http://pmse.scu.edu.cn

基于异氰酸酯-肟可逆加成反应的动态交联聚氨酯的制备及性能

周菱瑶，赵启凡，王占华，夏和生
（四川大学高分子研究所 先进高分子材料全国重点实验室，四川 成都 610065）

摘要：动态交联聚合物是一类含有动态共价键的热固性聚合物。其动态共价自适应网络特性打破了传统热固性和热塑性材料界限，通过动态共价键的可逆解离或交换可实现材料重加工和回收，同时赋予材料良好的自修复性能。文中合成了一系列交联度不同的含有肟-氨基甲酸酯动态键的动态交联聚氨酯（POU），优化的POU拉伸强度为34.1 MPa，断裂伸长率为197.9%，弹性模量为185.5 MPa，重加工后强度恢复率达94.0%，100 ℃修复120 min后修复效率达98%。此外，通过溶胀-溶解-回收实验验证了交联POU弹性体的动态性，并利用原位变温红外光谱进一步揭示了其动态机制。为开发高性能、可回收和自修复的聚氨酯材料提供了新思路。

关键词：肟-氨基甲酸酯；动态键；聚氨酯；自修复；重加工
中图分类号：TQ323.8 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）08-0026-09

聚氨酯（PU）是在高分子主链上含有许多重复的氨基甲酸酯链段（—NHCOO—）的高分子化合物，由二异氰酸酯或多异氰酸酯与多元醇通过加聚反应形成，因其良好的弹性、耐磨性、耐冲击性和耐低温性等特性，广泛应用于包装、形状记忆、汽车、建筑和电子等领域[1, 2]。然而，聚氨酯在使用过程中容易受到力学损伤和光、热和机械侵蚀，导致性能下降、使用寿命缩短甚至失效。自修复材料可以延长材料使用寿命，增强安全性，降低维护成本[3, 4]。自修复材料的发展经历了从外援型到本征型的转变。外援型自修复材料通过在材料内部加入修复剂（如单体、催化剂等），在材料受损时释放修复剂实现损伤修复，但修复次数有限[5, 6]。本征型自修复材料依靠材料内部的动态键实现自修复，无需额外修复剂，已成为当前研究的主流方向[7, 8]。

动态键分为动态非共价键[9, 10]和动态共价键[11~15]。基于异氰酸酯与活泼氢反应形成的氨基甲酸酯或脲键在侧基位阻和邻位基团的作用下可形成优异的动态性，因其原料易获而备受关注。肟在聚氨酯工业中常用于保护异氰酸酯基团，在高温时肟-氨基甲酸酯基团能够可逆分解[16]。肟-氨基甲酸酯键由于受到亚胺键的强吸电子作用，容易发生解离，且在解离过程中可以转变为五元环过渡态，降低反应活化能，因此，肟与异氰酸酯反应活性较高且逆反应的温度相对较低[17, 18]。近年来，采用肟-氨基甲酸酯基团来构建自修复聚合物的报道越来越多。Liu等[19]以合成的多功能肟作为特殊多元醇与异氰酸酯反应，制备了可自修复和可回收的交联聚肟-氨基甲酸酯。动态交联聚氨酯（POU）材料在120 ℃热压30 min后可以恢复大部分力学性能，但其自修复性能还不够好，应力恢复率约60%。笔者课题组Fu等[11]将丁二酮肟作为扩链剂，将肟-氨基甲酸酯基团引入动态交联的聚氨酯体系中，开发了可修复和可回收的聚肟-氨基甲酸酯弹性体，具有出色的自修复

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0156
收稿日期：2025-04-05
基金项目：国家重点研发计划项目（2023YFB4603500）
通讯联系人：夏和生，主要从事聚合物共混复合材料研究，E-mail: xiahs@scu.edu.cn

性能。其中,聚肟-氨基甲酸酯弹性体POU-0.2拉伸强度、断裂伸长率和韧性分别达到了13.5 MPa,812%和40 MJ/m^3,在110 ℃修复0.5 h可完全恢复。然而,其性能仍不足以满足一些高强度应用场景的需求。急需优化其结构,开发兼具高强度和优异自修复性能的材料,从而拓展其在更多领域的应用。

本文旨在通过引入肟-氨基甲酸酯动态键,开发一种新型的兼具高强度和优异自修复性能的POU弹性体。选择丁二酮肟(DMG)、聚己内酯(PCL)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)及六亚甲基二异氰酸酯三聚体(Tri-HDI)作为原料,通过调节交联度,获得了具有不同性能的交联聚肟-氨基甲酸酯弹性体,并选择了其中一种具有较高强度和模量的POU弹性体,通过溶胀-溶解-回收实验和原位变温红外光谱分析了POU弹性体的动态机制,研究了其自修复机理。为开发高性能、可持续的聚合物材料提供了新的思路,拓宽了动态自修复交联聚氨酯材料的种类。

1　实验部分

1.1　原料和设备

聚己内酯二元醇1000(PCL1000):济宁华凯树脂有限公司;4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯:优级纯,Adamas试剂公司;丁二酮肟:优级纯,Adamas试剂公司;1,4-丁二醇(BDO):分析纯,Adamas试剂公司;六亚甲基二异氰酸酯三聚体:纯度> 98%,济宁华凯树脂有限公司;四氢呋喃:纯度≥ 99.5%,成都科龙化工有限公司。热压机:R-32022015,武汉启恩科技发展有限公司。

