

# 基于 $\text{Fe}^{3+}$ 配位键自修复聚氨酯的制备与性能

任龙芳<sup>1,2</sup>, 张晨<sup>1,2</sup>, 余思杰<sup>1,2</sup>, 强涛涛<sup>1,2</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 为了提高聚氨酯(PU)胶膜的力学性能与自修复能力, 以异佛尔酮二异氰酸酯、聚丙二醇、聚己二酸-1,4-丁二醇酯为原料, 2,6-二氨基吡啶(DAP)为主扩链剂合成了PU样品(PU-DAP), 再通过与 $\text{Fe}^{3+}$ 配位交联, 制备了一系列自修复聚氨酯(PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$ )胶膜。采用FTIR、XPS、对PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$ 胶膜中金属配位键的形成进行了表征, 采用TGA、DSC测试了PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$ 的热稳定性, 同时评价了其自修复性能(力学性能、自愈合效率), 并通过偏光显微镜(POM)、AFM对其自修复情况与相分离程度进行了观察。结果表明, $\text{Fe}^{3+}$ 能与DAP和酰胺基团上的氮和氧配位, 形成的配位交联结构有效地提高了PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$ 的热稳定性。当 $n(\text{DAP}) : n(\text{Fe}^{3+}) = 2 : 1$ 时, 制备的PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$ 胶膜的机械性能与自修复性能最佳, 其热分解温度比PU-DAP提高了17.15 $^{\circ}\text{C}$ , 拉伸强度与自愈合效率分别为5.16 MPa和93.2%, 室温修复36 h划痕几乎完全消失。原因在于, PU-DAP体系中引入的强弱 $\text{Fe}^{3+}$ 配位键及分子链间的氢键在室温下可以动态断裂与重组, 从而形成新的网络结构; 此外, 较低的玻璃化转变温度(-48.3 $^{\circ}\text{C}$ )确保了分子链在较低温度下的柔性运动, 促使断开的金属配位键又重新缔合而恢复到接近原始状态。

**关键词:** 聚氨酯; 自修复能力; 金属配位; 力学性能; 功能材料

中图分类号: TQ323.8 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2024)10-2180-09

## Preparation and characterization of self-healing polyurethane based on $\text{Fe}^{3+}$ coordination bond

REN Longfang<sup>1,2</sup>, ZHANG Chen<sup>1,2</sup>, YU Sijie<sup>1,2</sup>, QIANG Taotao<sup>1,2</sup>

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

**Abstract:** In order to improve the mechanical properties and self-healing ability of polyurethane (PU) film, a series of self-healing PU (PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$ ) films were synthesized from PU coordination crosslinking of  $\text{Fe}^{3+}$  with sample (PU-DAP), which were prepared using isophorone diisocyanate, polypropylene glycol, poly(1,4-butylene adipate) as raw materials, 2,6-diaminopyridine (DAP) as main chain extender. The formation of metal coordination bonds in PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$  film was characterized by FTIR and XPS. The thermal stability of PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$  films were tested by TGA and DSC, and their self-healing properties (mechanical properties, self-healing efficiency) were evaluated. The self-healing ability and phase separation of PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$  films were further analyzed by polarizing microscopy (POM) and AFM. The results showed that  $\text{Fe}^{3+}$  coordinated with DAP and nitrogen as well as oxygen on the amide group, forming a coordination cross-linking structure, which effectively improved the thermal stability of PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$ . When  $n(\text{DAP}) : n(\text{Fe}^{3+}) = 2 : 1$ , the prepared PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$  film exhibited the best mechanical properties and self-healing properties, with a thermal decomposition temperature of 17.15 $^{\circ}\text{C}$  higher than that of PU-DAP, and tensile strength and self-healing efficiency of 5.16 MPa and 93.2%, respectively. The scratches almost disappeared after 36 h repair at room temperature. The reason was that the strong and weak

收稿日期: 2023-10-11; 定用日期: 2023-11-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230856

基金项目: 陕西省教育厅科学研究计划-青年创新团队项目(23JQ010); 陕西省重点科技创新团队项目(2020TD-009); 西安市未央区科技计划项目(202307)

作者简介: 任龙芳(1981—), 女, 教授, E-mail: renlf1010@163.com。

$\text{Fe}^{3+}$  coordination bonds introduced in the PU-DAP system and weak hydrogen bonds between molecular chains could be dynamically broken and recombined at room temperature to form a new network structure. In addition, the lower glass transition temperature ( $-48.3\text{ }^\circ\text{C}$ ) ensured the flexible movement of the molecular chain at a lower temperature, prompting the broken metal coordination bond to re-associate and return to a near original state.

**Key words:** polyurethane; self-healing ability; metal coordination; mechanical strength; functional materials

聚氨酯 (PU) 作为新兴合成材料的典型代表, 因其卓越的性能和可调控的化学结构而被应用于制备弹性体、涂料、胶黏剂、合成革和泡沫塑料等<sup>[1-3]</sup>。但在使用过程中不可避免地会受到外界因素 (如力、热、化学) 的影响而降低其使用寿命, 从而产生难以回收的废弃物, 并造成许多环境污染问题<sup>[4]</sup>。从长远来看, 将自愈功能引入到 PU 中来提高其材料的耐久性已成为解决污染问题的有效途径。

一般来说, PU 的自愈方式可分为外在自修复方法和内在自修复方法两种<sup>[5-6]</sup>。外在自修复方法需要将含有修复剂的微胶囊或微容器添加到聚合物中<sup>[7]</sup>, 但由于修复剂的存储有限, 导致自修复材料的修复效率低和稳定性较差<sup>[8]</sup>。因此, 近年来内在自修复方法受到了广泛关注, 该法主要是通过化学接枝的方法将二硫键<sup>[9]</sup>、Diels-Alder (DA) 键<sup>[10]</sup>、亚胺键<sup>[11-12]</sup>、氢键<sup>[13]</sup>和离子键<sup>[14]</sup>等动态可逆化学键引入到 PU 主链中, 不仅可以实现材料的多次修复, 还能够使材料具有良好的机械稳定性<sup>[15]</sup>。目前, 应用最广泛的自修复 PU 大多数是基于 DA 键和二硫键合成的, 但其需要在高温或紫外线激发下才能实现自修复, 这些较为苛刻的自愈条件限制了此类自修复材料在实际生活中的应用<sup>[16]</sup>。金属配位键是金属离子与有机配体之间形成的一种特殊的非共价键, 可以实现材料在温和条件下的自愈。此外, 金属配位键的形成是自发的, 键能是高度可调的, 即较弱的键有助于拉伸过程中的能量耗散和损伤过程中的自我修复, 而金属离子通过较强的相互作用保持在配体附近, 加速键的重新形成<sup>[17]</sup>。同时配位键可以增强分子间力, 并充当牺牲键。当受到外力时, 配位键可更快地解离和重组以耗散能量, 从而提高材料的机械强度和拉伸应变<sup>[18-19]</sup>。因此, 将配位键引入到 PU 中有可能实现温和条件下的自愈, 为室温自修复材料的研究开辟新的思路。

本研究拟以异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、聚丙二醇 [PPG]、聚己二酸-1,4-丁二醇酯 (PBA) 为原料, 2,6-二氨基吡啶 (DAP) 为主扩链剂来合成 PU, 然后通过  $\text{Fe}^{3+}$  与吡啶环上氮原子的配位作用来构建

