http://pmse.scu.edu.cn

配位-氢键协同/酸敏性六氢三嗪三动态网络自修复可降解聚氨酯

杨志伟, 吴 梦, 罗 湛, 严石静, 杜 军, 尤 慧
(广西先进结构材料与碳中和重点实验室 先进材料与智能制造广西高校工程研究中心 广西民族大学材料与环境学院, 广西 南宁 530105)

摘要: 文中针对智能材料领域对自修复与可回收功能一体化的需求,提出了一种含三动态网络自修复可回收聚氨酯材料的制备方法。通过 2,6-二氨基吡啶(DAP)、聚四氢呋喃、异佛尔酮二异氰酸酯与羟乙基六氢三嗪共聚反应,并引入 $ZnCl_2$ 构建吡啶-锌离子(Zn^{2+})配位键,形成了配位键、氢键及六氢三嗪环三重动态网络的聚氨酯复合材料(DAPPU-Zn_x)。通过傅里叶变换红外光谱和 X 射线光电子能谱验证了化学结构与动态网络特性。结果表明,配位键有效提升了材料的热稳定性和力学强度。当 Zn^{2+} 与 DAP 摩尔比为 1:2 时,DAPPU-$Zn_{1/2}$ 样品表现出最优性能:5% 热失重分解温度达 279.4 ℃,拉伸强度达 43.91 MPa,自修复样品拉伸强度恢复率达 85.76%。配位键与多重氢键的协同作用是性能提升的主因。此外,该材料在酸性环境中具有良好的降解响应性,在 1 mol/L 磷酸/乙醇溶液中 96 min 内完全降解,降解机制涉及三重动态键、脲键及氨基甲酸酯结构的断裂。研究为开发兼具高力学强度、优异自修复性能及酸性环境响应降解性能的智能聚氨酯材料提供了新思路。

关键词: 聚氨酯;配位-氢键协同作用;六氢三嗪环;自修复;降解
中图分类号: TQ323.8 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)04-0030-14

聚氨酯(PU)作为主链由氨基甲酸酯基团重复构成的高性能高分子材料,通过多元醇与异氰酸酯的逐步聚合反应制得,其分子结构赋予材料高密度、高强度、优异韧性及耐磨性等综合性能[1~3]。然而,传统聚氨酯材料服役周期有限,且存在不可降解、难以回收等技术瓶颈,会导致废弃物累积,引发资源浪费与环境污染问题。在此背景下,开发兼具卓越力学性能、环境响应自修复特性和可控降解能力的智能型聚氨酯功能材料[4,5],成为高分子材料领域的前沿研究方向。

通过分子结构工程策略,将双硫键[6]、亚胺键[7,8]、硼酸酯键[9~11]、六氢三嗪环等典型动态共价键[12],与金属配位作用、多重氢键、主客体超分子作用等动态非共价相互作用协同引入聚合物网络[13~15],可构建兼具能量耗散机制与动态重构能力的智能交联体系,为材料室温自修复性能提供关键结构基础。

近年来,动态化学键与超分子作用的融合为设计新型自修复材料开辟了多维度策略。二硫键(S—S)因适度的键能(约 240 kJ/mol)和氧化还原响应性,成为构建动态材料的理想选择,其可通过机械力或氧化还原刺激实现可逆断裂与重组,广泛应用于自修复弹性体和智能涂层体系。氢键作为典型的超分子作用力,其动态性源于较低的结合能(5~65 kJ/mol)和高度取向性,通过脲基嘧啶酮(UPy)等多重氢键单元的设计可实现材料室温高效自修复[16]。金属配位键(如 Fe^{3+}-羧酸、Zn^{2+}-吡啶体系)兼具共价键稳定性和离子键动态性,通过配体-金属离子比例的调控可精准平衡材料力学性能与自修复效率[17]。特别值得关注的是,杂化动态网络的发展

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0059
收稿日期: 2025-07-17
基金项目: 国家自然科学基金地区基金资助项目(52463001); 广西科技计划项目(2023GXNSFBA026126, AA24206029); 广西民族大学引进人才项目(2018KJQD03)
通讯联系人: 严石静, 主要从事高分子材料合成与性能研究, E-mail: docsjyan@126.com

趋势显著[18,19],如将动态肟氨酯键与二硫键协同构建分级修复体系[20],或通过氢键-配位键互穿网络实现刺激响应性变色与自修复功能的集成,为智能材料的多功能化开辟了新途径。聚氨酯因其可调控的分子结构,成为自修复和可降解/回收材料的研究热点,引入动态键可赋予材料室温自修复能力[21,22]。同时,可降解 PU 的设计依赖于动态键(如缩醛、酯键)或生物基单体(如聚乳酸链段),能使其在特定条件下(酸/碱/酶)降解或化学回收[23,24]。

然而,当前聚氨酯自修复与可降解/回收研究仍面临多重挑战,一是动态键的引入虽赋予材料自修复能力,但往往会导致力学强度下降,难以平衡自修复效率与力学性能[25];二是材料的降解通常依赖强酸、强碱或高温条件,难以实现温和、可控的降解;此外,回收再加工后的材料普遍存在性能劣化问题,循环利用率较低。这些关键问题限制了聚氨酯在实际应用中的可持续性和可扩展性,亟需开发更高效的动态化学体系,并探索绿色降解与闭环回收策略。

本文旨在开发一种兼具自修复与可回收功能的聚氨酯智能材料(DAPPU-Zn_x),研究思路是在聚氨酯中构建氢键、锌离子-吡啶配位键和六氢三嗪环动态化学键共存的三重网络结构。通过改变锌离子的加入量来控制聚氨酯中金属配位键网络的形成密度,进而获得综合性能、尤其是自修复性能良好的聚氨酯材料。研究该聚氨酯的自修复性和酸解性,揭示相应的自修复和降解机制。

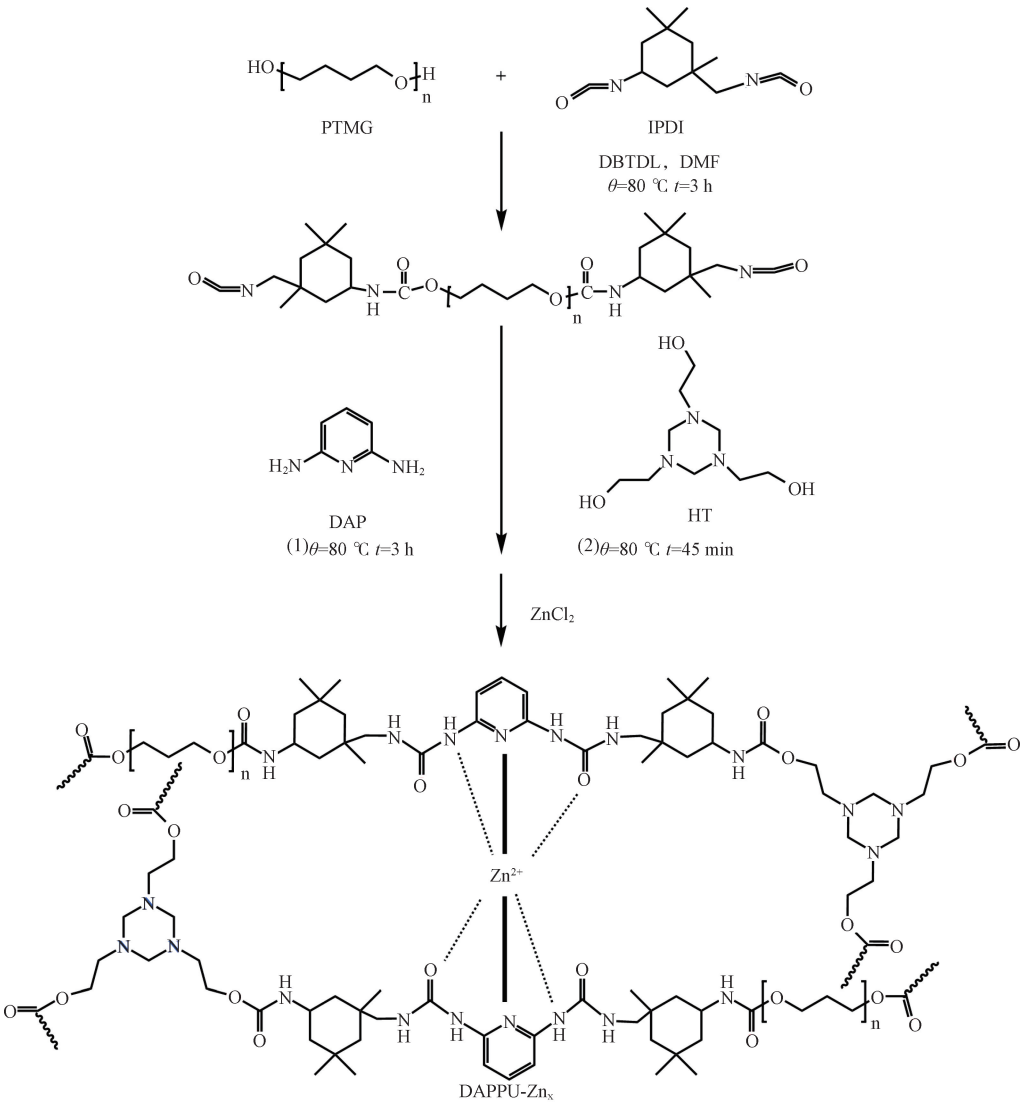


Fig. 1　Synthetic route diagrams of DAPPU and DAPPU-Zn_x

1 实验部分

1.1 实验原料

聚四氢呋喃(PTMG):$\overline{M}_n$ = 2000,阿拉丁生化科技有限公司,GPC 测试其$\overline{M}_n$ = 3795,使用前在 120 ℃真空干燥 3 h;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI):纯度 99%,阿拉丁生化科技有限公司;2,6-二氨基吡啶(DAP):纯度 99%,阿拉丁生化科技有限公司;羟乙基六氢均三嗪(HT):纯度 96%,上海皓鸿生物医药有限公司;氯化锌($ZnCl_2$):纯度 98%,阿拉丁生化科技有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL):纯度 97%,阿拉丁生化科技有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF):纯度 99%,阿拉丁生化科技有限公司。