1.2　实验过程

以POU-3为例,首先合成—NCO封端的PCL-MDI预聚体。将端羟基聚己内酯二元醇(PCL,M_n≈1000,0.006 mol,6 g)和4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯(0.012 mol,3.003 g)以摩尔比1:2在80 ℃反应3 h。然后在室温条件下,将PCL-MDI预聚物和丁二酮肟(0.012 mol,1.3934 g)以摩尔比1: 2溶解于无水四氢呋喃(THF)中搅拌反应2 h进行扩链。之后在溶液中加入六亚甲基二异氰酸酯三聚体(0.004 mol,2.0183 g),在室温搅拌30 min后浇铸到模具中。将模具置于60 ℃无水气氛下的烘箱中24 h,进一步进行反应固化并且蒸发溶剂。最后将所得聚合物置于真空烘箱内进一步烘干,获得淡黄色固体。

为了与POU进行对照,保持合成原料中二元醇、二异氰酸酯和交联剂不变的情况下,将扩链剂更换为1, 4-丁二醇,按照上述相同的制备路线制备了交联聚氨酯PU-3。这2种对照样品的组分摩尔比与POU-3保持一致。由于BDO比DMG的活性更低,对照样品的固化过程需要更久的时间,将扩链时间从2 h延长,直至溶液出现黏稠状态。对照样品PU-3组分及比例如Tab.1所示。

1.3　测试与表征

1.3.1　热失重分析:采用热失重分析仪(TGA,TG 209, NETZSCH, Germany)对POU材料进行分析。样品质量为5 ~ 10 mg,测试温度为室温~800 ℃,升温速率为10 ℃/min,氮气氛围下进行。

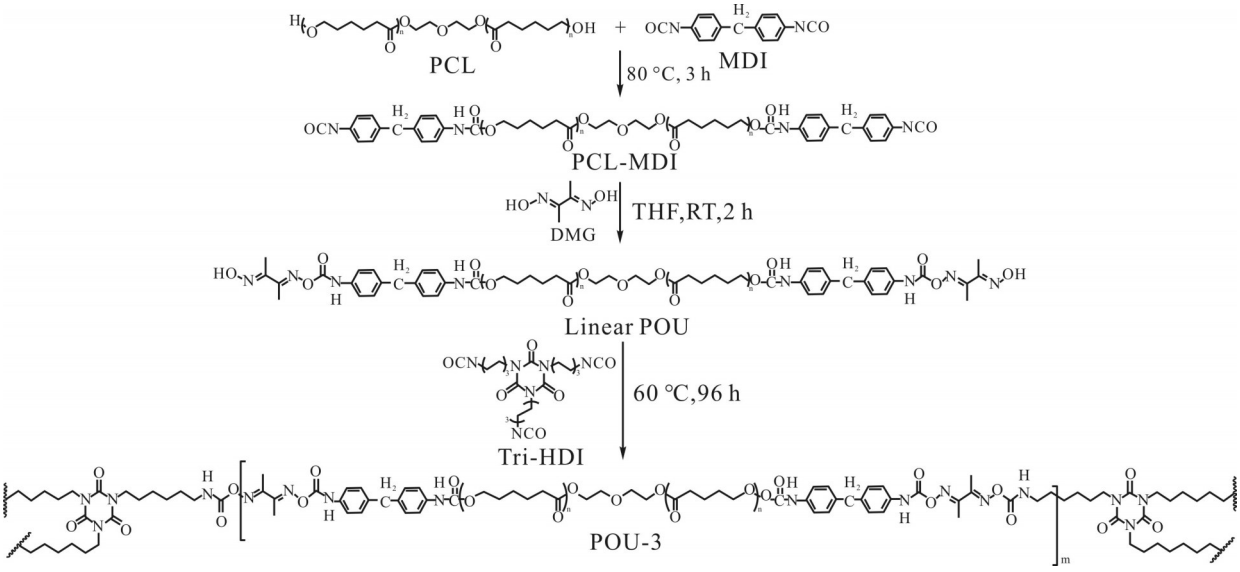
1.3.2　动态力学热分析:采用动态力学热分析仪(DMA,Q800,美国TA)对材料进行动态力学热分析,在拉伸模式下对材料的损耗因子(tan δ)、储能模量(G')和损耗模量(G'')进行测试。测试温度为－100 ~ 150 ℃,升温速率为5 ℃/min,应变为0.1%,频率为1 Hz,样品为0.5 mm(T)×5 mm(W)×10 mm(L)的矩形样条。

1.3.3　力学性能测试:采用高低温万能材料试验机(INSTRON 5966美国)对材料进行拉伸性能测试。在室温条件下,以50 mm/min的拉伸速率对样品进行单轴拉伸,每组至少平行测试5个样品。POU及对照样品的测试样条为哑铃型样条,细颈部分尺寸为1 mm(T)×2 mm(W)×15 mm(L)。

1.3.4　重加工性能测试:将POU材料裁剪成细小块状,后进行热压重加工成型。在110 ℃,10 MPa下热压30 min。随后,将得到的样品在60 ℃放置24 h。

1.3.5　修复前后材料切口表征:采用热台偏光显微镜(LV100NPOL,日本Nikon)对修复前后的材料表面切口进行观察。通过热台附件对样品进行加热,观察样品切口在升温过程中的修复过程。