一种基于  $\text{Fe}^{3+}$  配位键的自修复弹性体。希望该弹性体可在室温下实现自修复, 以期为其在防护涂层、可穿戴电子、柔性电子、高端装备等材料中的应用提供更多可能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

IPDI (质量分数 98%)、PPG [数均相对分子质量 ( $M_n$ ) 为 2000]、PBA ( $M_n=2000$ )、1,4-丁二醇 (BDO)、二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)、无水甲醇, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; DAP, 质量分数 99.5%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc), 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司。

Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、DM2500M 型偏光显微镜 (POM), 德国 Bruker 公司; AXIS SUPRA 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 英国 Kratos 公司; TGA-55 型热重分析仪 (TGA)、SDT-2960 型差示扫描量热仪 (DSC), 美国 TA 仪器公司; AI-7000-NGD 型电子万能拉伸试验机, 东莞高特威公司; Agilent 5100 型原子力显微镜 (AFM), 美国 Agilent 公司。

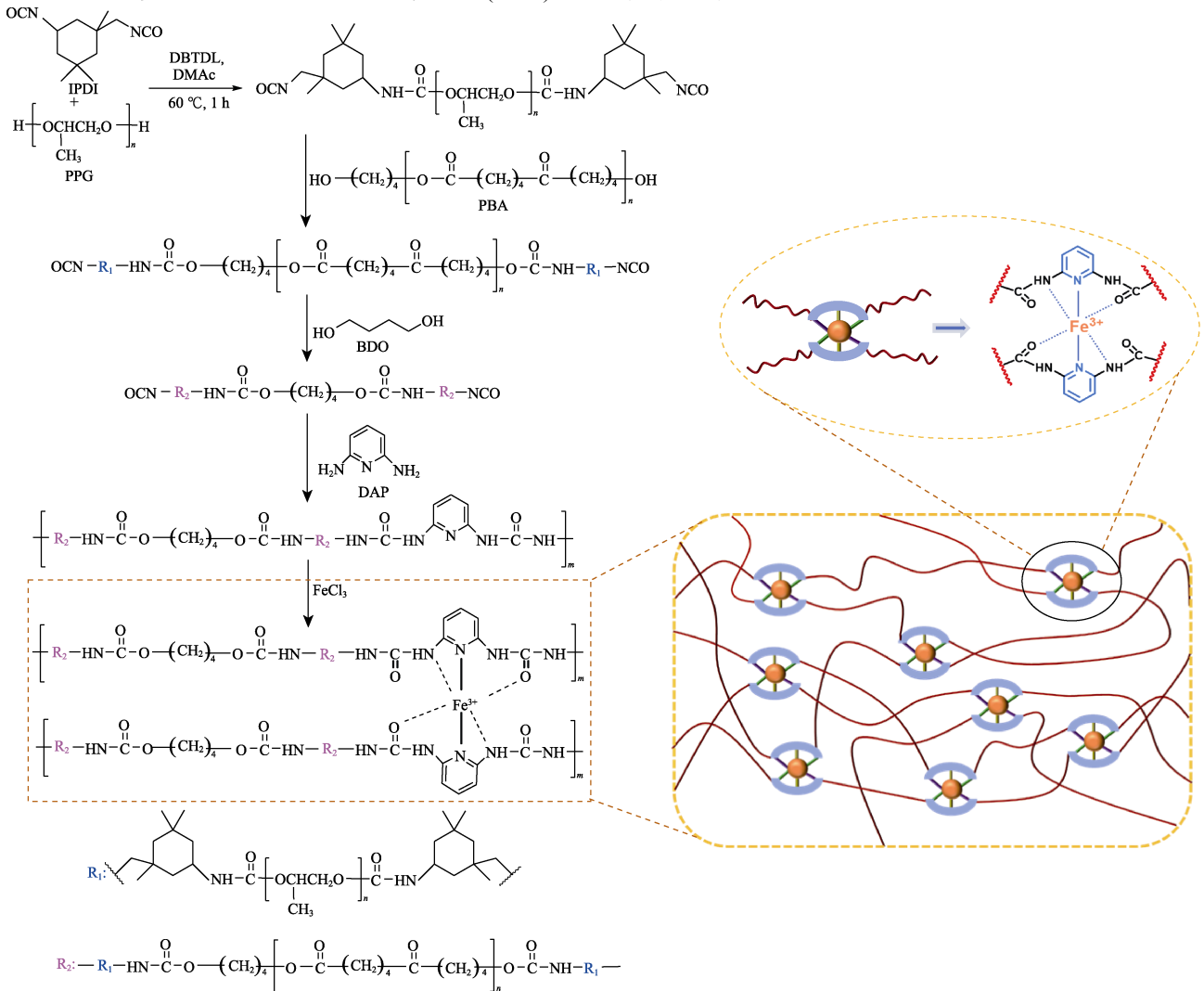
### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 自修复 PU 的制备

首先, 按照  $n(-\text{NCO}) : n(-\text{OH}) = 3 : 1$ , 称取 11.40 g 脱水处理过的 PPG 装入带有搅拌棒的三口烧瓶中 (120  $^\circ\text{C}$  的烘箱中脱水至少 2 h), 加入 5 mL DMAc, 升温至 55  $^\circ\text{C}$ , 并连接冷凝回流装置, 在保持搅拌转速为 125 r/min 的状态下, 缓慢滴入 4.44 g IPDI, 在氮气氛围下反应 30 min 后加入 0.40 g DBTDL (以 IPDI 和 PPG 总质量计, 其含量为 2.5%); 然后, 在 60  $^\circ\text{C}$  下反应 1 h 后加 2.00 g PBA 继续反应 30 min。在此期间, 根据反应体系的黏度适当加入 DMAc 防止团聚。继续升温至 75  $^\circ\text{C}$ , 并在 235 r/min 转速下加入 2 mL DMAc 溶解的 0.20 g BDO 溶液, 扩链反应 1 h 后再次升温至 80  $^\circ\text{C}$ , 加入 DAP/DMAc 的混合液 (0.70 g 重结晶后的 DAP 溶于 5 mL DMAc 中) 反应 12 h, 直到异氰酸酯基的理论值为零, 即可得到 PU 样品 (记为 PU-DAP)。将 PU-DAP 溶于适量的无水甲醇中形成均一溶液, 然后按照  $n(\text{DAP}) : n(\text{Fe}^{3+}) = 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1$ , 将一定量的无

水氯化铁溶于无水甲醇中，再将其缓慢滴加至 PU-DAP 的无水甲醇溶液中，在 60 °C 下反应 1 h 后，即可得到自修复 PU (PU-DAP/Fe<sup>3+</sup>)，将  $n(\text{DAP})$  :

$n(\text{Fe}^{3+})=1:1, 2:1, 3:1$  制备的 PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 分别命名为 PU-DAP/Fe<sup>3+</sup><sub>1:1</sub>、PU-DAP/Fe<sup>3+</sup><sub>2:1</sub>、PU-DAP/Fe<sup>3+</sup><sub>3:1</sub>。其合成路线如下所示。



### 1.2.2 自修复 PU 胶膜的制备

称取适量的 PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 溶液，倒入聚四氟乙烯板中使其自然流平，在室温下静置 12 h 后，置于 60 °C 烘箱中干燥 36 h，即可得到 PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 胶膜，用自封袋密封备用。

