

# 基于可逆共价键自修复聚氨酯的研究进展

刘超<sup>1,3</sup>, 薛新<sup>2</sup>, 殷青<sup>2</sup>, 李茜<sup>2</sup>,  
鲍艳<sup>3,4</sup>, 马建中<sup>3,4</sup>, 石磊<sup>5</sup>

(1. 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 3. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 4. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 5. 浙江禾欣科技有限公司, 浙江 嘉兴 314003)

**摘要:** 聚氨酯作为一种新兴的有机高分子材料, 被誉为“第五大塑料”, 以其优异的综合性能而广泛应用于轻工、建筑、汽车、航空和航天等领域。但是, 其在加工或使用过程中, 难免因外力作用而发生结构破坏, 从而极大地降低了材料的力学性能和产品的使用寿命。可逆共价键是一种能够在一定条件下实现可逆断裂与重组的动态共价键。因此, 将其引入聚氨酯分子链段中, 不仅对材料力学性能影响小且能够赋予其自修复功能, 从而显著提升产品的使用寿命和附加值。该文综述了基于可逆共价键自修复聚氨酯的修复机理和应用研究进展, 指出了自修复材料研究过程中存在的一些问题, 并对其未来发展趋势进行了展望。

**关键词:** 可逆共价键; 自修复; 聚氨酯; 机理; 应用

**中图分类号:** TQ317; TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 03-0454-08

## Research progress of self-healing polyurethane based on reversible covalent bonds

LIU Chao<sup>1,3</sup>, XUE Xin<sup>2</sup>, YIN Qing<sup>2</sup>, LI Xi<sup>2</sup>, BAO Yan<sup>3,4</sup>, MA Jianzhong<sup>3,4</sup>, SHI Lei<sup>5</sup>

(1. Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 5. Zhejiang Hexin Science and Technology Co., Ltd., Jiaxing 314003, Zhejiang, China)

**Abstract:** Polyurethane, as a new organic polymer material, is known as the “fifth largest plastic”, and is widely used in light industry, construction, automobile, aviation and aerospace fields due to its excellent comprehensive properties. However, in the process of processing or using, it is hard to avoid structural damage due to external force, which greatly reduces the mechanical properties of its materials and the service life of its products. Reversible covalent bond is a kind of dynamic covalent bond and can realize reversible fracture and recombination under a certain conditions. Therefore, the introduction of reversible covalent bond into the polyurethane molecular chain has a small impact on the mechanical properties of the material, and can give it a self-healing function, thereby significantly improving the service life and added value of its products. The self-healing mechanism and application research progress of self-healing polyurethane based on reversible covalent bonds are reviewed. Some problems in the research of its self-healing materials are pointed out, and the future development trend is prospected.

**Key words:** reversible covalent bonds; self-healing; polyurethane; mechanism; application

聚氨酯 (PU) 是通过异氰酸酯与多元醇/多元胺 发生加成聚合反应合成的嵌段聚合物, 因而可通过

收稿日期: 2021-07-23; 定用日期: 2021-11-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210752

基金项目: 国家自然科学基金 (22008145); 陕西省教育厅科研计划项目 (21JY004); 中国博士后科学基金 (2021M692861); 陕西高校新型智库 (陕西科技大学化工助剂与新材料发展研究中心) 开放基金 (ACNM-202110)

作者简介: 刘超 (1988—), 男, 博士, 讲师, E-mail: lc1010158@163.com。

调节单体结构实现对其性能的调节,从而满足其在不同应用场所的需求。其独特的柔韧性、耐磨性、耐介质性和易加工成型等特点使其广泛应用于涂层、柔性电子、生物医学等领域<sup>[1-3]</sup>。然而,聚氨酯材料在加工或使用过程中难免出现损伤,对其力学性能产生影响,从而降低其产品的美观性和使用寿命。

自修复材料是一种在材料受损时能够进行自我修复的智能材料,从而在一定程度上消除材料损伤带来的安全隐患<sup>[4-6]</sup>。自修复材料根据其修复机理可以分为外援型自修复材料和本征型自修复材料。相比于外援型自修复材料,本征型自修复材料不受修复剂供给量的限制,能够仅依靠自身结构实现多次自我修复<sup>[7-9]</sup>。本征型自修复材料主要是通过其分子链结构中或分子链间可逆共价键或可逆非共价键的可逆变换实现自我修复,相比于键能较低的可逆非共价键(如:氢键、金属配位、主客体作用、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用等),可逆共价键的键能仅次于永久性共价键(如图1所示)。因此,将可逆共价键引入聚氨酯分子链结构中,能够在赋予其优异自修复功能的同时保障其力学性能,从而受到众多研究者的关注<sup>[10]</sup>。