1.3.6　自修复性能测试:将待测样条从中间切开,切口深度大于样条厚度的95%,在室温将切口轻轻贴合,将其置于恒温烘箱中进行不同温度和不同时间的修复。最后对自修复样条进行拉伸测试,将修复样与原始样的拉伸强度之比定义为材料的修复效率(η)



Scheme 1 Synthetic routes of dynamic crosslinked POU-3

Tab. 1 Formulation and crosslink densities of different POU and control samples PU

Sample	Chain extender	Mole ratio*	Crosslinking density /(mmol·cm^{-3})
POU-3	DMG	3:6:6:2	0.12
POU-4	DMG	4:8:7:2	0.06
POU-9	DMG	9:18:12:2	0.04
PU-3	BDO	3:6:6:2	0.12

* mole ratio of PCL, MDI, chain extender and Tri-HDI

$$\eta = \frac{\text{Stress at break}_{\text{healed}}}{\text{Stress at break}_{\text{original}}} \quad (1)$$

1.3.7 傅里叶变换红外光谱分析：采用傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR，Nicolet 6700，Thermofisher，美国）对样品进行红外光谱分析。使用涂膜法将样品涂敷在溴化钾窗片上成膜，扫描范围为400 ~ 4000 cm^{-1}。原位变温傅里叶变换红外光谱（in situ FT-IR）则通过升降温系统控制样品温度，升温速率为5 ℃/min，测试温度范围为25 ~ 140 ℃。

2 结果与讨论

2.1 动态交联聚氨酯的制备

在本文中，含有肟-氨基甲酸酯基团的POU的制备路线如Scheme 1所示，采用预聚-扩链-交联的方法进行合成。与一锅法相比，预聚-扩链-交联的方法可有效避免在添加交联剂后反应体系黏度的急剧上升，从而使反应条件更为温和，反应过程更加可控。同时，这种方法能够更精准地调控分子链结构，避免反应物的某一组分或交联点在分子链上过度聚集，进而进一步提升材料的性能。

Tab.1列出了制备含肟-氨基甲酸酯基团动态交联聚氨酯POU弹性体及其对照样品的合成配比，POU样品以POU-x进行标记，其中x代表反应物组分比例的第1个数字。例如，当反应物PCL，MDI，DMG和Tri-HDI按照3:6:6:2的比例进行反应时，所得动态交联聚氨酯POU标记为POU-3。x值越大，DMG含量越低，同时交联度越低。对于对照样品，当反应物PCL，MDI，BDO和Tri-HDI按照3:6:6:2的比例进行反应时，所得交联聚氨酯PU标记为PU-3。为了研究交联度对材料力学性能的影响，需对各比例材料的交联度进行定量计算。交联程度可使用交联密度(ν)来表示，其单位为mmol/cm^3，定义为单位体积的样品中有效弹性网络链的摩尔数，可以通过Scanlan公式计算得到[20]

$$v=\sum_{f=3}^{\infty}\frac{f}{2}C_f \tag{2}$$

式中:f——反应物的官能度;C_f——具有官能度f的反应物浓度,即每立方厘米材料中存在该反应物的物质的量。各POU弹性体及对照样品PU的交联密度列入Tab. 1中。

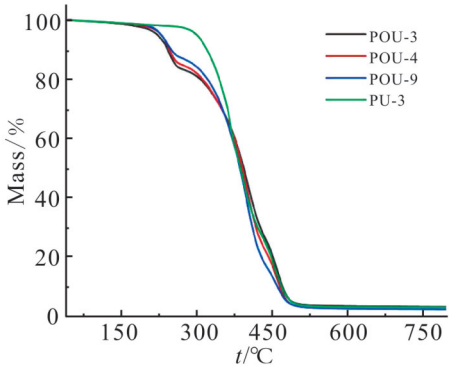


Fig. 1 TGA traces of POU and the control samples

2.2 动态交联聚氨酯的热性能分析

对POU弹性体及其对照样品PU弹性体的热失重特性进行了测试。从热失重曲线Fig.1中可以看出,POU弹性体在200 ℃以下具有良好的耐热性能,其质量无明显变化。然而,与对照样品PU-3相比,各POU弹性体的热失重起始温度明显较低。在温度区间185 ~ 250 ℃内,POU弹性体的质量损失约为10%左右。当温度升至260 ℃左右时,各POU弹性体的热失重曲线出现明显转折,并伴随着不同程度的失重,这一失重程度与POU弹性体中DMG的质量分数相近。考虑到肟-氨基甲酸酯基团在高温条件下易发生逆反应,导致DMG从POU弹性体中游离出来,且DMG在高温环境中易升华,因此,POU弹性体在此温度段的质量损失主要是由于DMG的升华所致[11]。

进一步对POU弹性体及其对照样品PU进行动态力学热分析。如Fig.2(a)所示,POU弹性体中的肟-氨基甲酸酯基团因其独特的分子结构和原子组成,能够在聚合物内部形成更多的氢键。这种氢键的增强作用使得POU弹性体链段运动受限,因而其玻璃化转变温度(T_g,即tan δ的峰值温度)高于对照样品PU。此外,随着POU弹性体交联密度的增加,其T_g呈现出逐渐升高的趋势。值得注意的是,所有弹性体样品均仅表现出1个T_g,这表明POU弹性体的硬段(异氰酸酯部分)的T_g占主导地位,而软段(多元醇部分)的T_g由于分子结构的影响未能显现。如Fig.2(b)所示,对照样品PU-3的储能模量在玻璃化转变温度之后出现橡胶化平台,而POU弹性体的储能模量在玻璃化转变温度之后继续下降。这一现象可以归因于肟-氨基甲酸酯基团的交换解离行为,该过程导致了应力松弛效应的发生。