## 1.3 表征方法与性能测试

### 1.3.1 FTIR 测试

将 PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 胶膜样品裁剪成大小为 1 cm × 1 cm 的块状，采用 FTIR 利用衰减全反射附件对样品进行扫描。波数范围设置为 4000~400 cm<sup>-1</sup>，分辨率 4 cm<sup>-1</sup>，扫描次数 32 次。

### 1.3.2 XPS 测试

将干燥后的待测 PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 胶膜样品裁剪成小片的胶膜进行 XPS 测试。通过 Avantage 软件对各元素进行处理，以 C 1s (284.8 eV) 作为基准峰。

### 1.3.3 TGA 测试

称取一小块 PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 胶膜样品置于专用的

氧化铝坩埚中，采用热重分析仪对样品的热稳定性进行测试。测试环境：氮气氛围；升温范围 30~600 °C；加热速率 10 °C/min。

### 1.3.4 DSC 测试

准确称取 3~5 mg PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 胶膜样品，并将其置于氧化铝坩埚中，采用差示扫描量热仪对样品的熔点、玻璃化转变温度 (T<sub>g</sub>)、结晶速率进行测试。测试环境为在氮气氛围下以 10 °C/min 的加热速率进行。温度变化范围为 -60~200 °C，此过程是在加热-冷却-加热的循环程序中进行的。

### 1.3.5 机械性能测试

根据 GB/T 1040—2006，将所有待测 PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 胶膜样品裁剪成宽度为 2 mm、标距为 12 mm 的哑铃状，采用电子万能拉伸试验机对样品的机械性能进行测试，拉伸速率为 35 mm/min，负荷为 2000 N。每个同类样品测量 3 次，最终结果取算术平均值。

### 1.3.6 自修复性能测试

以制备的力学性能最佳的 PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$  为测试对象, 制备标准哑铃型 PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$  样品 (12 mm × 2 mm) 置于玻璃板上, 用单面刀片从中间切开, 然后在裂缝处施加约 5 N 的力使其紧密接触, 在室温下实现不同时间 (12、24、36 h) 的愈合, 采用 1.3.5 节方法测试。根据应力-应变曲线, 通过式 (1) 对其自愈合效率进行计算:

$$\text{HE}/\% = \sigma_1/\sigma_2 \times 100 \quad (1)$$

式中: HE 为自愈合效率, %;  $\sigma_1$  为自愈合后样品的拉伸应力, MPa;  $\sigma_2$  为原始样品的拉伸应力, MPa。

### 1.3.7 POM 观测

使用单面刀片将胶膜表面划出裂缝, 在室温下实现愈合后, 采用 POM 观察不同修复条件下划痕的愈合情况。

### 1.3.8 AFM 测试

在室温下利用 AFM 观察 PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$  胶膜表面的粗糙度来表征胶膜的相分离程度, 测量频率为 1 Hz, 观察区域为  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$ 胶膜的 FTIR 分析

图 1 为 PU-DAP 与 PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$  胶膜的 FTIR 谱图。

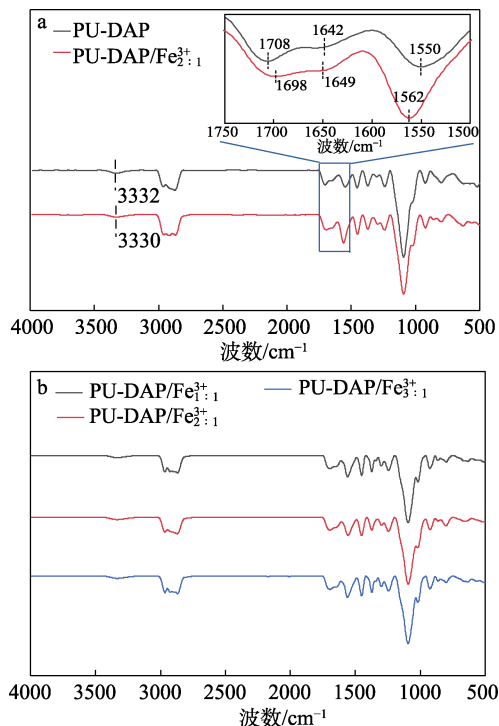


图 1 PU-DAP 与 PU-DAP/ $\text{Fe}_2^{3+}:_1$  (a) 及 3 种 PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$  胶膜的 FTIR 谱图 (b)

Fig. 1 FTIR spectra of PU-DAP and PU-DAP/ $\text{Fe}_2^{3+}:_1$  (a) and three kinds of PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$  (b) films

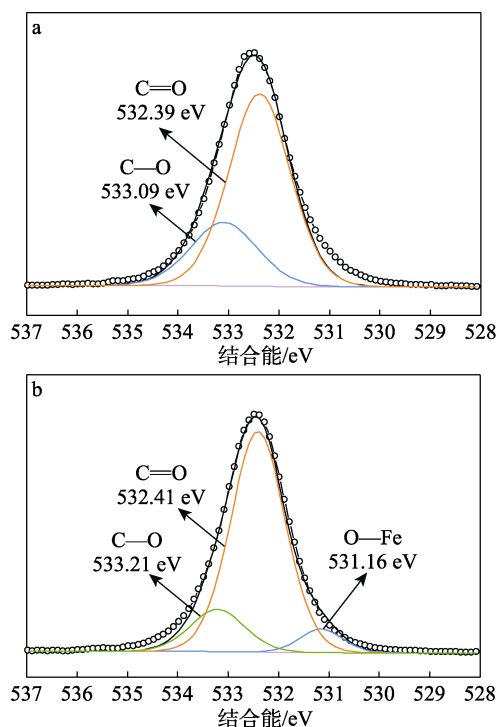
从图 1a 可见, PU-DAP 在  $3332 \text{ cm}^{-1}$  处的特征

峰对应于 N—H 键的伸缩振动, 在  $2870\sim 2971 \text{ cm}^{-1}$  之间的吸收峰归属于 PU 分子链中甲基 ( $-\text{CH}_3$ ) 和亚甲基 ( $-\text{CH}_2-$ ) 的伸缩振动,  $1100 \text{ cm}^{-1}$  处的较强吸收峰归属于醚键 ( $-\text{O}-$ ) 的伸缩振动,  $1642 \text{ cm}^{-1}$  处的特征吸收峰归属于游离吡啶中  $\text{C}=\text{N}$  键的振动模式, 而  $1708 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于酰胺带 I 中  $\text{C}=\text{O}$  键的伸缩振动,  $1550 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于酰胺带 II 中  $\text{C}-\text{N}$  键的伸缩振动和 N—H 键的变形振动, 表明 DAP 成功引入到 PU 主链中; 此外, 在  $2240\sim 2280 \text{ cm}^{-1}$  之间未出现  $-\text{NCO}$  基团的特征振动吸收峰, 说明 IPDI 已完全反应<sup>[20]</sup>。对 PU-DAP/ $\text{Fe}_2^{3+}:_1$  来说,  $\text{Fe}^{3+}$  的加入使 DAP 中  $\text{C}=\text{N}$  键的伸缩振动从  $1642 \text{ cm}^{-1}$  移至  $1649 \text{ cm}^{-1}$ , 表明 DAP 与  $\text{Fe}^{3+}$  之间发生了络合作用。而酰胺带 I 和酰胺带 II 的吸收峰分别从  $1708$  和  $1550 \text{ cm}^{-1}$  移至  $1698$  和  $1562 \text{ cm}^{-1}$ , 表明酰胺基团上的氮和氧与  $\text{Fe}^{3+}$  同样发生了络合作用<sup>[21]</sup>。从图 1b 可见, 3 种 PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$  的特征峰位置基本相同, 说明成功制备了一系列不同  $\text{Fe}^{3+}$  含量的 PU 胶膜, 且不同含量的  $\text{Fe}^{3+}$  对 PU 分子结构未产生其他影响。

