

基于动态肟-氨基键的自修复生物基水性 聚氨酯的制备及性能

崔豹, 童庆玲, 杨建军*, 吴庆云, 吴明元, 张建安, 刘久逸
(安徽大学 化学化工学院 安徽省水基高分子材料高性能化工程实验室, 安徽 合肥 230601)

摘要: 首先, 以香草醛和盐酸羟胺为原料合成了香草肟 (VO); 然后, 以 VO、2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA) 分别为醇和亲水扩链剂, 聚四氢呋喃 (PTMEG) 和异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 为原料, 制备了阴离子型香草肟自修复水性聚氨酯 (SWPU) 乳液, 并制成 SWPU 薄膜。采用 FTIR、¹HNMR 对 VO 进行了结构表征; 通过 DSC 和 TGA 对 SWPU 薄膜进行了热性能测试; 采用自愈合实验和拉伸测试, 考察了异氰酸酯指数 (R 值) 和 $n(\text{PTMEG})/n(\text{VO})$ 对制备的 SWPU 薄膜自愈合能力和力学性能的影响。结果表明, VO 的加入没有显著影响 SWPU 薄膜的热降解, 所有样品的 $T_{5\%}$ (失重 5% 时的温度) 均在 210 °C 以上; 由 $R=1.2$ 、 $n(\text{PTMEG})/n(\text{VO})=2.5$ 制备的 SWPU-1 薄膜在 45 °C 下修复 40 min 后划痕完全消失; 由 $n(\text{PTMEG})/n(\text{VO})=2.5$ 制备的 SWPU-1 薄膜和 SWPU-3 薄膜在 60 °C 下愈合 2 h 后, 拉伸强度分别为 13.23 和 19.12 MPa, 自修复效率分别为 96.5% 和 82.2%。

关键词: 香草醛; 盐酸羟胺; 自愈合; 肟氨基甲酸酯键; 水性聚氨酯; 功能材料

中图分类号: TQ323.8 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 09-1909-08

Preparation and properties of self-healing bio-based waterborne polyurethanes based on dynamic oxime-amino ester bond

CUI Bao, TONG Qingling, YANG Jianjun*, WU Qingyun,
WU Mingyuan, ZHANG Jian'an, LIU Jiuyi

(Engineering Laboratory of High Performance Waterborne Polymer Materials of Anhui Province, School of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China)

Abstract: Vanillin oxime (VO) was synthesized from vanillin and hydroxylamine hydrochloride. Anionic vanillin oxime self-repairing waterborne polyurethane (SWPU) emulsions and films were then prepared from polytetrahydrofuran (PTMEG) and isophorone diisocyanate (IPDI) using VO and 2,2-dimethylol propionic acid (DMPA) as alcohol and hydrophilic extenders, respectively. The structure of VO was characterized by FTIR and ¹HNMR, and the thermal properties of SWPU films were analyzed by DSC and TGA. The effects of isocyanate index (R) and $n(\text{PTMEG})/n(\text{VO})$ on the self-healing ability and mechanical properties of SWPU films were further evaluated *via* self-healing and tensile tests. The results showed that the addition of VO displayed no significant influence on the thermal degradation process of SWPU films, and the $T_{5\%}$ (temperature at 5% mass loss) of all samples were above 210 °C. The scratches on SWPU-1 film prepared at $R=1.2$, $n(\text{PTMEG})/n(\text{VO})=2.5$ disappeared completely after being healed at 45 °C for 40 min. When the SWPU-1 film and SWPU-3 film prepared by $n(\text{PTMEG})/n(\text{VO})=2.5$ were healed at 60 °C for 2 h, the tensile strength were 13.23 and 19.12 MPa, respectively, and the self-healing efficiency were 96.5% and 82.2%, respectively.

Key words: vanillin; hydroxylamine hydrochloride; self-healing; oxime carbamate bonds; waterborne polyurethane; functional materials

聚氨酯 (PU) 是一种用途广泛的聚合物材料。随着中国对环境保护的日益重视和“双碳”战略目标的实施,减少挥发性有机化合物 (VOCs) 并替代石油基原料是 PU 行业面临的挑战。水性聚氨酯 (WPU) 是以水为分散介质,无毒、无有机溶剂,具有优良的力学性能和多种功能,广泛应用于涂料、油墨、黏合剂、涂饰材料等多个领域^[1]。然而,WPU 材料在使用过程中不可避免地会产生局部损坏和微裂纹,影响产品的美观和使用寿命。研究人员从大自然中汲取灵感,受到皮肤损伤后自愈的启发,逐渐探索出自愈合 PU 弹性体,从而设计出更安全、更持久、性能更好的材料^[2]。

自愈合材料根据机理可分为外援型和本征型。其中,本征型自修复的主流策略是将动态共价键(如二硫键^[3-5]、Diels-Alder^[6-9]、亚胺键^[10-13]、脲-氨基酯键^[14-16]等)或非共价键(氢键^[17-20]、配位键^[21-23]等)引入分子结构,通过可逆断裂-复合或化学键在自身系统内的快速动态交换来实现材料的修复,上述过程能够进行多次。在上述动态共价键中,由氨基甲酸酯基团(—NH—COO—)和亚胺键(C=N)组成的脲-氨基甲酸酯结构,通常是通过脲基团和异氰酸酯基团之间的反应制备的。由于—C=N—强电子吸力使脲-氨基甲酸酯键不稳定,因此,脲-氨基甲酸酯结构很容易分解为脲基和异氰酸酯基团。新形成的脲和异氰酸酯基团之间可以相互反应,再次形成脲-氨基甲酸酯结构,使其具有很强的动态特性^[24]。当脲-氨基甲酸酯键被引入 PU 时,这种类型的 PU 会表现出内在的本征型自愈特性。SONG 等^[25]以姜黄素和盐酸羟胺制备姜黄素二脲(CD),通过调节 CD 与蓖麻油(CO)的比例合成一系列聚氨酯 COPU-*x*。结果表明,COPU-*x* 涂层在 90 °C 下,1 min 内自愈效率均>71%,甚至有些涂层在 8 min 后自愈效率>90%,COPU-4 涂层的拉伸强度和断裂伸长率分别达到 17.2 MPa 和 295%。但是 CD 的合成过程繁琐且用到大量溶剂,不符合环保要求。

