



移动阅读

## 可逆双交联网络自修复聚氨酯的制备与性能研究

王勇, 刘若凡, 金玉顺, 丁伟, 伍一波\*

(北京石油化工学院新材料与化工学院, 特种弹性体复合材料北京重点实验室, 北京 102617)

**摘要:**通过物理交联法制备一系列由可逆双硫键聚合物单交联网络和可逆-Fe<sup>3+</sup>配位键聚合物单交联网络组成的双交联网络聚氨酯弹性体, 得到可逆双交联网络互锁自修复聚氨酯材料(FSN)。该材料利用可逆双键网络中的二硫键和Fe<sup>3+</sup>配位键网中的金属配位键互穿互锁, 形成两个单交联网络协同的可逆双交联网络自修复弹性体材料。研究了双交联网络的自修复能力和力学性能, 实验结果表明, FSN网络的机械应力达到3.5 MPa; 聚合物自修复效率高达80%以上。该结果证明两个单交联网络间存在协同作用, 使得FSN比单一可逆聚合物网络在力学性能和自修复能力方面均有显著提升。

**关键词:**聚氨酯; 自修复聚合物; 双交联网络; 金属配位键; 二硫键

**中图分类号:**TQ323.8 **文献标志码:**A

## Preparation and Performance of Self-healing Polyurethane with Reversible Dual Cross-linked Networks

WANG Yong, LIU Ruofan, JIN Yushun, DING Wei, WU Yibo\*

(Beijing Key Laboratory of Special Elastomer Composites, School of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

**Abstract:** A series of double-crosslinked polyurethane elastomers were prepared by physically crosslinking a single-crosslinked network of reversible disulfide-bonded polymers and a single-crosslinked network of reversible Fe<sup>3+</sup>-coordination-bonded polymers. Through this, reversible double-crosslinked network interlocked self-repairing polyurethane materials were obtained and named as FSN. This kind of material utilized the disulfide bonds in the reversible double bond network and the metal coordination bonds in the Fe<sup>3+</sup>-coordination-bonded network to interpenetrate and interlock, thus forming a reversible double crosslinked network self-repairing elastomer material with the synergistic action of the two single crosslinked networks. The self-healing ability and mechanical properties of the double crosslinked networks were investigated, and the experimental results showed that the mechanical stress of the FSN network reached 3.5 MPa, and the self-healing efficiency of the polymer was more than 80%. This result demonstrates that there is a synergistic effect between the two single-crosslinked networks, which results in a significant increase in the mechanical properties and self-healing ability of FSN over a single reversible polymer network.

**Key words:** polyurethane; self-healing polymer; dual-crosslinked network; metal coordination bond; disulfide bond

收稿日期: 2023-06-11 修回日期: 2024-07-12 接受日期: 2024-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(52303002); 大学生研究训练计划(2023X00149)

第一作者简介: 王勇(1998-), 男, 硕士研究生, 主要从事高分子材料制备与研究。E-mail: 1183665014@qq.com。

\*通信作者: 伍一波(1978-), 男, 博士, 硕士研究生导师, 主要研究方向包括可控阳离子聚合方法研究、特种弹性材料开发应用以及功能化复合材料开发与研究等。E-mail: wuyibo@bipt.edu.cn。

## 引言

聚氨酯因具有优异的机械、化学和物理特性,被广泛用于建筑和冰箱的隔热材料、合成革、皮革涂饰剂等的生产制造。特别是,作为一类重要的皮革涂饰成膜剂,有着广泛的应用<sup>[1-4]</sup>。随着聚氨酯工业和科技的发展,传统聚氨酯因缺乏自修复能力而易受外部应力影响产生裂纹,缩短使用寿命,难以满足市场需求<sup>[5-7]</sup>。为提升聚氨酯材料寿命,研究者提出多种方法,如添加稳定剂、使用固化剂、交联改性、纳米增强及引入自修复化学键等<sup>[8-13]</sup>。其中,引入自修复化学键合成自修复材料高效且广泛应用,能减少原料损耗、降低维护成本、延长使用寿命,这也是近年来功能皮革涂层材料领域颇受关注的研究方向。

然而,在利用动态共价键和非共价键设计自修复材料时,前者力学性能优越而自修复效率较低,后者自修复效率高但力学性能欠佳<sup>[14-16]</sup>。Lai 等<sup>[17]</sup>报道了一种基于 Zn-Hbimcp 配位键的自愈合材料,自愈性良好但力学性能待增强。单一网络结构在力学、适应性和耐久性上有所不足,且力学性能与自修复效率常相互制约。为平衡这两大性能,研究者报道了双交联网络材料、纳米颗粒增强及相分离等策略<sup>[18-19]</sup>。其中,双交联网络聚合物材料(IPNs)作为新型共混物,由两种以上聚合物网络组成,在兼容性好时,刚性分子链段因极性强而物理纠缠,实现性能优化。Ballestero 等<sup>[20]</sup>在聚氨酯和丙烯酸/酯网络中采用接枝 IPNs 方法减少相分离。Chen 等<sup>[21]</sup>通过

聚氨酯与环氧树脂(EP)共混制备了 IPNs 复合材料,其互溶性赋予 IPNs 优异的阻尼性能。Yu 等<sup>[22]</sup>将聚氨酯掺入 EP 中形成 IPNs 复合材料,显著提高了拉伸强度和冲击强度。Wang 等<sup>[23]</sup>将含可逆 Diels-Alder 键的聚丙烯酸酯网络与含可逆 Schiff 碱键的聚醚网络互锁,发现 IPNs 具有卓越的力学性能。上述研究通过构建双重交联网络聚合物,利用非共价键或共价键实现自修复性能的增强。但上述研究工作多关注力学和阻尼性能,自愈合性能提升的报道较少。