1.2 自修复与可回收聚氨酯的合成

将干燥后的 4.00 g(2 mmol)PTMG 与 1.34 g(6 mmol)IPDI 加入三颈烧瓶,加入 20 μL DBTDL 催化剂,在氮气保护下于 80 ℃搅拌反应 3 h,制得—NCO 封端的聚氨酯预聚物。预聚物中加入预先溶于 2 mL DMF 中的 0.29 g(2.65 mmol)DAP,反应 3 h 后加入 0.16 g(0.7 mmol)HT,继续搅拌 45 min,得到 DAPPU 溶液。降温至室温后,加入一定量的 $ZnCl_2$ 反应 1.5 h,获得 DAPPU-Zn_x,x 代表 $ZnCl_2$ 与 DAP 的摩尔比,为 1/1,1/2 和 1/3。最后,将溶液浇铸到 PTFE 模具(5 cm×15 cm)中,80 ℃干燥 24 h,得到约 0.5 mm 厚的聚氨酯膜。

1.3 测试与表征

1.3.1 结构表征:傅里叶变换红外光谱(FT-IR)采用日本岛津公司 Nicolet is-5 型红外光谱仪测试,其中 PU 膜采用衰减全反射(ATR)模式,其他样品采用透射模式,扫描范围 500~4000 cm^{-1},扫描次数为 32。X 射线光电子能谱(XPS)采用美国 ThermoFisher 公司的 Nexsa 型 X 射线光电子能谱仪测试,通过 Avantage 软件对谱图进行分峰处理,以 C 1s(284.8 eV)作为基准峰。

1.3.2 热性能分析:差示扫描量热(DSC)曲线采用美国 TA 公司的 DSC-25 型仪器测试,样品质量为 5~8 mg,测试条件为 N_2 氛围,温度范围为−80~100 ℃,升温速率为 10 ℃/min。热失重分析(TGA)采用美国 TA 公司的 TGA-55 型仪器测试,样品质量为 5~8 mg,测试条件为 N_2 氛围,温度范围为 50~700 ℃,升温速率为 10 ℃/min。

1.3.3 力学性能分析:采用深圳三思科技有限公司 UTM-4530S 型万能试验机测试 PU 膜的力学强度,依据国标 GB/T 6344—2008 将 PU 膜裁成长为 35 mm、标距为 20 mm、细颈宽度为 2 mm 的哑铃型样条。拉伸速率设置为 100 mm/min,进行拉伸性能测试,每组样品测试 5 次并取平均值。

1.3.4 循环拉伸性能分析:使用美国波士顿公司的 INTRON-5500R 型电子万能试验机对 DAPPU-$Zn_{1/2}$ 试样进行循环拉伸测试,循环次数为 5,由 0% 拉伸至 500%,每次增加 100%,拉伸速率为 100 mm/min。其中,1 个完整循环曲线所围面积为材料的能量耗散(ΔU),依据式(1)计算

$$\Delta U = \int \sigma \mathrm{d}\varepsilon \tag{1}$$

式中:σ——应力,MPa;ε——应变,%。

1.3.5 自修复性能分析:为测试聚氨酯的自愈合性能,使用手术刀将哑铃型样条中间切断,随后将断裂面接触使其拼接在一起,放置在不同条件下进行自修复。自愈合后的试样与未切断样条的拉伸强度之比为试样拉伸强度的自修复效率(Healing efficiency),其值依据式(2)计算

$$\text{Healing efficiency} = \frac{\delta_{\text{healed}}}{\delta_{\text{original}}} \tag{2}$$

式中:δ_{original}——试样原始拉伸强度,MPa;δ_{healed}——修复后试样的拉伸强度,MPa。

1.3.6 降解回收性能分析:将聚氨酯膜剪成 1 cm×1 cm 的正方形,将样品置于配置好的 1 mol/L 的磷酸/乙醇溶液中进行化学降解,记录各样品降解完全的时间与现象。使用 1 mol/L 氢氧化钠水溶液中和酸解后的溶液,静置析出油状物和固体粉末,通过分液漏斗分别分离收集下层油状物和上层水相溶液,下层液体通过盐洗及真空干燥,得到黏稠状固体产物,上层水相液体经冷冻干燥,得到粉末状产物。通过 FT-IR 的透射模式进行降解产物结构表征,测试条件同 1.3.1 节。

1.3.7 水接触角测试:采用上海方瑞 JC2000D1 接触角测试仪测试。在常温常压环境中,以超纯水为测试液,液滴体积为 2 μL,每个试样随机选取 5 个不同点位重复测试,取平均值作为样品水接触角结果。

1.3.8 凝胶渗透色谱分析:凝胶渗透色谱测试(GPC)采用配备示差折光检测器的 Agilent

Technologies 1260 Infinity Ⅱ GPC 系统进行测试。在 50 ℃的 DMF 溶液中进行,洗脱速率为 1.0 mL/min。表观分子量通过单根 Polargel-M 色谱柱测试,使用线型聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯乙烯作为标准品进行校准。

2　结果与讨论

2.1　DAPPU 及 DAPPU-Zn_x 的结构表征

反应所用原料(IPDI, PTMG, DAP, HT 及 DAPPU)的 FT-IR 和不同 DAP 与 Zn^{2+} 摩尔比的 DAPPU,DAPPU-Zn_x 及 $ZnCl_2$ 的 ATR-FTIR 谱图如 Fig.2(a~c)所示。从 Fig.2(a)和(b)可以看到,所有聚氨酯膜在 2260 cm^{-1} 附近 —NCO 的特征峰消失不见,证明 IPDI 已经消耗殆尽。DAPPU 的红外特征吸收峰包括 3350 cm^{-1} 附近的 N—H 伸缩振动特征峰,1724 cm^{-1} 处是氢键、氨基甲酸酯基团和脲基酰胺Ⅰ带中的 C═O 伸缩振动吸收峰,1550 cm^{-1} 处酰胺Ⅱ带中 C—N 的伸缩振动及 N—H 变形振动特征峰,2850~2985 cm^{-1} 范围内为聚合物主链上 —CH_3 和 —CH_2 的伸缩振动吸收峰,1100 cm^{-1} 附近为 C—O—C 特征峰,1627 cm^{-1} 处的峰来源于未配位吡啶骨架伸缩振动。上述特征峰的出现,证明 DAP 成功引入至聚氨酯的分子链结构中。

从 Fig.2(b)的红外谱图可以看出,3 种不同 Zn^{2+} 含量的 DAPPU-Zn_x 的出峰位置与 DAPPU 基本一致,这一结果表明,不同含量 Zn^{2+} 的加入未对聚氨酯的结构产生显著影响。从 Fig.2(c)所示的 ATR-FTIR 谱图发现,对于 DAPPU-Zn_x,随着 Zn^{2+} 的含量不断增加,DAP 环对称性下降,伸缩振动特征吸收峰从 1627 cm^{-1} 迁移至 1635 cm^{-1},这一现象佐证了 DAP 与 Zn^{2+} 络合反应的发生[26,27]。与此同时,酰胺Ⅰ与Ⅱ带中的特征吸收峰也出现了偏移,分别从 1724 cm^{-1} 和 1550 cm^{-1} 迁移至 1715 cm^{-1} 与 1566 cm^{-1},这显示酰胺中的 O 和 N 与 Zn^{2+} 也发生了络合反应[28],致使电子云偏向于金属配位键,这直接影响到酰胺Ⅱ带的 C—N,分别降低了 C═O 和升高了 C—N 键的键级。以上特征峰的偏移均证明了不同 Zn^{2+} 含量 DAPPU-Zn_x 的成功制备。