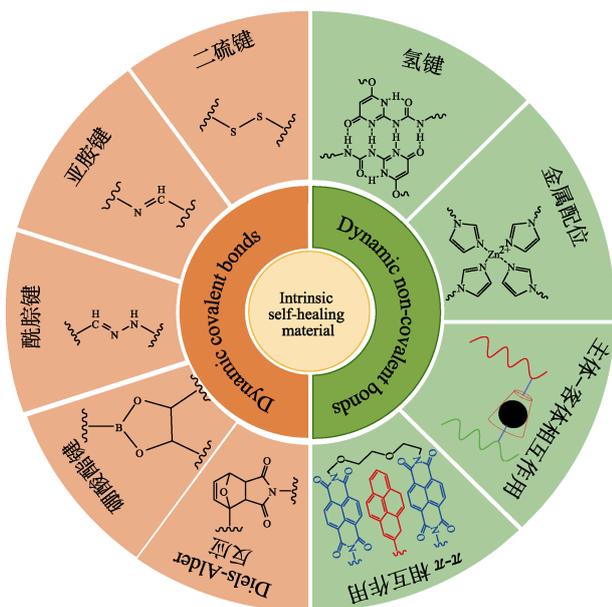


图1 本征型自修复材料的分类

Fig. 1 Classification of intrinsic self-healing materials

本文对基于可逆共价键的自修复聚氨酯材料的研究进展及应用领域进行了综述,并对其发展前景进行了展望,以期为基于可逆共价键的自修复聚氨酯材料的开发与实际应用提供借鉴。

## 1 可逆共价键的自修复机理

可逆共价键是一种能够通过热力学平衡反应完成分子间的交换和重组,从而实现可逆断裂与重组的动态键。可逆共价键的优势在于其键能低于共价

键,而高于可逆非共价键,从而能够在赋予可逆共价键材料优异自修复功能的同时,保障其力学性能。可逆共价键主要包括:Diels-Alder反应<sup>[11]</sup>、二硫键<sup>[12]</sup>、酰脲键<sup>[13]</sup>、亚胺键<sup>[14]</sup>和硼酸酯键<sup>[15]</sup>等(修复机理如表1所示)。

### 1.1 Diels-Alder 反应

Diels-Alder (DA) 反应又称为双烯加成反应,是含有碳碳不饱和键的亲二烯体化合物与共轭二烯类化合物发生加成反应生成环状化合物的反应<sup>[16-17]</sup>。该反应具有热可逆性,当温度升高时发生逆DA反应,共价键断裂;当温度降低时发生DA反应,共价键重新生成。在常见的DA反应中,由于呋喃和马来酰亚胺的高反应活性,使其成为最常用的共轭二烯体和亲二烯体。

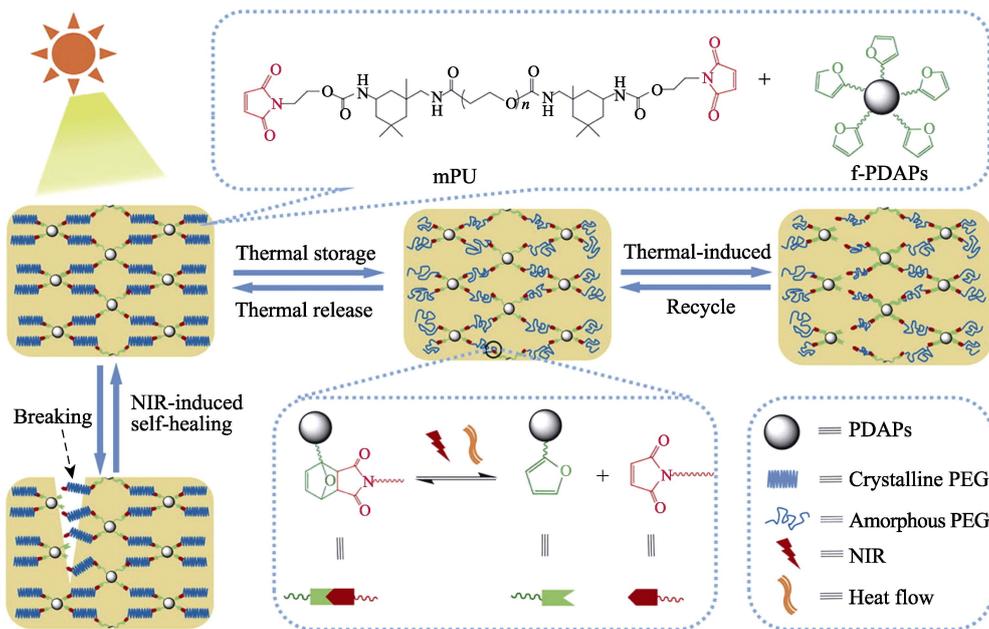
YANG等<sup>[18]</sup>通过溶胶-凝胶法制备了呋喃改性的二氧化硅纳米粒子(呋喃@SiO<sub>2</sub>),再将其与马来酰亚胺封端的聚氨酯预聚体(mPU)反应,合成了基于DA反应的自修复聚氨酯(PU-DA-SiO<sub>2</sub>)。研究发现,热可逆DA交联网络赋予了PU-DA-SiO<sub>2</sub>优异的自修复效率,在120℃修复2h,自修复效率达90%以上。其热诱导自修复过程是将热能转化为内能,内能触发DA键断裂和分子链运动,从而实现材料的快速愈合。呋喃@SiO<sub>2</sub>与聚氨酯基体形成的有机-无机网络赋予了PU-DA-SiO<sub>2</sub>优异的机械性能。此外,该材料在多次修复后仍具有良好的机械性能。在此基础上,YANG等<sup>[19]</sup>以呋喃修饰的聚多巴胺颗粒(f-PDAPs, f指呋喃修饰)作为交联剂和光热填料,通过DA反应合成端基为马来酰亚胺的聚氨酯相变材料(DPCM-x, x指f-PDAP与mPU的质量比)。研究发现,可逆DA网络和f-PDAPs的存在,使DPCM-x具有优良的近红外(NIR)诱导自愈能力、热诱导回收性能。当DPCM-x复合材料在近红外光下修复30s后,其自修复效率高达93.1%。此外,将其回收加工后,仍具有优异的机械性能和储热能力。其修复机理如图2所示。

