

自修复高分子材料在皮革涂层中的应用研究进展

李淑昱^{1,2}, 闫新秀^{1,2}, 麻寿江^{1,2}, 刘名洋^{1,2}, 刘军^{1,2}, 丁克毅^{1,2}, 陈华林^{1,2}

(1.西南民族大学 化学与环境学院 青藏高原污染控制化学与环境功能材料国家民委重点实验室; 2.西南民族大学 化学与环境学院 化学基础国家民委重点实验室, 四川 成都 610041)

摘要: 高分子材料以其优良的性能在生产、生活中具有广泛的应用,但是不可避免会因为裂纹的产生而影响其性能。受自然的启发,自修复材料应运而生。自修复材料根据修复类型可以分为外援型和本征型自修复材料,是材料科学发展的最新动向,受到了密切的关注,且在皮革涂层领域得到了初步应用。文中对自修复材料类型及在皮革涂层领域的应用情况进行了综述,并讨论了皮革自修复涂层的未来发展方向。

关键词: 自修复聚合物; 外援型; 本征型; 皮革; 涂层

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)03-000

高分子材料以其优良的性能在电子、机械、航天等领域得到了广泛的应用,在人类的日常生活中也占据着重要的位置,且在皮革领域中也发挥着重要的作用。但是高分子材料在生产使用过程中不可预期地会产生损伤,缩短材料的使用寿命。皮革涂层由于外力、摩擦、光照等原因会产生裂纹,不仅影响皮革制品的美观,并且还造成大量的资源浪费。而自发修复损伤的能力是自然界中一个重要的生存特征,因此模拟生物体损伤自愈机理的自修复高分子材料应运而生。自修复材料能够对细微的损伤进行自我修复,从而提高材料的安全性与其使用寿命;近年来,自修复材料在导电材料、传感器、能源器件、医用水凝胶等领域取得了诸多成就;而研究者也试图将其引入皮革领域,寻找合适的修复材料和技术用于皮革涂饰。本文主要综述了自修复材料在皮革涂层中的研究现状,并对其未来发展方向进行了展望。

1 自修复高分子材料的概述及分类

自修复材料是一种具有自我修复功能的新型材料,其核心是能够通过能量或物质的供给模拟生物原理进行损伤后修复。目前自修复材料按修

机理划分,主要包括外援型自修复材料和本征型自修复材料。

外援型自修复材料是指在涂层基体中通过引入外加组分,如含有修复剂体系的微胶囊、微脉管、纳米粒子等实现自修复功能,该方法需将各类修复剂体系预先包埋并添加到基体中,材料受损时,在外界刺激(如力、pH值、温度等)作用下致使损伤区域的修复剂释放,并通过毛细管虹吸作用到达裂纹面,发生聚合反应,从而实现自修复。微胶囊自修复方法是目前自修复涂层领域应用最多的方法,2001年,White等首次采用聚脲甲醛(PUF)为壁材、二环戊二烯(DCPD)为囊芯,制备了微胶囊型自修复材料^[1-3]。除了上述环戊二烯类为囊芯外,天然干性油、异氰酸酯、环氧树脂等能够发生聚合的预聚物修复剂已广泛用于微胶囊的制备中^[4-9]。

虽然微胶囊型自修复材料可实现智能材料的自修复功能,但是由于修复剂的有限性,当再次破损时,便无法再进行自修复。而微脉管型自修复材料具有仿生血管结构,将修复剂包覆于微脉管网络后植于基体中;在裂纹产生时,不同位置的修复剂通过三维微脉管网络流动到裂纹处,完成自修复,且可以实现同一受损部位的多次修复^[10,11]。

本征型自修复材料是指材料本身含有特殊的化学键或官能团,其在发生破坏后通过化学键的重组、官能团的反应或物理作用等实现自修复。与外援型自修复方式相比,该方法无需外加物质如微胶囊、微脉管等,对材料基体的力学性能等不会产生较大影响,其显著优点是能够实现多次修复,不需外加修复剂,因此,本征型自修复材料具有广阔的应用前景,受到了国内外科研工作者的广泛关注,且有大量相关报道。本征型自修复材料可通过可逆共价键与非共价键作用实现自修复。其中,非共价键作用主要包括氢键、分子间 π - π 作用、金属配位作用等^[12-15]。基于可逆共价键的自修复材料主要通过动态化学键的断裂与结合实现损伤的修复,相比非共价键自修复材料强度高。目前可用于材料自修复的可逆共价键主要包括 Diels-Alder 反应(D-A 反应)、双硫键、硼酸酯键、席夫碱键等^[16-19]。