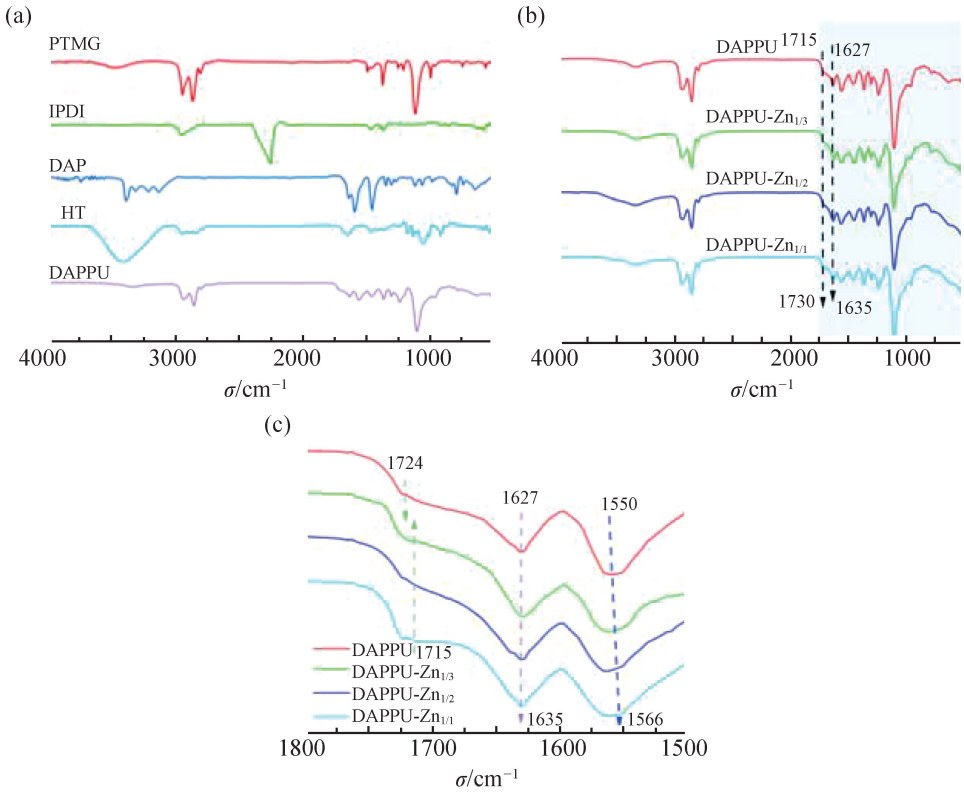


Fig. 2　(a) FT-IR spectra of the reaction raw materials; (b, c) ATR-FTIR spectra of DAPPU and DAPPU-Zn_x with different ratios

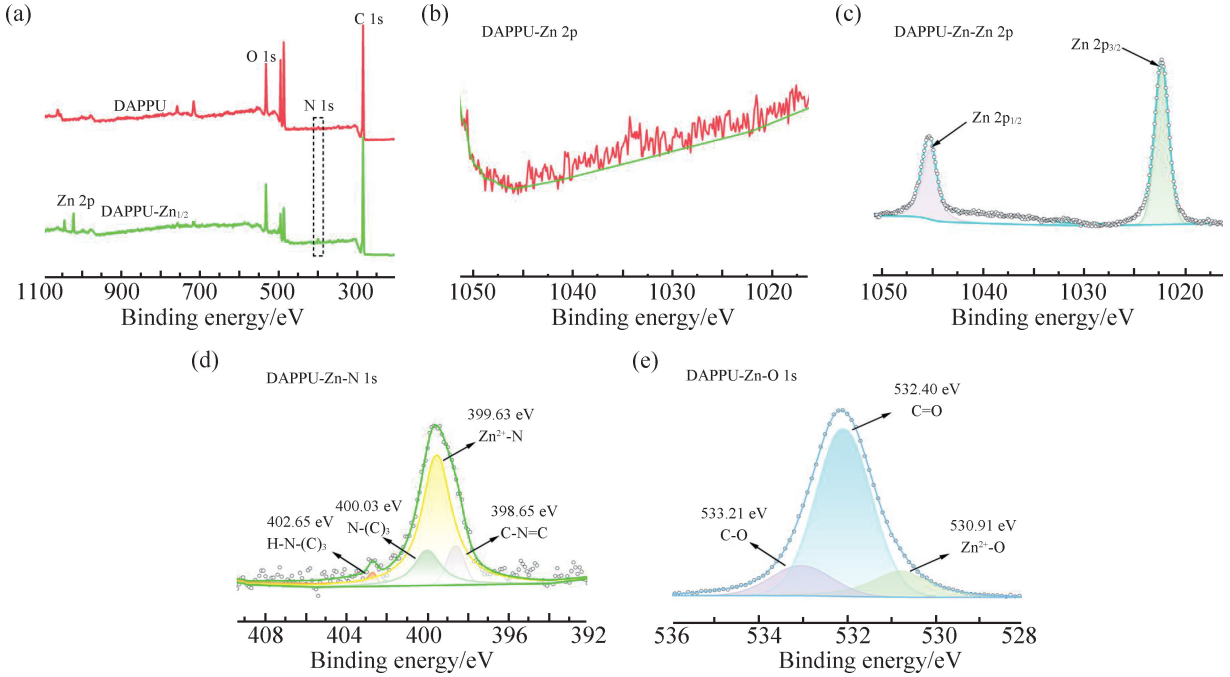


Fig. 3 (a) Full XPS spectra of DAPPU and DAPPU-$Zn_{1/2}$; (b) Zn 2p spectrum of DAPPU; (c) Zn 2p spectrum of DAPPU-$Zn_{1/2}$; (d) N 1s spectrum of DAPPU-$Zn_{1/2}$; (e) O 1s spectrum of DAPPU-$Zn_{1/2}$

Tab. 1 Thermal stability data of DAPPU and DAPPU-Zn_x

Sample	$T_{d5\%}$/℃	$T_{d10\%}$/℃	T_g/℃
DAPPU	277.4	300.8	−18.32
DAPPU-$Zn_{1/3}$	278.8	301.2	−16.53
DAPPU-$Zn_{1/2}$	279.4	301.9	−14.86
DAPPU-$Zn_{1/1}$	286.0	308.4	−17.08

为进一步证实 DAPPU-Zn_x 中 Zn^{2+}-吡啶配位键的形成，对 DAPPU 及 DAPPU-$Zn_{1/2}$ 进行了 XPS 表征，得到如 Fig.3(a～e)所示的 XPS 全谱图和 Zn，N 及 O 元素的分峰谱图。分析 Fig.3(a～c)发现，相比 DAPPU，DAPPU-$Zn_{1/2}$ 样品的 XPS 谱图在 1022.35 eV 和 1045.23 eV 分别出现了 Zn $2P_{3/2}$ 及 Zn $2p_{1/2}$ 的特征峰，证明 Zn^{2+} 成功引入。从 Fig.3(d) DAPPU-$Zn_{1/2}$ 的 N 谱可看出，结合能 399.63 eV 归属于 Zn^{2+}-N(金属-氮配位键)，证明 Zn^{2+} 与聚氨酯中的 N 原子发生了配位作用，398.65 eV 的峰归属于吡啶环上的 C—N═C，推测参与配位的 N 原子为吡啶环上的 N，表明配位具有选择性[29]。从 Fig.3(e) DAPPU-$Zn_{1/2}$ 的 O 谱可以观察，除了存在 C—O (533.21 eV) 和 C═O 基团(532.40 eV)外，还出现了 Zn^{2+}-O(金属-氧键)的结合能峰(530.91 eV)，表明 DAP 的 O 亦同 Zn^{2+} 形成了金属配位键[30,31]。结果证明，Zn^{2+} 与 DAP 配体上的氮和氧都形成了金属配位键。综上，ATR-FTIR 及 XPS 谱图充分证明 Zn^{2+} 与 DAP 成功配位，且其形成了多个金属配位键(如 Fig.1 所示)。

2.2 DAPPU 及 DAPPU-Zn_x 的热性能分析

聚合物的热稳定性能是评价材料性能的重要参数之一，其与分子链结构、微相分离程度等密切相关。Fig.4(b)和 Tab.1 分别为 DAPPU 及 DAPPU-Zn_x 的 TGA 曲线和热性能数据。可以发现，DAPPU 及 DAPPU-Zn_x 具有较优异的耐热性，其 5% 热失重温度($T_{d5\%}$)在 277.4～286.0 ℃范围内。与 DAPPU 相较而言，DAPPU-Zn_x 系列膜的热稳定性有小幅度的提高。这一结果表明，Zn^{2+} 的加入对聚氨酯的热稳定性有一定的提升作用。这是由于随着 Zn^{2+} 含量增加，形成的配位键对增强聚氨酯分子链间作用力具有累积效应，限制了分子链的热运动，提高了热分解能量，减少了热振动对化学键的直接冲击，延缓了聚氨酯的热分解过程，提高了其热稳定性。

从 Fig.4(a)DAPPU 及 DAPPU-Zn_x 的 DTG 曲线中观察发现，DAPPU 及 DAPPU-Zn_x 在 260～430 ℃范围内呈现出 2 个热分解阶段，在 260～340 ℃范围