可逆DA反应具有无需催化剂且效率高等优点。基于可逆DA反应的自修复聚氨酯不仅具有优异的机械性能,而且可以通过热压对其进行回收再加工,实现环保和可持续发展。但是,其应用也存在一定的局限性,由于其修复温度较高(≈120℃),因而在修复过程中极易导致其修复区域周围发生热变形或损伤。相比于热塑性材料,热固性材料具有更好的热稳定性。在热固性材料中,引入可逆Diels-Alder键比引入其他共价键更具优势,Diels-Alder键不仅可以在保障材料强度的同时赋予材料自修复性能,还可以通过热压方式进行回收再加工,而且制备原料来源广泛、价格便宜。

表 1 不同可逆共价键的修复机理图  
Table 1 Self-healing mechanism diagrams of different reversible covalent bonds

类别	自修复机理图
Diels-Alder 反应	
二硫键	$R_1-S-S-R_2 + R_3-S-S-R_4 \rightleftharpoons R_1-S-S-R_3 + R_2-S-S-R_4$
酰胺键	$R_1-C(=O)-NH-R_2 + R_3-C(=O)-NH-R_4 \rightleftharpoons R_1-C(=O)-NH-R_4 + R_3-C(=O)-NH-R_2$
亚胺键	$R_1-N=C-R_2 + R_3-N=C-R_4 \rightleftharpoons R_1-N=C-R_4 + R_3-N=C-R_2$
硼酸酯键	$R_1-B(OH)_2 + HO-CH(R_2)-CH(OH)-R_3 \rightleftharpoons R_1-B(O-CH(R_2)-CH(OH)-R_3) + H_2O$

注：R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>指端基或侧基。



注：PEG 为聚乙二醇；NIR 为近红外光

图 2 DPCM-x 复合材料自愈合、回收能力、太阳能到热能转换和能量储存的示意图<sup>[19]</sup>

Fig. 2 Schematic illustration of the DPCM-x composites with self-healing, recycling ability, solar-to-thermal energy conversion and energy storage<sup>[19]</sup>

### 1.2 二硫键

二硫键是由两个硫醇基团耦合而得到的一种动态共价键。二硫键可以在温度或光刺激条件下进行二硫键的可逆断裂和重组，也可与巯基通过可逆氧化还原反应从而实现二硫键的可逆断裂和重组，以此来制备对化学、温度或光响应的自修复材料<sup>[20-22]</sup>。

二硫键可分为脂肪族二硫键和芳香族二硫键，相比于芳香族二硫键，脂肪族二硫键的动态交换反

应需要在外界加热刺激条件才可进行。例如，LIU 等<sup>[23]</sup>合成了含二硫键的聚乙烯醇-接枝-ε-己内酯交联自修复聚氨酯 (PUSA)，该材料具有良好的自修复性能和可再加工性。PUSA 在 90 °C 下加热 24 h，修复效率高达 98%。同时，PUSA 经过 3 个热循环后，仍能恢复 93% 的力学性能。相比于脂肪族二硫键，芳香族二硫键的动态交换反应无需任何外界刺激条件即可进行，是为数不多的可用于室温自修

复体系的动态共价键之一。在室温修复条件下,引入可逆芳香二硫键比引入其他共价键更具优势,芳香二硫键不仅可以在室温下无需外界刺激便可进行自我修复,而且芳香二硫键的刚性结构赋予了材料优异的机械性能。LI等<sup>[24]</sup>合成了一种基于芳香二硫键和四重氢键的自修复聚氨酯弹性体。研究表明,体系中高密度的可逆二硫键赋予聚氨酯优异的自修复性能,而丰富的氢键作用诱导分子链的运动,显著提升了该材料的自修复效率。WU等<sup>[25]</sup>采用混合的异氰酸酯制备了具有高强度和近体温(40 °C)条件下高自愈的聚氨酯。研究发现,该聚氨酯具有优异的自修复效率,这主要归因于体系中异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)连接到芳香族二硫化物上,使得芳香族二硫键松散堆积,促进了它们的动态交换;同时,4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)的刚性结构赋予了其优异的机械性能。

