

# 基于协同双硫键制备自修复水性聚氨酯

邓国林, 魏铭\*, 李明皓, 林泳岐, 严晨曦

(武汉理工大学化学化工与生命科学学院, 湖北 武汉 430000)

**摘要:**将2,2'-二氨基二苯二硫醚(2-APDS)和2-羟乙基二硫化物(HEDS)同时引入水性聚氨酯主链,制备了具有高自修复效率和优异力学性能的自修复水性聚氨酯(SWPU),对SWPU的红外光谱、拉曼光谱、粒径及Zeta电位、热稳定性、力学性能和自修复效率进行分析。分析表明,合成的SWPU都具有较好的稳定性,且随着2-APDS含量的增加,SWPU自修复效率和力学性能都呈先增大后减小的趋势,SWPU3的拉伸强度达到19.34 MPa,在65°C下2 h自修复效率达到88.97%,而随着HEDS的引入,SWPU的自修复效率进一步提高,但力学性能下降,SWPU6具有较好的自修复效率和力学性能,拉伸强度达到17.43 MPa,65°C下2 h自修复效率达到97.25%。

**关键词:**双硫键;氢键;水性聚氨酯;修复效率;力学性能

中图分类号:TQ630.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)05-0163-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.05.028

## Preparation of self-healing waterborne polyurethane based on synergistic disulfide bonds

DENG Guo-lin, WEI Ming\*, LI Ming-hao, LIN Yong-qi, YAN Chen-xi

(School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430000, China)

**Abstract:** Self-healing waterborne polyurethane (SWPU) with efficient self-healing efficiency and excellent mechanical properties was prepared by introducing 2, 2'-diaminodiphenyldisulfide (2-APDS) and 2-hydroxyethyl disulfide (HEDS) into the waterborne polyurethane backbone at the same time, and the infrared spectra, Raman spectroscopy, particle size, Zeta potential, thermal stability, mechanical properties and self-healing efficiency of SWPU were analyzed. Analysis indicates that all synthesized SWPU samples exhibit good stability. As the content of 2-APDS increases, both the self-healing efficiency and mechanical properties of SWPU initially improve and subsequently decline. The tensile strength of SWPU3 reached 19.34 MPa, and the self-healing efficiency reached 88.97% at 65°C for 2 h, while with the introduction of HEDS, the self-healing efficiency of SWPU was further improved, but the mechanical properties decreased, and SWPU6 had better self-healing efficiency and mechanical properties. The tensile strength reached 17.43 MPa, and the self-healing efficiency reached 97.25% at 65°C for 2 h.

**Key words:** disulfide bonds; hydrogen bonds; waterborne polyurethane; self-healing efficiency; mechanical properties

在材料科学领域,自修复材料的出现代表着一项重大突破,这种能力不仅有望延长这些材料的使用寿命和可靠性,而且还能最大限度地降低与部署相关的维护成本<sup>[1-2]</sup>。在众多因其自修复特性而被研究的物质中,聚氨酯因其广泛的应用范围和固有的多功能性而脱颖而出<sup>[3]</sup>。一般来说,聚氨酯中的自愈方法分为外援型和本征型。外源性自修复方法一般是指在聚合物中添加含有愈合剂的微胶囊或微血管,当材料受损时,受损部位处的修复试剂迅速释放,及时修复材料结构<sup>[4]</sup>,而本征自修复材料可以通过分子内部或分子之间可逆化学键的断裂和复合实现多次内部修复,不需要提前添加额外的修复试剂<sup>[5-6]</sup>,所以本征型自修复聚氨酯受到研究人员的青睐。

本征型修复机制基本可分为可逆共价键(Diels-Alder反应<sup>[7-8]</sup>、双硫键<sup>[9-10]</sup>和亚胺键<sup>[11-12]</sup>等)和动态非共价相互作用(氢键<sup>[13-14]</sup>和配位键<sup>[15-16]</sup>等)。相比于其他可逆共价键和动态非共价作用,双硫键具有较低的键能,其中芳香族双硫键的键能更低,仅为214 kJ/mol左右,可在较为温和的温度下进行二硫交换反应<sup>[17]</sup>,实现自修复效果,脂肪族双硫键的键能约为273 kJ/mol,需要较高温度实现二硫交换反应。Kim等<sup>[18]</sup>将芳香族二硫化物嵌入聚氨酯中,制备了一种可在室温下进行自修复的聚氨酯,拉伸强度为6.8 MPa。Li等<sup>[19]</sup>设计并合成了含有二硫键和氢键的交联线性互穿结构聚合物,这些聚合物在温和的温度下表现出接近90%的自愈合率,但拉伸强度仅为4.14 MPa。Lai等<sup>[20]</sup>通过分子结构

收稿日期:2025-07-22;修回日期:2026-03-06

作者简介:邓国林(2001-),男,硕士生,研究方向为自修复功能涂料,dgl125801@163.com;魏铭(1965-),男,学士,副教授,研究方向为涂料与涂装技术,通讯联系人,176077241@qq.com。