鉴于此,提出利用非共价键和共价键构建双交联网络聚合物,通过含有双硫键的端羟基聚丁二烯(HTPB)聚氨酯(HB-SN)和 Fe<sup>3+</sup>金属配位键的 HTPB 聚氨酯(HB-FN),制备可逆双交联网络互锁的自修复弹性体材料(FSN)(图 1),研究 HB-SN 和 HB-FN 的反应机理及 FSN 双交联网络互锁聚合物的结构,探究 HB-SN 与 HB-FN 不同含量配比对 FSN 性能的影响和关系。基于 Fe<sup>3+</sup>形成的网络与二硫键形成的网络交联互锁,形成双交联网络聚合物,为解决单一网络自修复材料自修复性能与机械强度难以平衡的问题提供方法参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

4,4-二氨基二苯基二硫醚(APDS,工业级,上海玻尔化学试剂有限公司);HTPB(工业级,上海玻尔化学试剂有限公司);甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI,工业级,上海玻尔化学试剂有限公司);异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,工业级,上海玻尔化学试剂有限公

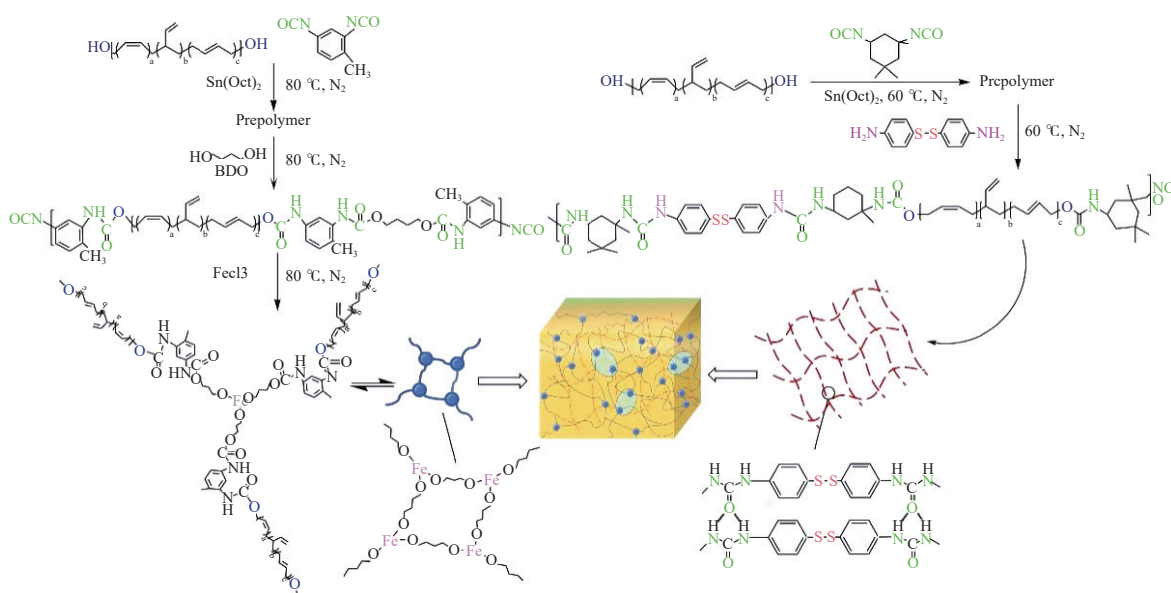


图 1 FSN 的双交联网络互锁结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of double cross-linked network interlocking structure of FSN

司);三氯化铁( $\text{FeCl}_3$ ,工业级,北京迈瑞达科技有限公司);1,4-丁二醇(BDO,工业级,北京伊诺凯科技有限公司);四氢呋喃(THF,分析纯,北京伊诺凯科技有限公司);甲醇(MeOH,分析纯,北京伊诺凯科技有限公司);辛酸亚锡(工业级,北京伊诺凯科技有限公司)。

### 1.2 实验仪器

集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S,上海力辰邦西仪器有限公司);傅立叶变换红外吸收光谱仪(FTIR-850,天津港东科技发展股份有限公司);差示扫描量热仪(TA-Q2000,美国,TA仪器公司);电子万能试验机(INSTRON 3366,美国,INSTRON公司);光学显微镜(Nikon LV100ND,北京新卓仪器有限公司);程序控制压片机及其模具(SY-6210-B,世研精密仪器有限公司)。

### 1.3 基于二硫键/ $\text{FeCl}_3$ 的聚氨酯网络的制备

将干燥完全的HTPB溶液逐滴加入含TDI和催化剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 的三口烧瓶中,置于80℃油浴内,在氮气气氛下搅拌反应1.5h。预聚后,缓慢滴加已溶于THF的APDS,继续反应24h。随后,加入过量甲醇终止反应并继续搅拌6h。重复3次溶解-析出过程,真空烘箱去除溶剂和微量试剂,得到产物HB-SN。

HTPB干燥2h后,与已溶解于THF的TDI和 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 混合搅拌1.5h,然后加入已溶于THF的氯化铁和扩链剂BDO。继续反应4.5h后,用甲醇使产物沉淀,倒出上层溶液,再用THF进行溶解,重复3次溶解-析出过程,真空烘箱去除溶剂和杂质,得产物HB-FN。

### 1.4 HB-SN/HB-FN互穿网络的制备

互穿网络聚氨酯采用溶剂法合成。先将HB-SN溶解于THF溶液,加入三口烧瓶中,在60℃油浴和氮气保护的条件下加热1.5h。随后,将溶于THF的HB-FN溶液加入三口烧瓶中,继续反应3.5h。反应结束后,将产物置于烘箱中固化并去除溶剂,最终制备出一系列互穿网络材料FSN。具体的配方如表1所示,设计5种不同配比的样品,分别标记为FSN-1、FSN-2、FSN-3、FSN-4和FSN-5。

