

· 研究论文 ·

## 多重动态杂化交联构建聚脲氨酯弹性体及其自愈合与可回收再加工性能

王瑞<sup>1</sup> 轩慧霞<sup>2\*</sup> 陈海良<sup>3</sup> 刘广臣<sup>3</sup> 李英乾<sup>3</sup> 管永<sup>3</sup> 管清宝<sup>1\*</sup> 游正伟<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>东华大学 先进纤维材料全国重点实验室 材料科学与工程学院 上海 201620)

<sup>2</sup>上海工程技术大学化学化工学院 医药前沿技术研究院 上海 201620)

<sup>3</sup>山东一诺威聚氨酯股份有限公司 淄博 255086)

**摘要** 共价交联聚氨酯因高度稳定的三维共价交联网络结构,使其回收重加工成为一项难题.本研究通过三重动态交联的设计策略,构建了含有动态脲氨酯键、氢键、可逆 Diels-Alder 反应基元的可回收再加工、自愈合性能的动态杂化交联聚脲氨酯弹性体 DFPU-DA. 通过电子万能试验机、热重分析、动态热机械分析等探究了不同交联程度对弹性体力学、热学和自愈合性能的影响. 结果表明,当呋喃基团与双马来酰亚胺摩尔比为 1.0:0.2 时, DFPU-DA 弹性体具备良好的机械性能(断裂强度为  $(48.8 \pm 1.6)$  MPa, 断裂伸长率达  $(530 \pm 18)\%$ ), 经 80 °C 热处理 12 h 后的愈合效率约 80%. 通过反复热压重塑评估了该弹性体的回收再加工性能,再利用高温旋转流变仪定量表征该弹性体的再加工温度. 结果表明 DFPU-DA 弹性体能够实现多次循环回收,具有良好的再加工性质;通过熔融纺丝和 3D 打印等技术得到纤维和三维网络图案化结构,具有潜在的应用前景.

**关键词** 聚氨酯, 可回收再加工, 自愈合, 动态脲氨酯键, Diels-Alder 反应

**引用:** 王瑞, 轩慧霞, 陈海良, 刘广臣, 李英乾, 管永, 管清宝, 游正伟. 多重动态杂化交联构建聚脲氨酯弹性体及其自愈合与可回收再加工性能. 高分子学报, 2025, 56(11), 1976–1986

**Citation:** Wang, R.; Xuan, H. X.; Chen, H. L.; Liu, G. C.; Li, Y. Q.; Guan, Y.; Guan, Q. B.; You, Z. W. Self-healing, recyclable and reprocessable polyoxime-urethane elastomer with multiple dynamic hybrid crosslinks. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(11), 1976–1986

聚氨酯可进行灵活的分子设计,具有优异的性能,目前已广泛应用于黏合剂、涂料、生物医学等领域<sup>[1-4]</sup>. 热塑性聚氨酯由于是物理交联可以实现回收再加工<sup>[5]</sup>,但其力学性能及高温热稳定性不足. 传统的热固性聚氨酯具有稳定的三维交联网络,表现出优异的耐久性及力学性能<sup>[6-8]</sup>,但面临着不可回收、资源浪费的问题. 动态共价化学的发展为此难题提供了新的思路<sup>[9-22]</sup>. 将动态共价键引入聚氨酯中得到的动态共价交联聚氨酯不仅具有良好的力学性能,而且动态键的可逆

解离和重组性质,赋予其可回收、再加工、自愈合等性能.

动态脲氨酯键由脲与氨基甲酸酯基团组成,在一定条件下可实现可逆解离-重组<sup>[23]</sup>. 我们团队基于脲氨酯键的动态可逆特性,构建了一系列具有自愈合性能的聚脲氨酯弹性体<sup>[24-26]</sup>. 也有一些研究将动态脲氨酯键引入到网络中,制备出可重复加工的动态聚脲氨酯<sup>[27-31]</sup>. 但是单一动态脲氨酯键的网络难以达到力学性能与回收再加工性能的平衡,且目前动态交联聚脲氨酯多以传统

高分子弹性体专辑特约研究论文; 2025-08-10 收稿, 2025-09-14 录用, 2025-10-10 网络出版; 国家自然科学基金(基金号 52473004, 52173117, 52303178)资助.

\* 通信联系人, E-mail: xyhx@sues.edu.cn; qbguan@dhu.edu.cn; zyou@dhu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25088; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7412

的模压成型验证其重加工性质, 回收再加工的弹性体结构形态相对单一, 无法进行个性化定制, 难以满足复杂结构的回收加工, 限制了动态交联聚脲氨酯的应用<sup>[32]</sup>.

针对上述问题, 本研究提出通过动态脲氨酯键、氢键、可逆 Diels-Alder (DA) 反应多重动态杂化交联的设计策略, 构建了一种自愈合、可回收再加工的动态杂化交联聚脲氨酯弹性体(DFPU-DA). 动态键的引入增强弹性体力学性能的同时, 赋予其良好的自愈合性和回收再加工性能. 通过调控交联比例改变 DFPU-DA 弹性体的交联程度从而调节其力学性能. DFPU-DA 弹性体可通过热压重塑实现多次循环回收, 并且可以进行熔融纺丝、3D 打印等多种加工方式, 实现了共价交联聚脲氨酯的回收再加工、重复利用和个性化定制.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI, 99%)、双马来酰亚胺(BMI, 98%)、2,5-呋喃二甲醇(98%)购自上海阿达玛斯试剂有限公司; 丁二酮脲(DMG, 99.9%)购自上海皓鸿生物医药科技有限公司; 聚己内酯二醇(PCL-diol,  $M_n=1000$  g/mol)、无水乙

醚、二月桂酸二丁基锡(DBTDL, 95%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 四氢呋喃超干溶剂(THF, 99.9%)购自上海百灵威化学技术有限公司; 氘代二甲基亚砷(DMSO- $d_6$ , 99.9%)购自阿法埃莎(中国)化学有限公司.

### 1.2 DFPU-DA 弹性体的制备

如图 1 所示, 将 2,5-呋喃二甲醇、丁二酮脲(DMG)、聚己内酯二醇(PCL-diol)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)按照 1:1:1:3 的摩尔比反应得到线性聚脲氨酯(DFPU). 首先将 10 g PCL-diol 加入茄型瓶, 110 °C 下连接真空泵真空除水 2 h, 降温至 60 °C 依次加入超干四氢呋喃(THF)、IPDI、2,5-呋喃二甲醇、DMG、催化剂 DBTDL, 氮气环境反应 19 h. 将反应产物倒入乙醚中沉淀得到的白色固体产物, 随后在真空烘箱中 30 °C 抽真空 24 h 即为通过缩聚反应得到的线性聚脲氨酯 DFPU. 由于异氰酸酯基团与水的反应活性高于羟基, 因此在反应前要对 PCL-diol 进行除水, 而且反应过程需要无水无氧. 反应结束后产物使用乙醚进行沉淀, 该反应的反应产率为 94.05%.