内出现了第 1 个热分解阶段,主要归因于硬段区域中氨基甲酸酯及脲键的分解。第 2 阶段的分解温度范围在 340 ~ 430 ℃,主要是软段中醚键及酯基的分解[32]。

从 Fig.4(c)DSC 曲线及 Tab.1 的热性能数据可观察发现,DAPPU 及 DAPPU-Zn_x 系列 PU 膜的玻璃化转变温度(T_g)均在 0 ℃以下,且未出现热熔融峰及冷结晶峰,表明所合成的系列聚氨酯为无定形结构。

2.3　DAPPU 及 DAPPU-Zn_x 的力学性能分析

Fig.5(a~c)分别为 DAPPU 及 DAPPU-Zn_x 系列聚氨酯的拉伸应力-应变曲线、拉伸强度、断裂伸长率、弹性模量、断裂韧性的柱状图。由 Fig.5(a, b)可观察发现,DAPPU 呈现最低的拉伸强度和最高的断裂伸长率,分别为 35.16 MPa 和 1029%。这是由于聚氨酯中仅有氢键作用,作用力较弱,使得聚氨酯分子链运动受限较小。伴随着 Zn^{2+} 含量的增加,DAPPU-$Zn_{1/3}$,DAPPU-$Zn_{1/2}$ 和 DAPPU-$Zn_{1/1}$ 的拉伸强度分别提升至 38.55 MPa,43.91 MPa 及 39.58 MPa,但断裂伸长率有不同程度的下降。从 Fig.5(c, d)中可看出,DAPPU 及 DAPPU-Zn_x 系列聚氨酯具有优异的韧性,其中 DAPPU-$Zn_{1/2}$ 韧性最佳,达到 140.8 MJ/m^3。

金属配位键的引入,提升了聚氨酯分子链间的交联密度,因此,提高了 DAPPU-Zn_x 系列聚氨酯膜的拉伸强度,同时,由于更高交联密度限制了分子链的熵弹性运动,使膜的断裂伸长率下降。DAPPU-Zn_x 系列聚氨酯膜的拉伸强度和断裂伸长率随 Zn^{2+} 含量的增加出现波动,这是聚氨酯中氢键和金属配位键协同作用的结果。较低 Zn^{2+} 含量下,DAPPU-$Zn_{1/3}$ 的金属配位键含量较少,与氢键的协同作用有限,拉伸强度较 DAPPU 膜虽有提高但不显著,但增加的配位键限制了分子链的滑动,断裂伸长率有所下降;当 Zn^{2+} 含量适中时,形成的配位键与氢键的协同作用达到最佳平衡,2 种弱配位键的解离-重组的能量耗散作用以及网络拓扑结构的改变(如从均匀交联转向局部 Zn^{2+}-DAP 团簇聚集,诱发剪切屈服),允许更大的链段滑移与塑性变形,DAPPU-$Zn_{1/2}$ 拉伸强度和断裂伸长率同时提升。当 Zn^{2+} 含量增加到吡啶的 1 倍时,配位键数量过多,易引发局部应力集

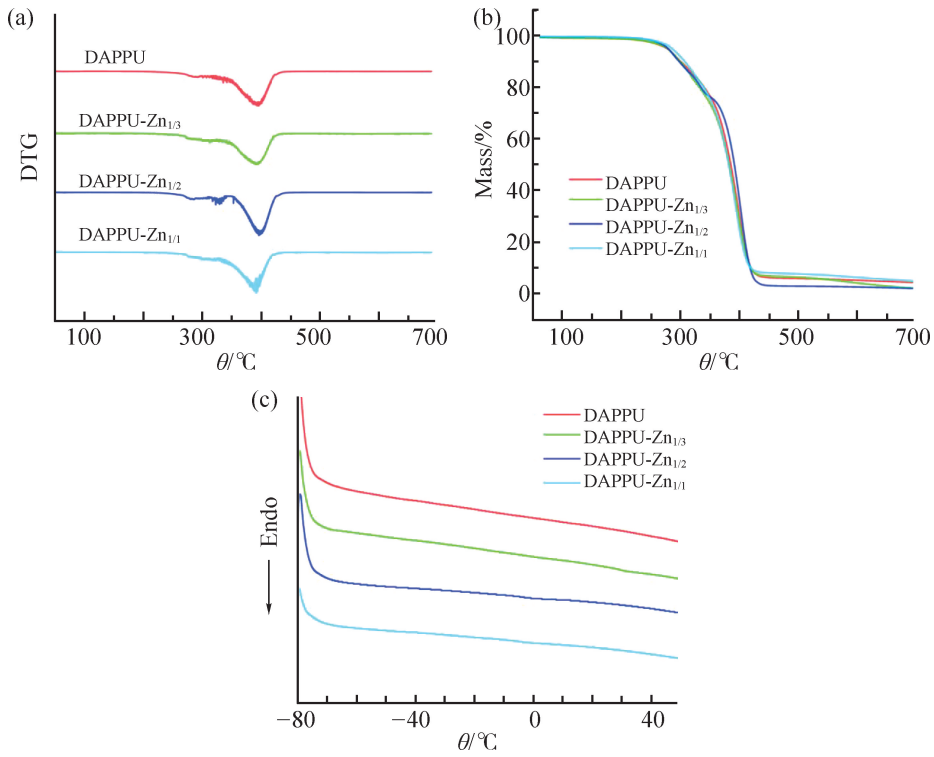


Fig. 4　(a) DTG, (b) TGA and (c) DSC curves of DAPPU and DAPPU-Zn_x

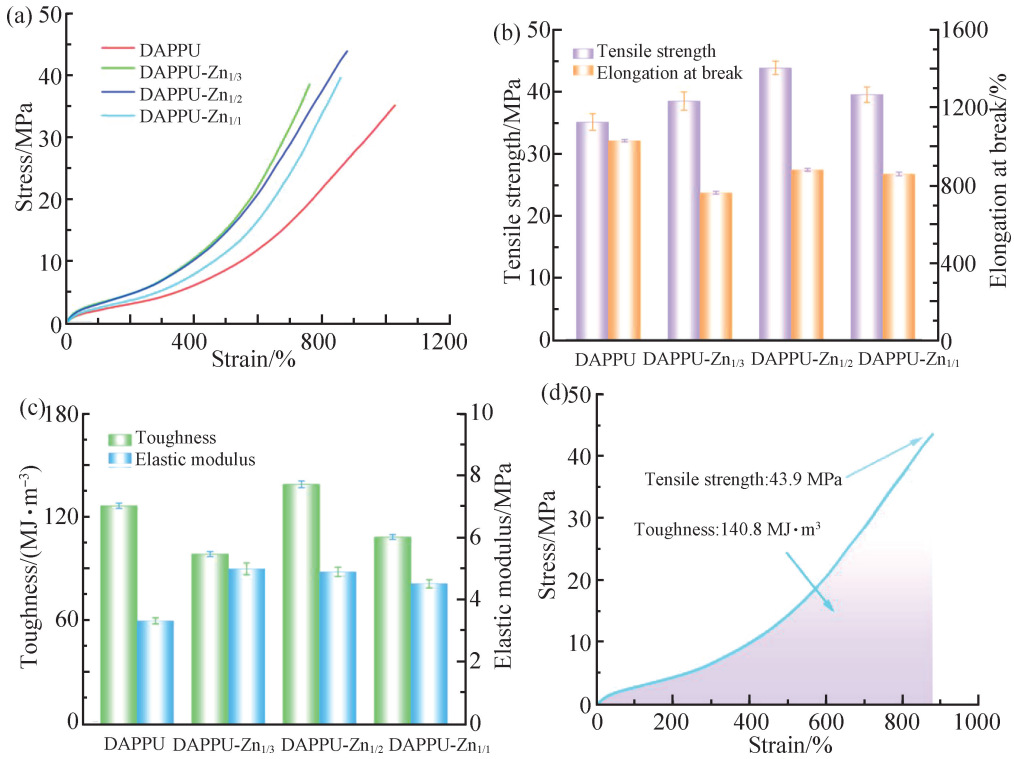


Fig. 5 （a）Stress-strain curves of DAPPU and DAPPU-Zn_x；（b）histograms of tensile strength and elongation at break；（c）histograms of toughness and elastic modulus；（d）toughness curve of DAPPU-$Zn_{1/2}$

中，使拉伸强度和断裂伸长率均下降。

2.4 DAPPU-$Zn_{1/2}$ 的循环拉伸性能分析

聚氨酯是黏弹性聚合物材料，兼具黏性流体与弹性固体特性。理想弹性体在交变应力作用下的应力-应变曲线呈直线，但实际聚合物因分子链摩擦和动态键作用，部分能量转化为热能，形成滞后环，其面积代表耗散能。为探究配位键、氢键等动态键对聚氨酯能量耗散及黏弹性行为的影响，以 DAPPU-$Zn_{1/2}$ 为例，对其进行 5 次循环拉伸实验（应变范围 100% ~ 500%），应力-应变曲线见 Fig.6。DAPPU-$Zn_{1/2}$ 在循环拉伸中表现出应变依赖的能量耗散行为，随着应变从 100% 增至 500%，滞后环面积扩大，耗散能由 1.29 MJ/m^3 显著升至 17.51 MJ/m^3。低应变时（100%），耗能较小，滞后现象微弱；而高应变下耗能急剧增加，滞后效应加剧。