的设计和微相的控制,合成了一种新的无色透明的含脂肪族二硫键的自修复聚氨酯,拉伸强度达到 26 MPa,但是在 85℃ 下 6 h 自愈效率才能达到 70%。目前大多数基于二硫键合成的自修复聚氨酯难以兼顾自修复效率和力学性能。

为解决此问题,且随着国家对环境的愈发关注,聚氨酯行业正在经历重大转型,溶剂型聚氨酯逐渐被水性聚氨酯取代<sup>[21]</sup>,相比于溶剂型聚氨酯,水性聚氨酯更易受到损伤,开发具有自修复功能的水性聚氨酯成了新的研究方向。本研究将含有不同双硫键的二硫化物引入水性聚氨酯主链中,制备了自修复水性聚氨酯,通过调整二硫化物的浓度平衡自修复水性聚氨酯自修复效率和力学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料和仪器

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI, 99%)、聚己二酸-1,4-丁二醇酯(PBA, 分子量 2 000, 工业级)、2,2-双(羟甲基)-丙酸(DMPA, 98%)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL, 95%)、2-羟乙基二硫化物(HEDS, 98%)、2,2'-二氨基二苯二硫醚(2-APDS, 98%)、三乙胺(TEA, 99%)、异佛尔酮二胺(IPDA, 99%):上海阿拉丁试剂有限公司;丙酮(99%):上海国药化学试剂有限公司。PBA 与 DMPA 使用前在真空干燥箱中 120℃ 真空脱水 2 h。

傅里叶变换红外光谱仪:Nicolet 6700, 美国赛默飞世尔科技公司;激光共聚焦显微拉曼光谱仪:LabRAM Odyssey, 法国 Horiba Jobin Yvon 公司;电子万能材料试验机:Instron 5967, 美国英斯特朗公司;纳米粒径电位分析仪:Malvern Zetasizer NanoZS90, 英国马尔文公司;差示扫描量热仪:DCS8500, 美国 PE 仪器公司;热重分析仪:TGA8000, 美国 PE 仪器公司;光学显微镜,SG30, 苏州神鹰光学公司。

### 1.2 SWPU 的合成

SWPU 的合成过程以 SWPU6 为例说明,如图 1 所示,首先,将 PBA 2000(12 g, 6 mmol)置于连接有冷凝装置、氮气入口、温度计和机械搅拌器的 250 mL 四颈烧瓶中,升温至 80℃ 后,加入 IPDI(4.445 g, 20 mmol)和 DBTDL(0.015 g),在氮气气氛下反应 1.5 h,然后加入 DMPA(0.804 8 g, 6 mmol),反应 2 h。然后,当体系冷却至 60℃ 时,将 HEDS(0.308 5 g, 2 mmol, 溶于 3 mL 丙酮中)加入到反应混合物中并继续合成 2 h。接着,在系统冷却至 50℃ 后,加入 2-APDS(0.993 5 g, 4 mmol, 溶于 3 mL 丙酮中)以扩展

中间产物。在扩链过程中,偶尔加入适量的丙酮以保持反应混合物的低粘度。再反应 2 h 后,将体系冷却至 35℃,加入 TEA(0.607 1 g, 6 mmol)中和 DMPA,反应 45 min,得到聚合物主链阴离子。最后,将所得混合物在高速搅拌(1 200 r/min)下分散在去离子水中 1 h,同时加入 IPDA(0.340 6 g, 2 mmol),与剩下的异氰酸酯基反应完,再超声处理 30 min,在 48℃ 下通过旋转蒸发除去丙酮溶剂,得到最终的 SWPU 乳液。SWPU 乳液为黄色,固体含量约为 30%,SWPU 的配方如表 1 所示。