在茄型瓶中加 2 g DFPU 溶于超干 THF, 在 50 °C 条件下加热, 固体完全溶解之后再加入不同投料比的 BMI (如表 1 所示), 搅拌 2 h 混合均

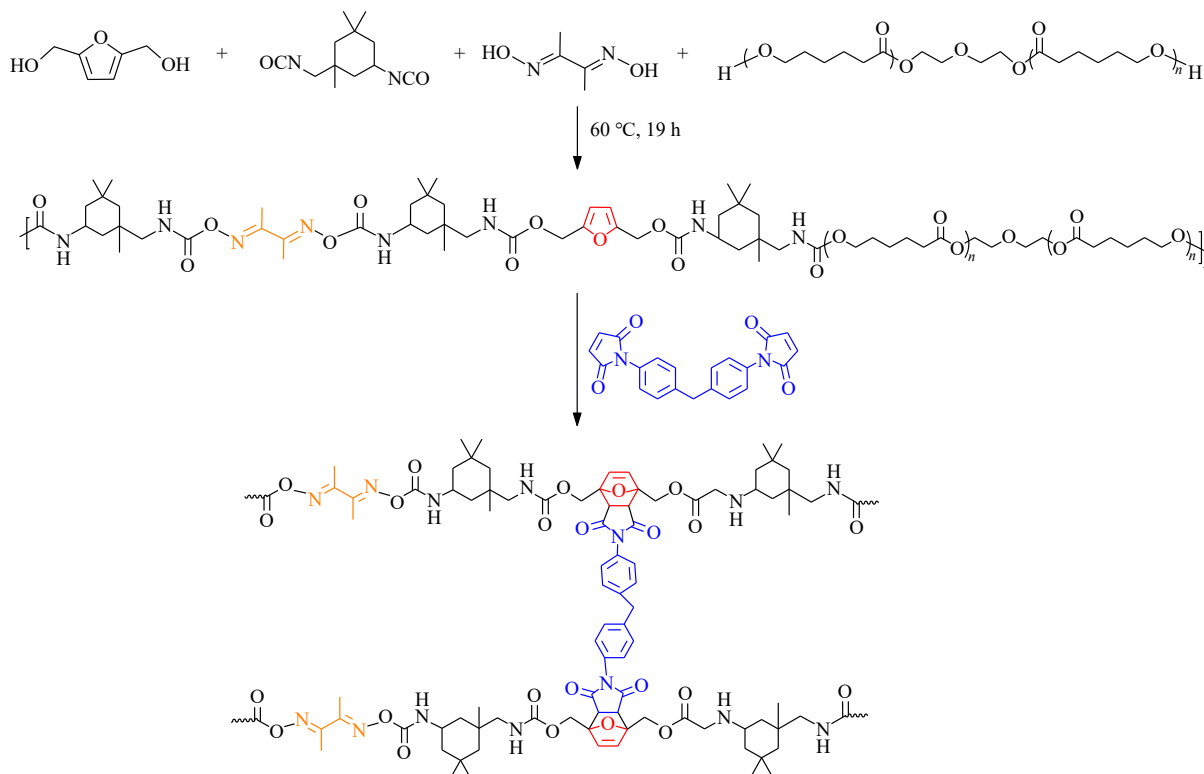


Fig. 1 Synthetic route to DFPU-DA<sub>x</sub> elastomer.

**Table 1** Molar ratios of DFPU and BMI of the DFPU-DA<sub>x</sub> elastomer.

Sample	<i>n</i> (DFPU) (mol)	<i>n</i> (BMI) (mol)	Furan/maleimide (molar ratio)
DFPU-DA <sub>0.1</sub>	1.0	0.1	1.0/0.2
DFPU-DA <sub>0.2</sub>	1.0	0.2	1.0/0.4
DFPU-DA <sub>0.3</sub>	1.0	0.3	1.0/0.6

匀后倒入四氟模具中, 室温下挥发溶剂 THF 24 h 以上. DFPU 在室温下即可与 BMI 发生反应, 待溶剂基本挥发后将样品放入真空烘箱 60 °C 抽真空 12 h 以上除去残余溶剂. 除完溶剂后即可得到通过 DA 反应制备的不同交联程度的动态交联聚合物薄膜 DFPU-DA<sub>x</sub> (*x* 为 BMI 与呋喃基团的摩尔比).

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 结构表征

采用核磁共振波谱仪器 (AVANCE III HD 600 MHz, Bruker 公司) 测试 DFPU 的核磁共振氢谱 (<sup>1</sup>H-NMR) 表征其结构, 选用氘代二甲基亚砷 (DMSO-*d*<sub>6</sub>) 作为溶剂. 在氢谱中, 溶剂 DMSO 特征峰的化学位移  $\delta=2.50$ ; 采用傅里叶变换红外光谱分析仪 (Nicolet iS50, Thermo Fisher Scientific 公司) 测试 DFPU 与热压重塑 3 次后的 DFPU-DA 弹性体的红外光谱 (FTIR), 选择衰减全反射法 (ATR), 扫描 16 次, 光谱分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>, 光谱扫描范围为 500~4000 cm<sup>-1</sup>; 采用凝胶渗透色谱仪 (GPC, Polymer Laboratory, U. K. GPC-50) 测定 DFPU 的分子量, 溶剂选择二甲基乙酰胺 (DMAc), 测试溶液浓度为 2 mg/mL, 提前 24 h 溶解.

#### 1.3.2 力学性能测试

采用 MTS 万能材料试验机 (MTS E42) 进行力学性能测试, 将 DFPU-DA 弹性体块材裁剪成长条状样品 (长度×宽度×厚度为 30 mm × 5 mm × 0.5 mm), 选用 100 N 传感器, 单次拉断实验中拉伸速率 50 mm/min, 循环拉伸实验中拉伸速率 50 mm/min, 最大拉伸应变 50%, 回程速率 10 mm/min.

#### 1.3.3 热重分析

采用耐驰热重分析仪 (Discovery TGA, Q5000IR) 测试不同交联程度、3 次重塑后的 DFPU-DA 弹性体的热稳定性, 测试变温速率为 10 °C/min, 温度范围为 40~600 °C.