基于可逆二硫键的自修复聚氨酯虽然具有化学响应、热响应、光响应等特点,但是其材料本身存在发黄、透明性差、机械强度低以及单体价格昂贵等问题。

### 1.3 酰脲键

酰脲键是醛基和酰肼经缩合反应而得到的一种动态共价键<sup>[26]</sup>。酰脲键通过调节 pH 或温度来进行化学键的可逆断裂和重组,以此来制备对 pH 或温度响应的自修复材料<sup>[27]</sup>。

史传英等<sup>[28]</sup>以苯二甲酸二酰肼和双丙酮醇为原料合成含酰脲键的双羟基化合物(AAD),并将其引入聚氨酯分子结构中,制备得到 pH 响应的自修复聚氨酯(PU-0)。研究发现,PU-0的拉伸强度为0.92 MPa,在室温下修复24 h后,其拉伸强度恢复94.6%。在此工作的基础上,MA等<sup>[29]</sup>又从墨鱼囊中提取分离得到带-NH<sub>2</sub>和-OH的天然黑色素纳米粒子(MNs),将其原位引入上述聚氨酯结构中,合成MNs改性的pH响应自修复聚氨酯(PUs)。与未改性自修复聚氨酯相比,MNs改性聚氨酯的力学性能更好,且在室温下修复24 h后,自修复效率高达99%。

可逆酰脲键具有合成过程简单、热力学稳定、反应速率快、产率高等特点。将可逆酰脲键引入聚氨酯链段中可以赋予聚氨酯良好的自修复功能,但是其机械强度低。

### 1.4 亚胺键

亚胺键是氨基和醛基/酮经过缩合反应得到的一种可逆共价键。亚胺化合物有3种平衡反应:亚胺交换、亚胺缩合/水解和亚胺复分解。3种平衡反应可以通过调节 pH 或温度来进行化学键的可逆断裂和重组,以此来制备对 pH 或温度响应的自修复

材料<sup>[30-31]</sup>。

HU等<sup>[32]</sup>以芳香亚胺二醇为扩链剂,制备了亚胺改性的PU自修复弹性体(PUI)。研究发现,PUI具有优异的自修复效率(高达96%)和机械性能(拉伸强度高达40 MPa)。其优异的自修复效率主要归因于PUI的动态亚胺交换反应被锁定在硬相中,随着温度的升高,亚胺键的交换反应加速了硬相的弛豫,从而加快其自修复速率。同时,C=N双键的刚性结构和芳香亚胺二醇的对称和刚性结构赋予PUI优异的机械强度。LEE等<sup>[33]</sup>以胱氨酸和香草醛为原料合成了含有二硫键和亚胺的席夫碱,并将其引入聚氨酯(PU)链段中,制备出具有双动态共价键的自修复聚氨酯(SPU)。研究发现,SPU在65 °C热处理60 min或者紫外光下照射120 min可完全愈合。这主要归因于可逆亚胺和二硫键的存在确保了SPU有优良的紫外光诱导自愈能力、热诱导回收性能。此外,该SPU经过3次回收加工后,仍能保持97%的力学性能。FAN等<sup>[34]</sup>将含有芳香席夫碱的功能单元(ASB)引入水性聚氨酯链段结构中,合成了一种可见光诱导的自修复聚氨酯(ASB-WPU)。研究发现,ASB能够在可见光照射下发生亚胺交换反应,从而实现动态可逆自修复。

可逆亚胺键具有合成过程简单、产率高、副产物少等特点。将可逆亚胺键引入聚氨酯链段中能够赋予聚氨酯良好的自修复功能,但是其稳定性差,从而严重制约了其实际应用范围。

### 1.5 硼酸酯键

硼酸酯键是硼酸和二醇在水溶液中缩合得到的一种动态共价键<sup>[35]</sup>。同时,硼酸可以通过水解反应脱水形成硼氧六元环,硼氧六元环/硼酸的动态平衡可以通过温度、Lewis碱或水的添加/去除进行可控调节<sup>[36]</sup>。