2 自修复材料在皮革涂层中的应用

皮革制品在人们日常生产生活中有着广泛的应用。皮革涂饰是一种能够保护和美化皮革表面

的方式,还可以赋予其多重使用性能,如抗菌性、防水性、耐磨性等。然而皮革产品在使用过程中不可避免会产生划痕、裂纹,导致其使用寿命及价值大为降低,因此,迫切需要将自修复材料应用于皮革涂层,以延长皮革的使用寿命。目前,皮革涂层自修复均采用本征型方式进行。

2.1 基于 Diels-Alder 反应的自修复涂层

高党鸽等首次将呋喃甲醇(FA)与双马来酰亚胺(BMI)引入聚丙烯酸酯体系中,制备了聚丙烯酸酯乳液 PA/(FA-BMI),并用作皮革自修复涂饰剂。当 FA 和 BMI 含量为 5% 时,受损的聚丙烯酸酯乳液 PA/(FA-BMI)薄膜于 150 °C 预处理后,通过 D-A 反应交联成网络结构,能够实现薄膜的自修复,如图 1 所示。研究发现,经 PA/(FA-BMI)乳液处理后的皮革,于 50 °C 加热 5 h 可完全自修复,因此 PA/(FA-BMI)薄膜的涂饰使皮革表面划痕具有良好的自修复能力。同时,涂饰后的皮革物理和力学性能,如拉伸强度、柔软度、抗摩擦性能等相比聚丙烯酸酯乳液 PA 涂饰的皮革均有明显提高^[20]。

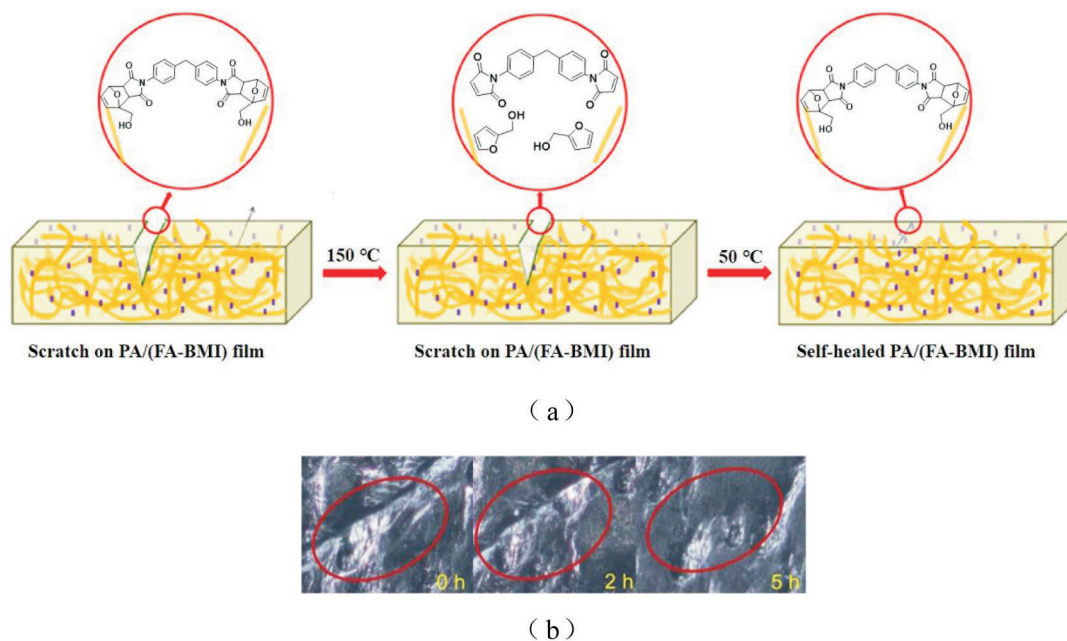


Fig.1 (a) Self-healing mechanism of PA/(FA-BMI) film; (b)UDFM images of PA/(FA-BMI) self-healing film finished leather surface at different heating time^[20]

2.2 基于双硫键的自修复涂层

范浩军等采用预聚体法合成了一种主链含双硫键的水性聚氨酯(WPU)乳液,并用作皮革表面涂饰剂。研究发现,水性聚氨酯乳液所形成的薄膜具有自修复功能,当裂纹发生时,水性聚氨酯的形状记忆功能使裂缝连接在一起,在合适的温度条件下,双硫键发生解离并进攻相邻的化学键,致使新