#### 1.3.4 动态热机械性能测试

采用梅特勒动态热机械分析仪 (DMA, Q800) 测试 DFPU-DA 弹性体, 研究不同交联程度对材料玻璃化转变温度  $T_g$  的影响, 测试温度范围为 -100~100 °C, 升温速率为 5 °C/min.

#### 1.3.5 自愈合性能测试

将样品裁剪成矩形样条 (长度×宽度×厚度为 30 mm × 5 mm × 0.5 mm), 用刀片将样品切断后快速对齐, 在 80 °C 热处理 12 h, 测试愈合前后样条的力学性能, 评估其自愈合性能.

#### 1.3.6 回收再加工性能

将 DFPU-DA 弹性体剪碎, 在 110 °C 热处理 30 min 条件下热压重塑回收, 重复以上剪碎-重塑过程 3 次, 回收后的样品进行力学性能、热重、红外光谱测试分析.

#### 1.3.7 高温旋转流变仪

采用安东帕高温旋转流变仪 (MCR702) 测试 DFPU-DA 弹性体升温过程中的黏流态特征及流动性变化, 为后续确定熔融纺丝以及 3D 打印等加工温度提供理论依据. 测试升温速率 5 °C/min, 升温程序 30~200 °C, 振荡频率为 1 Hz, 剪切应变变为 0.5%.

#### 1.3.8 熔融纺丝和 3D 打印

采用单螺杆挤出机 (Wellzoom B) 进行熔融纺丝, 将 DFPU-DA 弹性体剪成小块并投入投料筒中, 进行约 0.5 h 的预热, 随后施加压力进行挤出, 并通过卷绕装置将纺丝纤维收集.

采用直接挤出式 3D 打印机 (GESIM, BS4.2) 进行 3D 打印. 将收集的 DFPU-DA 纤维剪碎并投入料筒中, 进行约 0.5 h 的预热, 随后调整打印速度等参数获得可定制样品.

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

使用 GPC 测定线性聚脲氨酯 DFPU 的分子量和分子量分布, 测得 DFPU 的数均分子量为 21.2 kDa, 多分散性指数为 1.14. 用 ATR-FTIR 和 <sup>1</sup>H-NMR 表征 DFPU 的结构. DFPU 的 FTIR 谱图 (图 2(a)) 中分别出现了 3361 cm<sup>-1</sup> 特征峰对应 N—H 键的振动, 1712 cm<sup>-1</sup> 特征峰对应 C=O 键的伸缩振动, 1151 cm<sup>-1</sup> 的特征峰对应 C—O—C 键的振动; 此外 2260 cm<sup>-1</sup> 对应的异氰酸酯基团 (N=C=O) 特征吸收峰消失, 证明体系 IPDI 反应完全.

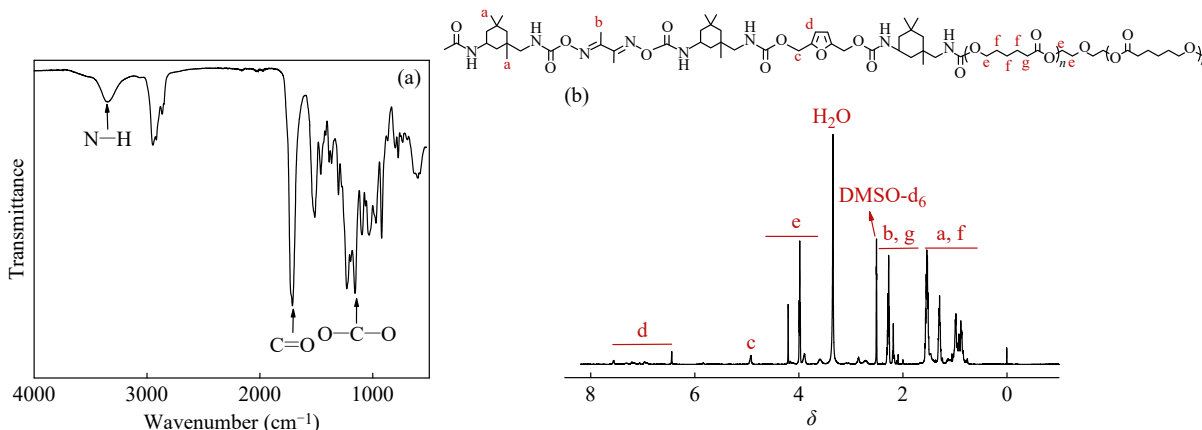


Fig. 2 (a) FTIR spectrum and (b)  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of DFPU.

DFPU 的  $^1\text{H-NMR}$  结果如图 2(b) 所示, 化学位移  $\delta=0.75\sim 1.70$  处的特征峰对应 IPDI 中的甲基氢与 PCL-diol 中的亚甲基氢,  $\delta=2.00\sim 2.35$  处的特征峰对应 DMG 中的甲基氢与 PCL-diol 中的亚甲基氢,  $\delta=3.75\sim 4.50$  处的特征峰对应 PCL-diol 中的亚甲基氢,  $\delta=4.90$  处的特征峰对应 2,5-咪喃二甲醇中的亚甲基氢,  $\delta=6.40\sim 7.57$  对应 2,5-咪喃二甲醇中的氢。

以上红外光谱与核磁共振氢谱的分析结果表明线性聚脲酯 DFPU 的合成符合所设计的结构。

## 2.2 DFPU-DA 弹性体的动态性分析

以 DFPU-DA<sub>0.2</sub> 为例, 通过原位升温红外光谱研究弹性体分子网络中动态键的动态性能。如图 3 所示, DFPU-DA 在 80 °C 之前并未发生异氰酸酯基团 ( $-\text{NCO}$ ) 的解离, 具有良好的热稳定性, 当达到 80 °C 时, 材料的 FTIR 谱图中开始出现微弱的  $-\text{NCO}$  特征峰, 产生了游离的异氰酸酯基团。继续升高温度至更高温度时, FTIR 谱图