XU等<sup>[37]</sup>基于芳香二硫键和硼酸酯键合成了自修复型聚氨酯(IPDI-PBA-BA)。得益于双动态网络结构,该聚氨酯具有优异的自修复性能和力学性能(拉伸强度高达27.3 MPa,断裂伸长率为1177%)。该聚氨酯在60 °C自修复24 h后,修复效率高达99%。SONG等<sup>[38]</sup>制备了含有可逆硼酸酯键和硼-氮配位的自修复聚氨酯弹性体(PU-BN<sub>x</sub>)。研究发现,该材料兼具良好的水辅助自修复特性。硼-氮配位的引入不仅有利于提升材料的自愈合效率,而且大大提高了其力学性能。硼-氮配位不仅促进了硼酸酯键的形成和解离,而且通过分子间和分子内配位链折叠显著增强了PU-BN<sub>x</sub>的机械性能。此外,该材料还可以在室温润湿条件下实现高效自修复。

可逆硼酸酯键的动态交换反应在水/水蒸气刺激下即可进行,是为数不多的可用于室温自修复体

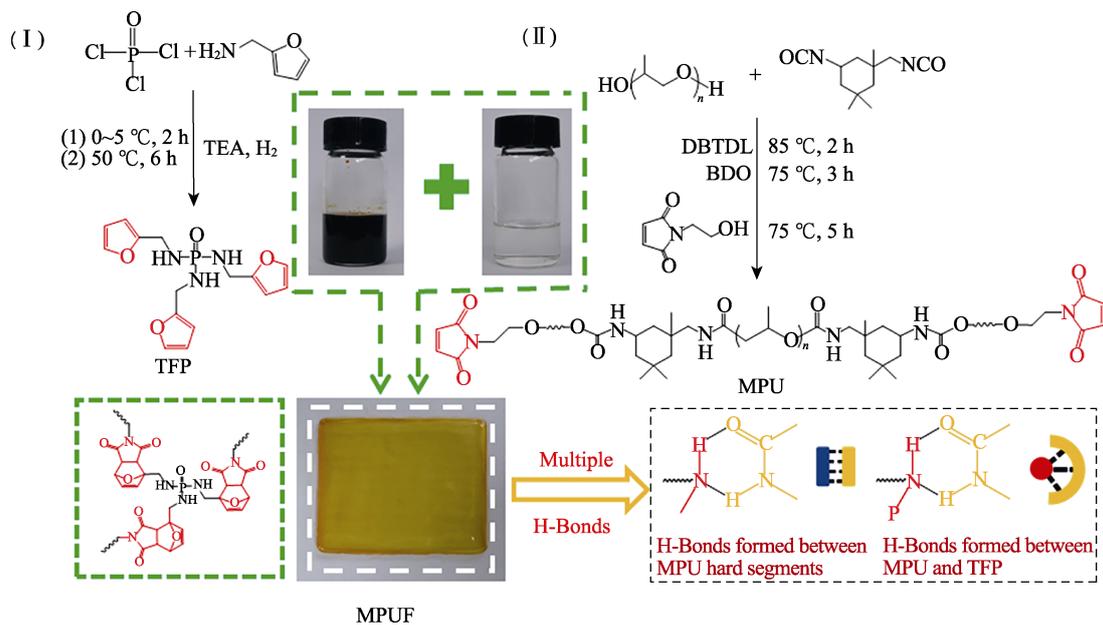
系的动态共价键之一。将可逆硼酸酯键引入聚氨酯链段中，赋予了聚氨酯良好的自修复性能和机械性能。因而，针对不便于进行光照或加热处理的自修复材料，可逆硼酸酯键具有其独特的优势，不仅能够在水蒸气的添加/去除条件下实现自我修复，而且能够通过硼酸酯键的刚性结构赋予材料良好的机械性能。但是，含可逆硼酸酯键的聚氨酯材料存在耐水性差的问题。

## 2 基于可逆共价键自修复聚氨酯材料的应用进展

### 2.1 涂层领域

聚氨酯因其优良的附着力、耐候性、耐化学腐蚀性以及装饰性使其广泛地应用于涂层领域。聚氨酯涂层作为一种聚合物基的复合材料，主要起防护、绝缘和装饰等作用。但是，涂层的厚度较薄，在使用过程中难免因刮擦、磕碰等外力导致涂层遭到损坏，从而影响其防护功能和美观性，赋予聚氨酯涂层材料自修复功能可以有效延长其使用寿命<sup>[39-41]</sup>。LIU 等<sup>[42]</sup>将光敏基团和 DA 动态共价键同时引入聚

氨酯分子链段结构中，合成了基于动态 DA 反应的 UV 固化自修复涂层。研究发现，体系中刚性的环结构，赋予了涂层较高的铅笔硬度（硬度可达 3H）。由于体系中动态非共价键（氢键）和 DA 动态共价键的协同作用，该涂层在 60 s 内能够实现自主修复机械损伤。此外，由于聚氨酯涂层本身阻燃性能较差，因而其极易燃烧并引发火灾，从而对人们的生命财产安全造成极大威胁，严重阻碍了其实际应用。因此，开发阻燃型自修复聚氨酯涂层具有重要意义。YANG 等<sup>[43]</sup>通过亲核取代反应制备了磷基反应型阻燃剂三（2-呋喃基）磷酰胺（TFP），并通过 DA 反应合成马来酰亚胺端基阻燃自修复聚氨酯涂层（MPUF）（制备流程如图 3 所示）。研究发现，在燃烧过程中，TFP 在 MPUF 表面形成连续致密的膨胀炭层，阻断了氧气、可燃气体和热量的传递，从而赋予了 MPUF 良好的阻燃性能，与纯 PU 相比，含磷聚氨酯弹性体的极限氧指数（LOI）可达 28.5%，峰值热释放速率（PHRR）降低了 12.3%。同时，由于体系中含有可逆 DA 网络和多个氢键，确保了 MPUF 具有优异的自修复性能。