香草醛(3-甲氧基-4-羟基苯甲醛)是一种来源广泛的可再生资源,含有醛基和酚羟基官能团,有可能作为原料制备生物基(半)芳香族聚合物。香草醛分子中甲氧基的存在放大了其与其他化合物的反应性,并提供了更好的分解性能、抗菌特性,还可以通过形成氢键来增强体系的机械性能^[26]。CHEN 等^[27]以香草醛和 5-氨基-2-甲基苯酚为原料,先合成芳香席夫碱(VASB),再制备成一系列 VASB-WPU 薄膜。通过光和热刺激,VASB-WPU 薄膜表现出 92.43% 的愈合效率,同时保持出色的机械性能,其拉伸应力为 10.59 MPa。

本文拟以香草醛与盐酸羟胺为原料,经反应生成香草脲(VO),再以 2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)为亲水扩链剂,制备一系列阴离子型 WPU,探究其生物基高效自修复能力及其他性能。以期为兼顾力学性能和自愈合性能的 WPU 薄膜的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

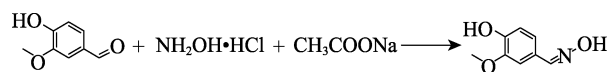
香草醛、盐酸羟胺、DMPA,化学纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚四氢呋喃(PTMEG)(数均相对分子质量为 1000)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,工业级)、1,4-丁二醇(BDO),上海阿达玛斯试剂有限公司;无水乙酸钠,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;二丁基二月桂酸锡(DBTDL)、三乙胺(TEA)、丁酮,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,自制。

AVANCE II 400 MHz 型全数字化核磁共振波谱仪(NMR)、Vertex80+Hyperion2000 型傅里叶红外显微系统(FTIR),德国 Bruker 公司;Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度电位仪,英国 Malvern 公司;LABSYS evo 型热重分析仪(TGA),法国 SETARAM Instrumentation 公司;Q2000 型差示扫描量热仪(DSC),美国 TA Instruments 公司;BA210 Digital 型光学显微镜,麦克奥迪实业集团有限公司;XLW(M)型智能电子拉力试验机,济南兰光机电技术有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 香草脲合成

根据 WANG 等^[28]的方法合成香草脲。依次将 9.8 g (64 mmol) 香草醛、5.0 g (72 mmol) 盐酸羟胺、11.0 g (134 mmol) 乙酸钠和 150.0 mL 去离子水加入到 250 mL 三颈烧瓶中,加热至完全溶解;然后,将混合物升温至 80 °C,磁力搅拌下回流 5 h。反应结束后,将溶液冷却至室温后,析出白色固体。抽滤,滤饼用去离子水洗涤 4~5 次,取出滤饼,在真空干燥箱中于 50 °C 干燥 24 h,得到 8.9 g 白色晶体,即为香草脲,产率 83%。其反应式如下所示。

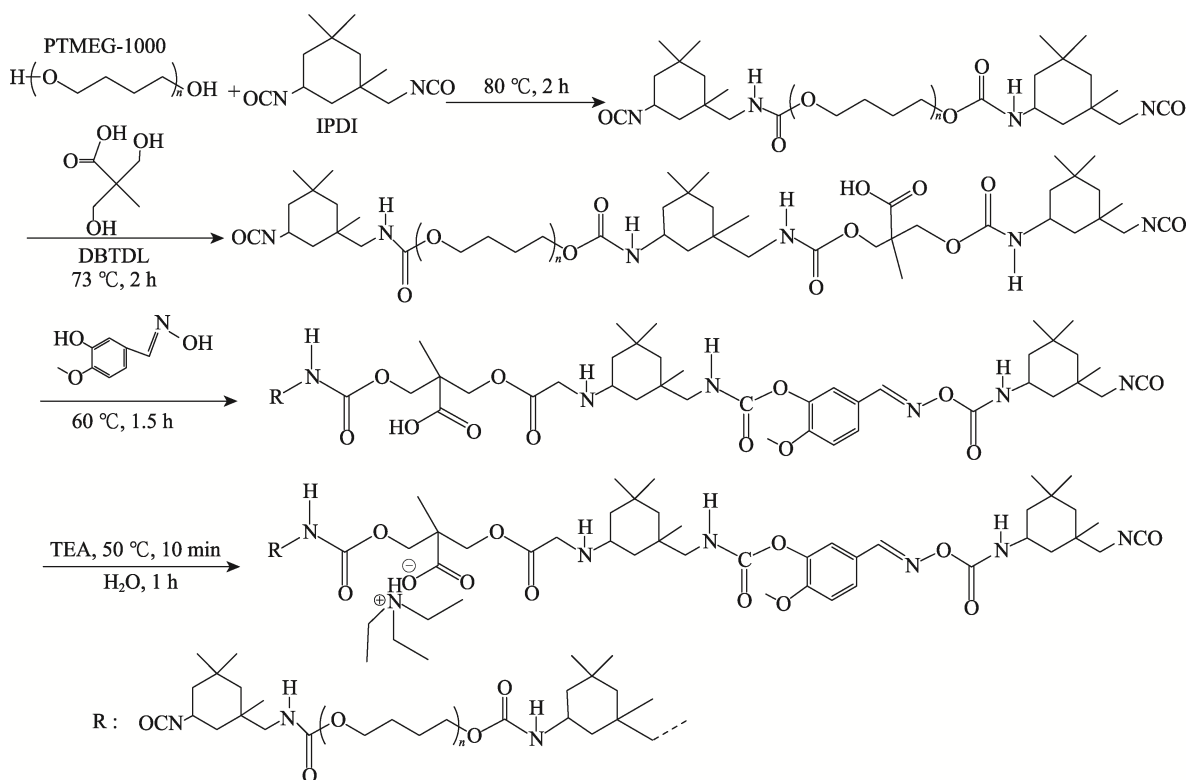


1.2.2 阴离子型香草脲自修复 WPU 制备

根据表 1 的原料配比,制备阴离子型香草脲自修复 WPU。以 SWPU-1 的制备为例,将 PTMEG 预先在 110 °C 下真空干燥 2 h,备用。在 N₂ 氛围下,将 15.00 g (15 mmol) PTMEG 和 8.00 g (36 mmol) IPDI 加入到 250 mL 三颈烧瓶中,升温至 80 °C 反应 2 h。反应结束后,将反应体系降至 73 °C,加入 1.21