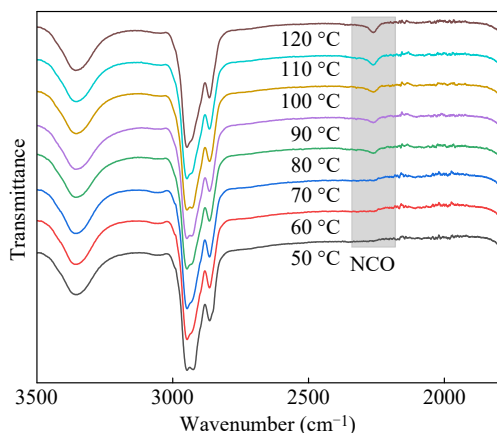


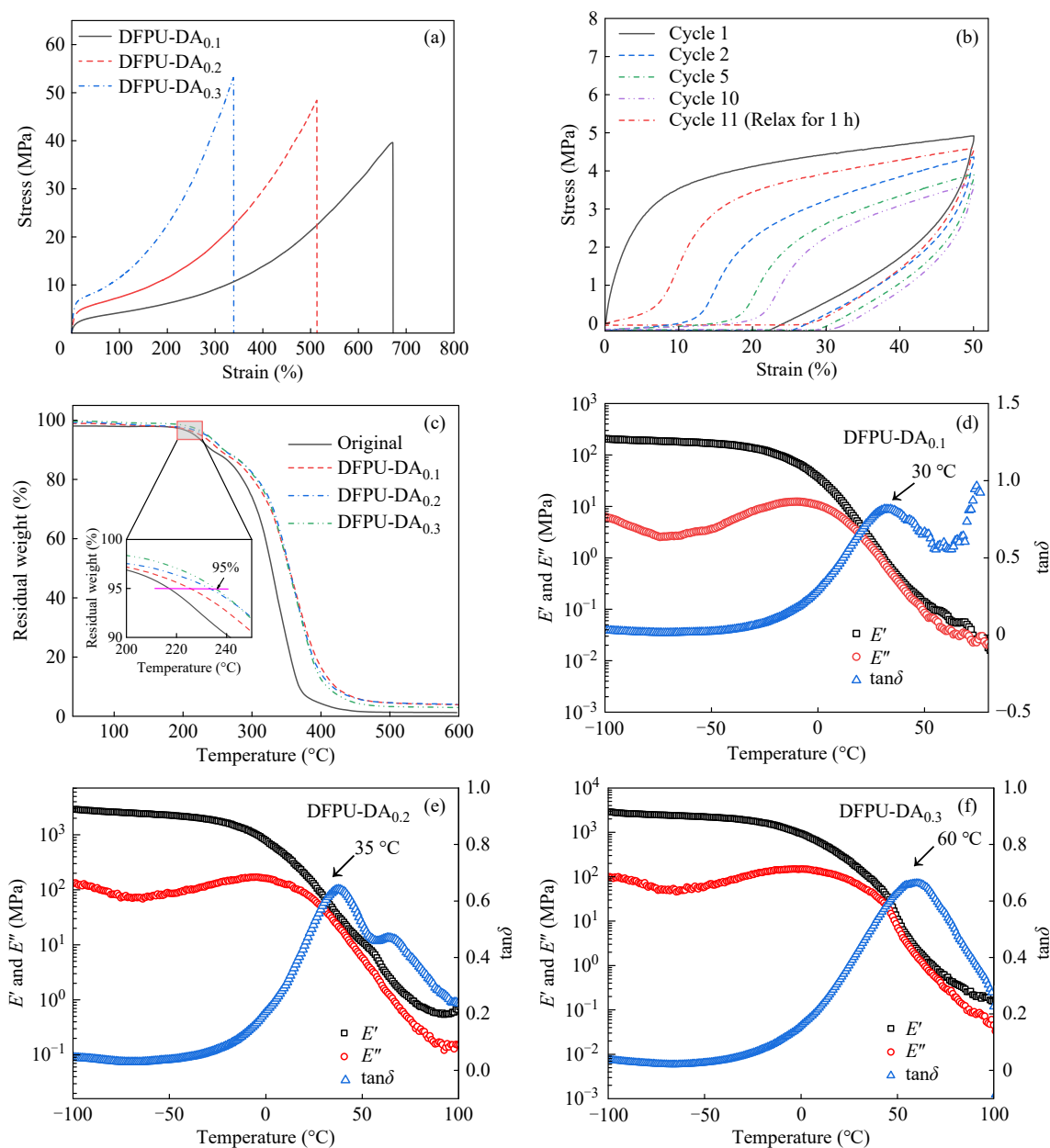
Fig. 3 Variable temperature infrared spectra of DFPU-DA<sub>0.2</sub> elastomer.

中具有显著增强的  $-\text{NCO}$  特征峰, 表明结构中的动态脲酯键随着温度升高解离程度增加。上述实验证明了弹性体中的脲酯基团在高温下能够解离生成游离的异氰酸酯基团, 具有动态性质。

## 2.3 不同交联程度的 DFPU-DA 弹性体的力学与热学性能

图 4(a) 为不同交联程度的 DFPU-DA<sub>x</sub> 弹性体的拉伸应力-应变曲线, 随着交联剂含量从 0.1 增加到 0.3, DFPU-DA 拉伸强度从 (39.6±1.4) MPa 增加到 (49.7±3.3) MPa, 而断裂伸长率从 (659±36)% 降至 (329±9)%, 这可能是由于交联剂含量的增加, 体系交联密度增大, 聚合物分子链运动受限。DFPU-DA<sub>0.2</sub> 弹性体相比其他两个比例具有良好的力学性能, 断裂伸长率和断裂强度分别为 (530±18)% 和 (48.8±1.6) MPa。

选用 DFPU-DA<sub>0.2</sub> 进一步评估该弹性体的回弹性, 在应变为 50% 时, 进行多次拉伸循环测试 (图 4(b)), 在前 10 次的加载-卸载试验中没有任何的间隔时间。在第 1 次的拉伸循环中有明显的滞后环, 这可能是由于在初次拉伸过程中, 大量氢键在外力作用下发生断裂耗散机械能, 卸载过程中部分断裂的氢键重新形成。随后在第 2 次拉伸过程中, 重新形成的氢键和体系中剩余的氢键继续发生断裂, 但由于初次拉伸中断裂的氢键很难在有限的时间内完全重建, 从而能量耗散小于第 1 个循环。因此随着循环次数增加, 滞后环不断减小。在 10 次加载-卸载后, 将 DFPU-DA 样条静置 1 h 后, 再进行加载-卸载, 第 11 次循环拉伸表现出与第 1 次循环拉伸相近的断裂强度与断裂伸长率。综上所述表明 DFPU-DA 弹性体具有一定的回弹性。



**Fig. 4** Mechanical and thermal properties of DFPU-DA<sub>x</sub> with different degrees of cross-linking. (a) Tensile stress-strain curves; (b) Cyclic tensile curves of DFPU-DA<sub>0.2</sub> at 50% strain; (c) TGA thermograms; (d-f) DMA curves at 1 Hz.