注：DBTDL 为二月桂酸二丁基锡；TEA 为三乙胺；BDO 为 1,4-丁二醇

图 3 MPUF 的制备方法<sup>[43]</sup>

Fig. 3 Schematic illustration of the preparation of the MPUF<sup>[43]</sup>

聚氨酯优异的综合性能使其在涂层领域应用广泛，赋予其自修复功能虽然能够延长服役寿命，但是其功能性较单一。因此，可通过将功能单体引入自修复聚氨酯链段中或将功能性纳米粒子与其进行一定的物理/化学结构设计，在赋予其自修复性能的同时赋予其更多功能（防腐、疏水、阻燃和耐磨等），从而提升涂层的附加值。

### 2.2 柔性电子领域

聚氨酯因独特的柔韧性使其作为基体广泛地应用在柔性电子领域<sup>[44]</sup>。但是，柔性电子器件在使用过程中长期弯曲、折叠以及划伤等行为，导致材料受到损坏，从而会缩短设备的使用寿命、降低设备运行的可靠性<sup>[45-46]</sup>。赋予柔性电子材料自修复功能不仅能延长其使用寿命，而且对于保障其应用可靠

性具有重要影响。LI等<sup>[47]</sup>基于动态二硫键合成了自修复聚氨酯(AL-PU),并以AL-PU为基体构建了自修复电子皮肤。研究发现,体系中动态芳香二硫键不仅具有自我修复的能力,还具有消除自由基的抗老化功能;同时,电子皮肤可以在碱性溶液(pH=14)中降解回收,实现环保和可持续发展。YING等<sup>[48]</sup>通过一锅合成法制备了含多分散硬段、疏水软段和动态芳香二硫键的聚氨酯(BS-PU),向其中加入镓锡合金液态金属,制备了一种自修复电子皮肤。研究发现,制备的电子皮肤具有优异的疏水性和自修复性能,在水中浸泡3d,其形状、微观结构和导电性能均能保持稳定。此外,将浸湿的导线经过切割和自我修复过程后,其机械强度和导电性能均可以完全恢复。

自修复聚氨酯在柔性电子领域具有广泛的应用前景,但其本身电学性能较差且导电材料通常不具备自修复功能,从而对其柔性电子器件的性能造成极大的限制。因此,未来应致力于将导电材料以沉积、嵌入或化学修饰等方法与自修复聚氨酯基材进行组装,从而研发出具有优异导电性能 of 自修复聚氨酯。

### 2.3 生物医学领域

聚氨酯因其具有耐磨、成本低廉、耐化学稳定和生物相容性好等性能使其广泛地应用在生物医学领域<sup>[49-50]</sup>。但是,生物医学材料在使用过程中难免因外力、拉伸/压缩或温度等作用影响而发生损伤或破裂,从而给患者生命健康造成极大危害。赋予生物医学材料自修复功能不仅能延长其使用寿命,而且对于保障其应用安全性具有重要意义。LIN等<sup>[51]</sup>利用醛基封端的聚氨酯(DFPU)和壳聚糖上的氨基(CS)发生席夫碱反应,制备了具有可生物降解的自修复冻凝胶(CS-PU)。研究发现,CS-PU具有优异的自修复性能和细胞增殖能力,将神经干细胞(NSCs)放入CS-PU培养7d,发现其细胞活力为空白对照的571%。此外,该冻凝胶具有良好的可降解能力和可注射性能,将CS-PU注入大鼠体内28d可完全降解。EOM等<sup>[52]</sup>基于动态芳香二硫键合成了自修复碳酸盐型聚氨酯(C-IPSS)。研究发现,C-IPSS具有良好的生物相容性和自修复能力,将C-IPSS浸入细胞培养皿中,发现C-IPSS对细胞的毒性可忽略不计。此外,将C-IPSS植入大鼠体内12周,也没有明显的发炎现象。

随着聚氨酯材料在生物医学领域应用愈加广泛,其生物毒性和可生物降解性也受到研究者的广泛关注。但自修复聚氨酯材料在完成自我修复过程中会经历分子链段的解离和重组,且在生物体内发生降解,而其解离产物和降解产物对细胞的毒性未