2.3 动态交联聚氨酯的力学性能

对POU弹性体及其对照样品PU弹性体的力学性能进行了测试。Fig.3为POU弹性体及其对照样品PU弹性体的应力-应变曲线。结果表明,随着交联密度的变化,POU弹性体的力学性能也呈现出规律性的变化。其应力-应变曲线表现出类似于橡胶弹性体的特征。初始阶段,随着应变的增加,应力快速增长,表现出较高的弹性模量;随着应变的进一步增加,由于应力软化效应,应力的增长速率逐渐减缓;最后应力的增长速率再次随着应变的增加而升

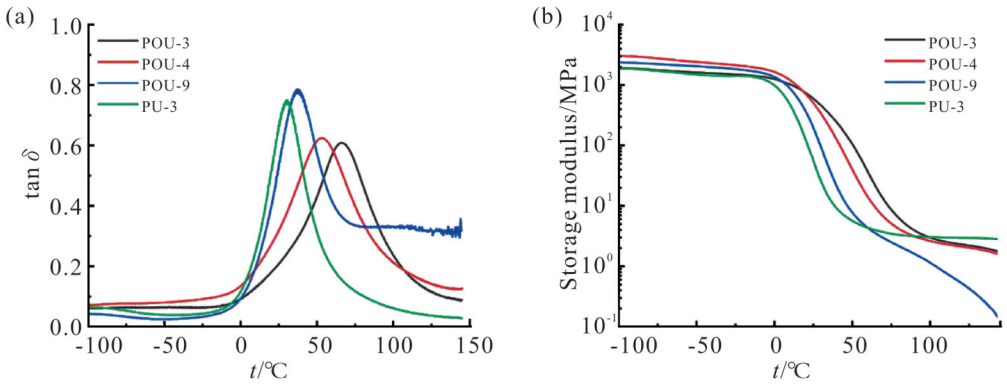


Fig. 2 (a) Dissipation factor tan δ and (b) storage modulus of POU-3, POU-4, POU-9 and PU-3 measured by DMA

高，这是由于在拉伸的最后阶段，材料内部分子链出现拉伸取向，表现出应力硬化现象。另外，从应力-应变曲线可以看到，随着交联程度的降低，POU弹性体的弹性模量和拉伸强度逐渐下降，断裂伸长率逐渐增加。特别是当交联密度从0.12降低至0.06时，弹性模量出现显著下降。其中，POU-3样品表现出最高的拉伸强度（34.1 MPa）和弹性模量（185.5 MPa），但其断裂伸长率较低（197.9%）。此外，相较于对照样品PU而言，POU弹性体中肟-氨基甲酸酯基团的存在显著增强了材料内部的氢键作用，POU弹性体的力学性能更优。各POU弹性体和对照样品PU弹性体的力学性能数据总结在Tab.2中。

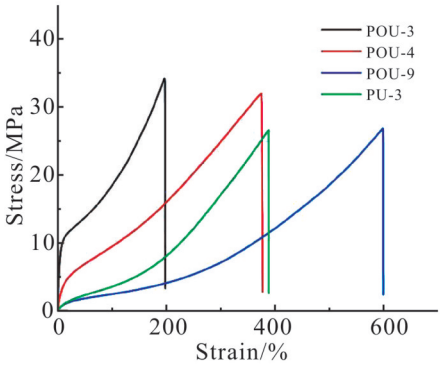


Fig. 3 Stress-strain curves of POU and control samples PU

2.4 动态交联聚氨酯的重加工性能及自修复性能

为了研究动态交联聚氨酯POU的重加工性能和自修复性能，本文选择拉伸强度和弹性模量最高的POU-3作为代表性材料进行表征。如Fig.4(a)所示，将POU-3弹性体剪切成颗粒状并填充模具后，在110 ℃，10 MPa下热压30 min进行重加工，最终得到完整的透明样条。然而，由于重加工完成后材料冷却速度较快，可能会导致材料内部分子链段运动速度受限，同时低温也降低了异氰酸酯基团和肟基团的反应活性。这将导致重加工后的样条内部部分肟-氨基甲酸酯基团未能完全重组，从而使材料的分子结构不够完整，进而影响样条的力学性能。为解决这一问题，本文将热压重加工后的样条置于60 ℃的烘箱中进行24 h的热处理，这一温度与合成温度一致，确保材料在热处理过程中能够保持良好的结构和性能。该温度时，分子链中链段的运动能力显著增强，同时又可以避免肟-氨基甲酸酯基团发生逆反应，从而确保交联网络的完全重构。如Fig.4(b)所示，重加工完经过热处理后的样条拉伸强度为32.1 MPa，断裂伸长率为182.0%。尽管拉伸强度和断裂伸长率较原始样条略有下降，但拉伸强度恢复率仍

Tab. 2 Elastic modulus, tensile stress, elongation at break and T_g of POU and control sample PU