的双硫键的形成,从而实现聚氨酯薄膜的自修复;并且比较自修复薄膜与原始样品的拉伸强度和断裂伸长率可知,薄膜的自修复效率高达 80%。将此水性聚氨酯用作皮革表面涂饰剂,结果显示,皮革产生划痕后,在 60 °C 烘箱中加热 12 h,划痕几乎完全消失,所需要条件温和,且在同一部位可以实现多次高效率修复,有效地解决了皮革在使用过程中

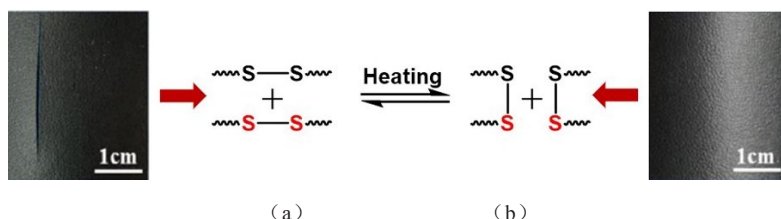


Fig.2 Self-healing process of leather coating

(a): damaged leather coating; (b): leather coating after be repaired at 60 °C for 12 h^[21]

的破损问题,如 Fig.2 所示^[21]。

杜卫宁等将纳米二氧化钛、二异氰酸酯共价修饰得到的改性石墨烯与含双硫键自修复水性聚氨酯预聚物通过溶液聚合制备了聚合物涂层。水性聚氨酯主链含动态双硫键,在室温可见光下通过双硫键断裂后重建,能够对划痕等损伤进行修复;同时该复合涂层能够与石墨烯及纳米二氧化钛协同发挥作用,赋予了材料良好的抗紫外、防静电性能,

可用于皮革涂层^[22]。

2.3 基于硼氧六环的自修复涂层

刘超等采用亲核取代法合成了端基苯硼酸取代的聚丙二醇(AMPBA-PPG)和含硼氧六环的交联聚合物(CLP-boroxine),并将CLP-boroxine引入水性聚氨酯中,制备了用AMPBA-PPG/WPU复合乳液涂饰的皮革和CLP-boroxine/WPU复合薄膜,如图3所示。结果表明,随着CLP-boroxine含量的增加、CLP-