### 2.2 XPS 分析

图 2 为 PU-DAP 和 PU-DAP/ $\text{Fe}_2^{3+}:_1$  的 O 1s 和 N 1s 高分辨 XPS 谱图。

从图 2a 可见, PU-DAP 在结合能分别为  $533.09$  和  $532.39 \text{ eV}$  的峰归属于  $\text{C}-\text{O}$  和  $\text{C}=\text{O}$ <sup>[22]</sup>。从图 2b 可见, 与 PU-DAP 相比, PU-DAP/ $\text{Fe}_2^{3+}:_1$  在结合能为  $531.16 \text{ eV}$  处出现了  $\text{Fe}-\text{O}$  的峰, 且  $\text{C}-\text{O}$  和  $\text{C}=\text{O}$  峰的结合能分别提高了  $0.12$  和  $0.02 \text{ eV}$ , 表明 PU 分子链中, DAP 配体的酰胺基团上的氧与  $\text{Fe}^{3+}$  之间形成了金属配位键<sup>[23-24]</sup>。



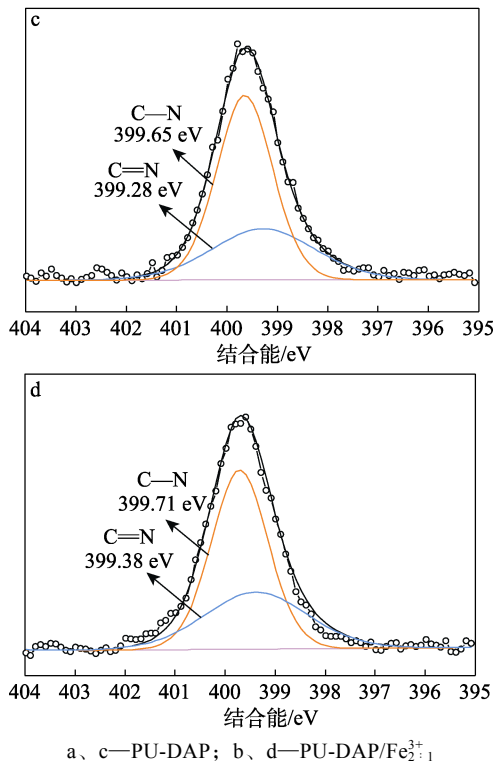


图 2 PU-DAP 和 PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 的 O 1s (a、b) 和 N 1s (c、d) 高分辨 XPS 谱图  
Fig. 2 High-resolution O 1s (a, b) and N 1s (c, d) XPS spectra of PU-DAP and PU-DAP/Fe<sup>3+</sup>

从图 3c 可以看出, PU-DAP 的 N 1s 谱图分成了两个峰, 结合能为 399.65 和 399.28 eV, 分别对应 C—N 和 C=N<sup>[25]</sup>。而在 PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 的 N 1s (图 3d) 谱图中, C—N 和 C=N 的结合能分别提高了 0.06 和 0.10 eV, 说明 DAP 配体中的氮参与了配位<sup>[26-27]</sup>。结果表明, Fe<sup>3+</sup> 与分子链中 DAP 配体上的氮和氧形成了金属配位。综上所述, FTIR 和 XPS 证实了 Fe<sup>3+</sup> 与 DAP 成功配位, 在 PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 中形成了多个金属配位键。

### 2.3 TGA 分析

图 3 为 PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 胶膜的 TGA 和 DTG 曲线, 具体数据见表 1。

从图 3a 可以看出, 与 PU-DAP 胶膜相比, PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 胶膜的热稳定性明显提高, 说明 Fe<sup>3+</sup> 的加入对胶膜热稳定性的提高具有一定的促进作用。一般来说, 在受热过程中, 胶膜的硬链段首先分解, 而软链段则在温度相对稍高的条件下分解。从图 3b 可以看出, PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 胶膜在 30~600 °C 之间主要有两个热失重阶段: 第一个阶段发生在 290~350 °C 范围内, 对应于硬微区中氨基甲酸酯基及脲基的分解; 第二个阶段发生在 350~410 °C 范围内, 对应于软链段的分解<sup>[28]</sup>。由表 1 可以看出, PU-DAP、PU-DAP/Fe<sup>3+</sup><sub>1:1</sub>、PU-DAP/Fe<sup>3+</sup><sub>2:1</sub> 和 PU-DAP/

Fe<sup>3+</sup><sub>3:1</sub> 胶膜质量损失 50% 时对应的热分解温度 ( $T_{50\%}$ ) 分别为 357.92、373.10、375.07 和 367.43 °C, 与不含 Fe<sup>3+</sup> 的 PU-DAP 相比, PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 在质量损失相同的情况下热分解温度更高, 例如: PU-DAP/Fe<sup>3+</sup><sub>2:1</sub> 的热分解温度比 PU-DAP 高出 17.15 °C。此外, PU-DAP/Fe<sup>3+</sup><sub>2:1</sub> 最大热失重速率所对应的温度 ( $T_{max1}$ 、 $T_{max2}$ ) 分别从 PU-DAP 的 307.22 和 378.23 °C 升至 346.23 和 396.18 °C。说明 Fe<sup>3+</sup> 与 DAP 和酰胺基团上的氮和氧配位后所形成的交联结构有效提高了 PU 链间的交联密度, 进一步增强了分子间内聚力, 从而提高了胶膜的热稳定性。

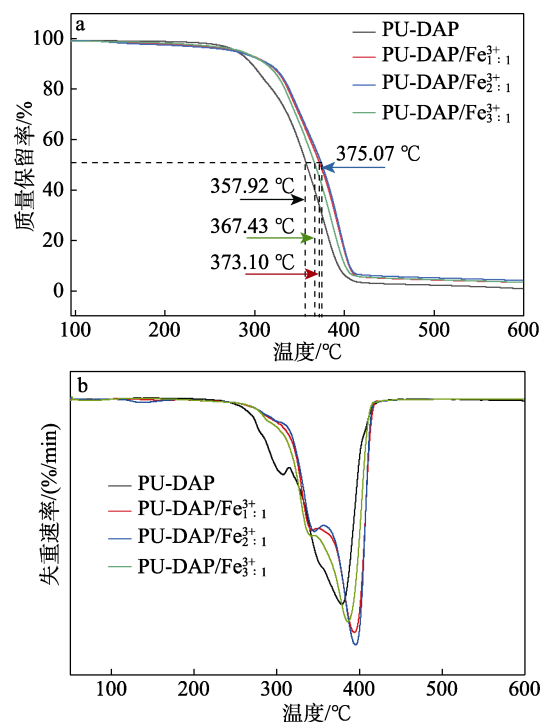


图 3 PU-DAP 和 PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 胶膜的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线  
Fig. 3 TGA (a) and DTG (b) curves of PU-DAP and PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> films

表 1 PU-DAP 与 PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 胶膜的热性能数据  
Table 1 Thermal property data of PU-DAP and PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> films