### 1.5 表征方法

#### 1.5.1 傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试

FTIR的测试过程如下:称取一定量的聚氨酯样品,并将其放入试管中。然后,向试管中加入THF测试液,样品完全溶解。通过毛细管取一滴的液体样品,滴在反射附件上,使其自然成膜形成弹性

表1 制备FSN的HB-SN和HB-FN不同配比  
Tab.1 Different mass ratios of HB-SN and HB-FN for synthesizing FSN

名称	$n_{\text{HB-SN}} : n_{\text{HB-FN}}$	HB-SN/g	HB-FN/g	APDS/%	$\text{Fe}^{3+}/\%$
FSN-1	1 : 0.2	1.5	0.3	25	5
FSN-2	1 : 0.4	1.5	0.6	25	5
FSN-3	1 : 0.6	1.5	0.9	25	5
FSN-4	1 : 0.8	1.5	1.2	25	5
FSN-5	1 : 1.0	1.5	1.5	25	5

体薄膜。将薄膜置于傅里叶红外光谱仪测量光谱。扫描时间为64次,分辨率为 $4\text{ cm}^{-1}$ ,波长范围为 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

#### 1.5.2 差式扫描量热法(DSC)测试

DSC的测试过程如下:氮气流速50 mL/min,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 $120\text{ }^\circ\text{C}$ ,消除热历史,恒温5 min后,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度冷却至 $-90\text{ }^\circ\text{C}$ 。再次以同样的速率升至 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 进行测试。

#### 1.5.3 平衡溶胀实验测试

采用平衡溶胀实验方法,并依据Flory-Rehner方程进行计算<sup>[24]</sup>。以Flory-Rehner方程作为计算交联密度的公式(1)如下:

$$-\left[\ln(1-\varphi_r) + \varphi_r + X\varphi_r^2\right] = V_0 n \left(\varphi_r^{1/3} - \frac{\varphi_r}{2}\right) \quad (1)$$

式中: $V_0$ ——甲苯的摩尔体积, $\text{cm}^3/\text{mol}$ ;

$\varphi_r$ ——体积分数;

$n$ ——交联密度, $\text{mol}/\text{cm}^3$ ;

$X$ ——聚合物-溶剂作用参数。

经查文献,本实验采取 $X$ 值0.393<sup>[25]</sup>。尽管理论上 $X$ 值仅由聚合物和溶剂决定,但在实际研究中, $X$ 值会受到温度和交联程度等因素的影响;此外,由于Flory-Rehner公式(一个理想模型下的公式)的应用可能受到一定限制,因此计算出的交联密度应被视为相对值。体积分数( $\varphi_r$ )则通过以下公式(2)确定<sup>[26]</sup>:

$$\varphi_r = \frac{m_2/\rho_2}{m_2/\rho_2 + (m_1 - m_2)\rho_1} \quad (2)$$

式中: $\rho_1$ ——甲苯的密度, $\text{g}/\text{cm}^3$ ;

$\rho_2$ ——聚氨酯的密度, $\text{g}/\text{cm}^3$ ;

$m_1$ ——溶胀样品干燥前的质量, $\text{g}$ ;

$m_2$ ——溶胀样品干燥后的质量, $\text{g}$ 。

#### 1.5.4 拉伸应力测试

采用万用拉伸机测定聚合物的应力-应变曲线。应变率为 $50\text{ mm}/\text{min}$ ,采用单轴拉伸模式。样品为符合ASTMD412标准的哑铃形( $50\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times$

1 mm), 每个弹性体检测 3 个试样取平均值和标准差。通过曲线获取抗拉强度、模量、韧性和断裂伸长率, 其中模量由初始斜率决定, 韧性通过积分曲线面积确定。

### 1.5.5 自修复能力测试

为评估 HB-SN、HB-FN 及 FSN 系列聚氨酯的自修复能力, 进行了 3 项实验。首先, 在样品表面制造 1 mm 划痕, 加热处理后, 用偏振光显微镜和尼康显微镜观察裂纹变化。

为了研究整体自愈合情况, 将产物切割后重新拼接并加热(80 °C), 通过拉伸试验评估愈合程度。自愈效率可以用公式(3)计算得出:

$$P_{self-healing} = \frac{I_1}{I_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $I_0$ ——原有的拉伸应力, MPa;

$I_1$ ——愈合后的拉伸应力, MPa;

通过进行单轴拉伸试验, 确定其力学性能。愈合后, 将试样在万用拉伸机上进行拉伸应变试验, 以确定其自修复后的稳定力学性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 和 DSC 分析

图 2(a) 为 FSN 的 FTIR 图。可以看出在 3350、2921、1735 和 1549  $\text{cm}^{-1}$  处有明显的吸收峰, 这些特征峰分别归因于 -N-H、-CH<sub>2</sub>、-C=O 和 -C-N 的伸缩振动, 表明形成了聚氨酯键<sup>[27]</sup>。此外, 2270  $\text{cm}^{-1}$  处的 -NCO 伸缩带吸收峰已完全消失, 表明异氰酸酯在反应中已完全消耗, 证明聚氨酯的合成成功<sup>[27]</sup>。在图 2(a) 可以看出随着 Fe<sup>3+</sup> 含量的增加, 峰值在 3350  $\text{cm}^{-1}$  的 -N-H 键和峰值在 1735  $\text{cm}^{-1}$  的 -C=O 键的伸缩振动峰的吸收带变宽, 并且吸收峰向更高的峰值略微移动, 这些结果证明 Fe<sup>3+</sup> 和 N 和 O 上的孤对电子配位成功<sup>[28]</sup>。在图 2(b) 中, 在 HB-SN 和 FSN-1/2/3 的光谱中, 观察到 510  $\text{cm}^{-1}$  和 638  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰, 这分别对应于 -S-S- 和 -C-S 的特征峰, 证实聚合物中存在双硫键<sup>[29]</sup>。据此推测, 具有双硫键和聚氨酯链段的聚合物网络已成功制备。