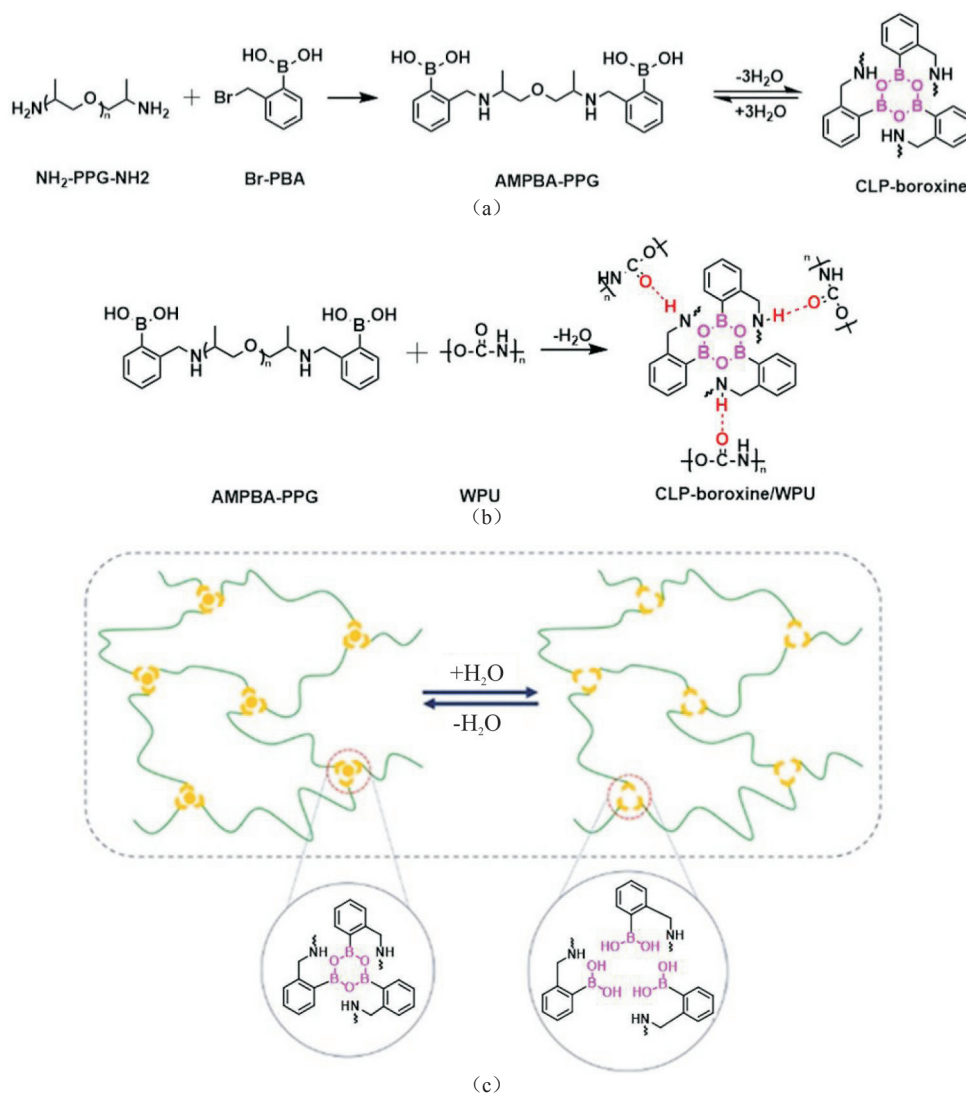


Fig.3 (a) Synthesis route of AMPBA-PPG and CLP-boroxine; (b) preparation route of CLP-boroxine/WPU composite emulsion; (c) self-healing mechanism of CLP-boroxine/WPU composite films^[23]

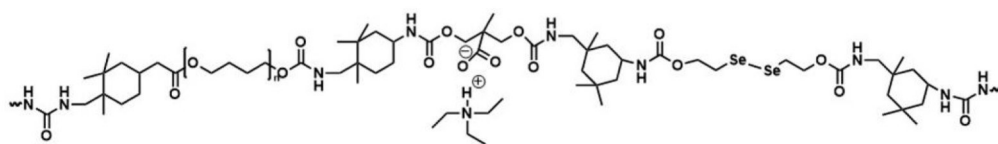
boroxine/WPU 复合膜拉伸强度逐渐减小,而 WPU 复合膜断裂伸长率先增大后减小。CLP-boroxine/WPU 复合薄膜具有水诱导自修复功能,随着 CLP-boroxine/WPU 含量的增加,CLP-boroxine/WPU 复合膜的自修复效率逐渐升高,当 CLP-boroxine 的质量分数为 15% 时,在室温条件下薄膜的自修复效率仅 4 h 可达到 93.6%^[23]。

另外,与纯 WPU 涂饰的皮革相比,经 AMPBA-PPG/WPU 涂饰后的皮革具有更优异的耐磨性,而且即使经过磨损和自修复后仍表现出良好的耐磨性。这是由于 AMPBA-PPG 与 WPU、WPU 之间的氢键,以及 AMPBA-PPG 中的动态可逆硼酸酯共价键可以提高复合涂层的自修复效率。此外,AMPBA-PPG 中的硼羟基也能与皮革表面的羟基发生反应,因此有效提高了复合涂层的耐磨性和附着力,为发

展耐磨耐用皮革涂层提供了新的途径。

2.4 基于双硒键的自修复涂层

金勇等制备出主链含双硒键的环保型水性聚氨酯乳液,如 Fig.4 所示。实验结果表明,其薄膜表面的裂纹在可见光照射 48 h 后修复率高达 90% 以上,最快在 4 h 内能够实现 84% 的自修复效率,力学性能在室温也得到很好的修复。裂纹与薄膜力学性能的修复由氢键的重建与双硒键断裂后重组协同实现;并且双硒物质含量对水性聚氨酯的玻璃化转变温度(T_g)及修复后力学性能有较大影响。同时,研究发现含二硒键的 WPU 具有良好的乳液稳定性,此水性聚氨酯薄膜在室温可见光下借助外压能够进行加工,有望成为具有自修复和再处理能力的环境友好型光敏试剂,在皮革等的涂层中有潜在应用^[24]。



Diselenide-containing WPU

Fig.4 Structure of diselenide-containing WPU^[24]