图4(c)为不同交联程度DFPU-DA弹性体的热失重(TGA)曲线,测试交联程度对样品热稳定性的影响.将样品的质量损失达到5%时的温度记作热分解温度<sup>[25]</sup>,如图所示添加交联剂之后的DFPU-DA<sub>x</sub>的热分解温度均高于线性DFPU,而且随着交联程度的提高,热分解温度也在逐渐增加.图4(d)~4(f)为DFPU-DA弹性体的动态热机械分析曲线,结果表明不同交联程度的DFPU-DA<sub>x</sub>弹性体的储能模量( $E'$ )都在一定温度范围内大于损耗模量( $E''$ ),且都随着温度的升高而降低.DFPU-DA<sub>0.1</sub>、DFPU-DA<sub>0.2</sub>、DFPU-DA<sub>0.3</sub>的 $T_g$ 分别

为30、35、60 °C.随着交联程度的增加,材料的 $T_g$ 也随之增加.

通过以上测试评估了不同交联程度的DFPU-DA弹性体的力学性能和热学性能.DFPU-DA<sub>0.2</sub>弹性体具有良好的力学性能,断裂伸长率和断裂强度分别为(530±18)%、(48.8±1.6) MPa.后续测试将选择此交联程度作为研究对象,统称为DFPU-DA.

## 2.4 DFPU-DA弹性体的自愈合性能

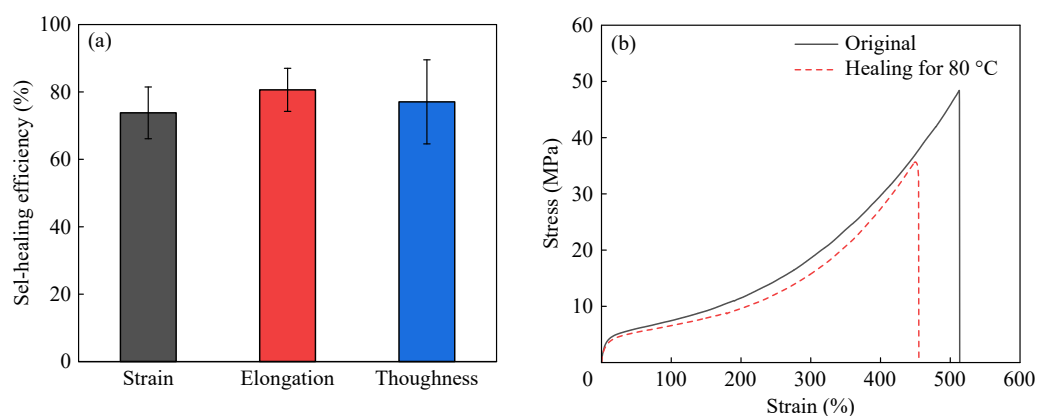
动态共价键脲氨酯键、可逆DA反应与动态非共价键氢键将赋予DFPU-DA弹性体一定的自愈合性能.通过切断后愈合的断裂样条进行拉伸

实验评估DFPU-DA弹性体的自愈性能. 切断后愈合拉伸应力应变曲线, 愈合效率如图5(a)和5(b)所示, 结果表明弹性体在80 °C、12 h条件下其断裂强度、断裂伸长率、弹性模量可分别恢复至原始样品的(74±7)%、(80±6)%、(78±9)%, 这可能是由于聚合物中存在广泛分布的动态键, 在80 °C下随着愈合时间的增加, 激活了动态脲氨

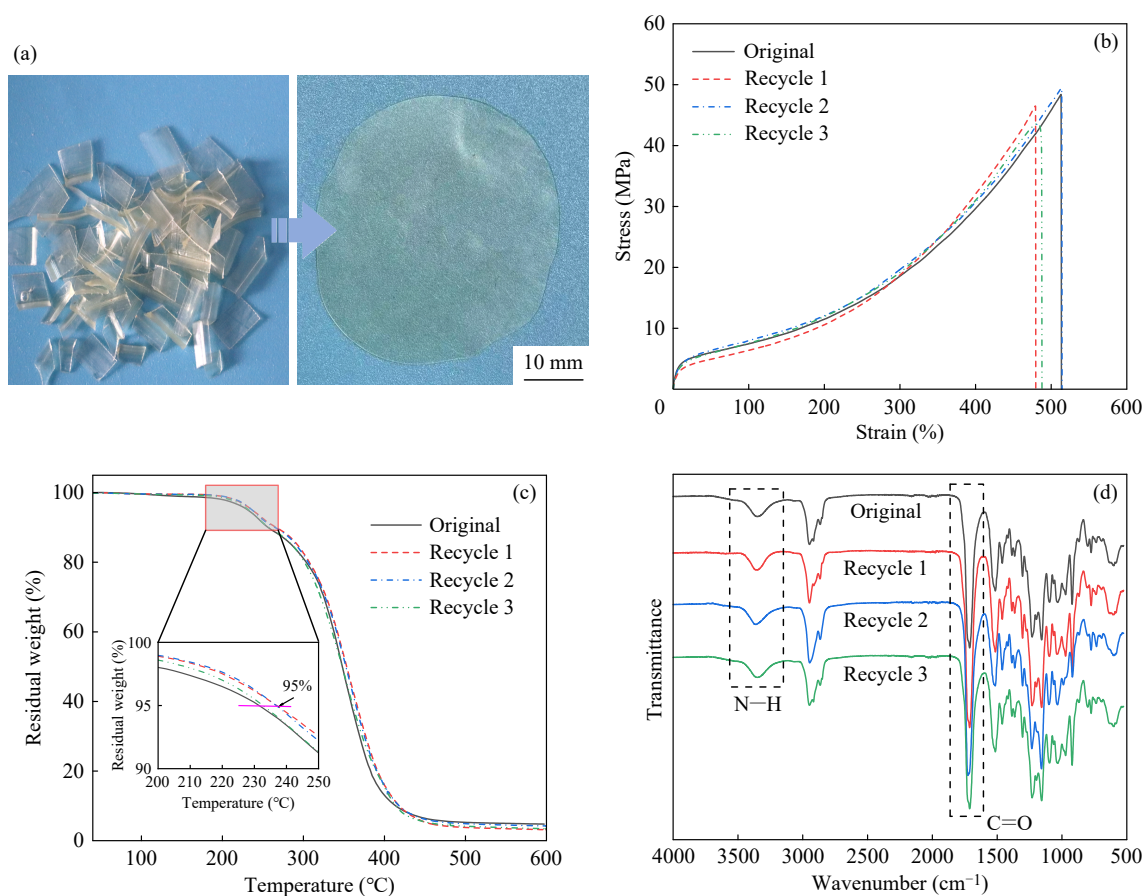
酯键和可逆DA反应的交换.