造成 DAPPU-$Zn_{1/2}$ 能量耗散行为的原因，分析推测主要有以下两方面：一是动态键（氢键和配位键）在循环拉伸中发生可逆断裂与重组，但随着应变增大，其效率降低。氢键因疲劳和部分不可逆断裂，配位键因局部网络破坏，共同导致能量耗散增加。二是拉伸过程中部分能量转化为热能，促使分子链运动加剧，动态键断裂增多，内摩擦增强。此外，多次拉伸破坏了材料微观结构，微相分离加剧，交联网络受损，分子链取向熵弹性耗能增加。动态键分布不均及协同作用减弱也进一步降低了能量耗散效率。这些因素共同作用导致高应变下滞后现象显著增强。

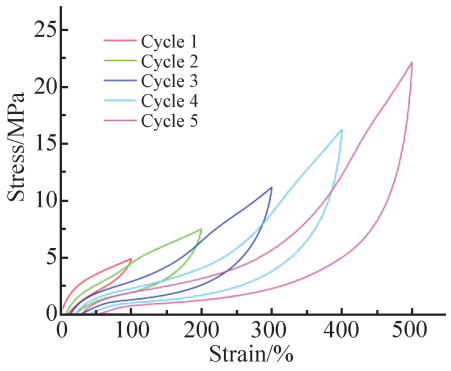


Fig. 6 Cyclic loading-unloading stress-strain curves of DAPPU-$Zn_{1/2}$

2.5 DAPPU 及 DAPPU-Zn_x 的自修复性能分析

受前人采用乙醇辅助提升聚氨酯修复效率工作

的启发[33],本文尝试在 DAPPU 及 DAPPU-Zn_x 断样中添加微量乙醇,以实现温和条件下的快速修复。以 DAPPU-$Zn_{1/2}$ 膜为例,研究其乙醇辅助室温自修复性能。将切断的哑铃型样条(Fig.7(a)上图)接触后滴加乙醇,室温修复 2 h 后,样条基本恢复原状(Fig.7(a)下图)。修复后样条(Fig.7(b)上图)可拉伸至 500%(Fig.7(b)中图)并完全回弹(Fig.7 下图),显示出优异的自愈能力。该材料通过引入多重氢键和金属配位键构建动态超分子网络,赋予材料室温自修复性能,使其受损或变形后可恢复力学性能。

为定量评估 DAPPU 及 DAPPU-Zn_x 试样的自愈合效率,对乙醇辅助室温修复不同时间的样条进行拉伸性能测试,所得应力-应变曲线如 Fig.8(a~e)所

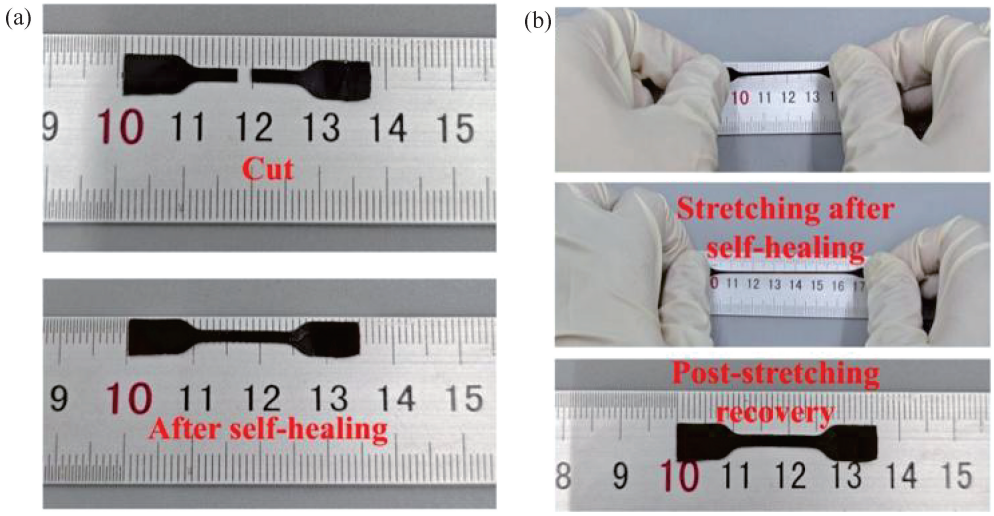


Fig. 7　Digital images of DAPPU-$Zn_{1/2}$ samples: (a) after cutting and subsequent healing; (b) stretching and recovery after healing

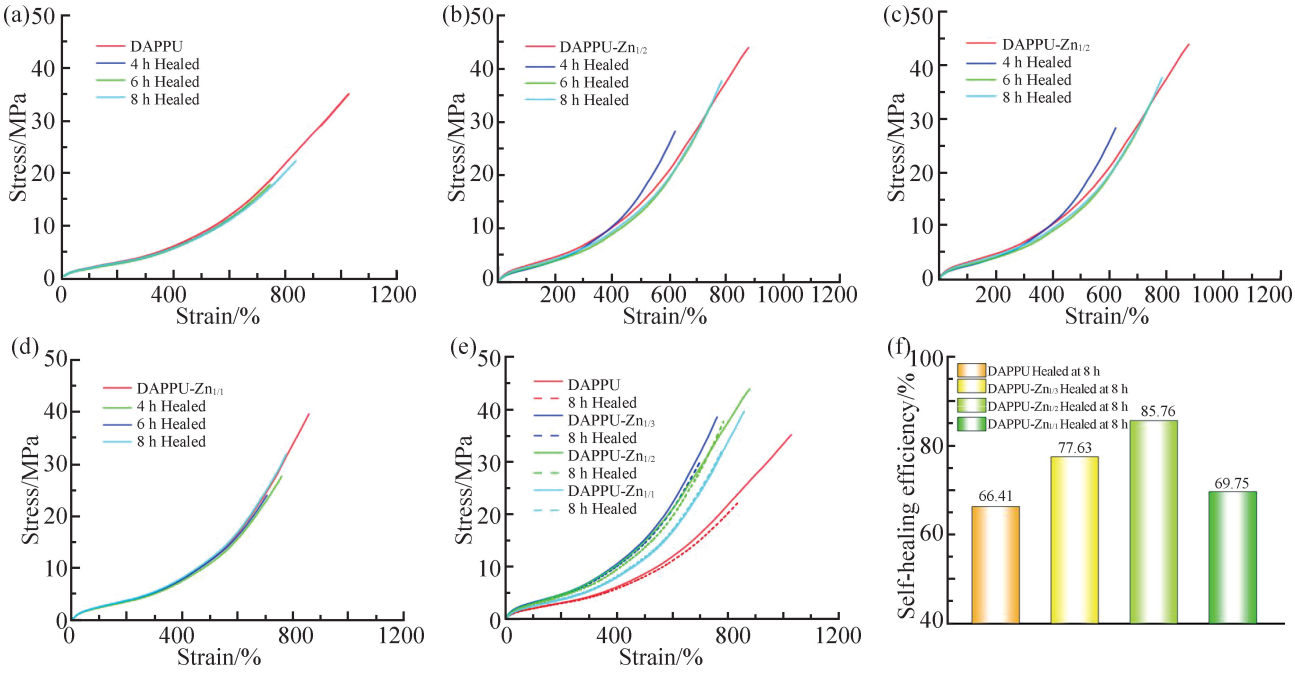


Fig. 8　Stress-strain curves of DAPPU and DAPPU-Zn_x after room-temperature self-healing: (a) DAPPU; (b) DAPPU-$Zn_{1/3}$; (c) DAPPU-$Zn_{1/2}$; (d) DAPPU-$Zn_{1/1}$; (e) stress-strain curves of DAPPU and DAPPU-Zn_x after 8 h healing; (f) healing efficiency after 8 h healing