3 自修复材料在皮革涂层中的应用展望

皮革自修复涂层目前主要为基于双硫键、双硒键及 D-A 可逆共价键等的聚丙烯酸酯及水性聚氨酯自修复材料,其自修复材料存在修复机理简单明了、可实现性强等优点。但是同时也存在自修复速度慢、自修复驱动力较弱,材料修复后强度恢复率低等缺点,相关研究较少,其机理亦不完善、清晰,且快速自修复和修复后聚合物高的力学强度之间存在着普遍的矛盾。因此开发更多类型,且具有修复效率高、驱动力强、修复后强度高的皮革自修复涂层,增加皮革美观程度,大幅度延长皮革的使用寿命是未来研究重点。

3.1 外援型皮革自修复涂层材料的设计

微胶囊法是涂层自修复领域应用最多的方法之一,而微胶囊自修复材料在皮革领域仍未有突破,探索合适的芯材与壁囊是研究人员的当务之急。明胶是一种高分子材料,具有优异的成膜能力,且获取成本低,是最早用来作为微胶囊壁材的原料之一,且具有可生物降解性。制革工业产生的废弃物富含胶原蛋白,可以用来提取明胶。另外明胶侧链上的氨基、羧基及羟基使其具有很高的化学

活性,可以通过各种化学反应对明胶进行改性,得到许多既有新的特性,又能保留明胶优异性能的新型材料。近年来,采用明胶制成微胶囊并用于自修复涂层已有报道,Song 等用明胶与壳聚糖以复凝聚法制成微胶囊,包覆硝酸铜,并置于铈转化膜涂层中;当镁合金复合材料受损时,微胶囊将硝酸铜释放到损伤区域,提高了转化膜的防腐能力并实现了自修复功能^[25]。因此可以利用明胶为囊壁,采用原位或界面聚合法包覆异氰酸酯、环氧树脂等预聚物修复剂为芯材,制备微胶囊型自修复涂层,用于皮革涂饰,当涂层出现裂纹时,囊壁破裂,芯材与皮革涂层树脂接触发生聚合,可以实现室温下涂层的自修复,延长皮革使用寿命,同时实现工业制革废弃物的回收利用。

3.2 本征型皮革自修复涂层材料的设计

尽管基于 D-A 反应、双硫键、硼氧六环的本征型自修复材料已在皮革涂层中有所应用,并显示了优点,但是仍有很多不足:多数需要加热数小时才能够完成自修复,修复后皮革的耐磨度、力学性能等的相关研究还很少,因此基于本征型自修复材料的修复机理,开发能够快速实现室温自修复的新

型皮革涂层将受到更为广泛的关注。目前,皮革涂层中使用的高分子材料主要有水基聚氨酯和丙烯酸树脂两大类,聚氨酯皮革涂饰剂具有成膜性能好、光亮、耐磨耗等优点,已广泛用于涂料、弹性体、胶黏剂等领域^[26-31],相比丙烯酸树脂,水基聚氨酯分子结构易于调控,分子设计更加容易实现,应用更为广泛,考虑到影响水性聚氨酯和丙烯酸树脂自修复效率的结构因素主要为聚合物的侧基官能团、高分子链段运动能力(即 T_g)及交联程度等,因此在设计时,适当增加活性基团的使用,如氢键、配位键等,减少刚性侧基,以增加链段的运动能力;另外控制交联程度,在保证有足够运动能力的同时,所成膜具有足够的强度,满足皮革使用力学性能的要求。影响修复效率的外部因素主要为温度及光源。修复所需温度太高将会损害皮革的性能,且不方便实现;修复温度低,意味着聚合物的 T_g 需要降低到更低程度,不适合作为皮革涂层使用,因此需控制合适的温度进行修复。相比紫外光,采用可见光进行自修复更加容易实现,所以设计基于可逆共价键及非共价键型的水性聚氨酯自修复乳液用于皮革涂饰具有广阔的前景,探索新型具有稳定性的