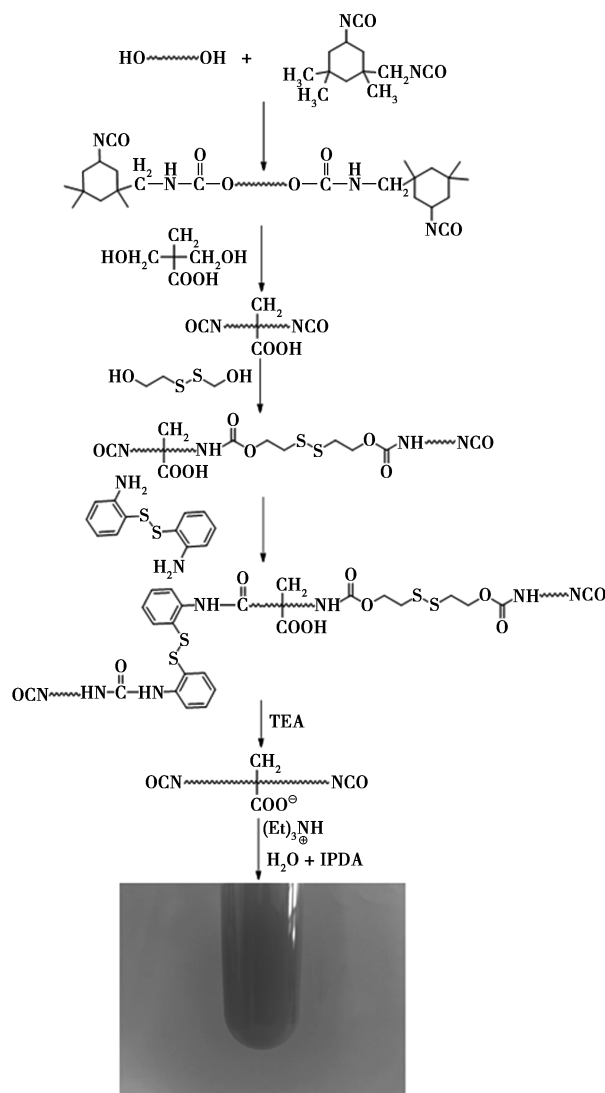


图 1 SWPU 乳液的制备过程

表 1 SWPU 乳液的配方

样品	PBA/ mmol	IPDI/ mmol	DMPA/ mmol	HEDS/ mmol	2-APDS/ mmol	TEA/ mmol	IPDA/ mmol
SWPU1	6	20	6	0	0	6	8
SWPU2	6	20	6	0	2	6	6
SWPU3	6	20	6	0	4	6	4

续表

样品	PBA/ mmol	IPDI/ mmol	DMPA/ mmol	HEDS/ mmol	2-APDS/ mmol	TEA/ mmol	IPDA/ mmol
SWPU4	6	20	6	0	6	6	2
SWPU5	6	20	6	0	8	6	0
SWPU6	6	20	6	2	4	6	2
SWPU7	6	20	6	4	4	6	0

### 1.3 结构表征及性能测试

**傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测试:**使用全反射傅里叶变换红外光谱仪对 SWPU 进行 FT-IR 测试,测试范围设定为  $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ ,分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数 32 次。

**拉曼(Raman)光谱测试:**采用激光共聚焦显微拉曼光谱仪对 SWPU 进行测试,激光波长设定为  $633\text{ nm}$ ,测试扫描范围  $400 \sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

**乳液粒径及 Zeta 电位测试:**采用纳米粒径电位分析仪测量乳液的粒径和 Zeta 电位,测量 3 次,取平均值。

**热重分析(TGA):**使用热重分析仪在氮气条件下,以  $20\text{ mL/min}$  的气体流速、 $10^\circ\text{C/min}$  的加热速率和  $30^\circ\text{C}$  至  $1\,000^\circ\text{C}$  的温度范围测试 SWPU 膜。

**差示扫描量热分析(DSC):**用差式扫描量热仪对 SWPU 薄膜进行测试,在  $\text{N}_2$  气氛下从  $-80 \sim 80^\circ\text{C}$  进行 2 次升温,第一遍消除热历史,取二次升温曲线作图。

**划痕愈合测试:**用干净锋利的剃须刀片在 SWPU 表面划出一道裂痕,在不同温度下用光学显微镜观察愈合过程。

**愈合拉伸测试:**用将 SWPU 制成  $12.5\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  的样条,用刀片将 SWPU 样条裁断,再将其拼接,在不同温度下愈合,记录其原样拉伸强度  $S_0$  和愈合后拉伸强度  $S_1$ ,并根据公式(1)计算修复效率  $\eta$ 。

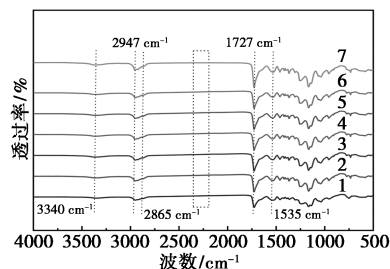
$$\eta = (S_1/S_0) \times 100\% \quad (1)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 SWPU 的 FT-IR 和 Raman 光谱分析

上述合成的 SWPU 的 FT-IR 图谱如图 2 所示,从图中可以看出合成的 SWPU 具有相同的特征峰,在  $3\,340\text{ cm}^{-1}$  出现的峰为  $-\text{NH}-$  伸缩振动吸收峰,而在  $2\,200\text{ cm}^{-1}$  至  $2\,300\text{ cm}^{-1}$  之间未出现明显的吸收峰,说明 IPDI 已全部反应,在  $2\,947\text{ cm}^{-1}$  和  $2\,865\text{ cm}^{-1}$  出现的吸收峰为  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$  的不对称和对称伸

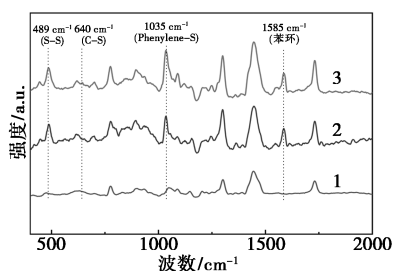
缩振动,在  $1\,535$ 、 $1\,727\text{ cm}^{-1}$  处出现的  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动吸收峰和  $-\text{NH}-$  的弯曲振动吸收峰,说明氨基甲酸酯键生成。



