶膜热稳定性

图8为 $n(\text{DMPA}):n(\text{HEDS})$ 为1:0和1:1时PUR胶膜的TG曲线。HEDS的加入提高了WPU胶膜初始分解温度和最大质量损失速率温度,从而提高了胶膜的热稳定性。自修复交联PUR均主要存在两个热失重阶段,第一阶段为230~325 °C,主要是硬段的分解造成的质量损失,第二阶段是325~450 °C,为软段聚醚热分解生成气体小分子和可挥发大分子造成的质量损失。双硫键之间的交换反应构筑WPU交联结构,提高了样品热稳定性。

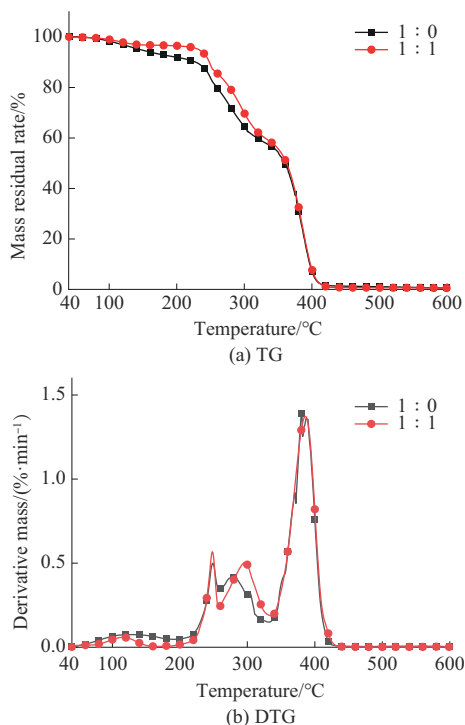


图8 交联型WPU胶膜的TG和DTG曲线

Fig. 8 TG and DTG curves of crosslinked waterborne PUR film

3 结论

利用PTMEG, PPG-3和IPDI合成NCO封端的预聚体,以DMPA和HEDS为扩链剂合成WPU乳液,并制备具有交联结构的PUR胶膜。

(1) 通过加入HEDS在PUR分子中成功引入双硫键,所制备WPU乳液固含量随HEDS含量增加而增大,WPU粒径随HEDS含量增加而增大。所制备WPU乳液呈弱碱性,放置一个月无沉淀和凝胶现象出现,具备良好的存储稳定性。

(2) WPU分子中双硫键显著提高WPU胶膜的交联度、拉伸强度、自修复后拉伸强度和自修复效率。当 $n(\text{DMPA}):n(\text{HEDS})=1:1$ 时,综合力学性能

最佳,100 °C下24 h后自修复效率最高达80.1%。

(3) 双硫键之间的交换反应构筑WPU的交联结构,提高样品的热稳定性。

参考文献

- [1] 乔鹏飞,刘洁,张斐斐,等.高固含量水性聚氨酯的研究进展[J].聚氨酯工业,2023,38(6):4-7,29.
QIAO Pengfei, LIU Jie, ZHANG Feifei, et al. Research progress of waterborne polyurethane with high solid content[J]. Polyurethane Industry, 2023, 38(6): 4-7, 29.
- [2] 陈秀梅.水性聚氨酯皮革涂饰剂的合成与研究[D].长春:长春工业大学,2014.
CHEN Xiumei. Synthesis and study of waterborne polyurethane leather coating agent[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2014.
- [3] 韩昶,卿宁,郭凯敏.水性聚氨酯多元改性的研究进展[J].中国皮革,2009(17):40-44.
HAN Chang, QING Ning, GUO Kaimin. Research progress in multi-component modification of waterborne polyurethane[J]. Chinese Leather, 2009(17): 40-44.
- [4] 刘峥.IPDI型水性聚氨酯的固含提高和表面能降低[D].合肥:中国科学技术大学,2010.
LIU Zheng. Improvement of solid content and reduction of surface energy of IPDI waterborne polyurethane[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2010.
- [5] 曾文华,金勇,李宇鹏,等.自修复水性聚氨酯研究进展[J].皮革科学与工程,2022,32(4):40-46.
ZENG Wenhua, JIN Yong, LI Yupeng. Research progress in self-healing waterborne polyurethane[J]. Leather Science and Engineering, 2022, 32(4): 40-46.
- [6] ZHANG M, ZHAO F, XIN W, et al. Room-temperature self-healing and reprocessable waterborne polyurethane with dynamically exchangeable disulfide bonds[J]. Chemistry Select, 2020, 5(15): 4 608-4 618.
- [7] CHEN S Y, ZHUANG R Q, CHUANG F S, et al. Synthetic scheme to increase the abrasion resistance of waterborne polyurethane-urea by controlling micro-phase separation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(24). DOI: 10.1002/app.50561.
- [8] 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]. Appl Polym Sci, 2024, 141. DOI: 10.1002/app.54892.
- [9] 王玉龙,李雅琼,林泽,等.双硫键和双硒键在自修复聚氨酯脲弹性体中的应用[J].高校化学工程学报,2023,37(3):413-420.
WANG Yulong, LI Yaqiong, LIN Ze, et al. Application of disulfide and diselenide bonds in self-healing poly(urethane urea) elastomers[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2023, 37(3): 413-420.
- [10] 黄晓文,张士玉,赵凯锋,等.含双硫键的自修复交联聚氨酯弹性