水性聚氨酯乳液对于广泛应用于皮革涂层领域更为重要且易于实现,因此以下论述均将基于水性聚氨酯为例进行。

3.2.1 氢键型:氢键广泛存在于有机物醇、酸及胺中,多重氢键由于使分子间形成强的相互作用,在材料自修复和机械性提高方面占有很大的优势。多重氢键单元已得以广泛研究,例如2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶(UPy)分子,易合成,分子间作用力强,基于此衍生物的聚氨酯及水性聚氨酯自修复材料已有报道,易形成网状结构,使材料能够快速修复的同时力学性能增强,如图5所示^[32-34]。因此,将修饰后的2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶单元引入到水性聚氨酯体系,用于皮革涂饰,由于聚合物形成超分子交联网络结构,能够在皮革发生损伤后很快修复并且使力学性能得到改善。另外,还可以将氢键与其他动态共价键协同作用用于皮革自修复涂层的制备。除了2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶单元之外,多种多重氢键作用已用于自修复材料中,如含双脲基单元、三脲基单元、多元酸等,因此将多重氢键引入水性聚氨酯乳液用作皮革涂饰剂将得到修复率高和力学性能强的自修复皮革涂层^[35,36]。

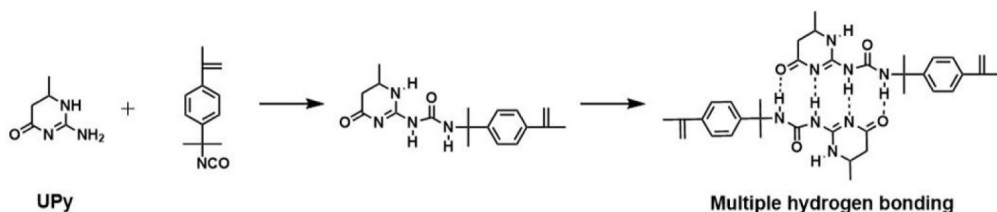


Fig.5 Structure of multiple hydrogen bonds^[34]

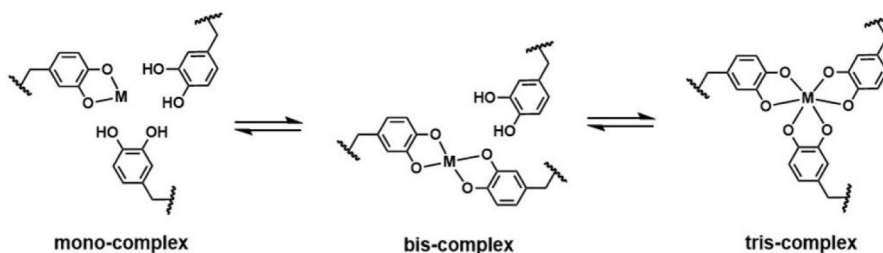


Fig.6 Diagram of self-healing polymers based on coordination bonds^[15]

3.2.2 配位键型:金属-配位键被广泛用于水凝胶、橡胶、聚氨酯聚合物溶剂型自修复体系中。金属离子和配体种类丰富,配位键的强度一般在共价键与范德华力作用之间,且可以调节,对于自修复材料的设计十分有益^[15]。Liu等利用超支化的酚-氨基甲酸酯键与 Fe^{3+} -邻苯二酚配位作用制备了自修复水性聚氨酯,且其薄膜材料具有良好的自修复率和力

学性能^[37]。因此,根据已报道的金属-配位键在自修复水性聚氨酯材料中的应用,选择合适的配体与金属作用,将强度适当的金属-配位键引入水性聚氨酯体系制备稳定的水性聚氨酯乳液,并用于皮革的涂层中,可能实现皮革表面裂纹和力学性能的室温快速自修复。以邻苯二酚与金属形成配位键为例进行说明,如图6所示,将取代多酚-金属离子配位

键与酚-氨基甲酸酯键引入水性聚氨酯体系,在较高温度时,酚-氨基甲酸酯键断裂,聚合物分子链重排,酚羟基与金属配位键发生动力学交换,促使皮革裂纹进行自修复。除此之外,基于金属-吡啶、金属-羧酸盐等自修复聚合物亦可用于皮革自修复涂层中^[15]。

3.2.3 席夫碱键型:席夫碱类化合物存在3种动态平衡反应,包括亚胺键水解、交换及复分解。研究发现光能够引发亚胺键的复分解反应,基于此动态

键的水性聚氨酯聚合物在室温可见光下即可完成自修复,且具有高的修复率与力学性能^[38]。而席夫碱在温和条件下即可合成,无副产品;并且不同于其他常用的动态化学键,原料无需经过复杂的合成和纯化过程,结构可变性强,因此选择合适的芳香醛与胺单元合成席夫碱,并引入水性聚氨酯体系中,用作皮革涂饰剂,可能使皮革出现裂纹时能够于室温可见光下实现快速修复,如图7所示。