经过聚合物 FTIR 光谱的分析, 初步可得 FSN

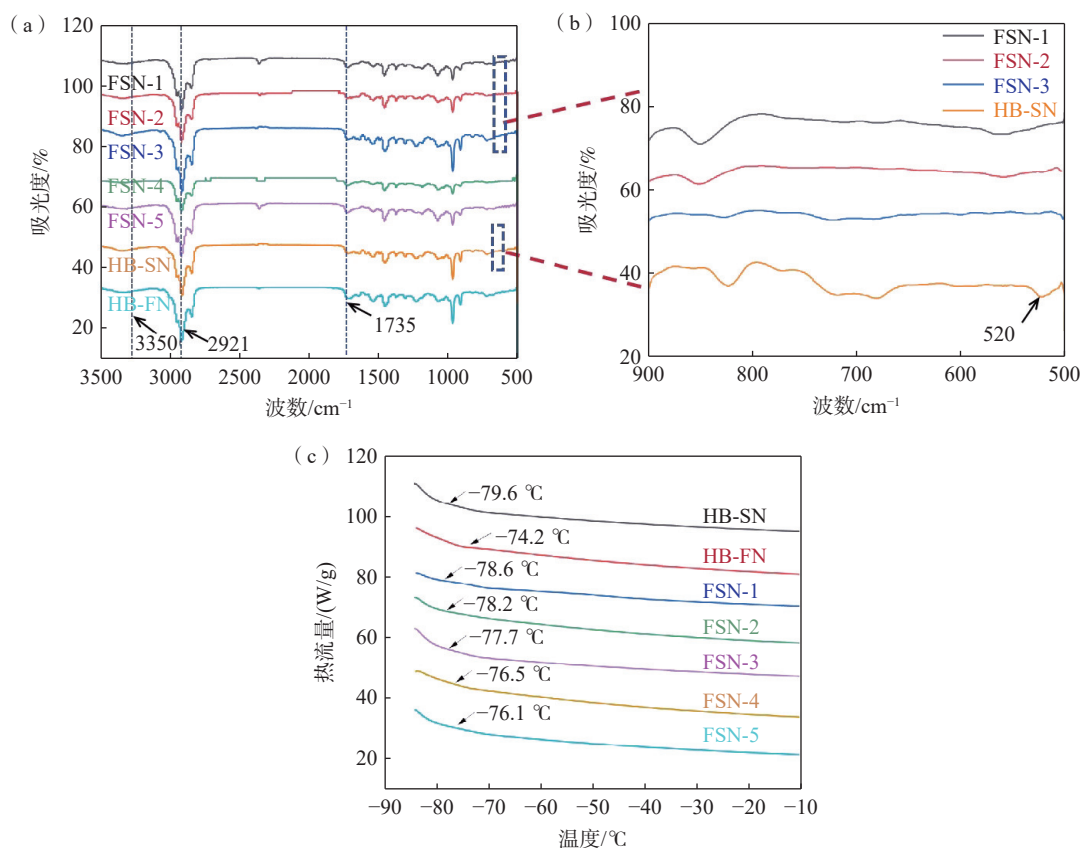


图 2 (a) HB-FN、HB-SN 和 FSN 多种聚合物的 FTIR 光谱图; (b) HB-SN 和 FSN-1/2/3 在波长 900~500  $\text{cm}^{-1}$  区域的 FTIR 光谱图; (c) HB-FN、HB-SN 和 FSN 的 DSC 曲线

Fig.2 (a) FTIR spectra of HB-FN, HB-SN and FSN polymers; (b) FTIR spectra of HB-SN and FSN-1/2/3 in the wavelength range of 900~500  $\text{cm}^{-1}$ ; (c) DSC curves of HB-FN, HB-SN and FSN



已成功引入  $Fe^{3+}$  和二硫键,接下来对其进行 DSC 测试。如图 2(c)所示,FSN 的玻璃化转变温度介于两个单一网络之间,且随 HB-FN 含量增加,FSN 的玻璃化转变温度逐渐升高。证明  $Fe^{3+}$  在双交联网络中起到增强的作用,使 FSN 的玻璃化转变温度升高。

### 2.2 交联网络结构分析

为探究 FSN 交联网络中铁离子配位键和共价键的构成,文章采用平衡溶胀实验测定交联密度。聚合物在甲苯中溶胀 48 h 至平衡,计算总交联密度。再将溶胀样品置于甲苯与氯乙酸混合液中浸泡 96 h,破坏二硫键共价网络,重新计算交联密度。