Sample	Elastic modulus/MPa	Tensile stress /MPa	Elongation at bteak/%	T_g^* /℃
POU-3	185.5	34.1	197.9	66.2
POU-4	37.4	31.8	373.4	53.6
POU-9	9.1	26.7	596.7	37.5
PU-3	11.3	26.5	388.0	28.0

*measured by DMA

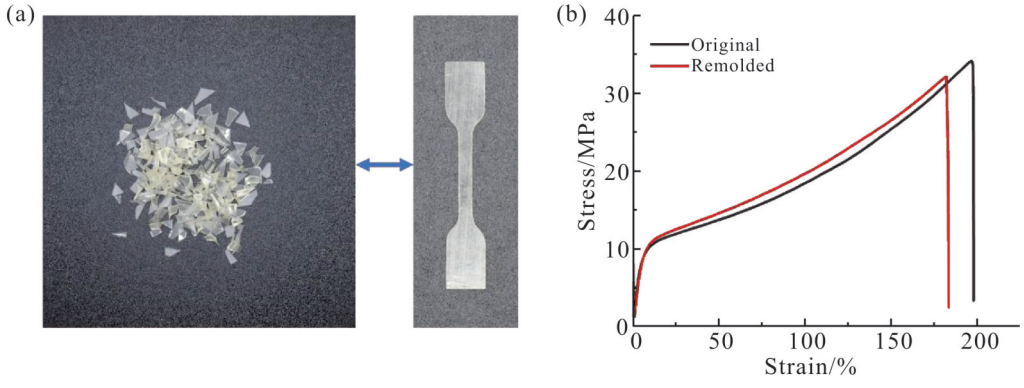


Fig. 4 (a) Images of POU-3 pieces and reprocessed sample; (b) stress-strain curves of the original and reprocessed POU-3

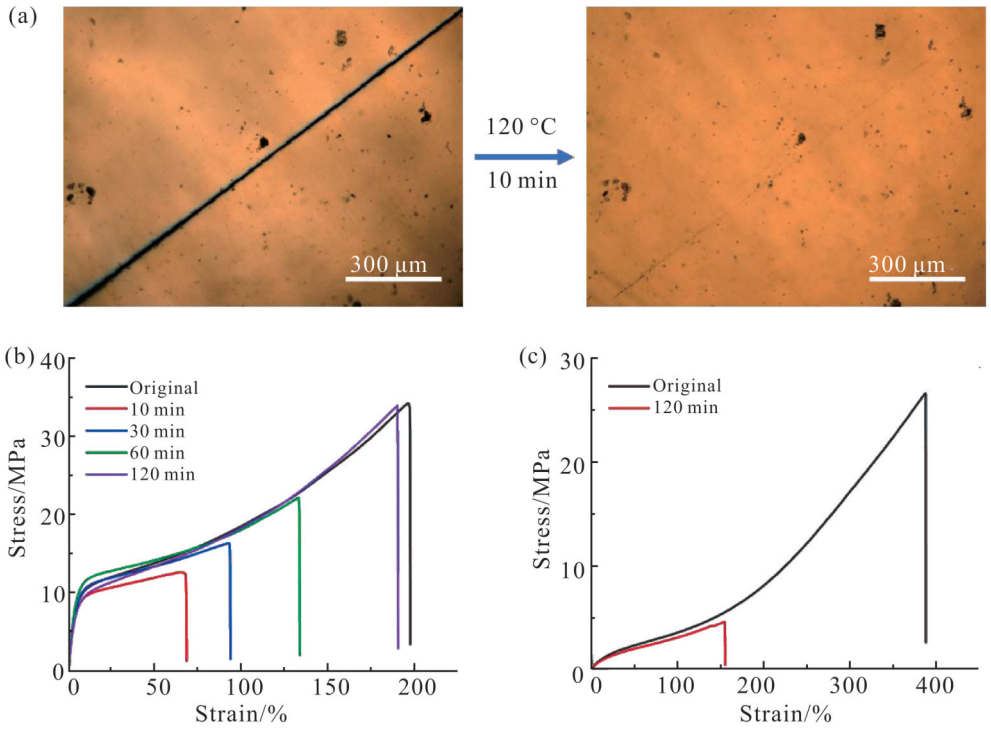


Fig. 5 (a) Optical microscope images of the crack surface for POU-3 before and after healed at 120 ℃ for 10 min; (b) stress-strain curves of POU-3 healed at 100 ℃ for different time; (c) stress-strain curves of PU-3 healed at 100 ℃ for different time

达到94.0%，断裂伸长率的恢复率为92.7%，表明重加工后的样条保持了良好的力学性能。这一结果充分展示了POU弹性体在重加工方面的优异性能。

本文进一步对动态交联聚氨酯POU的自修复性能进行研究，分别从表面裂纹修复观察和力学性能恢复能力2个方面进行了表征。首先利用热台偏光显微镜对POU-3材料的表面裂纹修复过程进行了观察，为了获取表面自修复的初步信息，热台控制材料在120 ℃加热10 min。如Fig.5(a)所示，在POU-3样品表面使用刀片划出一道裂纹后，在120 ℃加热10 min，裂纹几乎完全愈合，仅留下细微痕迹。