Fig.7 Self-healing mechanism of Schiff base bonds

4 结论

近年来,自修复材料在皮革涂层的应用中取得了一定的进展,在延长皮革使用寿命,使皮革更为美观的同时,大大提升了皮革的使用价值,减少资源浪费,降低环境污染,为皮革涂饰技术带来革新。但是,皮革自修复涂层仍存在一些亟待解决的问题:自修复速度慢、修复后强度恢复率低且机理不清楚,以及自修复多数不能在室温实现等,设计并制备新型自修复高分子材料实现皮革涂层的高效自修复依然是皮革化工领域面临的重大挑战。

参考文献:

- [1] White S R, Sottos N R, Moore J, *et al.* Autonomic healing of polymercomposites[J].*Nature*, 2001, 409: 794-797.
- [2] Brown E N, Kessler M R, Sottos N R, *et al.* In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene[J].*Journal of Microencapsulation*, 2003, 20: 719-730.
- [3] Kessler M R, White S R. Cure kinetics of the ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene[J].*Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2002, 40: 2373-2383.
- [4] Yuan L, Liang G Z, Xie J Q, *et al.* Preparation and characterization of poly(Urea- formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins[J].*Polymer*, 2006, 47: 5338-5349.
- [5] Suryanarayana C, Rao K C, Kumar D. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings[J].*Progress in Organic Coatings*, 2008, 63: 72-78.
- [6] Huang M X, Yang J L. Facile microencapsulation of HDI for

self- healing anticorrosion coatings[J].*Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 11123-11130.

- [7] Yang J L, Keller M W, Moore J S, *et al.* Microencapsulation of isocyanates for self-healing polymers[J].*Macromolecules*, 2008, 41: 9650-9655.
- [8] Song Y K, Chung C M. Repeatable self-healing of a microcapsule type protective coating[J].*Polymer Chemistry*, 2013, 4: 4940-4947.
- [9] Sauvant M, Gonzalez S, Kittel J. Self- healing coatings: an alternative route for anticorrosion protection[J].*Progress in Organic Coatings*, 2008, 63: 307-315.
- [10] Toohey K S, Sottos N R, Lewis J A, *et al.* Self-healing materials with microvascular networks[J].*Nature Materials*, 2007, 6: 581-585.
- [11] Toohey K S, Hansen C J, Lewis J A, *et al.* Delivery of two-part self- healing chemistry via microvascular networks[J].*Advanced Functional Materials*, 2009, 19: 1399-1405.
- [12] Wei Z, Yang J H, Zhou J X, *et al.* Self-healing gels based on constitutional dynamic chemistry and their potential applications[J].*Chemical Society Review*, 2014, 43: 8114-8131.
- [13] Roy N, Bruchmann B, Lehn J M. Dynamers: dynamic polymers as self- healing materials[J].*Chemical Society Review*, 2015, 44: 3786-3807.
- [14] Yang Y, Urban M W. Self- healing polymeric materials[J].*Chemical Society Review*, 2013, 42: 7446-7467.
- [15] Li C H, Zuo J L. Self-healing polymers based on coordination bonds[J].*Advanced Materials*, 2020, 32: 1903762.
- [16] Liu Y L, Chuo T W. Self-healing polymers based on thermally reversible Diels - Alder chemistry[J].*Polymer Chemistry*,