g(9 mmol)DMPA 搅拌 10 min,再滴入两滴 DBTDL 继续反应 2 h。将体系降温至 60 °C,将 1.00 g(6 mmol)VO 溶于 5 mL 丁酮,加入反应体系继续反应 1.5 h,期间加入适量丁酮调节反应体系的黏度。每隔 20 min 取样,并采用二正丁胺滴定法^[13]测定—NCO

剩余量达到理论值后,降温至 50 °C,加入 0.91 g(9 mmol)TEA 中和反应 10 min 后,冷却至室温,加入 78 mL 去离子水,在 1800 r/min 下乳化 1 h,旋蒸除去丁酮,得到阴离子型香草肟自修复 WPU 乳液(SWPU),记为 SWPU-1。其制备过程如下所示。



1.2.3 SWPU 薄膜制备

将 SWPU 乳液倒入聚四氟乙烯模板内,在室温下干燥 5 d,再放入真空干燥箱中于 50 °C 干燥 1 d,得到 SWPU 薄膜。

表 1 阴离子型香草肟自修复 WPU 的物料配比

Table 1 Formulation of vanilla oxime self-healing waterborne polyurethanes

样品	PTMEG/ mmol	IPDI/ mmol	DMPA/ mmol	BDO/ mmol	VO/ mmol	TEA/ mmol	R 值
SWPU-0	15	36	9	6	0	9	1.2
SWPU-1	15	36	9	0	6	9	1.2
SWPU-2	12	36	9	0	9	9	1.2
SWPU-3	15	39	9	0	6	9	1.3
SWPU-4	12	39	9	0	9	9	1.3

注: R 值= $n(\text{IPDI})/[n(\text{PTMEG})+n(\text{DMPA})+n(\text{VO}/\text{BDO})]$ 。

1.3 表征与测试

NMR 测试: 将 5~10 mg 香草肟样品置于 NMR 管中,并以氘代二甲基亚砷(DMSO- d_6)为试剂记录 ¹H NMR 谱图,扫描 32 次。

FTIR 测试: 波数范围 4000~500 cm^{-1} ,分辨率 2 cm^{-1} ,扫描 16 次。

粒径测试: 将乳液用去离子水稀释到质量分数 0.1%,然后使用纳米粒度电位仪测试其粒径。

TGA 测试: N_2 氛围,升温速率为 10 °C/min,测温区间为 25~500 °C。

DSC 测试: N_2 氛围下测定薄膜的玻璃化转变温度(T_g),温度范围为-50~100 °C,升温速率为 10 °C/min。

划痕自愈测试: 用干净的刀片在薄膜上划出纵横相交的划痕,将样品放在 45 °C 真空烘箱中,20 和 40 min 后取出在光学显微镜下观察并记录划痕宽度的变化。

力学性能测试: 将干燥后的薄膜用裁刀制成 4 mm×30 mm 的哑铃状样条,用电子拉力试验机以 100 mm/min 的速率进行拉伸测试,记录原始拉伸强度(σ_0 , MPa);用刀片将新的一块薄膜从中间一分为二,并迅速将断裂面紧密贴合,在 60 °C 烘箱中干燥 2 h 后,使用裁刀将愈合后的薄膜剪成 4 mm×30 mm 的哑铃状,使用电子拉力试验机记录愈合后薄膜的拉伸强度(σ_1 , MPa)。根据公式(1)计算薄膜的自修复效率(η , %)

$$\eta/\% = \sigma_1/\sigma_0 \times 100 \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 香草肟表征分析

2.1.1 FTIR

图 1 为香草醛和香草肟的 FTIR 谱图。从图 1 可以看出, 1679 cm^{-1} 处为香草醛中 C=O 键的伸缩振动峰, 在香草肟中此峰消失, 并在 1641 cm^{-1} 处出现峰强较弱的 C=N 键的伸缩振动峰, 同时在 3452 cm^{-1} 处峰归属于与肟基团相连的—OH, 与香草醛的 FTIR 谱图相比, 香草肟在 948 cm^{-1} 处新出现的峰归因于 N—O 键的伸缩振动^[29]。

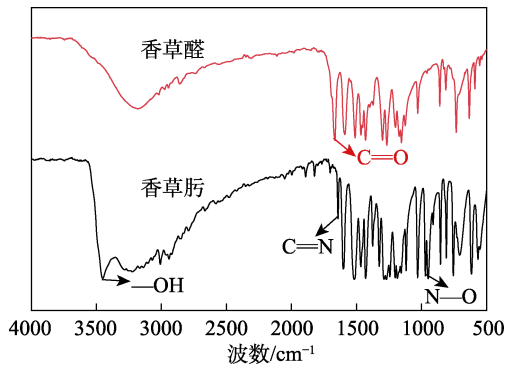


图 1 香草醛和香草肟的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of vanilla aldehyde and vanilla oxime