1—SWPU1;2—SWPU2;3—SWPU3;4—SWPU4;  
5—SWPU5;6—SWPU6;7—SWPU7

图 2 SWPU 的 FT-IR 光谱

图 3 为 SWPU1、SWPU3、SWPU6 的拉曼光谱,在  $489\text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰为  $\text{S}-\text{S}$  键,  $1\,035\text{ cm}^{-1}$  为 Phenylene-S 的吸收峰<sup>[22]</sup>,  $1\,585\text{ cm}^{-1}$  为苯环伸缩振动,对比 SWPU1,可以说明我们成功将芳香族二硫化物 2-APDS 成功接入聚合物链,而 SWPU6 在  $640\text{ cm}^{-1}$  出现了脂肪族二硫化物 HEDS 的  $\text{C}-\text{S}$  吸收峰<sup>[23]</sup>,证明 HEDS 成功接入聚合物链中。



1—SWPU1;2—SWPU3;3—SWPU6

图 3 SWPU 的 Raman 光谱

### 2.2 SWPU 的粒径及 Zeta 电位分析

乳液的粒径分布及 Zeta 电位反映乳液的稳定性,影响其成膜质量,进而会影响其自修复功能。如图 4(a)~(h)所示,随着 2-APDS 含量的增加,乳液的粒径逐渐增大,这是由于 2-APDS 中含有刚性基团苯环,使得聚氨酯的链段亲水性下降,使乳液粒径增大,SWPU6 和 SWPU7 的粒径与 SWPU3 的粒径相比,随着 HEDS 的引入,粒径也呈现增大的趋势,这可能是由于 HEDS 的链段两端是羟基结构,反应生成的氨基甲酸酯基的亲水性与脲基相比较弱,导致聚氨酯链段亲水性下降,使得乳液粒径增大,但是总体而言,从图 4(i)可以看出合成的 SWPU 平均粒径较小,比较稳定。从图 4(f)可以看出,SWPU 的 Zeta 电位绝对值均大于  $30\text{ mV}$ ,进一步说明了乳液可以稳定储存。

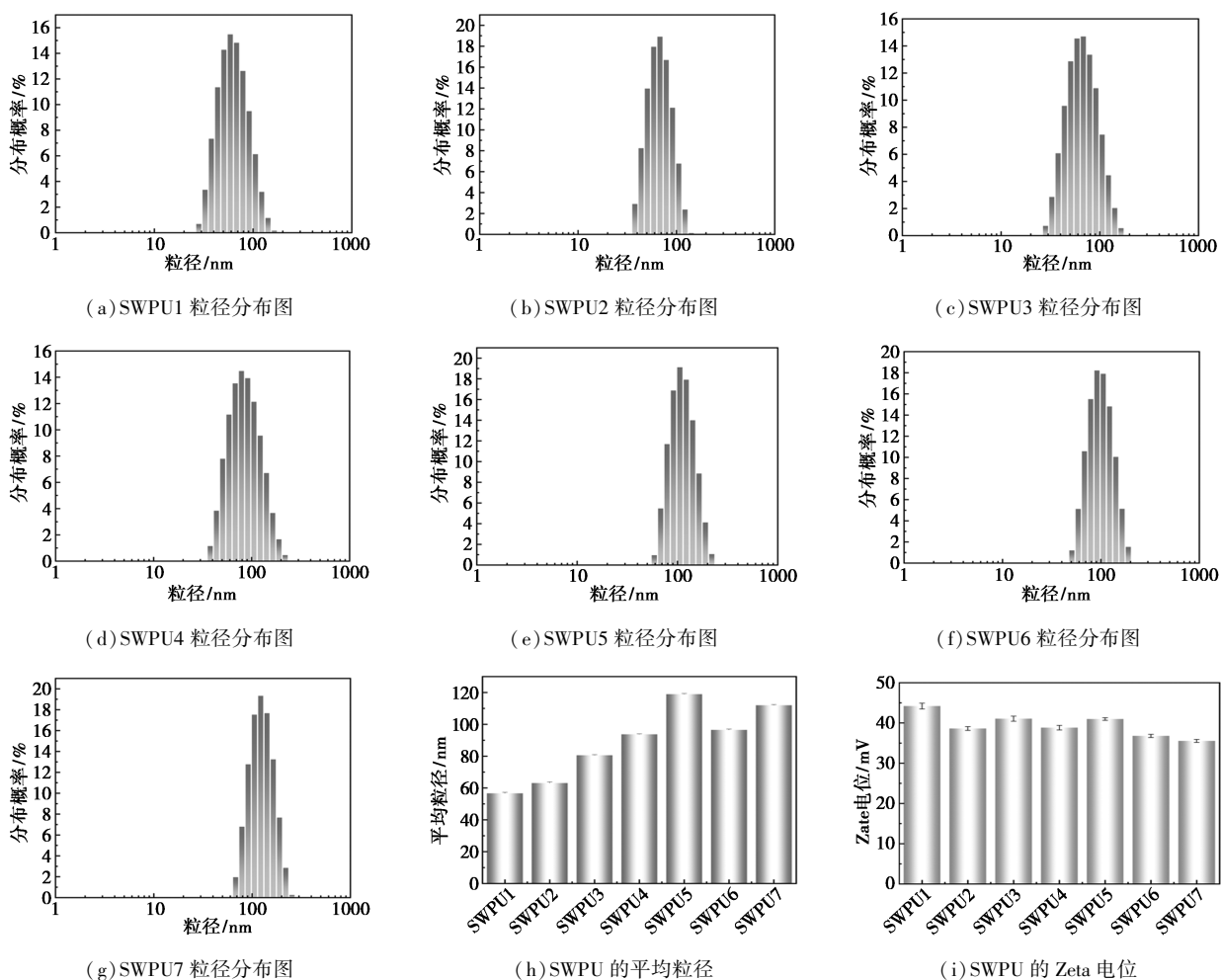
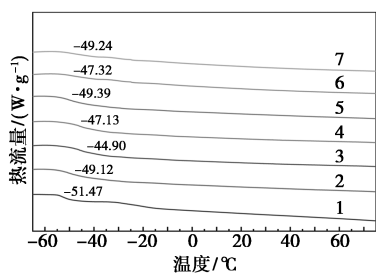