进一步，通过使用万能材料试验机对POU-3在100 ℃修复不同时间的力学性能进行了测试。测试前，先将测试样条从中间进行切割至接近完全断裂的状态（切口深度大于样条厚度的95%），然后于室温条件下手动将样条切口轻轻贴合10 ~ 15 s，随后将其置于100 ℃的烘箱中修复，分别于10 min，30 min，60 min和120 min后取出部分样品。最后将不同时间修复的样条在60 ℃下进行热处理，以确保交联网络能完全重构。将修复后样条的拉伸强度与原始样品的拉伸强度之比定义为材料的修复效率，通过式(1)计算得到。

如Fig.5(b)所示，POU-3材料在100 ℃修复120 min后，修复效率可达98%，修复60 min后，修复效率为65%。相比之下，如Fig.5(c)所示，对照样品PU-3在相同条件下修复120 min后，其拉伸强度仅恢复至原始强度的17%。这一显著差异归因于POU-3中肟-氨基甲酸酯基团和氢键的协同作用，而PU-3样品的修复仅仅依赖于材料内部有限的氢键作用。因此，在相同的条件下，POU-3表现出更优异的自修复性能。

2.5　动态交联聚氨酯的自修复机理

本文以POU-3材料为例，对交联POU弹性体中肟-氨基甲酸酯基团的动态可逆性及其自修复机理进行了探究。首先通过溶胀-溶解-回收实验揭示了其动态交联网络的可逆重构特性，如Fig.6所示。将质量分数10%的POU-3碎片浸入DMF溶剂中，在室温浸泡24 h后，发现材料仅发生溶胀而不溶解(Fig.6(a))，表明POU-3材料具有稳定的共价交联结构。当体系温度升至110 ℃并保持30 min后，POU-3碎片

成功完全溶解形成黄色透明的溶液(Fig.6(b)),这一现象表明,交联的POU-3材料中脲-氨基甲酸酯基团在高温发生了动态逆反应,导致交联网络的可逆解离,从而溶解于溶剂中形成了均相溶液。另外,材料溶解过程中出现的黄变现象可归因于芳香族异氰酸酯MDI硬段的存在,其含有的易发色共轭基团在光或热的作用下结构易发生变化,导致颜色变化[21]。进一步,将上述POU-3溶液浇铸于聚四氟乙烯模具中,经烘箱加热去除溶剂后,成功回收得到形态完整的POU-3材料(Fig.6(c))。该过程验证了交联网络在动态解离后可通过物理重排实现完全重构。

Fig.7(a)为脲-氨基甲酸酯基团的可逆反应的简

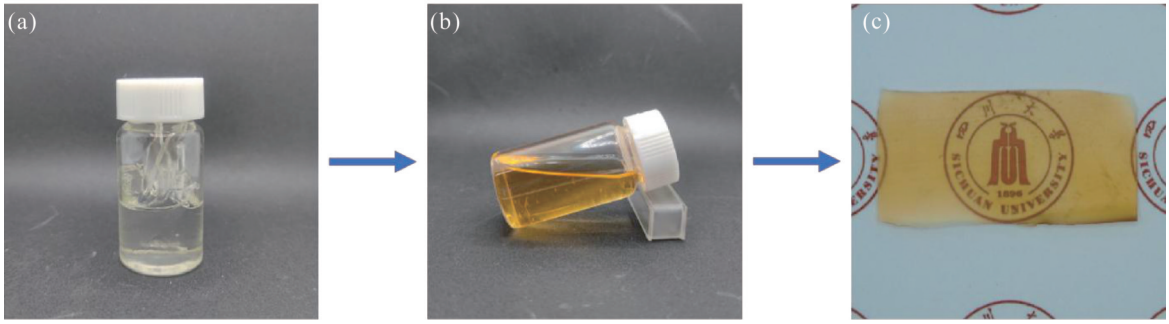


Fig. 6 Swelling-dissolution-recycle of POUs demonstrated by reversible gelation of POU-3: (a) pieces of POU were swelled in DMF at room temperature for 24 h; (b) swollen polymer was transferred into solution after heating at 110 ℃ within 30 min; (c) the solution was cast into film