## 2.5 DFPU-DA 弹性体的回收加工性能

动态键赋予聚合物自愈性能的同时也能使其能够进行回收再加工. 图6(a)为DFPU-DA弹性体的重塑过程, 将DFPU-DA弹性体剪成小碎块, 在110 °C、10 MPa的条件下进行热压加工30 min, 在热压处理后样品重新恢复到表面光滑



**Fig. 5** Self-healing of DFPU-DA elastomer: (a) tensile stress-strain curves of the original and healed sample; (b) healing efficiency.

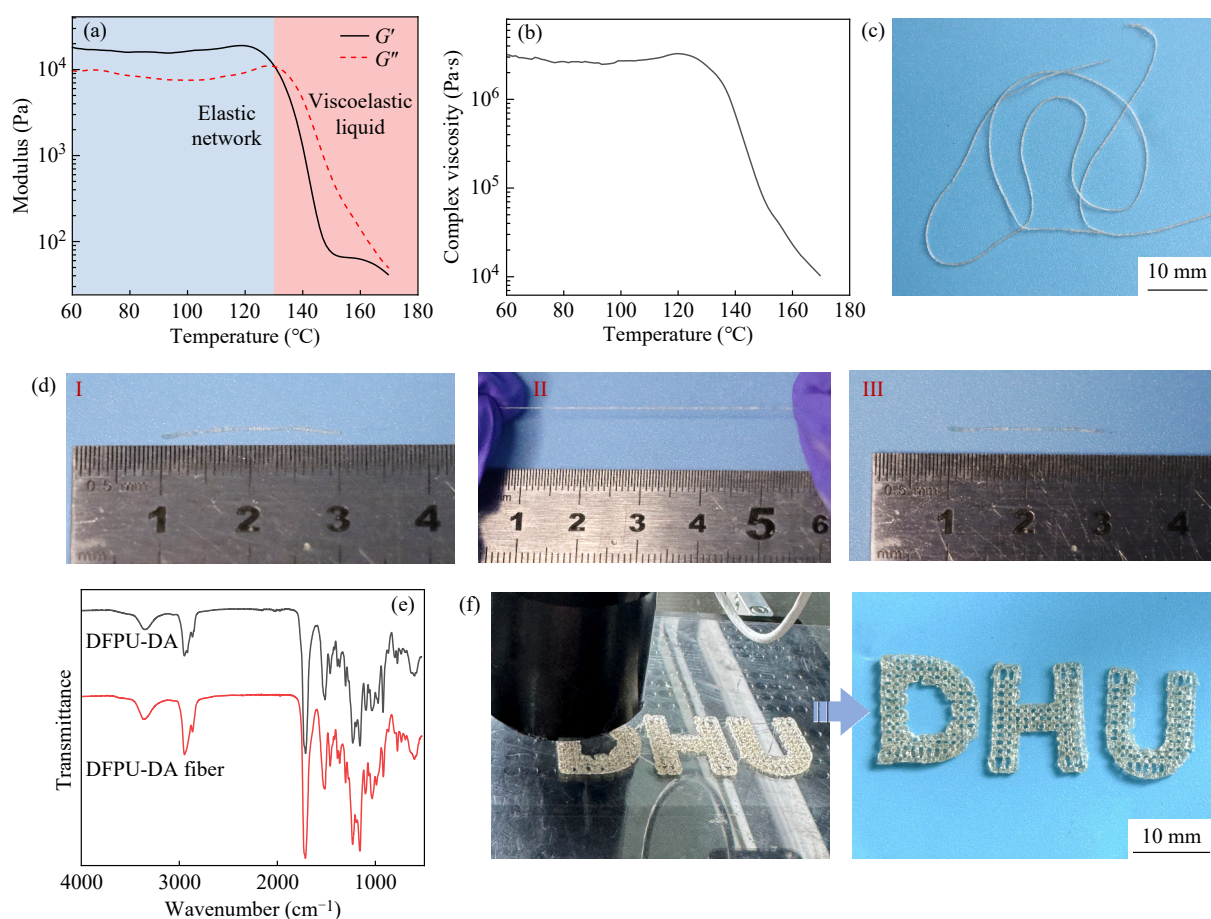


**Fig. 6** Recycling properties of DFPU-DA elastomer. (a) Remodeling process; (b) Tensile stress-strain curves after multiple recycling; (c) TGA thermograms after multiple recycling; (d) FTIR spectra after multiple recycling.

的薄膜. 图6(b)为热压重塑3次的DFPU-DA弹性体的拉伸应力-应变曲线, 经过多次裁剪-重塑的循环回收再加工后, 样品的模量基本保持不变, 断裂伸长率与断裂强度相比原始样品也趋于一致. 多次回收加工后的TGA曲线(图6(c))进一步证明了DFPU-DA的结构稳定性, 原始样品与3次重塑的样品的热分解温度均在230 °C以上, 表明多次重塑回收加工并未影响DFPU-DA的热稳定性. 随后, 通过红外光谱来表征DFPU-DA多次回收加工后的结构. 图6(d)为3次重塑后的样品与原始样品的红外光谱图. 可以看出, 氨基甲酸酯键中N-H键、C=O键对应的3334、1716  $\text{cm}^{-1}$ 的特征吸收峰没有发生明显变化, 并且没有出现其他特征峰. 表明经过多次回收加工后样品的化学结构基本没有发生变化, 其化学结构具有良好稳定性. 因此, DFPU-DA弹性体具有良好的回收再加工性能.

## 2.6 DFPU-DA弹性体的熔融纺丝和3D打印

DFPU-DA弹性体可通过重塑进行多次回收再加工, 其能否进行更多种方式进行加工需要进一步探究. 如图7(a)采用高温流变测试研究DFPU-DA弹性体在温度升高过程中的储能模量( $G'$ )和损耗模量( $G''$ )的变化, 结果表明当温度低于125 °C时,  $G'$ 与 $G''$ 都较为稳定且 $G' > G''$ , 这说明在此温度范围内材料的交联结构较为稳定, 材料表现出弹性特征, 分子链间的运动受到一定限制. 当温度超过125 °C时, 随着温度逐渐上升 $G'$ 与 $G''$ 随之下降且 $G' < G''$ , 表明弹性体进入黏流态, 内部的交联结构被破坏. 图7(b)为DFPU-DA随着温度升高黏度的变化, 当温度低于125 °C时, 储能模量( $G'$ )大于损耗模量( $G''$ ), 动态键未完全解离, 弹性体的黏度较高, 随温度升高而变化平缓. 当温度升高至大于125 °C时, 动态键发生大量解离, 弹性体发生黏性流动因此黏度随着



**Fig. 7** Reprocessing properties of DFPU-DA elastomer. (a) Temperature scanning curves of DFPU-DA by high temperature rotational rheometer at 1 Hz; (b) The viscosity-temperature curves of DFPU-DA at 1 Hz; (c) Melt-spun fibers; (d) Photos of DFPU-DA fibers: (I) pristine, (II) 2.5-fold stretching, (III) 1 min recovery (at 25 °C); (e) FTIR spectra of the original samples and DFPU-DA fiber; (f) 3D printing process.