样品	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max2}/^{\circ}\text{C}$
PU-DAP	357.92	307.22	378.23
PU-DAP/Fe <sup>3+</sup> <sub>1:1</sub>	373.10	342.95	394.87
PU-DAP/Fe <sup>3+</sup> <sub>2:1</sub>	375.07	346.23	396.18
PU-DAP/Fe <sup>3+</sup> <sub>3:1</sub>	367.43	340.61	385.83

### 2.4 DSC 分析

图 4 为通过 DSC 测试的 PU 胶膜的物理转变 (相变) 行为。

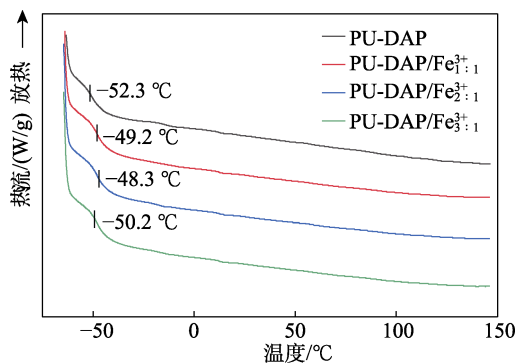


图 4 PU-DAP 和 PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$  胶膜的 DSC 曲线  
Fig. 4 DSC curves of PU-DAP and PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$  films

从图 4 可以看出, 所有样品均只有一个台阶式的  $T_g$ , 无明显热熔融峰和冷结晶峰, 说明制备的 PU 胶膜是一种无定形结构, 并且软段相与硬段相之间具有良好的相容性, 微相分离程度低<sup>[29]</sup>。此外, PU-DAP、PU-DAP/ $\text{Fe}_1^{3+}$ 、PU-DAP/ $\text{Fe}_2^{3+}$ 、PU-DAP/ $\text{Fe}_3^{3+}$  的  $T_g$  (从所谓的“中间点”来评估, 即测量曲线与两条外推基线之间的假想线相交时的温度) 分别为  $-52.3$ 、 $-49.2$ 、 $-48.3$ 、 $-50.2$  °C, 与 PU-DAP 相比, PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$  的  $T_g$  均有提高, 其中, PU-DAP/ $\text{Fe}_2^{3+}$  的  $T_g$  升幅最大, PU-DAP/ $\text{Fe}_1^{3+}$  次之, PU-DAP/ $\text{Fe}_3^{3+}$  升幅最小。这是由于  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂后,  $\text{Fe}^{3+}$  与 DAP 配体形成的配位结构会影响 PU 链间的物理交联密度, 进而影响分子链的运动, 从而使 PU 呈现不同变化幅度的  $T_g$ 。PU-DAP/ $\text{Fe}_2^{3+}$  形成的配位结构使分子链间的交联作用较强, PU-DAP/ $\text{Fe}_3^{3+}$  因  $\text{Fe}^{3+}$  引入不足导致较少的配位结构, 从而降低了分子链的交联程度, 而 PU-DAP/ $\text{Fe}_1^{3+}$  因  $\text{Fe}^{3+}$  引入过多增大了分子链间距, 在一定程度上影响了分子链间的交联。此外, 配位结构的存在使分子链中硬段的运动行为受到了影响, 促使分散相(硬段)的分布更加集中, 并且混溶在连续相(软段)中,  $T_g$  的微小变化表明, 退火过程增加了相混合<sup>[30]</sup>。同时, 由于胶膜的自修复性能与  $\text{Fe}^{3+}$  配位键的动态可逆性密切相关, 可以预见, 由于所有样品的  $T_g$  均  $< 0$  °C, 所以 PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$  胶膜均具有在室温下进行自修复的性能。

## 2.5 力学性能分析

图 5 为 PU-DAP 与 PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$  胶膜的力学性能测试结果。

将非共价键引入聚合物体系是提高力学性能的最有价值的策略之一。从图 5 可以看出, 在所有的样品中, PU-DAP 的拉伸强度最低, 仅为 1.67 MPa, 但其断裂伸长率最高, 达到了 1192.12%, 这是由于线性 PU 链间的氢键作用力较微弱, 分子链的运动

不会受到更多的限制, 因此 PU-DAP 胶膜具有较高的断裂伸长率。随着不同含量  $\text{Fe}^{3+}$  的加入, PU-DAP/ $\text{Fe}_1^{3+}$ 、PU-DAP/ $\text{Fe}_2^{3+}$  和 PU-DAP/ $\text{Fe}_3^{3+}$  的拉伸强度分别提高至 2.32、5.16 和 3.15 MPa, 其中, PU-DAP/ $\text{Fe}_2^{3+}$  胶膜的拉伸强度最佳, 是 PU-DAP 的 3.09 倍, 但是其断裂伸长率下降至 556.89%。主要是因为,  $\text{Fe}^{3+}$  的配位数为 6, 当  $n(\text{DAP}) : n(\text{Fe}^{3+}) = 1 : 1$  时, 加入的  $\text{Fe}^{3+}$  量过多, 除了已经配位的  $\text{Fe}^{3+}$ , 体系中存在的游离  $\text{Fe}^{3+}$  充当了填料, 使 PU 分子链间的间距增大, 从而减弱了分子链间的内聚能, 因此, 胶膜的拉伸强度较低。当  $n(\text{DAP}) : n(\text{Fe}^{3+}) = 3 : 1$  时, 由于  $\text{Fe}^{3+}$  含量不足, DAP 与  $\text{Fe}^{3+}$  无法进行充分的交联反应, 体系中只有部分配位结构, 导致分子链间的交联密度较低, 从而降低了胶膜的力学性能。

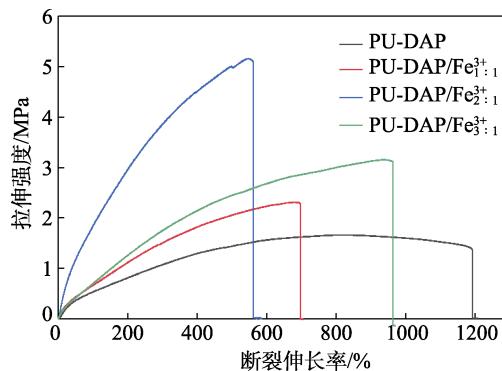


图 5 PU-DAP 和 PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$  胶膜的应力-应变曲线  
Fig. 5 Stress-strain curves of PU-DAP and PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$  films

由此可见, PU-DAP/ $\text{Fe}_2^{3+}$  具有强的 Fe-吡啶基团配位键与弱的脲氢键的双重动态作用, 所以其力学性能最佳。后续将以 PU-DAP/ $\text{Fe}_2^{3+}$  为考察和测试对象。

## 2.6 自修复性能分析

图 6 为 PU-DAP/ $\text{Fe}_2^{3+}$  胶膜的原始和不同愈合时间后的应力-应变曲线和自愈合效率测试结果。

从图 6a 可以看出, 随着愈合时间的延长, 胶膜的拉伸强度与断裂伸长率不断增加。在室温下愈合 36 h 后, 其应力-应变曲线几乎接近原始胶膜, 拉伸强度与断裂伸长率分别恢复至 4.81 MPa 和 566.92%。从图 6b 可以看出, 胶膜在室温下分别愈合 12、24 和 36 h 后, 其自愈合效率分别为 58.5%、81.5% 和 93.2%, 即随着愈合时间的延长, 胶膜的自愈合效率得到了有效的提升。