图 4 SWPU 乳液粒径及 Zeta 电位图

### 2.3 DSC 分析

玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 对自修复材料的性能, 尤其是自修复效率和机械性能, 起着至关重要的、甚至是决定性的作用。它直接影响着材料在使用温度下的分子链运动能力和动态键的可逆性。通过 DSC 对 SWPU 的玻璃化转变温度进行分析。从图 5 中可知, 随着 SWPU 中 2-APDS 含量的增加, SWPU 的玻璃化转变温度呈现先增大后减小的趋势, 这主要是



1—SWPU1; 2—SWPU2; 3—SWPU3; 4—SWPU4;  
5—SWPU5; 6—SWPU6; 7—SWPU7

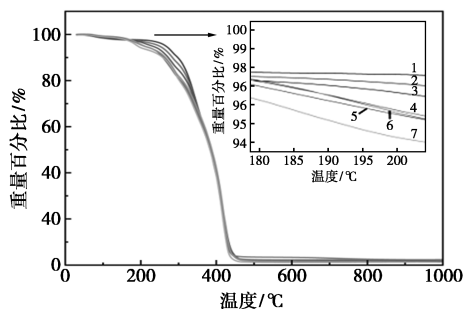
图 5 SWPU 的 DSC 曲线图

由于 2-APDS 所含的刚性苯环, 导致了主链柔顺性的下降, 当 2-APDS 的含量超过一定限度后, 由于 2-APDS 在主链中形成的不规整结构, 导致玻璃化转变温度的下降。而在加入 HEDS 后, 玻璃化转变温度呈下降趋势, 这主要是由于 HEDS 是柔性脂肪族链段, 且 S—S 键能相对 C—C 键能较弱, 在受热时会优先断裂, 增加链段的流动性, 从而有利于微裂纹的修复, 但是也可能会导致力学性能的下降。

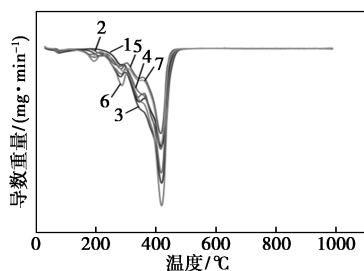
### 2.4 TGA 分析

为了研究 SWPU 的热稳定性, 在氮气气氛下进行了 TGA 分析, 图 6 和图 7 分别为 SWPU 的 TG 曲线和 DTG 曲线。在分析高分子材料的热性能时, 通常以重量损失 5% 为初始分解温度, 图 6 显示 SWPU1~SWPU5 的初始分解温度都在 220°C 以上, 而且初始分解温度随着 2-APDS 增加而降低, 这是由于双硫键和碳硫键稳定性较差, 同时由于 2-APDS 含有的苯环, 导致 SWPU 结构比较松散, 从而导致热稳定性下降, 而在引入 HEDS 后, SWPU6 相

比较 SWPU3, 初始分解温度变化并不明显, 但是 SWPU7 初始分解温度大幅度下降, 这可能是由于 HEDS 代替 IPDA, 生成的氨基甲酸酯结构稳定性比原来的脲结构热稳定性差。图 7 的 DTG 曲线显示 SWPU 受热分解主要分为 3 个阶段, 第 1 个阶段是双硫键和部分氨基甲酸酯键的分解, 温度在 275 ~