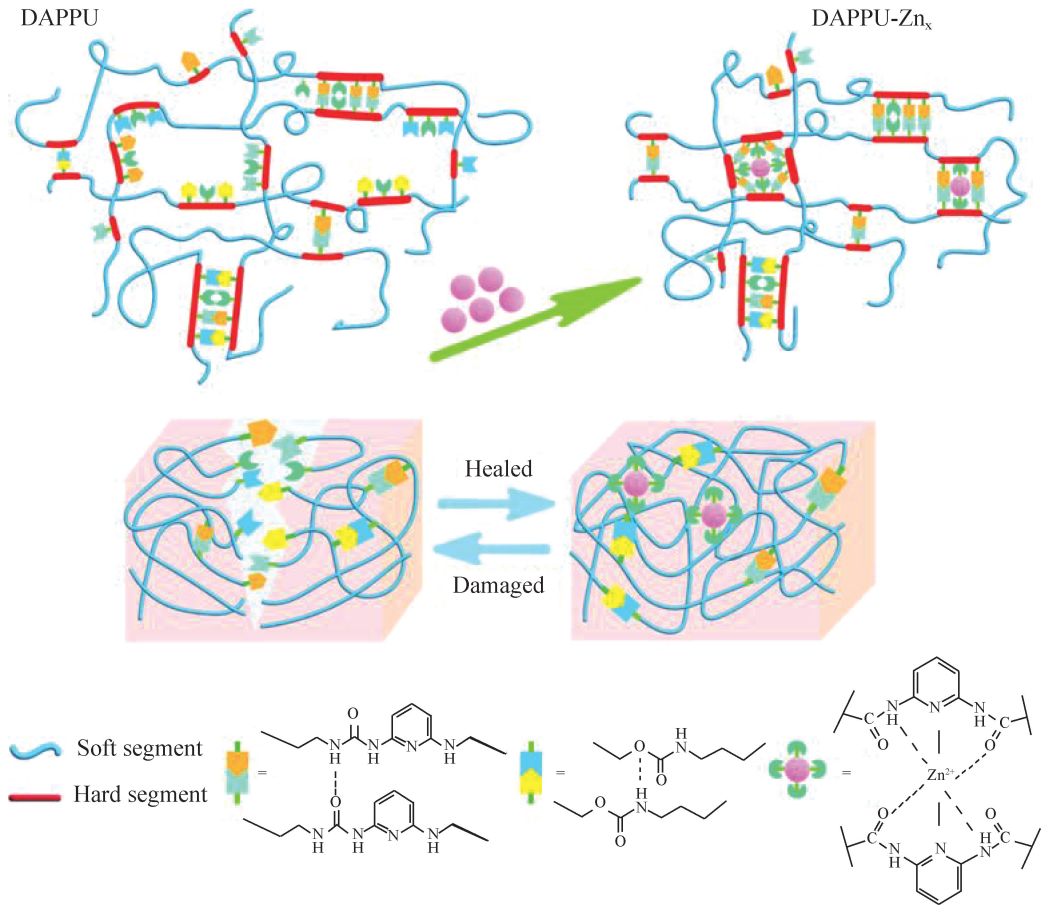


Fig. 9 Schematic illustration of the self-healing mechanism of DAPPU and DAPPU-Zn$_x$

示。随着愈合时间的延长，DAPPU 及 DAPPU-Zn$_x$ 试样拉伸强度逐渐增大，当自愈合时间为 8 h 时，DAPPU，DAPPU-Zn$_{1/3}$，DAPPU-Zn$_{1/2}$ 和 DAPPU-Zn$_{1/1}$ 的愈合效率分别达到了 66.41%，77.63%，85.76% 和 80.46%（如 Fig.8(f) 愈合效率柱状图所示），表明延长修复时间，可使分子链充分迁移和扩散到受损区域，有利于氢键和配位键的重新组合，从而提高了聚氨酯的自愈合效率。DAPPU-Zn$_x$ 试样的自愈合效率高于 DAPPU 试样，这源于前者较后者结构中多了配位键的重构。DAPPU-Zn$_x$ 的自愈合效率随 Zn^{2+} 含量的增加呈现先提高后降低的变化趋势，其中 DAPPU-Zn$_{1/2}$ 的自愈合效率最高达到了 85.76%。这是由于适量 Zn^{2+} 能够优化动态键密度和重构效率，促进高效愈合；过量的 Zn^{2+} 形成的多重配位键导致配位键解离需要同时破坏多个配位点，有效重组速率降低，进而导致自愈合效率下降。

由 DAPPU 及 DAPPU-Zn$_x$ 的自愈合行为和愈合效率结果，推测分析聚氨酯的自修复机制如下。首先，乙醇作为极性溶剂渗透材料，通过溶剂化作用弱化聚氨酯硬段中的氢键网络（如脲基/氨基甲酸酯的 N—H···O═C），促使分子链运动至断裂界面重新接触；同时，乙醇分子与金属配位中心（Zn^{2+}）发生竞争性配位，动态可逆地解离原有配位键，为损伤区域的键重组创造流动性；最终随着乙醇挥发，氢键和配位键协同重构，其中氢键快速恢复材料的结构完整性，而配位键则重建能量耗散网络。这种溶剂介导的双动态键协同机制，实现了聚氨酯膜在室温的高效自愈合。

2.6 DAPPU 及 DAPPU-Zn$_x$ 的降解性能

为有效缓解聚氨酯废弃物堆积带来的环境污染和资源浪费问题，实现聚氨酯的降解回收是一种从根源上解决上述问题的有效途径。DAPPU 及 DAPPU-Zn$_x$ 结构中含有酸敏性六氢三嗪环结构，因此，尝试采用 1 mol/L 的磷酸/乙醇溶液作为介质，考

察上述样品的降解性。实验结果发现,所有 PU 膜均可在酸性介质中完全降解(如 Fig.10(a)所示),且随着 Zn^{2+} 加入,DAPPU-Zn_x 完全降解时间均比 DAPPU 的完全降解时间更长(如 Fig.10(b)所示),另外,DAPPU-Zn_x 完全降解时间随着 Zn^{2+} 含量增加先延长后缩短。酸敏性六氢三嗪环结构的存在赋予聚氨酯膜良好的酸解性,与此同时,配位键的引入对聚氨酯膜降解行为也产生了较大的影响。聚氨酯结构中配位键的形成增加了其交联密度,提高了材料的稳定性,使得降解时间延长。然而,当 Zn^{2+} 进一步增加后,过量的 Zn^{2+} 可能导致其无法形成有效的配位,高含量的 Zn^{2+} 使更多的亲水基团(—OH,C═O)富集于表面,加速了水分子渗透和界面水解反应,水接触角的降低(如 Fig.10(c)所示)使其亲水性提升亦证明这点。因此,DAPPU-$Zn_{1/1}$ 降解速率比 DAPPU-$Zn_{1/2}$ 快。

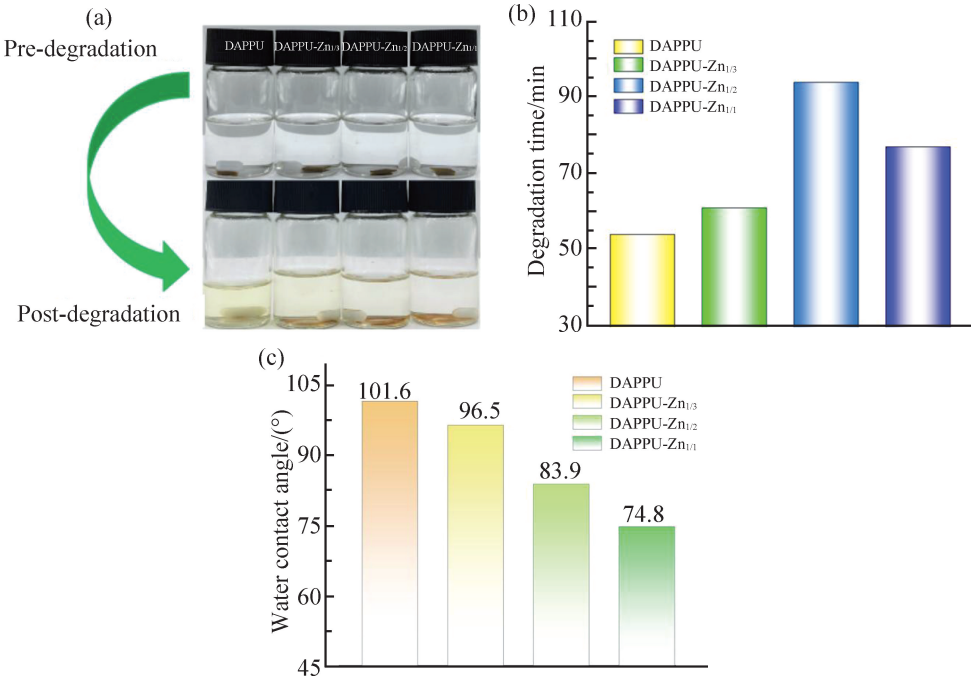


Fig. 10　(a) Digital images of DAPPU and DAPPU-Zn_x before and after degradation; (b) histogram of degradation time; (c) water contact angle of DAPPU and DAPPU-Zn_x with different Zn^{2+} contents