为了充分说明  $\text{Fe}^{3+}$  配位键在整个愈合过程中起着主导地位, 将 PU-DAP 与 PU-DAP/ $\text{Fe}_2^{3+}$  置于相同条件下进行愈合, 图 7 为通过偏光显微镜观察胶膜

在划痕处不同愈合时间下的愈合情况。

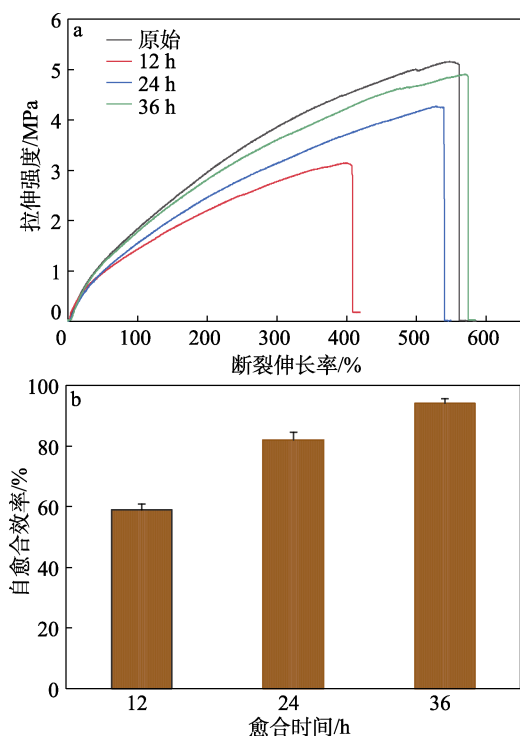


图 6 PU-DAP/Fe<sup>2+</sup> 胶膜在不同愈合时间下的应力-应变曲线 (a) 及自愈效率 (b)

Fig. 6 Stress-strain curves of PU-DAP/Fe<sup>2+</sup> film at different healing time (a) and self-healing efficiency (b)

从图 7a 可以看出, 在不加 Fe<sup>3+</sup> 的情况下, 随着愈合时间的延长, PU-DAP 的划痕宽度几乎没有明显的变化, 在室温下愈合 36 h 后, 划痕处并没有表现出改善的愈合性质, 仍然可以清晰地看到存在一条裂缝, 说明体系中的氢键作用力比较弱, 不足以使胶膜裂纹处恢复到接近原始的状态。当 PU 基质中存在金属-配位键的动态交换时, 从图 7b 可以明显地看到, 随着愈合时间的延长, PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 胶膜的划痕宽度不断变窄, 在愈合 24 h 后可以明显看到划痕与初始 (0 h) 相比显著变窄, 在愈合 36 h 后划痕几乎完全消失。这主要归因于两个因素: 一是在体系中引入的强弱金属配位键以及分子链间的氢键在室温下可以动态断裂与重组, 从而形成新的网络结构, 这是 PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 胶膜具有优异的室温自修复能力的关键; 二是较低的  $T_g$  (-48.3 °C) 确保了分子链在较低温度下的柔性运动, 能够促使断开的金属配位键又重新缔合以恢复到接近原始状态, 从而赋予胶膜优异的自愈合性能。同时, 这也与力学性能测试结果一致。此外, 与其他金属离子 (如 Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>) 配位键相比, Fe<sup>3+</sup> 配位键的引入可更好地提升材料的力学性能与自愈合效率<sup>[31-35]</sup>。

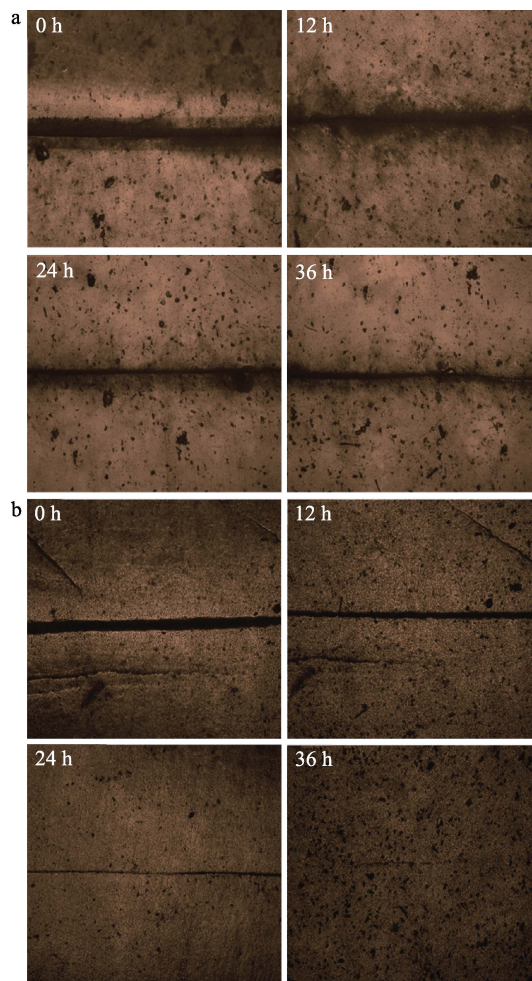


图 7 PU-DAP (a) 和 PU-DAP/Fe<sup>2+</sup> (b) 胶膜室温下不同愈合时间的光学显微镜图

Fig. 7 Optical microscope images of PU-DAP (a) and PU-DAP/Fe<sup>2+</sup> (b) films repaired at room temperature at different times

### 2.7 AFM 分析

图 8 为 PU-DAP 和 PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 胶膜的 AFM 图。AFM 可以从纳米尺度分析聚合物的结构和微观形貌。因此, AFM 在研究微相分离方面具有直观性。通常, 在 PU 的 AFM 相位图像中可以观察到两种不同颜色的团聚体, 其中明亮凸起形成山丘的部分属于硬域, 较暗凹陷形成波谷的部分代表软域<sup>[36]</sup>。从图 8 可以看出, PU-DAP 胶膜的二维平面图和三维立体图较亮的区域与较暗的区域交替分布 (图 8a<sub>1</sub>、a<sub>2</sub>), 软段连续分布在硬段中且硬段相对分散, 说明 PU-DAP 胶膜存在一定程度上的微相分离<sup>[37]</sup>。这可能是因为, PU 链中属于硬段的部分在胶膜表面形成结晶造成的, 结晶结构具有较强的取向<sup>[38]</sup>, 在成膜时不易发生改变。与 PU-DAP 相比, PU-DAP/Fe<sup>3+</sup> 胶膜表面明显光滑了许多 (图 8b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub>), 硬段几乎完全被包裹在软段中, 很难观察到微相分离结构。这是由于引入的 Fe<sup>3+</sup> 与 PU 分子链上

的 DAP 配体形成较强的配位结构, 增强了分子链间的作用力, 从而降低了 PU-DAP 分子链的自由移动活度, 导致硬段结构的规整性变差, 难以聚集在一起形成硬段微区, 导致形成了软硬段强迫互溶的局面, 因此, PU-DAP/ $\text{Fe}_2^{3+}$  胶膜表面变得更加平整<sup>[39]</sup>。