2.1.2 ¹HNMR

图 2 为香草肟的 ¹HNMR 谱图。

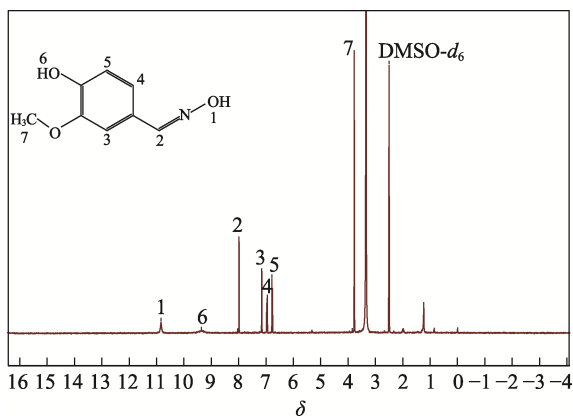


图 2 香草肟的 ¹HNMR 谱图

Fig. 2 ¹HNMR spectrum of vanilla oxime

从图 2 可以看出, 香草肟含有 7 种不同类型的氢: δ 10.84 处是与肟基团相连的—OH 质子峰; δ 9.37 处是酚羟基对应的质子峰; δ 8.04 处是与 C=N 键相连的 H 质子峰; δ 7.15、6.95 和 6.78 处是与苯环相连的质子峰; δ 3.84 处是甲氧基上的质子峰。此结果证实香草肟成功合成。

2.2 SWPU 乳液的粒径分析

图 3 为 SWPU 乳液的粒径分布曲线, 内插图为 5 种乳液的实物图片。

从图 3 可以看出, 随着香草肟自修复 WPU 的 R 值的增加, 其乳液的平均粒径也增大。这可能是因为, R 值增大, 硬段相对含量增加, 增强了 PU 分子的极性, 使乳液粒子的活动受到限制而难以分散。此外, 预聚体末端的—NCO 在乳化过程中与水反应生成极性脬基, 导致乳液粒子在碰撞过程中发生黏连, 也会增大乳液粒径。从图 3 还可以看出, 当 R=1.2 时, SWPU-2 乳液的平均粒径小于 SWPU-1 乳液; 当 R=1.3 时, SWPU-4 乳液的平均粒径小于 SWPU-3 乳液。这是因为, 香草肟部分取代 PTMEG, 相对增加了 DMPA 的含量, 并提高了聚合物的亲水性, 导致乳液粒径有所减小。

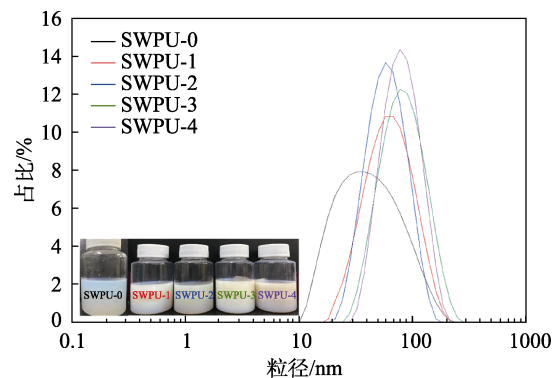


图 3 SWPU 乳液的粒径分布曲线

Fig. 3 Particle size distribution curves of vanilla oxime self-healing SWPU emulsions

2.3 SWPU 薄膜表征和测试结果分析

2.3.1 FTIR

图 4 为 SWPU 薄膜的 FTIR 谱图。

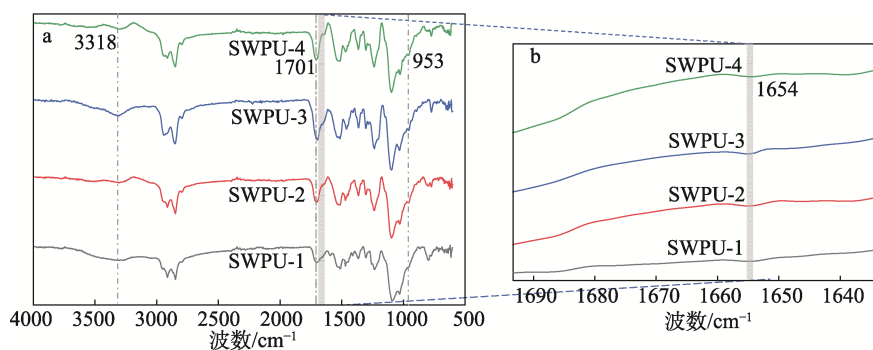


图 4 SWPU 薄膜的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of vanilla oxime self-healing SWPU films

从图4可以看出,所有SWPU薄膜在 $2280\sim 2240\text{ cm}^{-1}$ 均未出现吸收峰,说明 —NCO 已反应完全; 3318 cm^{-1} 处新峰归属于 N—H 键的伸缩振动; 1701 cm^{-1} 处峰归属于 —NCO 与 —OH 反应生成的 C=O 键; 1105 cm^{-1} 处峰归因于醚键(C—O—C),证实了氨基甲酸酯基团的生成; 2919 和 2841 cm^{-1} 处峰分别来自 —CH_3 和 —CH_2 ; 953 cm^{-1} 处的弱吸收峰与肟和氨基甲酸酯反应生成的 N—O 键有关;同时, 1654 cm^{-1} 处峰对应 C=N 键。结果表明,引入香草肟的WPU已成功制备。

2.3.2 DSC

图5为SWPU薄膜的DSC曲线。

从图5可以看出,所有DSC曲线都没有观察到结晶或者熔融峰,说明制备的SWPU薄膜是无定形态。当 $R=1.2$ 时,SWPU-1薄膜和SWPU-2薄膜的 T_g 分别为 -0.35 和 $-0.21\text{ }^\circ\text{C}$;当 $R=1.3$ 时,SWPU-3薄膜和SWPU-4薄膜的 T_g 分别为 -0.03 和 $0.18\text{ }^\circ\text{C}$ 。