- 性体的合成与性能[J]. 高分子通报, 2018(5): 67-72.
- HUANG Xiaowen, ZHANG Shiyu, ZHAO Kaifeng, et al. Synthesis and properties of self-healing crosslinked polyurethane elastomers containing disulfide bonds[J]. Polymer Bulletin, 2018(5): 67-72.
- [11] KIM S M, EON H, SHIN S H, et al. Superior toughness and fast self-healing at room temperature engineered by transparent elastomers[J]. Advanced Materials, 2018, 30(1). DOI: 10.1002/adma.201705145.
- [12] FAN J, HUANG J, GONG Z, et al. Toward robust, tough, self-healable supramolecular elastomers for potential application in flexible substrates[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 13(1):1 135-1 144.
- [13] 张士玉. 交联型聚氨酯的合成及其室温自修复性能的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- ZHANG Shiyu. Study on the synthesis of cross-linked polyurethane and its room temperature self-healing performance[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2017.
- [14] WAN T, CHEN D J. Synthesis and properties of self-healing waterborne polyurethanes containing disulfide bonds in the main chain[J]. Mater Sci, 2017, 52: 197-207.
- [15] LIANG S, WANG P, SUN Z, et al. Microcrack self-healing capability of waterborne polyurethane/polyacrylate composites with dynamic disulfide bond[J]. Journal of Applied Polymer Science. 2023, 140(16). DOI:10.1002/ app.53744.
- [16] 王卓超, 孙春强, 姬栋超, 等. 高强度本征型自修复聚氨酯材料研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(8): 1-14, 29.
- WANG Zhuochao, SUN Chunqiang, JI Dongchao, et al. Research progress of high strength intrinsic self-healing polyurethane materials[J]. Surface Technology, 2022, 51(8): 1-14, 29.
- [17] PU W L, FU H, WANG H, et al. Realizing crack diagnosing and self-healing by electricity with a dynamic crosslinked flexible polyurethane composite[J]. Advanced Science, 2018(5). DOI: 10.1002/advs.201800101.
- [18] 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. Repairation of high-strength and self-healing polyurethane elastomer and its application as a flexible sensing substrate [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2023.
- [19] 李千龙, 王梓豪, 陈康, 等. 高强度自修复聚氨酯弹性体的制备及性能 [J]. 爆破器材, 2021, 50(6): 1-7.
- LI Qianlong, WANG Zihao, CHEN Kang, et al. Preparation and performances of self-healing polyurethane elastomers with high strength[J]. Explosive Materials, 2021, 50(6): 1-7.
- [20] KIM S U, LEE Y J, LIU J Q, et al. Broadband and pixelated camouflage in inflating chiral nematic liquid crystalline elastomers [J]. Nature Materials, 2022, 21(1):41-46.
- [21] 党海春, 伍伟玲, 吕嘉敏, 等. 高强度星型水性聚氨酯胶膜的制备及性能研究 [J]. 化工新型材料, 2022, 50(1): 108-112.
- DANG Haichun, WU Weiling, LYU Jiamin, et al. Preparation of star waterborne polyurethane with high tensile strength[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(1): 108-112.
- [22] LAI Y, KUANG X, ZHU P, et al. Colorless, transparent, robust, and fast scratch-self-healing elastomers via a phase-locked dynamic bonds design[J]. Advanced Materials, 2018, 30(38). DOI: 10.1002/adma. 201802556.