为进一步表征 PU 的降解产物,探索降解机理,选取 DAPPU-$Zn_{1/2}$ 为研究对象,将收集得到的降解产物与原料进行 FT-IR 谱图表征,结果如 Fig.11(a)所示。该图显示,上层降解产物和下层降解产物的 FT-IR 图相似,较 DAPPU-$Zn_{1/2}$ 在 3500 cm^{-1} 和 1000 cm^{-1} 附近出现新的特征吸收峰,与原料的红外谱图对照后,证实降解产物中存在羟基结构;与此同时,降解产物在 1630~1720 cm^{-1} 区间的吸收带峰形发生显著变化,表明聚合物降解后原结构中的配位键和氢键遭到破坏。结合降解产物同时在 3143 cm^{-1},1700~1725 cm^{-1} 及 1396 cm^{-1} 附近出现的新吸收峰和峰形变化,推测降解产物中含有酰基,如羧基和酰胺等。上、下层降解产物与原料 PTMG-2000 的 FT-IR 图相似,均含有 PTMG 结构中明显的 CH_2(2900 cm^{-1})和醚键(1100 cm^{-1})特征峰,表明降解产物含有 PTMG 链段,两者的差异在于上层产物的羟基特征峰强度更显著,这预示下层降解产物的降解程度较上层降解产物低,因此出现了上、下层降解产物不同的水溶性和降解液的分层现象。下层降解产物相对较低的降解程度亦可体现于 GPC 测试(Fig.11(b))结果中,其数均分子量仍高达 14500,并且分子量分布指数(PDI)较原料 PTMG 的 1.89 增加至 1.93。这种相对分子质量下降并伴随 PDI 轻微展宽的现象,是聚合物发生主链断裂的经典标志。

依据降解产物结构分析,及三重动态共价结构在酸性环境中遭受破坏的原理,推测 DAPPU-Zn_x 系

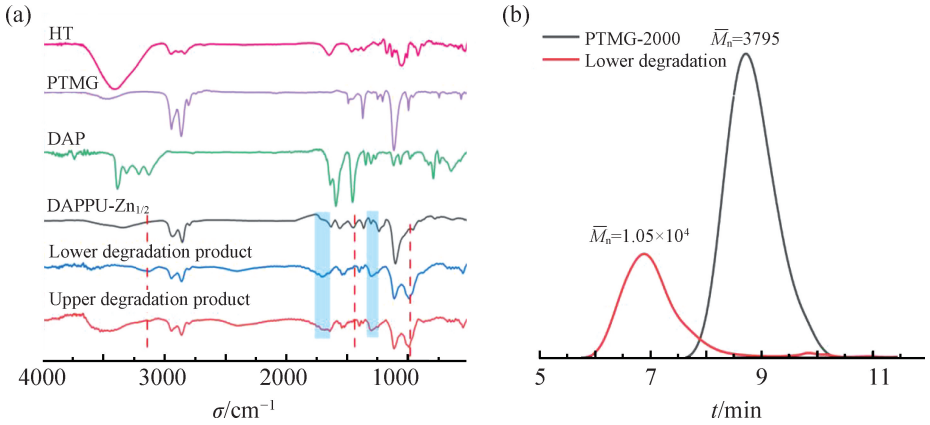


Fig. 11 (a) FT-IR spectra of DAP, PTMG, HT raw materials and upper-layer degradation products of DAPPU-$Zn_{1/2}$; (b) GPC spectra of PTMG-2000 and degradation products

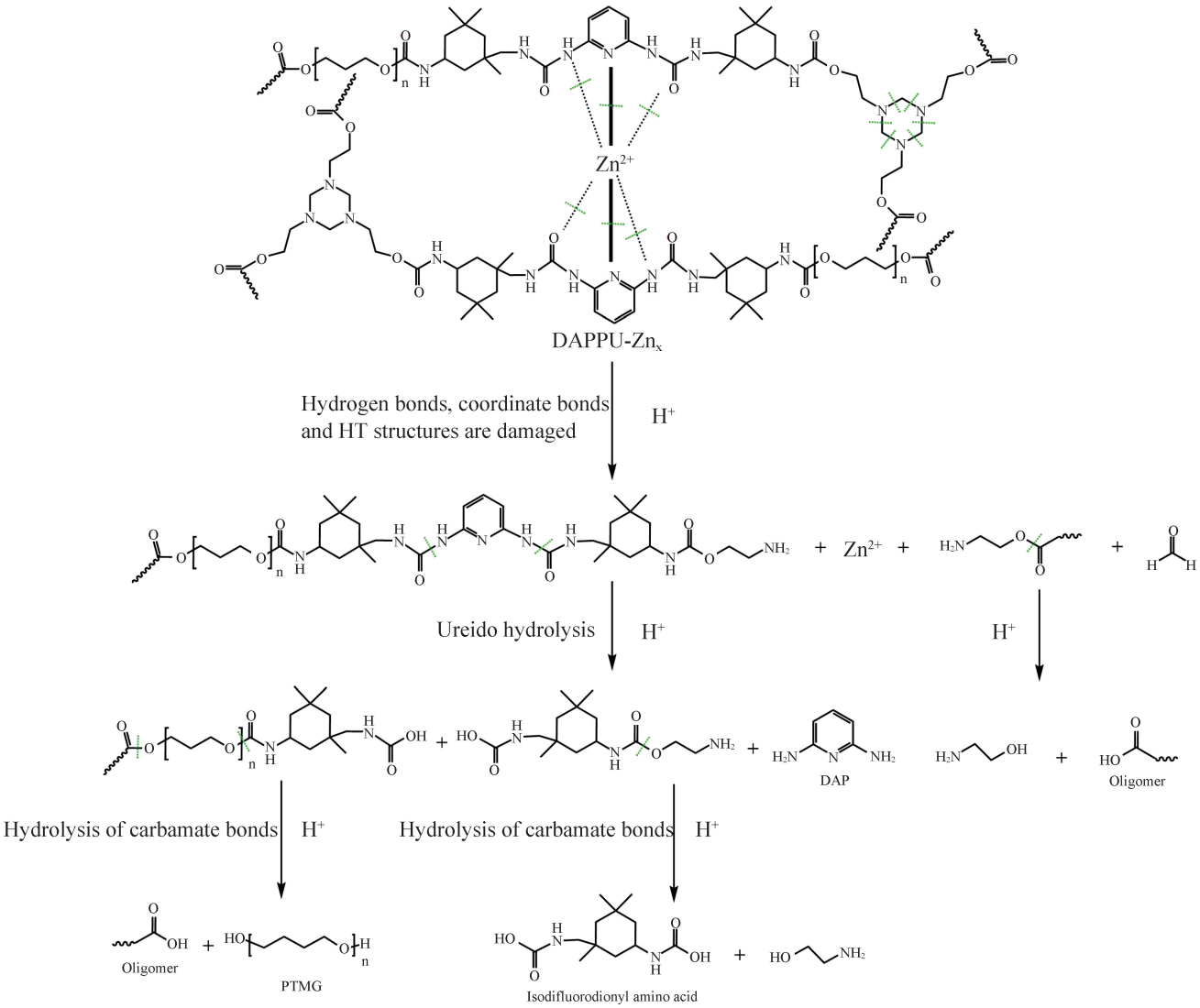


Fig. 12 Diagram of polyurethane degradation mechanisms

列聚合物的降解机理如 Fig.12 所示。在酸性环境中,氢键、金属配位键和酸敏性 HT 结构首先遭受破坏,交联网络瓦解,生成末端含有氨基的线性分子链,该分子链中的脲键和氨基甲酸酯结构在酸性条件下进一步发生断裂[34,35],分子链发生多次断裂,最终生成末端为羟基或氨基或羧基的多种链长 PTMG 片段,以及乙醇胺、氨基酸类等小分子化合物。PTMG 链段及其末端多种官能团结构在 FT-IR 谱图表征中得到佐证,而小分子化合物可能在分离、洗涤降解产物过程中被除去,亦或含量较低,无法通过 FT-IR 谱图证实。

3　结论

本文成功制备了配位-氢键协同/酸敏性六氢三嗪三动态网络的自修复可降解聚氨酯 DAPPU-Zn_x 材料。红外及 XPS 谱图证实了吡啶-Zn^{2+} 配位键的存在,其含量增加可提升材料热分解稳定性。力学性能测试显示,当 Zn^{2+} 和 DAP 摩尔比 1/2 时,DAPPU-$Zn_{1/2}$ 拉伸强度达 43.91 MPa,源于氢键-配位键协同作用在该比例下的平衡优化。自愈合性能方面,乙醇介导的双动态键协同机制使 DAPPU-Zn_x 在室温乙醇辅助下愈合 8 h 后,拉伸强度愈合效率达 85.76%。此外,该材料在 1 mol/L 的磷酸/乙醇溶液室温条件下可完全降解,断键位置主要涉及三动态网络结构、脲键及氨基甲酸酯,主要降解产物为含 PTMG 链段的低聚物。本文获得的含三重动态键结构的聚氨酯材料在弹性体和智能涂层领域具有潜在应用。

参考文献:

[1] Aguirresarobe R H, Nevejans S, Reck B, *et al*. Healable and self-healing polyurethanes using dynamic chemistry[J]. Progress in Polymer Science, 2021, 114: 101362.

[2] Chyr G, Desimone J M. Review of high-performance sustainable polymers in additive manufacturing[J]. Green Chemistry, 2023, 25: 453.

[3] Delavarde A, Savin G, Derkenne P, *et al*. Sustainable polyurethanes: toward new cutting-edge opportunities[J]. Progress In Polymer Science, 2024, 151: 101805.