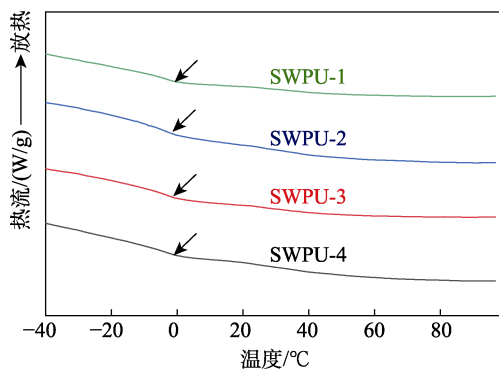


图5 SWPU薄膜的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of vanilla oxime self-healing SWPU films

可以看出,随着 R 值的增大,SWPU薄膜 T_g 提高,这是因为, R 值增大,硬段相对含量提高,极性增强,分子链的活动性降低。当 R 值一定时,

随着 $n(\text{PTMEG})/n(\text{VO})$ 的降低, T_g 也有所上升。这是因为,香草肟小分子扩链剂含量的增加,同样引起极性硬段含量相对增大,加之引入更多的刚性苯环,导致链段的柔性进一步降低。

2.3.3 TGA

图6为SWPU薄膜的TGA曲线。

从图6可以看出,所有样品在TGA测试中表现出相似的TGA曲线,表明香草肟的加入对其热降解过程没有显著影响;所有样品的 $T_{5\%}$ (失重5%时的温度)均在 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,表明薄膜在日常环境下具有良好的稳定性。从图6还可以看出,所有的样品在热分解过程中主要分为两个阶段:第一个阶段是在 $220\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$,这归因于肟-氨基甲酸酯中 N—O 键的断裂和氨基甲酸酯键的分解;第二阶段是在 $360\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$,在此阶段,各样品均迅速降解,这主要归因于多元醇链段的断裂(C—C 和 C—O—C 键的热解)。

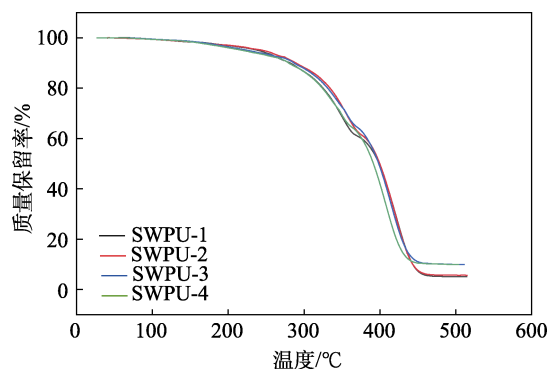


图6 SWPU薄膜的TGA曲线

Fig. 6 TGA curves of vanilla oxime self-healing SWPU films

2.3.4 自修复性能

图7为SWPU薄膜表面划痕的恢复情况。

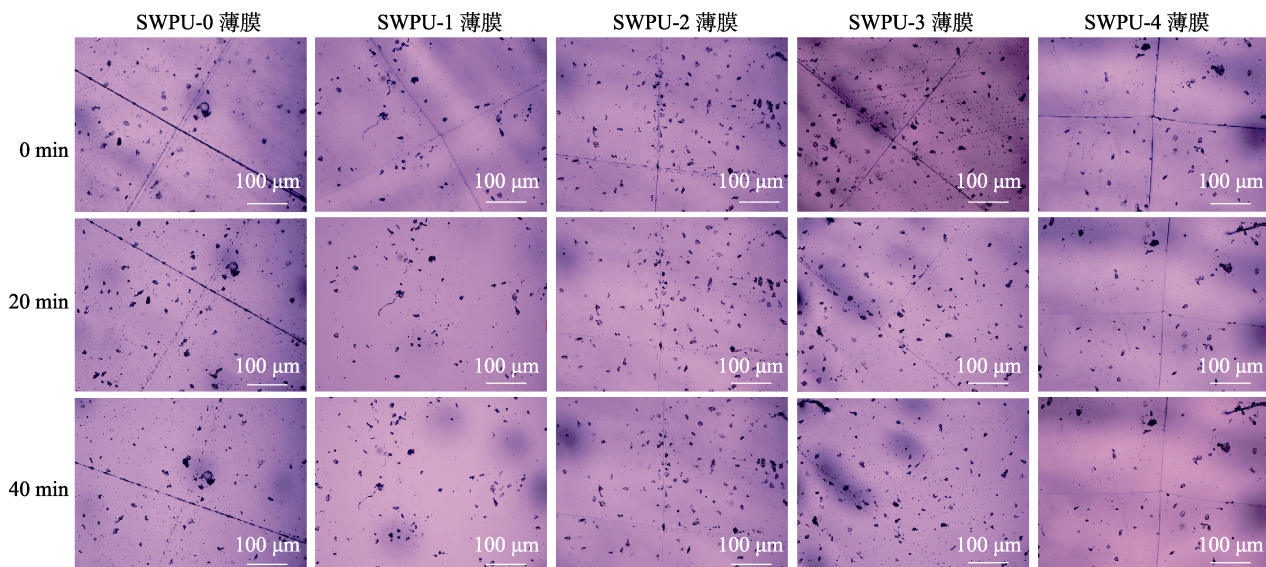


图7 SWPU薄膜自修复过程的光学图像

Fig. 7 Optical images of vanilla oxime self-healing SWPU films during self-healing process

从图 7 可以看出,以 BDO 为扩链剂合成的 SWPU-0 薄膜划痕几乎没有变化;SWPU-1 薄膜和 SWPU-3 薄膜在加热修复 20 min 后划痕明显变浅,修复时间增加至 40 min 后,SWPU-1 薄膜划痕已完全消失,SWPU-3 薄膜划痕也变浅至近乎消失,展现出良好的修复效果;SWPU-2 薄膜和 SWPU-4 薄膜在加热修复 20 min 后划痕虽然有所变浅,但仍有明显划痕,即使修复时间增加到 40 min,两者划痕依然存在,修复效果略差。