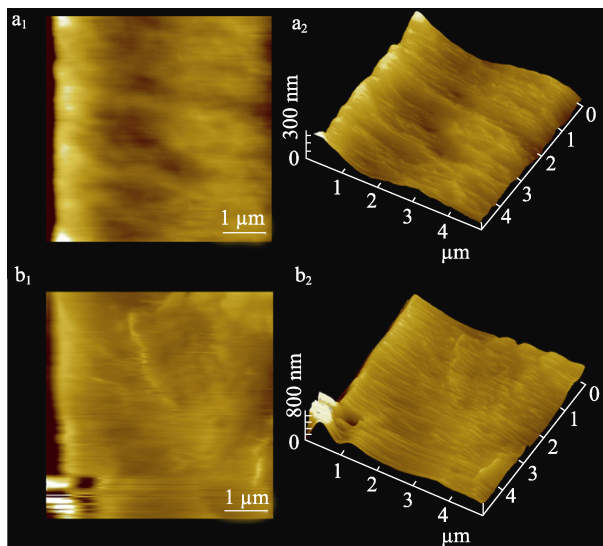


图 8 PU-DAP ( $a_1$ 、 $a_2$ ) 和 PU-DAP/ $\text{Fe}_2^{3+}$  ( $b_1$ 、 $b_2$ ) 胶膜的 AFM 图

Fig. 8 AFM images of PU-DAP ( $a_1$ ,  $a_2$ ) and PU-DAP/ $\text{Fe}_2^{3+}$  ( $b_1$ ,  $b_2$ )

### 3 结论

本文制备了一种基于铁-吡啶配位的兼具良好的自修复性和较强机械性能的 PU。将 DAP 单体接枝在 PU 主链上, 使其与  $\text{Fe}^{3+}$  形成配位键, 硬链段中增加的动态键 (配位键和氢键) 赋予 PU 更好的机械性能, 并且保持软链段良好的流动性。与未进行配位交联的 PU-DAP 胶膜相比, PU-DAP/ $\text{Fe}^{3+}$  胶膜的热稳定性、机械性能与自修复性能得到提高, 微相分离程度得到改善。

本文为自修复 PU 材料在保护涂层、可穿戴电子、柔性电子和智能机器人等领域的应用提供了更多的可能性思路。

#### 参考文献:

[1] BAO L H (鲍利红), LI Y (李英). Synthesis and properties of silicone modified polyurethane synthetic leather finishing agent[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2009, 26(7): 697-701.

[2] SUN J Z (孙俊卓), LIU X N (刘晓南), SHANG X Y (尚晓煜), *et al.* Research progress in functionalization of self-healing polyurethane materials[J]. *Modern Plastic Processing Applications (现代塑料加工应用)*, 2023, 35(1): 56-59.

[3] WANG Y Q (王宇奇), JIANG P P (蒋平平), ZHANG P B (张萍波), *et al.* Synthesis and properties of polyurethane adhesive modified by soybean oil-oleic acid polyol[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2015, 32(6): 685-690.

[4] FAN Y (范影), WANG Y Y (王莹莹), WANG X Y (王学勇), *et al.*

Review on chemical recovery of polyurethane waste[J]. *Applied Chemicals (应用化工)*, 2019, 48(2): 451-457.

[5] HIA I L, VAHEDI V, PASBAKHSH P. Self-healing polymer composites: Prospects, challenges, and applications[J]. *Polymer Reviews*, 2016, 56(2): 225-261.

[6] LIU C (刘超), XUE X (薛新), YIN Q (殷青), *et al.* Research progress of self-healing polyurethanes based on reversible covalent bonds[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 454-460.

[7] QI Y C (祁元春), ZHANG L (张翎), LI M L (李梦丽). Research progress of external self-healing polymer composites[J]. *Journal of Zhoukou Normal University (周口师范学院学报)*, 2022, 39(2): 64-68.

[8] 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.

[9] CHANG K, JIA H, GU S Y. A transparent, highly stretchable, self-healing polyurethane based on disulfide bonds[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 112: 822-831.

[10] DURAND-SILVA A, CORTES-GUZMAN K P, JOHNSON R M, *et al.* Balancing self-healing and shape stability in dynamic covalent photoresins for stereolithography 3D printing[J]. *ACS Macro Letters*, 2021, 10(4): 486-491.

[11] HU J, MO R B, SHENG X 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.

[12] YUAN Y (袁野), YANG J J (杨建军), WU Q Y (吴庆云), *et al.* Preparation and properties of room temperature self-healing aqueous polyurethane based on imine and disulfide bonds[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(12): 2449-2455.

[13] DING Y K, WANG J C, SONG S Q. Synthesis and characterization of linear polyisoprene supramolecular elastomers based on quadruple hydrogen bonding[J]. *Polymers*, 2020, 12(1): 110.

[14] XIAO X, CHEN H, CHEN S J. New zwitterionic polyurethanes containing pendant carboxyl-pyridinium with shape memory, shape reconfiguration, and self-healing properties[J]. *Polymer*, 2019, 180: 121727.

[15] REN J Y, DONG X B, DUAN Y J, *et al.* Synthesis and self-healing investigation of waterborne polyurethane based on reversible covalent bond[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(20): 52144.

[16] KIM C, EJIMA H, YOSHIE N. Polymers with autonomous self-healing ability and remarkable reprocessability under ambient humidity conditions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(40): 19643-19652.

[17] WANG Z H, XIE C, YU C J, *et al.* A facile strategy for self-healing polyurethanes containing multiple metal-ligand bonds[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2018, 39(6): 1700678.

[18] SHENG Y M, WANG M H, ZHANG K P, *et al.* An "inner soft external hard", scratch-resistant, self-healing waterborne poly(urethane-urea) coating based on gradient metal coordination structure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426(12): 235-243.

[19] LI C H, WANG C, KEPLINGER C, *et al.* A highly stretchable autonomous self-healing elastomer[J]. *Nature Chemistry*, 2016, 8(6): 618-624.

[20] SOLYMOSI F, BANSAGI T. Infrared spectroscopic study of the isocyanate surface complex over Cu-ZSM-5 catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 156(1): 75-84.

[21] WANG Z H, XIE C, YU C J, *et al.* A facile strategy for self-healing polyurethanes containing multiple metal-ligand bonds[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2018, 39(6): 1700678.

[22] LI F, YE Q Q, GAO Q, *et al.* Facile fabrication of self-healable and antibacterial soy protein-based films with high mechanical strength[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(17): 16107-16116.

[23] WEI X L (卫学玲), BAO W W (包维维), ZOU X Y (邹祥宇), *et al.*  $\text{NF@Ni}_3\text{S}_4/\text{CoFe-LDHs}$  electrode for urea-assisted alkaline oxygen evolution reaction[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(2): 349-355.