[4] Liu X, Huang Z, Wu J, *et al*. Photothermal-responsive lignin-based polyurethane with mechanically robust, fast self-healing, solid-state plasticity and shape-memory performance[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 271: 132499.

[5] Wen J, Jia Z, Zhang X, *et al*. Tough, thermo-responsive, biodegradable and fast self-healing polyurethane hydrogel based on microdomain-closed dynamic bonds design[J]. Materials Today Communications, 2020, 25: 101569.

[6] Luo J, Liu J, Li Z, *et al*. Novel disulfide-containing diols: synthesis and application in self-healing fluorescent polyurethane elastomers[J]. New Journal of Chemistry, 2024, 48: 9756-9767.

[7] Ding S, Lou Y, Niu Z, *et al*. A highly sensitive, breathable, and biocompatible wearable sensor based on nanofiber membrane for pressure and humidity monitoring[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2022, 307: 2200233.

[8] Feng Q, Zhang C, Yin R, *et al*. Self-powered multifunctional electronic skin based on carbon nanotubes/poly (dimethylsiloxane) for health monitoring[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 21406.

[9] Du C, Li M, Cao M, *et al*. Mussel-inspired and magnetic co-functionalization of hexagonal boron nitride in poly (vinylidene fluoride) composites toward enhanced thermal and mechanical performance for heat exchangers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 34674.

[10] Song K, Ye W, Gao X, *et al*. Synergy between dynamic covalent boronic ester and boron-nitrogen coordination: strategy for self-healing polyurethane elastomers at room temperature with unprecedented mechanical properties[J]. Materials Horizons, 2021, 8: 216.

[11] Xu H, Zheng Y, Yuan Z, *et al*. High-performance flexible dual-function networks based on MXene hybrid film for human-machine interaction[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2023, 56: 084004.

[12] Yu Z, Cheng D, Gao B, *et al*. Bio-based polyurethane based on a dynamic covalent network with damage tolerance for controlled release of fertilizers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 56046-56055.

[13] Kang J, Son D, Wang G N, *et al*. Tough and water-insensitive self-healing elastomer for robust electronic skin[J]. Advanced Materials, 2018, 30: e1706846.

[14] Peng Y, Yang Y, Wu Q, *et al*. Strong and tough self-healing elastomers enabled by dual reversible networks formed by ionic interactions and dynamic covalent bonds[J]. Polymer, 2018, 157: 172-179.

[15] Gao Y, Wu Y, Zhao J, *et al*. Self-assembly strategy based on multiple hydrogen bonds for super tough, self-healing polyurethane elastomers[J]. Polymer, 2022, 261: 125413.

[16] Beach M A, Davey T W, Subramanian P, *et al*. A self-healing waterborne acrylic latex coating based on intrinsic hydrogen

bonding[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 188: 108189.

[17] Hou Y, Liu H, Peng Y, *et al*. A fast self-healing and mechanical-enhanced polyurethane via Cu-pyridine coordination[J]. Polymer, 2022, 257: 125266.

[18] Iwasaki Y, Takemoto K, Tanaka S, *et al*. Low-temperature processable block copolymers that preserve the function of blended proteins[J]. Biomacromolecules, 2016, 17: 2466.

[19] Tu J, Xu H, Xing G F, *et al*. Highly stretchable, high efficiency room temperature self-healing polyurethane adhesive based on hydrogen bonds-applicable to solid rocket propellants[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12: 4532.

[20] Liu X, Wu J, Wu J, *et al*. Tough, self-healing, and recyclable cross-linked polyurethane elastomers via synergistic effect of dual dynamic covalent bonds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141: e54876.

[21] Nie J, Huang J, Fan J, *et al*. Strengthened, self-healing, and conductive ENR-based composites based on multiple hydrogen bonding interactions[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 8: 13724.

[22] Ogden W A, Guan Z. Recyclable, strong, and highly malleable thermosets based on boroxine networks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140: 6217.

[23] Jung S H, Choi S, Park J, *et al*. Strategic design of degradable polyurethanes: site-specific depolymerization, film-forming behavior, and reprocessability[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 495: 153289.

[24] Gao C, Sun L, Wang S, *et al*. Healable, degradable polyurethane elastomers with excellent mechanical properties based on multiple hydrogen bonds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140: e54710.

[25] Lee S, Hong P H, Kim J, *et al*. Highly self-healable polymeric blend synthesized using polymeric glue with outstanding mechanical properties[J]. Macromolecules, 2020, 53: 2279.

[26] Xu J, Wang X, Zhang X, *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: 138673.

[27] Wang D, Liu H, Yang A, *et al*. Dual-coordination synergy in polyurethane hot-melt adhesives: integrating ultrahigh strength, self-healing, and extreme environmental tolerance[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2025, 7: 14897-14907.

[28] Wang Z, Xie C, Yu C, *et al*. A facile strategy for self-healing polyurethanes containing multiple metal-ligand bonds[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2018, 39: 1700678.

[29] 盛锡慧焘子, 杨建军, 吴庆云, 等. UV 固化型载银石墨烯/WPUA 抗菌乳液的制备与表征[J]. 精细化工, 2019, 36(12): 2393-2399.
Sheng X H T Z, Yang J J, Wu Q Y, *et al*. Preparation and characterization of UV curable silver loaded graphene/WPUA antibacterial emulsion[J]. Fine Chemical Industry, 2019, 36(12): 2393-2399.

[30] 任龙芳, 张晨, 余思杰, 等. 基于 Fe^{3+} 配位键自修复聚氨酯的制备与性能[J]. 精细化工, 2024, 41(10): 2180-2188.
Ren L F, Zhang C, Yu S J, *et al*. Preparation and properties of self repairing polyurethane based on Fe^{3+} coordination bond[J]. Fine Chemical Industry, 2024, 41(10): 2180-2188.

[31] Wang X, Yang Y, Diao L, *et al*. CeOx-decorated NiFE-layered double hydroxide for efficient alkaline hydrogen evolution by oxygen vacancy engineering[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 35145-35153.

[32] Diao S, Zhang Y, Zhao C, *et al*. Preparation of waterborne polyurethane based on different polyols: the effect of structure and crystallinity[J]. Journal of Polymer Research, 2022, 29: 105.

[33] Guo Y, Yang L, Zhang L, *et al*. A dynamically hybrid crosslinked elastomer for room-temperature recyclable flexible electronic devices[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31: 2106281.

[34] Wu M, Han Y, You H, *et al*. Synergistic enzyme/acid-degradable PCL-based polyurethanes with enhanced biocompatibility and shape memory properties[J]. European Polymer Journal, 2025, 239: 114313.

[35] Grdadolnik M, Drinčić A, Oreški A, *et al*. Insight into chemical recycling of flexible polyurethane foams by acidolysis[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2022, 10: 1323-1332.

Self-Healing Degradable Polyurethane Based on Coordination-Hydrogen Bond Synergistic/Acid-Sensitive Hexahydrotriazine Triple Dynamic Network

Zhiwei Yang, Meng Wu, Zhan Luo, Shijing Yan, Jun Du, Hui You

(*Guangxi Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Carbon Neutralization, Guangxi Engineering Research Center for Advanced Materials and Intelligent Manufacturing, School of Materials and Environment, Guangxi Minzu University, Nanning 530105, China*)

ABSTRACT: To address the demand in the field of smart materials for integrated self-healing and recyclable functionalities, this paper proposed a preparation strategy for self-healing and recyclable polyurethane materials featuring a triple dynamic network. Through the copolymerization of 2, 6-diaminopyridine (DAP), polytetrahydrofuran, isophorone diisocyanate, and hydroxyethyl hexahydrotriazine, combined with the introduction of $ZnCl_2$ to construct pyridine-Zn^{2+} coordination bonds, the polyurethane composites (DAPPU-Zn_x) with a triple dynamic network comprising coordination bonds, hydrogen bonds, and hexahydrotriazine rings was successfully fabricated. The chemical structure and dynamic network were confirmed by Fourier-transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Property investigations reveal that the coordination bonds effectively enhance the thermal stability and mechanical strength of the material. At a Zn^{2+}/DAP mole ratio of 1/2, the corresponding DAPPU-$Zn_{1/2}$ sample exhibits optimal performance: a 5% thermal decomposition temperature of 279.4 ℃, a tensile strength of 43.91 MPa, and a tensile strength recovery rate of 85.76% for the self-healed sample. This improved performance is primarily attributed to the synergistic effect between coordination bonds and multiple hydrogen bonds. Furthermore, the materials demonstrate great degradation responsiveness under acidic conditions, completely degrading within 96 min in a 1 mol/L phosphoric acid/ethanol mixed solution. The main degradation mechanism involves the cleavage of the triple dynamic bonds, urea bonds, and urethane structures. This study provides a novel strategy for developing intelligent polyurethane materials that integrate high mechanical strength, excellent self-healing capability, and acid-responsive degradation.

Keywords: polyurethane; coordination-hydrogen bond synergistic effect; hexahydrotriazine ring; self-healing; degradation