图 8 为 SWPU 薄膜的自修复机理示意图。

从图 8 可以看出,SWPU 薄膜在热能的刺激下,

分子链段充分移动,受损区域中的动态肟-氨基甲酸酯和氢键可以迅速重组,因此,不同的薄膜样品在 45 °C 下加热 40 min 内具有不同的恢复效果。一般来说,动态键含量较高的样品应表现出更强的自修复能力,然而结果显示,SWPU-2 薄膜和 SWPU-4 薄膜的自修复效果弱于 SWPU-1 薄膜和 SWPU-3 薄膜,这是因为,自修复能力也受到化学结构的限制,苯环含量的增加会增加空间阻力,导致分子链运动变得不灵活,在一定程度上阻止了动态交换相互作用。

2.3.5 力学性能

图 9 和表 2 为 SWPU 薄膜的力学性能和自愈合性能。

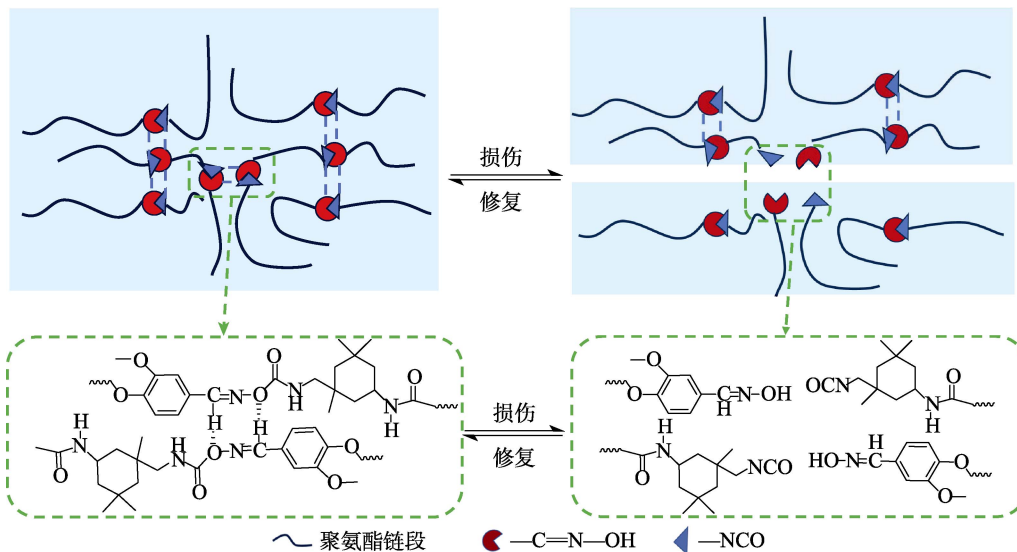
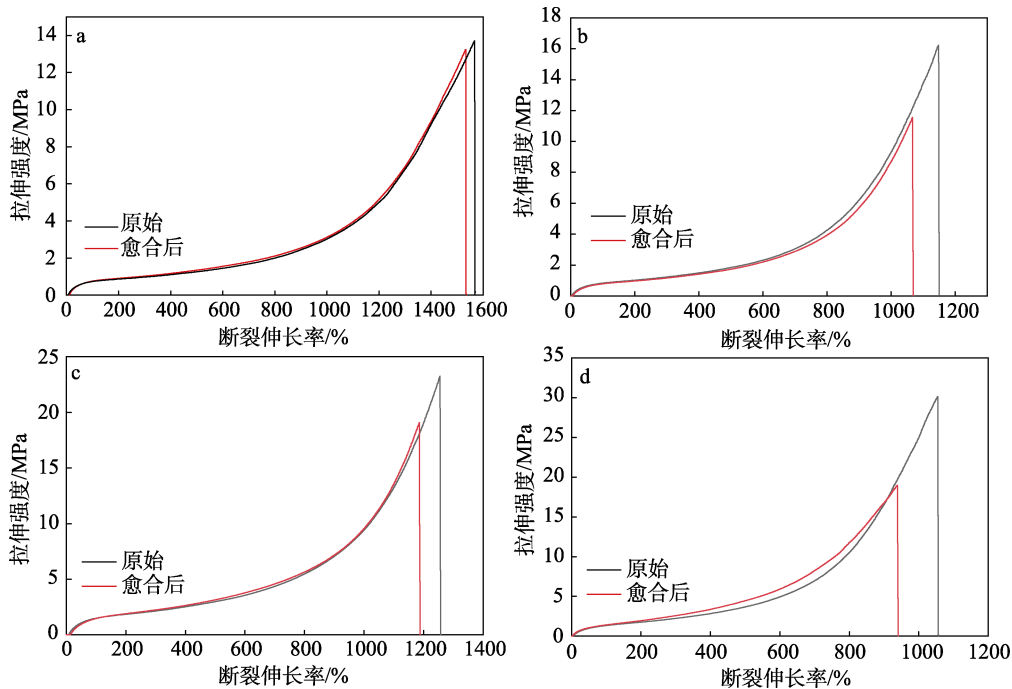


图 8 SWPU 薄膜的自修复机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of self-healing mechanism of vanilla oxime self-healing SWPU films



a—SWPU-1 薄膜; b—SWPU-2 薄膜; c—SWPU-3 薄膜; d—SWPU-4 薄膜

图 9 SWPU 薄膜原始和愈合后的拉伸性能

Fig. 9 Tensile properties of original and healed vanilla oxime self-healing SWPU films

表 2 SWPU 薄膜的力学性能和自愈合性能数据
Table 2 Mechanical properties and self-healing properties of vanilla oxime self-healing SWPU films

样品	R 值	$n(\text{PTMEG})/n(\text{VO})$	原始力学性能		愈合后力学性能		自修复效率/%
			拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	
SWPU-1 薄膜	1.2	2.5	13.71	1570.3	13.23	1536.3	96.5
SWPU-2 薄膜	1.2	1.3	16.22	1152.4	11.56	1063.5	71.3
SWPU-3 薄膜	1.3	2.5	23.25	1258.3	19.12	1189.3	82.2
SWPU-4 薄膜	1.3	1.3	30.12	1057.7	18.99	940.1	63.0