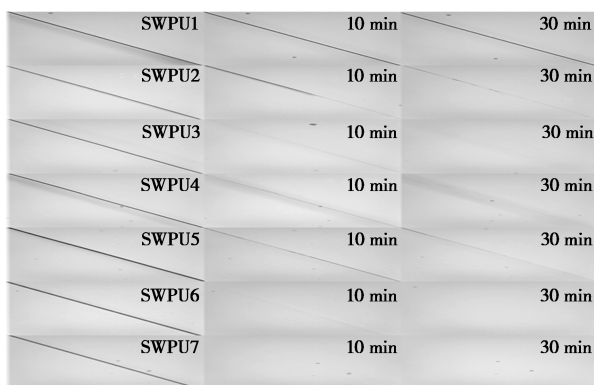
(a) TG 曲线



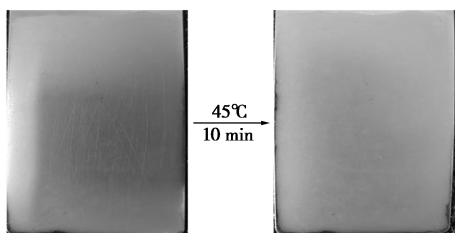
(b) DTG 曲线

1—SWPU1; 2—SWPU2; 3—SWPU3; 4—SWPU4;  
5—SWPU5; 6—SWPU6; 7—SWPU7

图 6 SWPU 的热重分析图



(a) SWPU 划痕在 45°C 下不同时间显微镜图



(b) SWPU6 刮擦愈合图

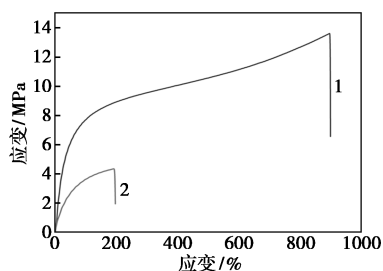
图 7 SWPU 自修复效果图

290°C 附近。第 2 阶段是硬链段(氨基甲酸酯基和脲基)的分解, 随着 2-APDS 和 HEDS 的增加, 温度在 330~340°C 附近, 样品的重量百分比下降越明显, 随着 2-APDS 和 HEDS 的增加, 样品的重量百分比下降越明显。第 3 阶段是软链段结构的分解, 温度在 418°C 左右。上述结果表明 SWPU 具有良好的热稳定性。

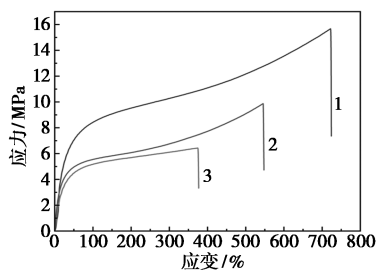
## 2.5 自修复性能分析

划痕和刮擦是材料常见的损伤, 通过光学显微镜观察 SWPU 表面划痕的自愈过程, 图 8(a) 显示, 45°C 下, 添加 2-APDS 的 SWPU 都具有自修复的效果, 且自修复效果随 2-APDS 含量增呈现先增大后减小的趋势, 自愈合效率主要是受二硫键含量的影响, 理论上二硫键含量越高, 自修复效率越高, 但随着 APDS 含量的增加, 同时苯环含量也会增加, 导致 SWPU 链段的柔顺性下降, 反而会阻碍修复过程。而在引入 HEDS 之后, 自修复效果进一步增强, 一方面是二硫键含量增加, 另一方面 HEDS 脂肪族长链的柔顺结构, 有利于链段的迁移, 进一步提高自修复效果。图 8(b) 显示 SWPU6 的表面刮擦在 45°C 下 10 min 基本愈合。

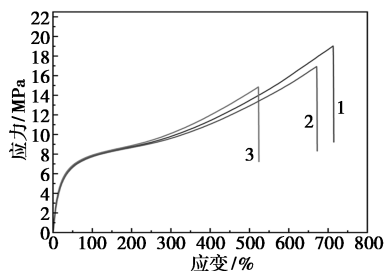
为了对 SWPU 的自修复效率进行直观比较, 我们将 SWPU 制成哑铃状试样进行拉伸测试, 将原样条和切断的样条在 45°C 和 65°C 下愈合的拉伸强度进行比较, 由图 8(a)~(h) 可以看出, 虽然 SWPU1 没有引入 2-APDS, 在 45°C 下不具有自修复效果, 但是在 65°C 下, SWPU1 具有一定的自修复能力, 这主要是由于聚氨酯中氨基甲酸酯和脲键会形成氢键, 赋予了材料一定的自修复能力。而随着 2-APDS 含量的增加, SWPU 的拉伸强度呈先增大后减小的趋势, 这是由于 2-APDS 引入的苯环, 增强了聚氨酯主链的刚性结构, 增强了力学性能, 但是过多的引入 2-APDS, 会使材料由弹性体转变为脆性塑料<sup>[24]</sup>, 力学性能反而会下降, 而引入 HEDS 后, SWPU6 和 SWPU7 相比于 SWPU3, 力学性能也有所下降, 这主要是 HEDS 的脂肪族结构增强了主链的柔顺性, 同时生成的氨基甲酸酯基团相比脲基基团, 提供的氢键供体减少, 且氨基甲酸酯基形成的氢键键能比脲键形成的氢键键能更低<sup>[25]</sup>, 进一步导致力学性能下降。而图 8(i) 显示的自修复效率的数据与划痕自愈展现的效果一致, 表明 SWPU6 引入了合适的 2-APDS 和 HEDS, 使 SWPU 具有良好的自修复效率和力学性能。