[24] WANG X X, YANG Y, DIAO L C, *et al.*  $\text{CeO}_x$ -decorated  $\text{NiFe}$ -layered double hydroxide for efficient alkaline hydrogen evolution



- by oxygen vacancy engineering[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(41): 35145-35153.
- [25] SHENG X H T Z (盛锡慧焘子), YANG J J (杨建军), WU Q Y (吴庆云), *et al.* Preparation and characterization of UV curing silver-loaded graphene/WPUA antibacterial emulsions[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(12): 2393-2399.
- [26] XIAO S W, DAN W H, DAN N H. Insights into the interactions between porcine collagen and a Zr-Al-Ti metal complex[J]. RSC Advances, 2015, 5(107): 88324-88330.
- [27] ZHENG F, YANG X, LI J, *et al.* Coordination with zirconium: A facile approach to improve the mechanical properties and thermostability of gelatin hydrogel[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 205: 595-603.
- [28] DIAO S, ZHANG Y Q, ZHAO C D, *et al.* Preparation of waterborne polyurethane based on different polyols: The effect of structure and crystallinity[J]. Journal of Polymer Research, 2022, 29(3): 1-11.
- [29] XU J, WANG X Y, ZHANG X R, *et al.* Room-temperature self-healing supramolecular polyurethanes based on the synergistic strengthening of biomimetic hierarchical hydrogen-bonding interactions and coordination bonds[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451(2): 138673.
- [30] BAJŠIĆ E G, REK V, SENDIĆ JAREVIĆ A, *et al.* DSC study of morphological changes in segmented polyurethane elastomers[J]. Journal of Elastomers & Plastics, 2000, 32(2): 162-182.
- [31] XIE F, PING Z X, XU W T, *et al.* A metal coordination-based supramolecular elastomer with shape memory-assisted self-healing effect[J]. Polymers, 2022, 14(22): 4879.
- [32] HAN K, WANG J L, LI C, *et al.* Click reaction benzimidazole into waterborne polyurethane toward anti-flashing rust, self-healing, robust coatings[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 468: 143573.
- [33] WANG Z H, XIE C, YU C J, *et al.* A facile strategy for self-healing polyurethanes containing multiple metal-ligand bonds[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2018, 39(6): 1700678.
- [34] ZHOU X, WANG H, LI S N, *et al.* Synthesis and application of self-healing elastomers with high healing efficiency and mechanical properties based on multi-healing systems[J]. European Polymer Journal, 2021, 159: 110769.
- [35] BO Z W (柏至伟), ZHANG Z B (张治斌), ZHANG Y J (张雅娟), *et al.* Synthesis and characterization of self-healing elastomers based on coordination bond crosslinking[J]. Journal of Functional Polymers (功能高分子学报), 2020, 33(2): 180-186.
- [36] ZHANG Q Q, LIN X Q, CHEN W S, *et al.* Applications of characterization methods in polyurethane materials: Analysis of microphase-separated structures[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2022, 57(2): 153-176.
- [37] FAN X Q, LYU Z P, ZU X. Study on microphase separation of novel crosslinked polyurethane by AFM and DMA[J]. Revue Roumaine de Chimie, 2019, 64(3): 225-231.
- [38] ZHAO C E (赵春娥), GUO W H (郭文鹤). Research on thermodynamics and kinetics of polyurethane microphase separation[J]. Polyurethane Industry (聚氨酯工业), 2017, 32(2): 5-7.
- [39] ZHANG S J, WANG K J, SANG S L, *et al.* Study on properties of polyurethane elastomers prepared with different hard segment structure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(27): e52479.

(上接第 2149 页)

- [5] ELTAHIR Y A, SAEED H A M, CHEN Y J, *et al.* Effect of hot drawing on the structure and properties of novel polyamide 5,6 fibers[J]. Textile Research Journal, 2014, 84(16): 1700-1707.
- [6] HAO X M (郝新敏), GUO Y F (郭亚飞), ZHANG C Q (张长琦), *et al.* Comparative evaluation on application performance of bio-based polyamide 56 and polyamide 66[J]. Knitting Industry (针织工业), 2018, 356(9): 1-5.
- [7] WANG G W (王文广). Principles of polymer modification[M]. Beijing: China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 2018.
- [8] ZHANG H Y (张瀚誉), QIAN S Q (钱思琦), ZHU R S (朱瑞淑), *et al.* Preparation and performance studies of antibacterial bio-based polyamide 56 and fibers[J]. Synthetic Fibre in China (合成纤维), 2020, 49(12): 1-7.
- [9] ZHANG S Y, MA J H. Study on the unsaturated hydrogen bond behavior of bio-based polyamide 56[J]. e-Polymers, 2019, 19(1): 23-31.
- [10] MAO X R (毛续然), JIAO R S (焦睿澍), GONG Y M (宫玉梅), *et al.* Preparation of bio-based polyamide 56-polyethylene glycol composite and fibers forming through *in-situ* polymerization[J]. Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 2023, 39(6): 22-27.
- [11] GAO A Q, ZHANG H J, SUN G, *et al.* Light-induced antibacterial and UV-protective properties of polyamide 56 biomaterial modified with anthraquinone and benzophenone derivatives[J]. Materials & Design, 2017, 130: 215-222.
- [12] SIRELKHATIM A, MAHMUD S, SEENI A, *et al.* Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism[J]. Nano-Micro Letters, 2015, 7(3): 219-242.
- [13] SUN Y H, CHEN L M, BAO Y F, *et al.* The applications of morphology controlled ZnO in catalysis[J]. Catalysts, 2016, 6(12): 188.
- [14] SADHASIVAM S, SHANMUGAM M, UMAMAHESWARAN P D, *et al.* Zinc oxide nanoparticles: Green synthesis and biomedical applications[J]. Journal of Cluster Science, 2021, 32(6): 1441-1455.
- [15] WANG M L, ZHANG M J, PANG L J, *et al.* Fabrication of highly durable polysiloxane-zinc oxide (ZnO) coated polyethylene terephthalate (PET) fabric with improved ultraviolet resistance, hydrophobicity, and thermal resistance[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 537: 91-100.
- [16] QIN Y (秦圆), LI H (李红), ZHU J L (朱炯霖), *et al.* Multifunctional finishing of cotton fabric with nano zinc oxide and nano silver[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(7): 1386-1392, 1458.
- [17] JONES N, RAY B, RANJIT K T, *et al.* Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganism[J]. FEMS Microbiology Letters, 2008, 279: 71-76.
- [18] LEUNG Y H, XU X Y, MA A P Y, *et al.* Toxicity of ZnO and TiO<sub>2</sub> to *Escherichia coli* cells[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 35243.
- [19] LI X (李霞), LIU Y J (刘跃军), LIU X C (刘小超), *et al.* Preparation and properties of nano-ZnO/bio-based nylon612 nano-composite antibacterial film[J]. Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报), 2023, 40(1): 437-446.
- [20] ATANASOVA D, IRIKOVA M, STANEVA D, *et al.* Design of a composite based on polyamide fabric-hydrogel-zinc oxide particles to act as adsorbent and photocatalyst[J]. Materials, 2022, 15: 6649.
- [21] WONG T T, LAU K T, TAM W Y, *et al.* UV resistibility of a nano-ZnO/glass fibre reinforced epoxy composite[J]. Materials & Design, 2014, 56(56): 254-257.
- [22] BOTLHOKO O J, LETWABA L, BANDYOPADHYAY J, *et al.* UV-protection, tribology, and mechanical properties of ZnO-containing polyamide composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(9): 48418.
- [23] YU W C (于维才). Explore and analysis on the physical performance and spinnability of nylon 56[J]. Polyester Industry (聚酯工业), 2014, 27(1): 38-39.
- [24] KHURANA N, ARORA P, PENTE A, *et al.* Surface modification of zinc oxide nanoparticles by vinyltriethoxy silane (VTES)[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2021, 124: 108347.
- [25] SHOJAEIARANI J, BAJWA D S, JIANG L, *et al.* Insight on the influence of nano zinc oxide on the thermal, dynamic mechanical, and flow characteristics of poly(lactic acid)-zinc oxide composites[J]. Polymer Engineering & Science, 2019, 59(6): 1242-1249.
- [26] CHI E, TANG Y J, WANG Z B. *In situ* SAXS and WAXD investigations of polyamide 66/reduced graphene oxide nanocomposites during uniaxial deformation[J]. ACS Omega, 2021, 6(17): 11762-11771.