温度升高而显著降低. 因此 125 °C 可以作为材料的熔融纺丝和 3D 打印温度的参考.

接着, 通过熔融纺丝和 3D 打印实验进一步验证了 DFPU-DA 弹性体的加工性能. 首先, 在 125 °C 下进行熔融纺丝, 加热至 125 °C 并预热 0.5 h 左右. 预热完成后的样品具有良好的流动性和成型性, 随后调控施加压力和纺丝速度进行熔融纺丝. 纺丝设备的另一端放置卷绕收集装置从而得到 DFPU-DA 纤维(图 7(c)). 随后如图 7(d) 所示, 将 DFPU-DA 纤维在室温下拉伸至原始纤维样品的 2.5 倍左右长度, 在松弛 1 min 后纤维能够恢复至原始长度, 表明其具有良好的回弹性质. 图 7(e) 为 DFPU-DA 纤维与原始样品的 FTIR 谱图, 可以看出经过熔融纺丝加工后的样品化学结构并未发生变化. 紧接着将熔融纺丝加工的 DFPU-DA 纤维剪碎放入 3D 打印料筒中, 在 125 °C 下加热并预热 1 h, 用于后续 3D 打印. 如图 7(f) 所示, 加热至黏流态的 DFPU-DA 能够实现所定制图案的打印. 这一过程能够使 DFPU-DA 弹性体精确地打印出个性化的复杂图案和结构.

DFPU-DA 弹性体可在一定温度下通过熔融纺丝、3D 打印等方式进行再加工, 在加工过程中不可避免地会产生一些材料的浪费以及废弃部件的产生, 该弹性体良好的回收再加工性能可以将浪费的材料收集起来, 选择合适的加工方式循环利用, 从而减少资源浪费和绿色环保, 展示了其在多领域的应用前景.

### 3 结论

通过引入动态脲氨酯键、氢键、可逆 Diels-Alder 反应的多重动态交联设计策略, 构建了兼具良好的力学强度、自愈性能和可回收再加工性能的动态杂化交联聚脲弹性体. 当咪唑基团与 BMI 摩尔比为 1.0:0.2 时, DFPU-DA 弹性体具有良好的力学性能(断裂强度(48.8±1.6) MPa, 断裂伸长率(530±18)%), 并且在 80 °C 下处理 12 h 后的愈合效率可达约 80%. DFPU-DA 弹性体经过多次剪碎-重塑的循环回收再加工后, 其化学结构、热稳定性、力学性能基本保持不变, 并且可通过熔融纺丝和 3D 打印等方式加工, 实现个性化定制, 展现出在多领域的广阔应用潜力.

### REFERENCES

- 1 Kim, S.; Li, K.; Alsaiee, A.; Brutman, J. P.; Dichtel, W. R. Circular reprocessing of thermoset polyurethane foams. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(41), 2305387.
- 2 Wan, L.; Deng, C.; Chen, H.; Zhao, Z. Y.; Huang, S. C.; Wei, W. C.; Yang, A. H.; Zhao, H. B.; Wang, Y. Z. Flame-retarded thermoplastic polyurethane elastomer: from organic materials to nanocomposites and new prospects. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 417, 129314.
- 3 Wang, H. R.; Li, T.; Li, J.; Zhao, R. H.; Ding, A.; Xu, F. J. Structural engineering of polyurethanes for biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2024**, 151, 101803.
- 4 Zhang, B.; Zhang, P. L.; Zhang, G. L.; Ma, C. F.; Zhang, G. Z. Sterically hindered oleogel-based underwater adhesive enabled by mesh-tailoring strategy. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(29), 2313495.
- 5 Xu, C. C.; Hong, Y. Rational design of biodegradable thermoplastic polyurethanes for tissue repair. *Bioact. Mater.*, **2022**, 15, 250–271.
- 6 Duan, X. Y.; Cao, W. H.; He, X. N.; Wang, M. Q.; Cong, R. Y.; Zhang, Z. C.; Ning, C.; Wang, C. S.; Zhao, S. L.; Li, Z. Q.; Gao, W. Realization of dual crosslinked network robust, high toughness self-healing polyurethane elastomers for electronics applications. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 476, 146536.
- 7 Hu, S. K.; He, S. Y.; Wang, Y. M.; Wu, Y. W.; Shou, T.; Yin, D. X.; Mu, G. Y.; Zhao, X. Y.; Gao, Y. Y.; Liu, J.; Li, F. Z.; Guo, M. M.; Zhang, L. Q. Self-repairable, recyclable and heat-resistant polyurethane for high-performance automobile tires. *Nano Energy*, **2022**, 95, 107012.
- 8 Zheng, B. X.; Liu, T.; Liu, J.; Cui, Y. L.; Ou, R. X.; Guo, C. G.; Liu, Z. Z.; Wang, Q. W. Spider silk-inspired dynamic covalent polyurethane with fast repairing, shape memory, and strong dynamic adhesion via lignin enhanced microphase separation. *Compos. Part B Eng.*, **2023**, 257, 110697.
- 9 Jia, Y. C.; Qian, J. J.; Hao, S. Y.; Zhang, S. J.; Wei, F. C.; Zheng, H. J.; Li, Y. L.; Song, J. W.; Zhao, Z. W. New prospects arising from dynamically crosslinked polymers: reprogramming their properties. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(21), 2313164.