如图 3(a)所示,FSN 中  $Fe^{3+}$  配位交联密度高于二硫键交联密度,且总交联密度超过二者之和,表明 FSN 由共价和金属配位网络构成。由于 HB-FN 链的  $Fe^{3+}$  配位键拥有三个连接点,其内部交联度高于 HB-SN,与 DSC 结果相符。FSN 的交联密度随 HB-SN 和 HB-FN 配比变化,其中 FSN-3 的交联密度达  $2.01 \times 10^{-2} \text{ mol/cm}^3$ ,表明聚合物链连接紧密,增强 FSN 刚性和力学性能,抵抗外力形变。由图 3(b)可知,经过甲苯/氯乙酸溶液浸泡后,所有 FSN 的交联密度均显著下降,尤以 FSN-3 最为明显,其交联密度  $n$  降至  $8.6 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ ,相较于未酸化的 FSN-3 损失了  $11.5 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ 。由图 3(c)可以看出,甲苯/氯乙酸溶液可以破坏二硫键网络,而  $Fe^{3+}$  交联网络则保持其完整性。同时,研究中观察到 FSN 未被完全溶解,且其交联密度的变化趋势基本保持一致,这进一步证实 FSN 由 HB-SN 与 HB-FN 网络互锁构成,共同发挥协同作用。

为了探究 FSN 样品的交联密度与 HB-FN 物质的量占比之间的关系,将溶胀平和的 FSN 样品浸泡甲苯/氯乙酸溶液 36 h 后,进行质量称量,并对酸解前后 FSN 的交联密度进行计算,结果见表 2。由表 2 可知,HB-FN 的物质的量占比与 FSN 酸解前后的交联密度占比大致相同。因此,通过甲苯/氯乙酸溶液处理 FSN 双交联网络,可推算出 HB-FN 在双交联网络中的含量,提供了一种定量评估 HB-FN 在 FSN 中作用的有效手段。

### 2.3 力学性能分析

为了探究不同配比的两个单交联网络对 FSN 力学性能的影响,对样品进行了拉伸测试和拉伸加载-卸载测试。

如图 4(a)所示,随 HB-FN 含量增加,FSN 拉伸应力先增后减,且始终高于两个单交联网络的拉伸

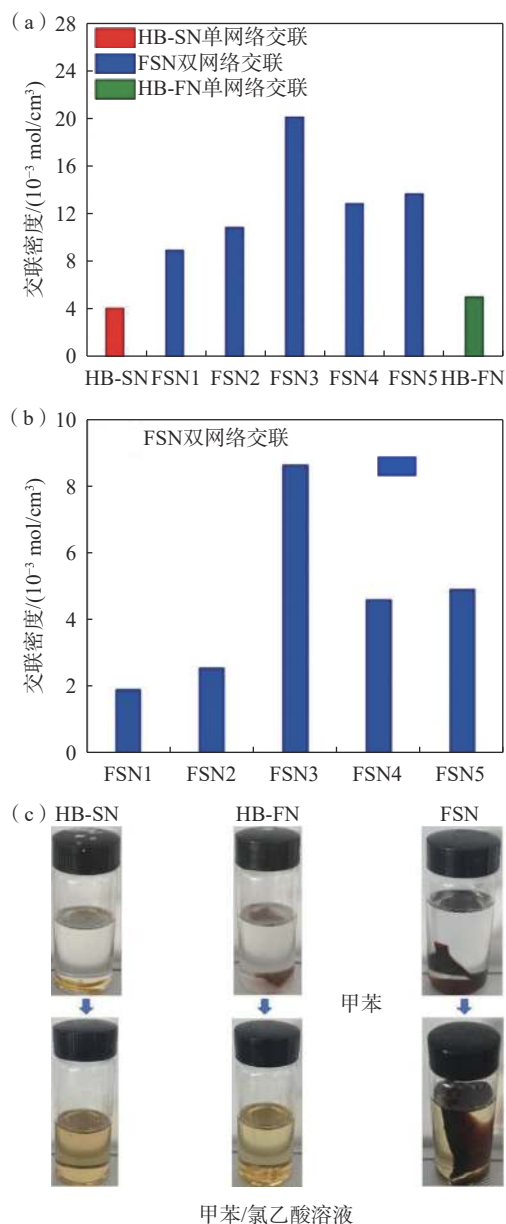


图 3 (a) 聚合物的交联密度; (b) 酸解后 FSN 的交联密度和相应平衡溶胀; (c) 聚合物相应平衡溶胀/溶解照片  
 Fig.3 (a) The crosslinking density of the polymers; (b) The crosslinking density of acid-degraded FSN and the corresponding photos from the equilibrium swelling; (c) Photos of the corresponding equilibrium swelling/dissolution experiment of the polymers

表 2 HB-FN 物质的量占比和 FSN 酸解前后的交联密度  
 Tab.2 Proportion of HB-FN molar quantity and crosslink density of FSN before and after acid hydrolysis

名称	HN-SN/mol	HN-FN/mol	HB-FN含量占比/%	FSN剩余的交联密度/%
FSN-1	1	0.2	16.7	19.2
FSN-2	1	0.4	28.6	23.4
FSN-3	1	0.6	37.5	42.7
FSN-4	1	0.8	44.5	35.6
FSN-5	1	1.0	50.0	35.7