- 2013, 4: 2194-2205.
- [17] Cho S, Hwang S Y, Oh D X, *et al.* Recent progress in self-healing polymers and hydrogels based on reversible dynamic B-O bonds: boronic/boronate esters, borax, and benzoxaborole[J]. *Journal Materials Chemistry A*, 2021, 9: 14630-14655.
- [18] Kuhl A, Bode S, Hager M D, *et al.* Self-healing polymers based on reversible covalent bonds[M]. Switzerland: Springer International Publishing, 2016.
- [19] Zou W K, Dong J T, Luo Y W, Dynamic covalent polymer networks: from old chemistry to modern day innovations[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1606100.
- [20] Gao D G, Zhang J H, Lyu B, *et al.* Polyacrylate crosslinked with furyl alcohol grafting bismaleimide: a self-healing polymer coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 139: 105475.
- [21] Liang F F, Wang T Y, Fan H J, *et al.* A leather coating with self-healing characteristics[J]. *Journal of Leather Science and Engineering*, 2020, 2: 5.
- [22] 杜卫宁, 林蒋. 一种抗紫外、防静电的自修复水性聚氨酯改性石墨烯复合涂层的制备方法: 中国, 111607318A [P]. 2020-09-01.
- [23] 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: 138-149.
- [24] Fan W H, Jin Y, Huang Y H, *et al.* Room-temperature self-healing and reprocessing of diselenide containing waterborne polyurethanes under visible light[J]. *Journal of applied Polymer Science*, 2019, 136: 47071.
- [25] Song J H, Cui X F, Liu Z, *et al.* Advanced microcapsules for self-healing conversion coating on magnesium alloy in Ce (NO₃)₃ solution with microcapsules containing La(NO₃)₃[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 307: 500-505.
- [26] Bao L, Lan Y, Zhang S. Aliphatic anionic polyurethane microemulsion leather filling-retanning agent[J]. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2007, 91: 73-80.
- [27] Yang Z, Zang H, Wu G. Study of solvent-free sulfonated waterborne polyurethane as an advanced leather finishing material[J]. *Journal of Polymer Research*, 2019, 26: 213.
- [28] Tian S Q. Recent advances in functional polyurethane and its application in leather manufacture: a review[J]. *Polymers*, 2020, 12: 1996.
- [29] Fan W H, Jin Y, Shi L J, *et al.* Achieving fast self-Healing and reprocessing of supertough water-dispersed “living” supramolecular polymers containing dynamic ditelluride bonds under visible light[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2020, 12: 6383-6395.
- [30] Noreen A, Zia K M, Zuber M, *et al.* Recent trends in environmentally friendly water-borne polyurethane coatings: a review[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2016, 33: 388-400.
- [31] Chang C W, Lu K T. Natural castor oil based 2-package waterborne polyurethane wood coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 75: 435-443.
- [32] Feldman K E, Kade M J, Meijer E W, *et al.* Model transient networks from strongly hydrogen-bonded polymers[J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 9072-9081.
- [33] Yang Z Y, Sun D C. Self-healing supramolecular waterborne polyurethane dispersions with quadruple hydrogen bonds in main chain[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137: 49413.
- [34] Wei M, Zhan M Q, Yu D Q, *et al.* Novel poly(tetramethylene ether)glycol and poly(ϵ -caprolactone) based dynamic network via quadruple hydrogen bonding with triple-shape effect and self-healing capacity[J]. *ACS Applied Materials Interfaces* 2015, 7: 2585-2596.
- [35] Cordier P, Tournilhac F, Ziakovic C S, *et al.* Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly[J]. *Nature*, 2008, 451: 977-980.
- [36] Montarnal D, Tournilhac F, Hidalgo M, *et al.* Versatile one-pot synthesis of supramolecular plastics and self-healing rubbers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131: 7966-7967.
- [37] Liu Y, Li Z J, Zhang Z T, *et al.* Thermal-driven self-healing waterborne polyurethane with robust mechanical properties based on reversible phenol-carbamate network and Fe³⁺-catechol coordination bond[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 153: 106153-13842.
- [38] Fan W H, Jin Y, Shi L J, *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: 6757-6767.

Progress in the Application of Self-Healing Polymers in Leather Coatings

Shuyu Li^{1,2}, Xinxiu Yan^{1,2}, Shoujiang Ma^{1,2}, Mingyang Liu^{1,2}, JunLiu^{1,2}, Keyi Ding^{1,2}, Hualin Chen^{1,2}

(1. Key Laboratory of Pollution Control Chemistry and Environmental Functional Materials for Qinghai-Tibet Plateau of the National Ethnic Affairs Commission, School of Chemistry and Environment, Southwest Minzu University; 2. Key Laboratory of General Chemistry of the National Ethnic Affairs Commission, School of Chemistry and Environment, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China)

ABSTRACT: Polymer materials have been widely used in production and life because of their excellent properties, but it is inevitable that cracks will affect their properties. Inspired by nature, self-healing materials emerged. According to the types of repairment, the self-healing materials can be divided into extrinsic self-healing and intrinsic self-healing materials, which represent the latest development directions of materials science. The self-healing materials have received close attention and been applied in the field of leather coatings. This paper reviewed the different types of self-healing materials and the applications of self-healing materials in leather coating. The future directions of self-healing coatings in leather were discussed.

Keywords: self-healing polymers; extrinsic self-healing; intrinsic self-healing; leather; coatings