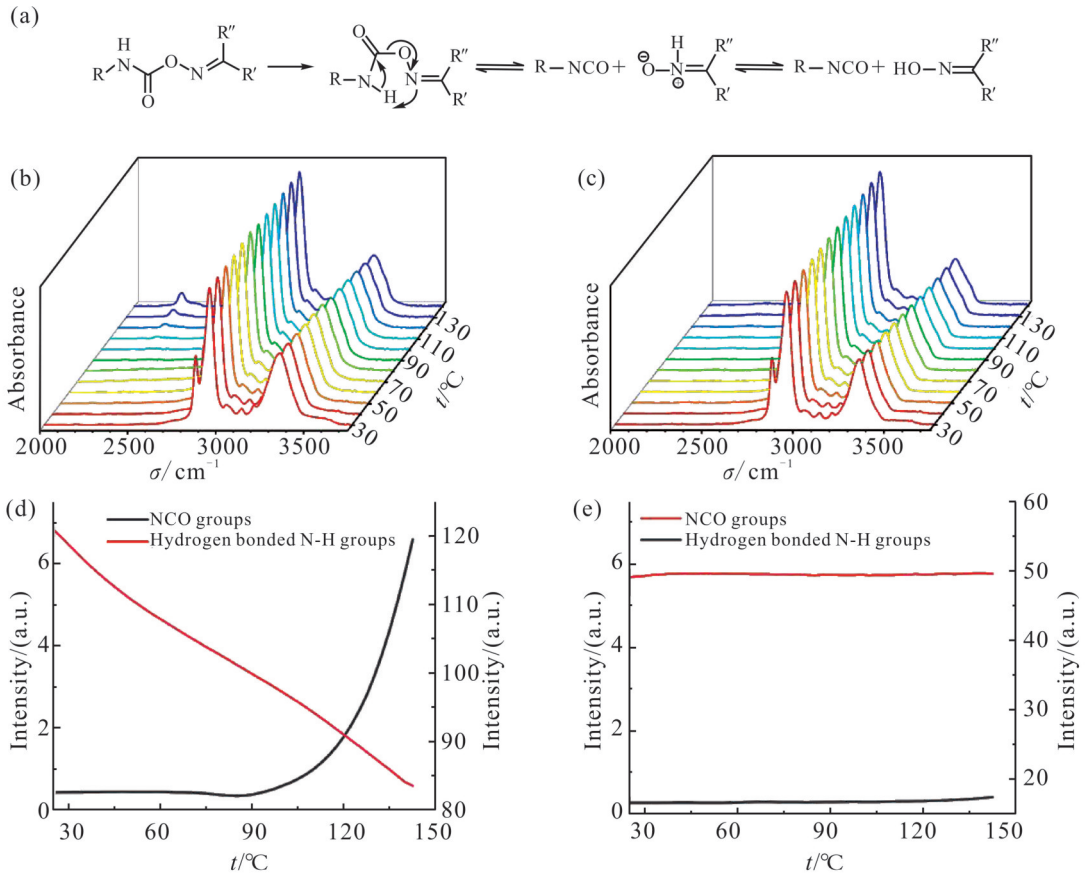


Fig. 7 (a) Schematic illustration of the simplified mechanism for the reversible reaction; in situ FT-IR spectra of (b) POU-3 and (c) PU-3 with increasing temperature from 25 ℃ to 130 ℃; intensity curves of NCO groups and hydrogen bonded N—H groups of (d) POU-3 and (e) PU-3 during heating process

化机理图。采用原位变温红外光谱技术深入探究了POU弹性体在升温过程中的动态行为。Fig.7(b)和(c)分别显示了POU-3和对照样品PU-3在30～140 ℃升温范围内的实时红外光谱变化,而Fig.7(d)和(e)则分别揭示了POU-3和对照样品PU-3升温过程中特征峰强度的动态变化规律。从图中可以清晰地看到,POU-3在升温过程中有明显的异氰酸酯基团(NCO)的特征吸收峰(～2264 cm^{-1}),这是肟-氨基甲酸酯基团解离所致。值得注意的是,这一特征峰在80 ℃以下几乎不可见,而在温度超过80 ℃后逐渐显现,并在温度升至110 ℃后呈现出加速增长的趋势。这一现象表明,肟-氨基甲酸酯基团的热诱导分解反应在80 ℃时开始进行,在110 ℃以上显著加速。同时,如Fig.7(d)所示,POU-3材料中与氢键相关的N—H伸缩振动峰的强度随温度升高呈线性下降趋势,进一步证实了材料内部氢键网络的逐步解离。

相比之下,对照样品PU-3在相同升温条件下的红外光谱(Fig.7(c))未观察到NCO基团吸收峰的出现,且其与氢键相关的N—H伸缩振动峰强度在整个温度范围内保持稳定(Fig.7(e))。这表明,PU-3在升温过程中既未发生化学键的解离,也未出现氢键网络的显著变化。

综合上述结果,结合POU-3和PU-3的自修复性能对比,可以明确得出结论。POU弹性体中肟-氨基甲酸酯基团和氢键的动态可逆性是其优异自修复性能的根本原因。这种动态行为使得POU弹性体能够在特定温度条件下实现交联网络的可逆解离与重构,为材料的自修复性能提供了结构基础,同时赋予了其优异的可回收性,这进一步证明了POU弹性体在实际应用中的潜力和优势。

3　结论

本文制备了一系列含有肟-氨基甲酸酯基团的动态交联聚氨酯POU弹性体。结果表明,POU弹性体具有优异的热稳定性和力学性能,通过改变交联度和动态键含量,材料各方面性能呈现出规律性的变化。其中POU-3具有优异的力学性能,其拉伸强度为34.1 MPa,断裂伸长率为197.9%,弹性模量达到185.5 MPa。此外,POU弹性体具有良好的重加工性能和自修复性能,POU-3在100 ℃修复120 min后修复效率高达98%,而对照样品无动态键的体系PU-3仅为17%。并且POU-3在110 ℃的溶剂加热交联结构被破坏溶解仍可除去溶剂重新成膜,对材料进行回收利用。进一步通过原位变温红外光谱分析证实,其动态性来源于肟-氨基甲酸酯动态键在高温时的可逆反应和氢键作用,2种协同作用实现了交联网络的破坏与重构。这种动态特性不仅使材料获得了优异的自修复能力,还能使其在高温溶解并重新成型,从而具备了优异的可回收性。本文的独特性在于将动态化学键引入传统交联聚合物体系,在不牺牲材料力学性能的前提下,赋予了聚氨酯弹性体材料优异的自修复性能、重加工性能及可回收性,这一策略有望推动高性能、可持续聚合物材料的开发,为应对资源浪费和环境污染问题提供科学解决方案。

参考文献:

[1] Cheng B X, Gao W C, Ren X M, *et al*. A review of microphase separation of polyurethane: characterization and applications[J]. Polymer Testing, 2022: 107489.