知,因而设计解离和降解后产物生物相容性好的自修复聚氨酯,并深入探究其产物结构与生物毒性和代谢水平的对应关系成为未来研究的重点。

### 3 结束语与展望

基于可逆共价键自修复聚氨酯材料的出现可以极大地延长产品的使用寿命,减少资源浪费,在涂层、柔性电子和生物医学等领域有广泛的应用潜力。但是距离其实际应用仍面临诸多问题亟待解决,主要有:

(1) 材料的自修复效率与分子链的运动能力密切相关,而材料的力学强度依赖于分子链的刚性,因而开发兼具优异自修复性能与机械性能的材料是其面临的问题。

(2) 大部分本征型自修复聚氨酯材料都需要外界条件(光照、高温、pH或氧化剂/还原剂等)刺激才能进行自修复,该类响应条件严苛且容易对材料本身造成二次伤害(如:加热会导致损伤外围因受热发生变形;紫外光照射导致材料内部不饱和键断裂,材料性能急剧降低),从而很大程度上限制了其应用范围,因而修复条件是其面临的问题。

(3) 自修复功能单体价格昂贵,导致其生产成本较高,因而开发廉价的功能单体是其面临的问题。

(4) 原料来源严重依赖石化资源,且其产品难以自然降解,废弃后对环境造成极大污染,因而开发可降解的聚氨酯材料是其面临的问题。

基于以上问题与前人研究结果,未来基于可逆共价键自修复聚氨酯的开发可望从以下几方面重点研究:

(1) 将多重可逆非共价键或纳米填料与可逆共价键同时引入聚氨酯体系中,有望在提升其自修复性能的同时提升其机械性能。

(2) 开发新的自修复结构单元或通过配位作用降低自修复单元解离/重组所需的活化能,以获得温和条件下实现自修复功能的体系。

(3) 利用生物质材料绿色环保、节能减排、原料可再生的特点,寻求具有自修复功能的生物质原料,开发具有自修复功能的生物质聚氨酯材料。

上述问题的解决将有助于推动自修复聚氨酯的开发与应用拓展,以快速实现其产业化与实际应用的需求。

### 参考文献:

- [1] QIAN Y, DONG F, GUO L, *et al.* Terpene derivative-containing silicone two-component waterborne polyurethane for coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 153(6): 106137-106146.
- [2] JIA Y P, SUN R Z, PAN A M, *et al.* Flexible and thin multifunctional waterborne polyurethane/Ag film for high-efficiency electromagnetic