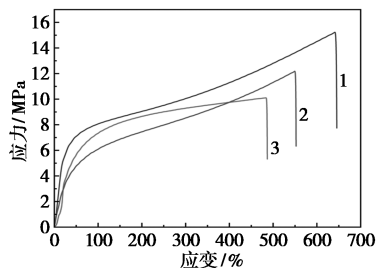
1—原始拉伸应力应变曲线;2—65°C 愈合 2 h 应力应变曲线  
(a)SWPU1 应力应变曲线



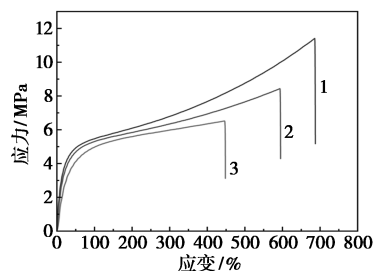
1—原始拉伸应力应变曲线;2—45°C 愈合 4 h 应力应变曲线;  
3—65°C 愈合 2 h 应力应变曲线  
(b)SWPU2 应力应变曲线



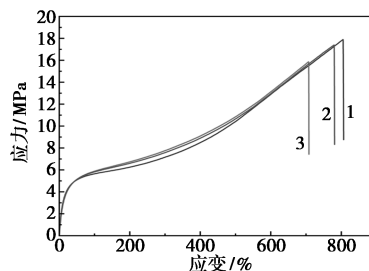
1—原始拉伸应力应变曲线;2—45°C 愈合 4 h 应力应变曲线;  
3—65°C 愈合 2 h 应力应变曲线  
(c)SWPU3 应力应变曲线



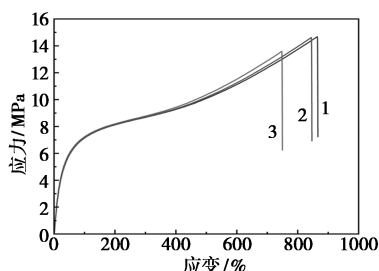
1—原始拉伸应力应变曲线;2—45°C 愈合 4 h 应力应变曲线;  
3—65°C 愈合 2 h 应力应变曲线  
(d)SWPU4 应力应变曲线



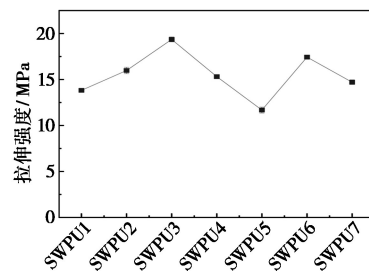
1—原始拉伸应力应变曲线;2—45°C 愈合 4 h 应力应变曲线;  
3—65°C 愈合 2 h 应力应变曲线  
(e)SWPU5 应力应变曲线



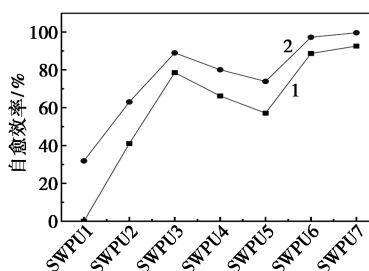
1—原始拉伸应力应变曲线;2—45°C 愈合 4 h 应力应变曲线;  
3—65°C 愈合 2 h 应力应变曲线  
(f)SWPU6 应力应变曲线



1—原始拉伸应力应变曲线;2—45°C 愈合 4 h 应力应变曲线;  
3—65°C 愈合 2 h 应力应变曲线  
(g)SWPU7 应力应变曲线



(h)SWPU 最大拉伸强度



1—SWPU 45°C 下 4 h 自愈效率;2—SWPU 65°C 下 2 h 自愈效率  
(i)SWPU 不同温度及时间自愈效率

图 8 SWPU 的愈合的应力-应变曲线、  
拉伸强度及自愈效率

### 3 结论

(1) 在水性聚氨酯主链中引入 2-APDS 和 HEDS,形成了二硫键和多重氢键,调控二者的含量,合成了在温和条件下具有自修复功能和良好力学性能的 SWPU,且具有良好的储存稳定性和热稳定性。

(2)随着2-APDS含量的增加,SWPU的 $T_g$ 先增大后下降,在引入HEDS后, $T_g$ 进一步下降,有利于材料损伤的恢复,其中SWPU6和SWPU7在划伤后,在45℃下10 min,划痕基本愈合。