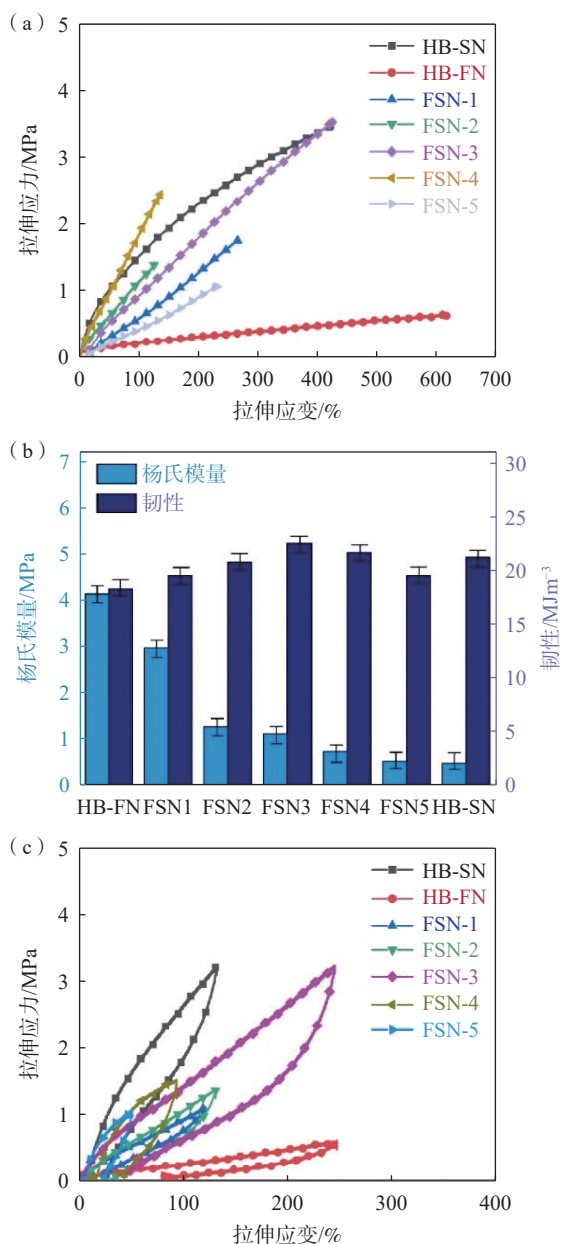


图4 (a) HB-SN、HB-FN和FSN-1/2/3/4/5聚合物的应力-应变曲线; (b) 聚合物的弹性模量和韧性; (c) HB-SN、HB-FN和FSN-1/2/3/4/5在其最大应变(0-400%)下的拉伸加载-卸载曲线

Fig.4 (a) Stress-strain curves of HB-SN, HB-FN and FSN-1/2/3/4/5 polymers; (b) Elastic modulus and toughness of the polymers; (c) Tensile loading-unloading curves of HB-SN, HB-FN and FSN-1/2/3/4/5 at their maximum strain (0-400%)

应力。其中,以FSN-3和FSN-4的力学性能最为突出,其拉伸强度超过3.5 MPa,高于两单交联网络应力总和,证明两个网络间存在一定的协同作用,因此增强了FSN的力学性能。由图4(b)所示,FSN-3的拉伸强度达3.66 MPa,弹性模量1.12 MPa,韧性 $21 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ ,拉伸应变高达420%,证实在特定比例下FSN的力学性能可实现提升,达到协同效果。然

而,比例不匹配或HB-FN过多会导致网络不完整、应力分布不均、应力集中,降低拉伸应力。因此,优化FSN力学性能需平衡两个网络比例。

图4(c)展示出聚合物加载-卸载曲线,每个循环均出现滞后环,表明存在能量耗散。其中,FSN-3双网络可以在0~400%的应变范围内循环拉伸,具有最大的滞后环和高弹性,而FSN-1、FSN-2和FSN-5的滞后环较小。这主要是因为FSN-3中两个网络具备完整性,可能形成更多的弱键,特别是 $\text{Fe}^{3+}$ 配位键的断裂,导致自由链的增加,最终形成一个更大的滞后环,相反其他FSN的磁滞回线的面积较小。上述结果表明,两个单交联网络间存在一定的协同作用。

## 2.4 自修复性能分析

图5(a)~(c)展示了HB-SN、FSN-3和FSN-4在显微镜下的自修复过程。在80℃下,研究不同愈合时间(2、6和12 h)的修复情况。研究表明,在80℃的条件下,HB-SN的划痕在12 h并没有明显修复的迹象。相较之下,FSN-3和FSN-4仅需短短12 h便能实现这一修复过程,说明二硫键与 $\text{Fe}^{3+}$ 配位键的存起到了协同作用,使FSN材料受损后能迅速自修复,延长使用寿命。为深入探究FSN弹性体的自修复能力,将哑铃状样品切分后,在80℃下使切割面紧密接触以促愈合(图5(d))。愈合12 h后,样品展现出出色坚韧性和强度,能承受拉伸作用,并以较小的伸长率成功拉起500 g的砝码。

接下来,将愈合后的聚合物进行拉伸试验测试其修复效率。如表3所示,所有样品的断裂应变修复率和杨氏模量均超过原始样品的60%。其中,FSN-3和FSN-4的修复效率达到80%以上。双交联网络FSN修复能力优于单一网络,因其独特结构使弹性和韧性增强,更好吸收和分散外力,从而表现出更好的损伤容限和修复能力。FSN系列样品断裂应变恢复率高于单网络,这说明在FSN内部存在多种自修复键的协同作用。总体而言,通过对FSN的热力学、交联结构、力学性能和自愈合性能的分析,证明两个单交联网络通过互锁得到了可逆双交联网络自修复聚氨酯,可为开发高性能自修复皮革涂层材料提供参考方案。