- interference shielding, electro-thermal and strain sensing performances[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 210: 108668-108678.
- [3] LI Y, YANG Z, ZHANG J, *et al.* Novel polyurethane with high self-healing efficiency for functional energetic composites[J]. *Polymer Testing*, 2019, 76: 82-89.
- [4] WANG S Y, MAREK W U. Self-healing polymers[J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(8): 562-583.
- [5] KANG J H, JEFFREY B H, BAO Z N, *et al.* Self-healing soft electronics[J]. *Nature Electronics*, 2019, 2(4): 144-150.
- [6] COSTENYIN C, NOCERA D G. Self-healing catalysis in water[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(51): 13380-13384.
- [7] WANG Y, LIU Q, LI J H, *et al.* UV-triggered self-healing polyurethane with enhanced stretchability and elasticity[J]. *Polymer*, 2019, 172: 187-195.
- [8] LIU Y, LI Z, ZHANG Z, *et al.* Thermal-driven self-healing waterborne polyurethane with robust mechanical properties based on reversible phenol-carbamate network and Fe<sup>3+</sup>-catechol coordination bond[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 153: 106153-106164.
- [9] LIN C, GE H, WANG T, *et al.* A self-healing and recyclable polyurethane/halloysite nanocomposite based on thermoreversible Diels-Alder reaction[J]. *Polymer*, 2020, 206: 122894-122920.
- [10] QU Q, WANG H, HE J, *et al.* Analysis of the microphase structure and performance of self-healing polyurethanes containing dynamic disulfide bonds[J]. *Soft Matter*, 2020, 16(39): 9128-9139.
- [11] DU W, JIN Y, SHI L, *et al.* NIR-light-induced thermoset shape memory polyurethane composites with self-healing and recyclable functionalities[J]. *Composites, Part B: Engineering*, 2020, 195: 108092-108101.
- [12] YAN C, YANG F, WU M, *et al.* Phase-locked dynamic and mechanoresponsive bonds design toward robust and mechanoluminescent self-healing polyurethanes: A microscopic view of self-healing behaviors[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(23): 9376-9382.
- [13] ZHAI L, NARKAR A, AHN K. Self-healing polymers with nanomaterials and nanostructures[J]. *Nano Today*, 2020, 30: 100826.
- [14] URBAN M W, DAVYDOVICH D, YANG Y, *et al.* Key-and-lock commodity self-healing copolymers[J]. *Science*, 2018, 362(6411): 220-225.
- [15] LIU C, YIN Q, LI X, *et al.* A waterborne polyurethane based leather finishing agent with excellent room temperature self-healing properties and wear-resistance[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 4(18): 138-149.
- [16] YANG S W, DU X S, DU Z, *et al.* Robust, stretchable and photothermal self-healing polyurethane elastomer based on furan-modified polydopamine nanoparticles[J]. *Polymer*, 2020, 190: 122219-122240.
- [17] FANG Y, DU X, CHENG X, *et al.* Preparation of living and highly stable blended polyurethane emulsions for self-healing films with enhance toughness and recyclability[J]. *Polymer*, 2019, 188: 122142-122170.
- [18] YANG S W, WANG S, DU X S, *et al.* Mechanically and thermo-driven self-healing polyurethane elastomeric composites using inorganic-organic hybrid material as crosslinker[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(6): 1161-1170.
- [19] YANG S W, WANG S, DU X S, *et al.* Recyclable and self-healing polyurethane composites based on Diels-Alder reaction for efficient solar-to-thermal energy storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125654.
- [20] CHANG K, JIA H, GU S Y. A transparent, highly stretchable, self-healing polyurethane based on disulfide bonds[J]. *European Polymer Journal*, 2018, 122: 822-831.
- [21] BEHERA P K, RAUT S K, MONDAL P, *et al.* Self-healable polyurethane elastomer based on dual dynamic covalent chemistry using Diels-Alder “click” and disulfide metathesis reactions[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(2): 847-856.
- [22] 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]. *Science China Materials*, 2019, 62: 437-447.
- [23] LIU M, ZHONG J, LI Z, *et al.* A high stiffness and self-healable polyurethane based on disulfide bonds and hydrogen bonding[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 124: 109475-109500.
- [24] LI K, XU Z, ZHAO S, *et al.* Biomimetic, recyclable, highly stretchable and self-healing conductors enabled by dual reversible bonds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371: 203-212.
- [25] WU H, LIU X, SHENG D, *et al.* High performance and near body temperature induced self-healing thermoplastic polyurethane based on dynamic disulfide and hydrogen bonds[J]. *Polymer*, 2020, 241: 123261-123300.
- [26] NAM T K, JANG D O. Radical “on water” addition to C=N bond of hydrazones: A synthesis of isoindolinone derivatives[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2018, 83(14): 7373-7379.
- [27] TIAN M, SHI X, ZHANG X, *et al.* Synthesis of 4-acylpyrazoles from saturated ketones and hydrazones featured with multiple C(sp<sup>3</sup>)-H bond functionalization, C—C bond cleavage and re-organization[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2017, 82(14): 7363-7372.
- [28] SHI C Y(史传英), MA X Y(马小越), HUANG X W(黄晓文), *et al.* Preparation and properties of self-healing polyurethane based on reversible acylhydrazone bond[J]. *Macromolecule Bulletin(高分子通报)*, 2019, (9): 45-57.
- [29] MA X, SHI C, HUANG X, *et al.* Effect of natural melanin nanoparticles on a self-healing cross-linked polyurethane[J]. *Polymer Journal*, 2019, 51(6): 547-558.
- [30] AGUIRRESAROBÉ R H, NEVEJANS S, RECK B, *et al.* Healable and self-healing polyurethanes using dynamic chemistry[J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 114: 101362-101393.
- [31] SONG F, LI Z S, JIA P Y, *et al.* Tunable “soft and stiff”, self-healing, recyclable, there adapt shape memory biomass polymers based on multiple hydrogen bonds and dynamic imine bonds[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(21): 13400-13410.
- [32] HU J, MO R, SHENG X, *et al.* A self-healing polyurethane elastomer with excellent mechanical properties based on phase-locked dynamic imine bonds[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(14): 2585-2594.
- [33] LEE S H, SHIN S R, LEE D S. Self-healing of cross-linked PU via dual-dynamic covalent bonds of a Schiff base from cystine and vanillin[J]. *Materials & Design*, 2019, 71: 107774-107803.
- [34] FAN W, JIN Y, SHI L, *et al.* Developing visible-light-induced dynamic aromatic Schiff base bonds for room-temperature self-healable and reprocessable waterborne polyurethanes with high mechanical properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(14): 6757-6767.
- [35] SHAN M, GONG C, LI B, *et al.* A pH, glucose, and dopamine triple-responsive, self-healable adhesive hydrogel formed by phenyl borate-catechol complexation[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(19): 2997-3005.
- [36] GUO R, SU Q, ZHANG J, *et al.* Facile access to multisensitive and self-healing hydrogels with reversible and dynamic boronic ester and disulfide linkages[J]. *Biomacromolecules*, 2017, 18(4): 1356-1364.
- [37] XU M, CHENG B, SHENG Y, *et al.* The high-performance cross-linked self-healing material based on multiple dynamic bonds[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(6): 2228-2237.