从表 2 可以看出, SWPU-1 薄膜和 SWPU-3 薄膜愈合后的拉伸强度分别为 13.23 和 19.12 MPa。另外, 当 R 值相同时, $n(\text{PTMEG})/n(\text{VO})$ 从 2.5 减小至 1.3, 会导致薄膜的拉伸强度提高, 从 SWPU-1 薄膜和 SWPU-3 薄膜的 13.71 和 23.25 MPa 提高到 SWPU-2 薄膜和 SWPU-4 薄膜的 16.22 和 30.12 MPa。这是因为, 一方面, 香草肟本身带有苯环结构, 引入后会增加 PU 网络的刚性; 另一方面, 香草肟自身带有的 C=N 键容易在分子链段间形成分子间氢键, 链段之间会因为氢键而相互交联, 从而增加 PU 的力学性能。从表 2 还可以看出, $n(\text{PTMEG})/n(\text{VO})$ 从 2.5 减小至 1.3, 香草肟用量增加, 虽然提高了肟氨基甲酸酯的含量, 但不足以补偿分子链段流动性降低带来的影响, 因此导致薄膜自修复效率的下降, 从 SWPU-1 薄膜和 SWPU-3 薄膜的 96.5% 和 82.2% 下降至 SWPU-2 薄膜和 SWPU-4 薄膜的 71.3% 和 63.0%。对比 SWPU-2 薄膜和 SWPU-3 薄膜可以发现, 后者的拉伸强度和自修复效率均增加。这是因为, IPDI 用量增加, 导致 PU 网络极性基团增加, 分子间作用力增强, 同时提供了更多的氢键结合点, 提高了氢键的结合效率, 在氢键与肟氨基甲酸酯键的协同作用下, SWPU-3 薄膜的自修复效率高于 SWPU-2 薄膜。

3 结论

以香草醛和盐酸羟胺为原料合成香草肟, 将香草肟作为醇扩链剂, 与 PTMEG、IPDI、DMPA 反应并成膜, 制备得到一系列 SWPU 薄膜。

(1) 香草肟成功合成并引入到 WPU 体系中, 所得乳液粒径分布均匀。

(2) 香草肟的加入对 SWPU 薄膜热降解过程没有显著影响。所有样品的 $T_{5\%}$ 均在 210 °C 以上, 表现出良好的热稳定性。

(3) 所有 SWPU 薄膜都具有自修复能力。R=1.2、 $n(\text{PTMEG})/n(\text{VO})=2.5$ 制备的 SWPU-1 薄膜在 45 °C 下修复 40 min 后划痕完全消失。

(4) $n(\text{PTMEG})/n(\text{VO})=2.5$ 制备的 SWPU-1 薄膜和 SWPU-3 薄膜可同时兼顾力学和自修复性能, 自修复后的 SWPU-1 薄膜和 SWPU-3 薄膜的拉伸强

度分别为 13.23 和 19.12 MPa, 自修复效率分别为 96.5% 和 82.2%。

参考文献:

- [1] ZENG W H, JIN Y, ZHOU R, *et al.* Double crosslinked networks waterborne polyurethane with self-healing, recyclable and antibacterial functions based on dynamic bonds and used for temperature/light sensor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482: 148994.
- [2] LI Y, ZHOU M, WANG R F, *et al.* Self-healing polyurethane elastomers: An essential review and prospects for future research[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 214: 113159.
- [3] 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.
- [4] 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]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(5): e54892.
- [5] SOKJORHOR J, YIMYAI T, THIRAMANAS R, *et al.* Self-healing, antibiofouling and anticorrosion properties enabled by designing polymers with dynamic covalent bonds and responsive linkages[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2024, 12(28): 6827-6839.
- [6] FATAHI A, MOHAMMADI A, POURNAGHSHABAND ISFAHANI A. Multifunctional, robust, and self-healable polyurethane coatings cross-linked by Diels-Alder reaction of calix[4] arenes containing furan groups[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(3): e54825.
- [7] FATAHI A, MOHAMMADI A, POURNAGHSHABAND I A. Multifunctional, robust, and self-healable polyurethane coatings cross-linked by Diels-Alder reaction of calix[4] arenes containing furan groups[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(3): e54825.
- [8] YANG R, HU J, LI W J, *et al.* A super strong polyurethane elastomer with efficient self-healing performance enabled by partially mixing reversible hard domains[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 213: 113123.
- [9] DU J H, WANG H, HUANG Z Y, *et al.* Construction and mechanism study of lignin-based polyurethane with high strength and high self-healing properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 248: 125925.
- [10] DONG G C, CHANG Y Z, LI C G, *et al.* Study on damping and self-healing properties of polyurethane materials based on dynamic synergetic control of disulfide bond and imine bond[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(42): e54544.
- [11] XU X B, MA X Z, CUI M H, *et al.* Fully biomass-derived polyurethane based on dynamic imine with self-healing, rapid degradability, and editable shape memory capabilities[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147823.
- [12] TAKÁCS T, ABDELGHAFOR M M, LAMCH L, *et al.* Facile modification of hydroxyl group containing macromolecules provides autonomously self-healing polymers through the formation of dynamic schiff base linkages[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 168: 111086.