## 3 结论

通过助溶剂成功将金属铁离子网络与二硫键网络相互交联,构建出一种新颖的双交联网络聚合物

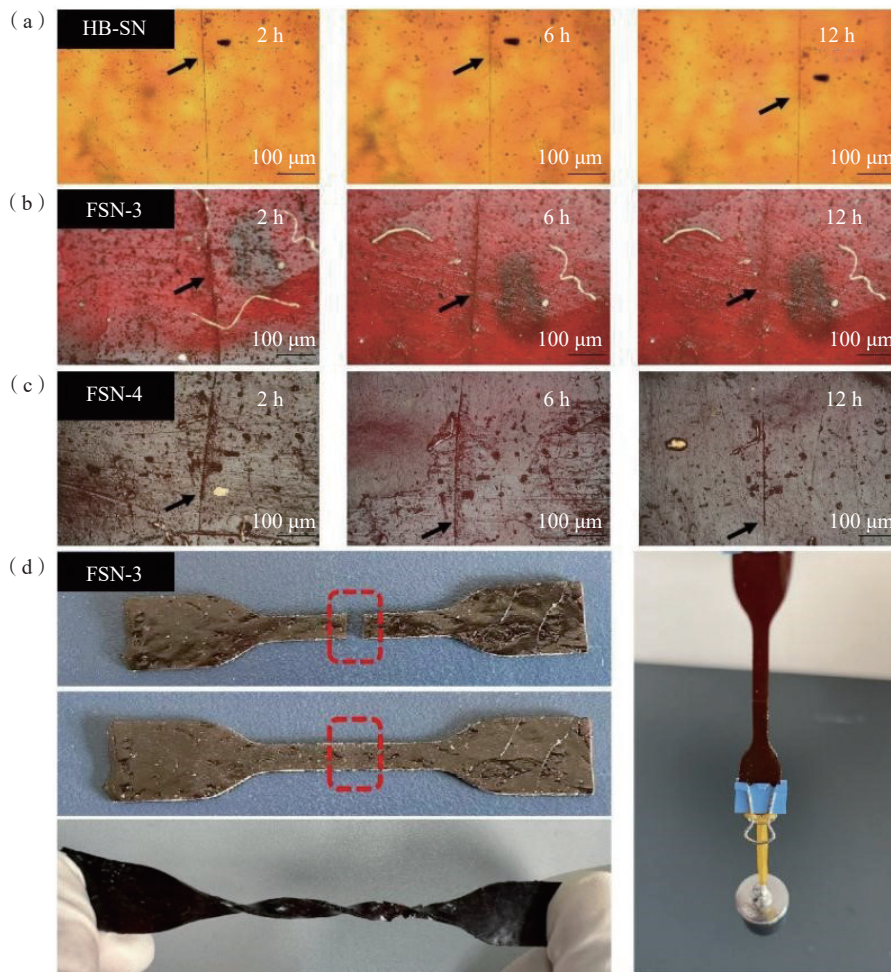


图 5 弹性体样品的自愈合图片: (a)HB-SN、(b)FSN-3、(c)FSN-4、(d) 基于 FSN-3 的损伤与修复过程  
Fig.5 Self-healing photos of elastomer samples: (a) HB-SN; (b) FSN-3; (c) FSN-4; (d) damage and healing process based on FSN-3

表 3 愈合前后样品的力学性能  
Tab. 3 Mechanical properties of samples before and after healing

名称	初始应变/%	修复后的应变/%	初始应力/MPa	修复后的应力/MPa
HB-SN	418±42	273±33	3.39±0.24	2.51±0.28
HB-FN	614±34	553±29	0.61±0.07	0.41±0.06
FSN-1	244±37	190±13	1.67±0.25	1.06±0.18
FSN-2	132±12	118±14	1.40±0.14	1.16±0.15
FSN-3	410±10	324±24	3.47±0.33	2.75±0.37
FSN-4	207±13	167±6	2.46±0.26	1.76±0.19
FSN-5	233±29	69±7	1.05±0.12	0.77±0.09

FSN。FSN 的独特结构和内部两个单交联网络相互作用赋予其卓越的自愈合能力(修复效率超过 80%)、力学性能(拉伸强度高达 3.66 MPa, 韧性达 21 MJ·m<sup>-3</sup>)和化学稳定性。研究结果为解决自修复聚氨酯材料在力学性能与自愈合能力之间存在的矛盾, 开发高性能自修复皮革涂层材料提供了参考方案。尽管 FSN 展现出了一定的应用潜力和价值, 但

目前的合成方法仍处于实验室规模, 尚未实现工业化生产和应用。因此, 为了推动自修复聚氨酯材料的工业化应用, 在未来的研究中还需进一步优化合成工艺, 提高反应效率和产物纯度, 同时降低生产成本和能耗。

参考文献:

[1] 梁飞飞, 王振亚, 王忠辉, 等. 水基聚氨酯回弹性与涂层耐磨性的关系研究[J]. 皮革科学与工程, 2018, 28(6): 5-11.  
LIANG F F, WANG Z Y, WANG Z H, et al. Study on the relationship between elasticity and wear resistance of waterborne polyurethane[J]. Leather Sci Eng, 2018, 28(6): 5-11. (in Chinese)

[2] 冯见艳, 王学川, 张哲, 等. 聚氨酯合成革绿色清洁生产发展趋势分析与探讨[J]. 皮革科学与工程, 2018, 28(1): 25-29, 45.  
FENG J Y, WANG X C, ZHANG Z, et al. Analysis and discussion on the development trend of green clean production of polyurethane synthetic leather[J]. Leather