[2] Ma X, Chen J, Zhu J, *et al*. Lignin-based polyurethane: recent advances and future perspectives[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2020, 42: 2000492.

[3] Patrick J F, Robb M J, Sottos N R, *et al*. Polymers with autonomous life-cycle control[J]. Nature, 2016, 540: 363-370.

[4] Zheng N, Xu Y, Zhao Q, *et al*. Dynamic covalent polymer networks: a molecular platform for designing functions beyond chemical recycling and self-healing[J]. Chemical Reviews, 2021, 121: 1716-1745.

[5] Wang S, Urban M W. Self-healing polymers[J]. Nature Reviews Materials, 2020, 5: 562-583.

[6] Nik M N K N N F, Osman A F, Alosime E, *et al*. The versatility of polymeric materials as self-healing agents for various types of applications: a review[J]. Polymers, 2021, 13: 1194.

[7] Utrera B S, Verdejo R, López M M A, *et al*. Evolution of self-healing elastomers, from extrinsic to combined intrinsic mechanisms: a review[J]. Materials Horizons, 2020, 7: 2882-2902.

[8] Wen N, Song T, Ji Z, *et al*. Recent advancements in self-healing materials: mechanicals, performances and features[J]. Reactive and Functional Polymers, 2021, 168: 105041.

[9] Xu J, Chen J, Zhang Y, *et al*. A fast room-temperature self-healing glassy polyurethane[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60: 7947-7955.

[10] Wang X, Zhan S, Lu Z, *et al*. Healable, recyclable, and mechanically tough polyurethane elastomers with exceptional damage tolerance[J]. Advanced Materials, 2020, 32: 2005759.

[11] Fu D, Pu W, Wang Z, *et al*. A facile dynamic crosslinked healable poly(oxime- urethane) elastomer with high elastic recovery and recyclability[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6: 18154-18164.

[12] Jiang C, Zhang L, Yang Q, *et al*. Self- healing polyurethane-elastomer with mechanical tunability for multiple biomedical applications in vivo[J]. Nature Communications, 2021, 12: 4395.

[13] Xiong H, Wu H, Zhang J, *et al*. Healable and recyclable polyurethane with natural- rubber- like resilience via π- type tweezer structure stabilizing dynamical hard domains[J]. Macromolecules, 2023, 56: 8581-8591.

[14] Mondal P, Behera P K, Voit B, *et al*. Tailor- made functional polymethacrylates with dual characteristics of self- healing and shape- memory based on dynamic covalent chemistry[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2020, 305: 2000142.

[15] Luo Y, Chen J, Situ G, *et al*. Aromatic disulfide- induced self-reinforcing polyurethane elastomer with self- healability[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 469: 143958.

[16] Wicks D A, Wicks Z W J. Blocked isocyanates III: part A. Mechanisms and chemistry[J]. Progress in Organic Coatings 1999, 36: 148-172.

[17] Zhang L, Liu Z, Wu X, *et al*. A highly efficient self- healing elastomer with unprecedented mechanical properties[J]. Advanced Materials, 2019, 31: 1901402.

[18] Liu W X, Yang Z, Qiao Z, *et al*. Dynamic multiphase semi-crystalline polymers based on thermally reversible pyrazole-urea bonds[J]. Nature Communications, 2019, 10: 4753.

[19] Liu W, Zhang C, Zhang H, *et al*. Oxime- based and catalyst- free dynamic covalent polyurethanes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139: 8678-8864.

[20] Hill L W. Calculation of crosslink density in short chain networks [J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 31: 235-243.

[21] 苗洁, 耿瑾. 改善MDI型聚氨酯耐黄变性能的研究进展[J]. 塑料工业, 2018, 46(10): 9-11.
Miao J, Geng J. Progress on yellowing resistance of MDI- type polyurethane[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(10): 9-11.

Preparation and Properties of Dynamic Crosslinked Polyurethanes Based on Reversible Isocyanate-Oxime Addition Reaction

Lingyao Zhou, Qifan Zhao, Zhanhua Wang, Hesheng Xia

(*National Key Laboratory of Advanced Polymer Materials (Sichuan University), Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: Dynamic crosslinked polymers are a class of thermosetting polymers containing dynamic covalent bonds. The dynamic covalent adaptive network characteristics blur the boundaries between traditional thermosetting and thermoplastic materials, enabling it to achieve reprocessing and recycling through reversible dissociation or exchange of dynamic covalent bonds, while giving the material good self-healing properties. Based on this, a series of dynamic crosslinked polyurethanes (POU) containing oxime- carbamate dynamic bonds with different crosslinking degrees were synthesized in this paper. Among them, POU- 3 has good mechanical properties, with tensile strength of 34.1 MPa, elongation at break of 197.9%, and Young's modulus of 185.5 MPa. After reprocessing, the strength recovery rate reaches 94.0%, and the repair efficiency reaches 98% after 120 min repair at 100 ℃. In addition, the dynamic properties of crosslinked POU elastomers were verified by the swell-dissolving-recovery experiment, and the dynamic mechanism was further revealed by in situ variable temperature infrared spectroscopy, which provides an important reference for the development of high-performance, recyclable and self-healing polyurethane materials.

Keywords: oxime-carbamate; dynamic bond; polyurethane; self-healing; reprocess