- [13] 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 waterborne polyurethane based on imine bond and disulfide bond[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(12): 2449-2455, 2466.
- [14] LI F L, WANG X L, ZUO J Y, *et al.* Oxime-urethane-based self-healing polyurethane for achieving complex structures via 3D printing[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(7): 4070-4077.
- [15] XU B W, HAN F L, PEI X Q, *et al.* Concise and efficient self-healing cross-linked polyurethanes via the blocking/deblocking reaction of oxime urethanes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(30): 11095-11105.
- [16] XU J B, LU L W, LU G J, *et al.* Self-healing poly(oxime-carbamate) films with tunable mechanical properties derived from rosin[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 186: 108062.
- [17] LI Z Q, ZHU Y L, NIU W W, *et al.* Healable and recyclable elastomers with record-high mechanical robustness, unprecedented crack tolerance, and superhigh elastic restorability[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(27): 2101498.
- [18] WANG D, WANG Z F, REN S Y, *et al.* Molecular engineering of a colorless, extremely tough, superiorly self-recoverable, and healable poly(urethane-urea) elastomer for impact-resistant applications[J]. *Materials Horizons*, 2021, 8(8): 2238-2250.
- [19] REN L F, ZHANG C, LIN C C, *et al.* Improvement for the mechanical performance of boroxine-based self-healing polyurethane by quadruple hydrogen bonds[J]. *Journal of Polymer Science*, 2024, 62(6): 1123-1135.
- [20] CHEN X J (陈小菁), XIU X L (丘晓琳), FAN X Y (范晓月), *et al.* Preparation and properties of temperature-sensitive phase change hydrogels based on quadruple hydrogen bond self-healing[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(8): 1688-1696.
- [21] YAO Y, LIU B, XU Z Y, *et al.* An unparalleled H-bonding and ion-bonding crosslinked waterborne polyurethane with super toughness and unprecedented fracture energy[J]. *Materials Horizons*, 2021, 8(10): 2742-2749.
- [22] TENG J W, QU L, LIU Z Q, *et al.* Efficient, room-temperature self-healing polyurethane elastomers with superior tensile properties and solvatochromic capacities[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(10): 7801-7811.
- [23] LI Q Y, CAO L, WANG W, *et al.* Photo-responsive rapid self-healing polyurethane elastomer with anticorrosion and antibacterial functions[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 163: 107213.
- [24] LEI Y, FU X W, JIANG L, *et al.* Oxime-urethane structure-based dynamically crosslinked polyurethane with robust reprocessing properties[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2022, 43(13): 2100781.
- [25] SONG Z W, GAO F, ZHANG W X, *et al.* Biobased polyurethane coatings with fast self-healing and tunable mechanical properties derived from curcumin and castor oil[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 183: 107816.
- [26] QIANG H R, WANG J W, LIU H X, *et al.* From vanillin to biobased aromatic polymers[J]. *Polymer Chemistry*, 2023, 14(37): 4255-4274.
- [27] CHEN K, ZHU H X, ZHANG Z Y, *et al.* Self-healing polyurethane coatings based on dynamic chemical bond synergy under conditions of photothermal response[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145811.
- [28] WANG Y, CHEN L, JIANG P P, *et al.* Mechanically robust room-temperature self-healing waterborne polyurethane with antimicrobial properties constructed through multiple dynamic bonds[J]. *Journal of Polymer Research*, 2023, 30(10): 387.
- [29] SAI F T, ZHANG H T, QU J B, *et al.* Thermal-driven self-healing and green recyclable waterborne polyurethane films based on double reversible covalent bonds[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 178: 107460.

(上接第 1908 页)

- [73] DENG P, LIU X, LI Y, *et al.* Konjac glucomannan-based aerogels with excellent thermal stability and flame retardancy for thermal insulation application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 254(1): 127814.
- [74] JIANG Y Y (姜莹莹), SHI S K (石绍坤), MA X M (马晓梅), *et al.* N,B-synergistically flame-retardant pea starch/polyvinyl alcohol composite aerogels[J]. *Shandong Chemical Industry (山东化工)*, 2023, 52(7): 59-61.
- [75] ZHANG Z L (张忠伦), YANG X (杨鑫), XU C W (徐长伟), *et al.* Research progress of aerogel insulation materials for lithium-ion power batteries[J]. *China Building Materials Science & Technology (中国建材科技)*, 2023, 32(1): 62-68.
- [76] LIU F, WANG J F, YANG N, *et al.* Experimental study on the alleviation of thermal runaway propagation from an overcharged lithium-ion battery module using different thermal insulation layers[J]. *Energy*, 2022, 257: 124768.
- [77] QIU Y H (邱宇洪). Preparation of cellulose aerogel and its composites based on battery thermal management[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China (电子科技大学), 2023.
- [78] WANG L S, LIN X, LI J J, *et al.* Konjac glucomannan aerogels modified by hydrophilic isocyanate and expandable graphite with excellent hydrolysis resistance, mechanical strength, and flame retardancy[J]. *Biomacromolecules*, 2023, 24(6): 2816-2827.
- [79] DUAN Z L (段真利), CHEN J H (陈景华), LIN M (林旻). Preparation of starch aerogel by freeze-drying and its hydrophobic modification research[J]. *Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业)*, 2023, 49(18): 266-274.
- [80] AN X Y, MA C, GONG L, *et al.* Ionic-physical-chemical triple cross-linked all-biomass-based aerogel for thermal insulation applications[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 668: 678-690.
- [81] YASHIM M M, MOHAMMAD M, ASIM N, *et al.* Structure and properties of monolithic cellulose aerogels prepared from oil palm cellulose microfiber (OPMFC) using alkaline/urea solvent system potentially for solar thermal applications[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2023, 108(1): 47-59.
- [82] WANG C J, WANG Y, YAN M Y, *et al.* Highly efficient self-floating jellyfish-like solar steam generators based on the partially carbonized enteromorpha aerogel[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 630(A): 297-305.
- [83] CHEN S L, ZHENG D F, CEN Q L, *et al.* Multifunctional super-hydrophilic MXene/biomass composite aerogel evaporator for efficient solar-driven desalination and wastewater treatment[J]. *Small*, 2024, 20(35): e2400603.
- [84] LI J Y, JING Y J, QIAO M, *et al.* 3D porous β -cyclodextrin grafted graphene oxide/sodium alginate superhydrophilic natural polysaccharide-based aerogel for solar steam generation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 127338.