- Sci Eng, 2018, 28(1): 25–29, 45. (in Chinese)
- [3] 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 W H, JIN Y, LI Y P, et al. Research progress in self-healing waterborne polyurethane[J]. *Leather Sci Eng*, 2022, 32(4): 40–46. (in Chinese)
- [4] 张进, 兰龙宇, 陈越军, 等. 静电纺制备负载美洛昔康聚己内酯纳米纤维膜[J]. 化学研究与应用, 2023, 35(12): 2967–2974.  
ZHANG J, LAN L Y, CHEN Y J, et al. Preparation of polycaprolactone nanofiber membrane loaded meloxicam by electrospinning[J]. *Chem Res Appl*, 2023, 35(12): 2967–2974. (in Chinese)
- [5] WANG C, ZHANG Y M, LI J M, et al. Shape memory properties of interpenetrating polymer networks (IPNs) based on hyperbranched polyurethane (HBPU)[J]. *Eur Polym J*, 2020, 123: 109393.
- [6] CHANG K, JIA H, GU S Y. A transparent, highly stretchable, self-healing polyurethane based on disulfide bonds[J]. *Eur Polym J*, 2019, 112: 822–831.
- [7] YANG Y L, LU X, WANG W W. A tough polyurethane elastomer with self-healing ability[J]. *Mater Des*, 2017, 127: 30–36.
- [8] ZENG Y N, LI J W, HU C Y, et al. Sustainable polyurethane networks with high self-healing and mechanical properties based on dual dynamic covalent bonds[J]. *Macromol Chem Phys*, 2023, 224(2): 2200322.
- [9] ZHANG L Z, GUAN Q B, SHEN A, et al. Supertough spontaneously self-healing polymer based on septuple dynamic bonds integrated in one chemical group[J]. *Sci China Chem*, 2022, 65(2): 363–372.
- [10] WU J R, CAI L H, WEITZ D A. Tough self-healing elastomers by molecular enforced integration of covalent and reversible networks[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(38): 1702616.
- [11] 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): 6505–6520.
- [12] 王淋, 张军锋, 何方, 等. 羟基硅油增强反应性聚氨酯涂层的制备及其性能[J]. 现代纺织技术, 2024, 32(7): 108–115.  
WANG L, ZHANG J F, HE F, et al. Preparation of hydroxyl silicone oil reinforced reactive polyurethane coatings and their properties[J]. *Adv Text Technol*, 2024, 32(7): 108–115. (in Chinese)
- [13] 于向天, 黄雷, 翟斌, 等. 增容剂对有机硅/聚氨酯热塑性弹性体性能的影响[J]. 有机硅材料, 2024, 38(2): 20–25.  
YU X T, HUANG L, ZHAI B, et al. Effect of compatibilizer on properties of silicone/polyurethane thermoplastic elastomer[J]. *Silicone material*, 2024, 38(2): 20–25. (in Chinese)
- [14] SONG T T, JIANG B J, LI Y D, et al. Self-healing materials: A review of recent developments[J]. *ES Mater Manuf*, 2021, 14: 1–19.
- [15] ROY N, BRUCHMANN B, LEHN J M. DYNAMERS: Dynamic polymers as self-healing materials[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(11): 3786–3807.
- [16] WANG P, YANG L, SUN M Q, et al. Self-Healable And Transparent Elastomers Based On Dual Reversible Networks[J]. *Macromol Mater Eng*, 2021, 306(3): 2000621.
- [17] LIN C H, SHENG D K, LIU X D, et al. Coordination bonds and Diels-alder bonds dual crosslinked polymer networks of self-healing polyurethane[J]. *J Polym Sci*, 2019, 57(22): 2228–2234.
- [18] FAN L F, RONG M Z, ZHANG M Q, et al. Repeated intrinsic self-healing of wider cracks in polymer via dynamic reversible covalent bonding molecularly combined with a two-way shape memory effect[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(44): 38538–38546.
- [19] 苗鑫, 张倩, 吴俊辰, 等. 硅氧烷改性聚氨酯界面调控低聚物的研制[J]. 有机硅材料, 2023, 37(2): 8–12.  
MIAO X, ZHANG Q, WU J C, et al. Preparation of siloxane modified polyurethane interface controlled oligomer[J]. *Silicone material*, 2023, 37(2): 8–12. (in Chinese)
- [20] DAI W T, XIE Z H, KE Y B, et al. Mechanical enhancement mechanism of interlocked polymer networks[J]. *Mater Today Phys*, 2022, 27: 100768.
- [21] BALLESTERO R, SUNDARAM B M, TIPPUR H V, et al. Sequential graft-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and acrylic/ester copolymers[J]. *Express Polym Lett*, 2016, 10(3): 204–215.
- [22] CHEN S B, WANG Q H, PEI X Q, et al. Dynamic mechanical properties of castor oil-based polyurethane/epoxy graft interpenetrating polymer network composites[J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, 118(2): 1144–1151.
- [23] YU P, LI G T, ZHANG L G, et al. Regulating microstructures of interpenetrating polyurethane-epoxy networks towards high-performance water-lubricated bearing materials[J]. *Tribol Int*, 2019, 131: 454–464.
- [24] DERUNTZ J A. End effect bending stresses in cables[J]. *J Appl Mech*, 1969, 36(4): 750–756.
- [25] BOET W J C, OUT J M M. Analysis of a flexible-riser top connection with bend restrictor[C]//Offshore Technology Conference. Houston, 1990.
- [26] LANE M, MCNAMARA J F, GIBSON R, et al. Bend stiffeners for flexible risers[C]//Offshore Technology Conference. Houston, 1995.
- [27] BARIKANI M, MOHAMMADI M. Synthesis and characterization of starch-modified polyurethane[J]. *Carbohydr Polym*, 2007, 68(4): 773–780.
- [28] 麻寿江, 胡婷, 陈子越, 等. 基于配位键和氢键的聚丙烯酸酯自修复膜材料的制备与性能[J]. 皮革科学与工程, 2024, 34(3): 31–37.  
MA S J, HU T, CHEN Z Y, et al. Preparation and properties of self-healing polyacrylate membrane materials based on coordination bond and hydrogen bond[J]. *Leather Sci Eng*, 2024, 34(3): 31–37. (in Chinese)
- [29] DENG X Y, XIE H, DU L, et al. Polyurethane networks based on disulfide bonds: From tunable multi-shape memory effects to simultaneous self-healing[J]. *Sci China Mater*, 2019, 62(3): 437–447.