(3)SWPU的拉伸强度随着2-APDS含量增加呈现先增大后减小的趋势,而随着HEDS的增加,拉伸强度下降,但是自修复效率增加,通过调整二者含量,SWPU6的拉伸强度达到了17.43 MPa,在65℃下愈合2 h,自修复效率达到97.25%。

### 参考文献

- [1] Lopes J, Lopes D, Macário-Soares A, *et al.* Cell membrane-coated biomaterials for bone cancer-targeted diagnosis and therapy: A critical update on osteosarcoma applications [J]. *Materials Chemistry Horizons*, 2023, 2(1): 65–79.
- [2] Zafar H, Yousefiasl S, Raza F. T-cell membrane-functionalized nanosystems for viral infectious diseases [J]. *Materials Chemistry Horizons*, 2023, 2(1): 41–48.
- [3] Peng Y, Gu S, Wu Q, *et al.* High-performance self-healing polymers [J]. *Accounts of Materials Research*, 2023, 4(4): 323–333.
- [4] Hillewaere X K D, Du Prez F E. Fifteen chemistries for autonomous external self-healing polymers and composites [J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, 49/50: 121–153.
- [5] Campanella A, Döhler D, Binder W H. Self-healing in supramolecular polymers [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2018, 39(17): 1700739.
- [6] Fan L F, Rong M Z, Zhang M Q, *et al.* Dynamic reversible bonds enable external stress-free two-way shape memory effect of a polymer network and the interrelated intrinsic self-healability of wider crack and recyclability [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(33): 16053–16063.
- [7] Li G, Xiao P, Hou S, *et al.* Rapid and efficient polymer/graphene based multichannel self-healing material via Diels-Alder reaction [J]. *Carbon*, 2019, 147: 398–407.
- [8] Feng L, Yu Z, Bian Y, *et al.* Self-healing behavior of polyurethanes based on dual actions of thermo-reversible Diels-Alder reaction and thermal movement of molecular chains [J]. *Polymer*, 2017, 124: 48–59.
- [9] Yarmohammadi M, Shahidzadeh M, Ramezanzadeh B. Designing an elastomeric polyurethane coating with enhanced mechanical and self-healing properties; The influence of disulfide chain extender [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 121: 45–52.
- [10] Li C, Wang P, Zhang D, *et al.* Near-infrared responsive smart superhydrophobic coating with self-healing and robustness enhanced by disulfide-bonded polyurethane [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(40): 45988–46000.
- [11] 潘政, 赵琦, 薛逸娇, 等. 基于动态亚胺键的生物基自修复可回收聚氨酯的制备及性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(12): 11–18.
- [12] Xu X, Ma X, Cui M, *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.
- [13] Rong H, Zhang Z, Zhang Y, *et al.* Self-healing elastomers with unprecedented ultrahigh strength, superhigh fracture energy, excellent puncture resistance, and durability based on supramolecule interlocking networks formed by interlaced hydrogen bonds [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(2): 2802–2813.
- [14] Li Z, Zhu Y L, Niu 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.
- [15] Zhang G, Ge F, Wang M, *et al.* Self-healable, recyclable, and reprocessable poly(urethane-urea) elastomers with tunable mechanical properties constructed by incorporating triple dynamic bonds [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(3): 1425–1437.
- [16] 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.
- [17] Liu M, Zhong J, Li Z, *et al.* A high stiffness and self-healable polyurethane based on disulfide bonds and hydrogen bonding [J]. *European Polymer Journal*, 2020, 124: 109475.
- [18] Kim S M, Jeon H, Shin S H, *et al.* Superior toughness and fast self-healing at room temperature engineered by transparent elastomers [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(1): 1705145.
- [19] Li S, Liu M, Zhou X, *et al.* Self-healing polyurethane elastomer based on crosslinked-linear interpenetrating structure: Preparation, properties, and applications [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(4): 2000684.
- [20] Lai Y, Kuang X, Zhu P, *et al.* Colorless, transparent, robust, and fast scratch-self-healing elastomers via a phase-locked dynamic bonds design [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(38): 1802556.
- [21] Xue R, Zhao H, An Z W, *et al.* Self-healable, solvent response cellulose nanocrystal/waterborne polyurethane nanocomposites with encryption capability [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(6): 5653–5662.
- [22] Liu D, Fan C J, Xiao Y, *et al.* High strength, self-healing polyurethane elastomer based on synergistic multiple dynamic interactions in multiphase [J]. *Polymer*, 2022, 263: 125513.
- [23] Qu Q, Wang H, He J, *et al.* Analysis of the microphase structure and performance of self-healing polyurethanes containing dynamic disulfide bonds [J]. *Soft Matter*, 2020, 16(39): 9128–9139.
- [24] Wen J, Wang L, Li R, *et al.* Design and properties of dynamic self-healing polyurea molecule based on disulfide bonds [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(6): e53436.
- [25] Yülgör I, Yülgör E, Wilkes G L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review [J]. *Polymer*, 2015, 58: A1–A36. ■