- 10 Guo, Y. F.; Yang, L.; Zhang, L. Z.; Chen, S.; Sun, L. J.; Gu, S. J.; You, Z. W. A dynamically hybrid crosslinked elastomer for room-temperature recyclable flexible electronic devices. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(50), 2106281.
- 11 Chen, J.; Gao, Y. Y.; Shi, L.; Yu, W.; Sun, Z. J.; Zhou, Y. F.; Liu, S.; Mao, H.; Zhang, D. Y.; Lu, T. Q.; Chen, Q.; Yu, D. M.; Ding, S. J. Phase-locked constructing dynamic supramolecular ionic conductive elastomers with superior toughness, autonomous self-healing and recyclability. *Nat. Commun.*, **2022**, 13, 4868.
- 12 Guo, Z. K.; Dong, Z. X.; Gao, J. P.; Zhang, H.; Zhang, B. Y.; Li, M. H.; Hu, J. Unlocking auxetic behavior in recyclable thermosetting foams enabled by dynamic disulfide cross-linking strategy. *Small*, **2024**, 20(50), 2406876.
- 13 Zhao, Z. H.; Zhao, P. C.; Chen, S. Y.; Zheng, Y. X.; Zuo, J. L.; Li, C. H. Tough, reprocessable, and recyclable dynamic covalent polymers with ultrastable long-lived room-temperature phosphorescence. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(22), e202301993.
- 14 Zhang, Z. Q.; Lei, D.; Zhang, C. X.; Wang, Z. Y.; Jin, Y. H.; Zhang, W.; Liu, X. K.; Sun, J. Q. Strong and tough supramolecular covalent adaptable networks with room-temperature closed-loop recyclability. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(7), 2208619.
- 15 Guo, Y. Z.; Shu, T. T.; Wang, Y. H.; Cui, C. H.; Zhou, Q. H.; Zhang, Q.; Cheng, Y. L.; Ge, Z. S.; Chen, G.; Zhang, Y. F. Dynamic thermosetting resins with synergistic enhanced strength and toughness through combination with rigid and soft microdomains. *Macromol. Rapid Commun.*, **2024**, 45(11), 2400036.
- 16 Zhang, J. Y.; Xu, X. Y.; Sun, Q.; Liu, L.; Liu, Z. H.; Zhu, Y. T. *In situ* self-growing of thermoplastics into strong and tough thermosets based on dynamic imidazole-urea moiety. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2025**, 43(3), 488–494.
- 17 Li, W. H.; Wu, H. T.; Huang, Y.; Yao, Y. H.; Hou, Y. J.; Teng, Q. C.; Cai, M. J.; Wu, J. R. Ultra-fast-healing glassy hyperbranched plastics capable of restoring 26.4 MPa tensile strength within one minute at room temperature. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(35), e202408250.
- 18 Wu, H. T.; Wang, H.; Luo, M.; Yuan, Z. Y.; Chen, Y. W.; Jin, B. Q.; Wu, W. Q.; Ye, B. J.; Zhang, H. J.; Wu, J. R. Mechanically robust, self-reporting and healable polyurethane elastomers by incorporating symmetric/asymmetric chain extenders. *Mater. Horiz.*, **2024**, 11(6), 1548–1559.
- 19 Xiong, H.; Zhang, L. J.; Wu, Q.; Wu, J. R. A recyclable polyurethane with characteristic thermal stiffening behavior via B-N coordination with reversible B-O bonds. *Sci. China Mater.*, **2024**, 67(10), 3339–3346.
- 20 Yang, B.; Feng, H. J.; Ni, T. T.; Zhou, X. R.; Xie, T.; Zheng, N. Catalyst-free and reprocessable aromatic polydithiourethanes. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2024**, 42(10), 1435–1441.
- 21 Lei, D.; Zhang, Z. Q.; Zhang, W.; Liu, X. K. Strengthening and toughening dynamic covalent thermosets via hydrogen-bonded cross-links. *Macromolecules*, **2024**, 57(3), 1362–1369.
- 22 Mou, X. Y.; Yang, Z. P.; Lai, X. J.; Ding, J. P.; Chen, Y. J.; Li, H. Q.; Zeng, X. R. Self-healing and reprocessable biobased non-isocyanate polyurethane elastomer with dual dynamic covalent adaptive network for flexible strain sensor. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 493, 152876.
- 23 Liu, W. X.; Zhang, C.; Zhang, H.; Zhao, N.; Yu, Z. X.; Xu, J. Oxime-based and catalyst-free dynamic covalent polyurethanes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(25), 8678–8684.
- 24 Liu, Z. H.; Zhang, L. Z.; Guan, Q. B.; Guo, Y. F.; Lou, J. M.; Lei, D.; Wang, S. L.; Chen, S.; Sun, L. J.; Xuan, H. X.; Jeffries, E. M.; He, C. L.; Qing, F. L.; You, Z. W. Biomimetic materials with multiple protective functionalities. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29(28), 1901058.
- 25 Zhang, L. Z.; Liu, Z. H.; Wu, X. L.; Guan, Q. B.; Chen, S.; Sun, L. J.; Guo, Y. F.; Wang, S. L.; Song, J. C.; Jeffries, E. M.; He, C. L.; Qing, F. L.; Bao, X. G.; You, Z. W. A highly efficient self-healing elastomer with unprecedented mechanical properties. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(23), 1901402.
- 26 Zhang, L. Z.; You, Z. W. Dynamic oxime-urethane bonds, a versatile unit of high performance self-healing polymers for diverse applications. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2021**, 39(10), 1281–1291.
- 27 Wang, Y. P.; Yang, L.; Zhang, L. Z.; Huang, H. F.; Qian, B.; Gu, S. J.; You, Z. W. Solvent-free synthesis of self-healable and recyclable crosslinked polyurethane based on dynamic oxime-urethane bonds. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2023**, 41(11), 1725–1732.
- 28 Lei, Y.; Fu, X. W.; Jiang, L.; Liu, Z. M.; Lei, J. X. Oxime-urethane structure-based dynamically crosslinked polyurethane with robust reprocessing properties. *Macromol. Rapid Commun.*, **2022**, 43(13), 2100781.
- 29 Lei, Z. P.; Wang, Z. R.; Jiang, H.; Cahn, J. R.; Chen, H. X.; Huang, S. F.; Jin, Y. H.; Wang, X. H.; Yu, K.; Zhang, W. Dual-factor-controlled dynamic precursors enable on-demand thermoset degradation and recycling. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(45), 2407854.

- 30 Tan, H.; Sun, L. J.; Huang, H. F.; Zhang, L. Z.; Neisiany, R. E.; Ma, X. P.; You, Z. W. Continuous melt spinning of adaptable covalently cross-linked self-healing ionogel fibers for multi-functional ionotronics. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(13), 2310020.
- 31 Zuo, H.; Liu, Z. H.; Zhang, L. Z.; Liu, G. X.; Ouyang, X. K.; Guan, Q. B.; Wu, Q. L.; You, Z. W. Self-healing materials enable free-standing seamless large-scale 3D printing. *Sci. China Mater.*, **2021**, 64(7), 1791–1800.
- 32 Zhang, A. Q.; Long, J.; Jia, L.; Gao, Q.; Fan, H. J.; Xiang, J. Self-healing and reprocess of crosslinked polyurethane based on dynamic oxime-carbamate bond. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2023**, 140(7), e53478.

## Research Article

## Self-healing, Recyclable and Reprocessable Polyoxime-urethane Elastomer with Multiple Dynamic Hybrid Crosslinks

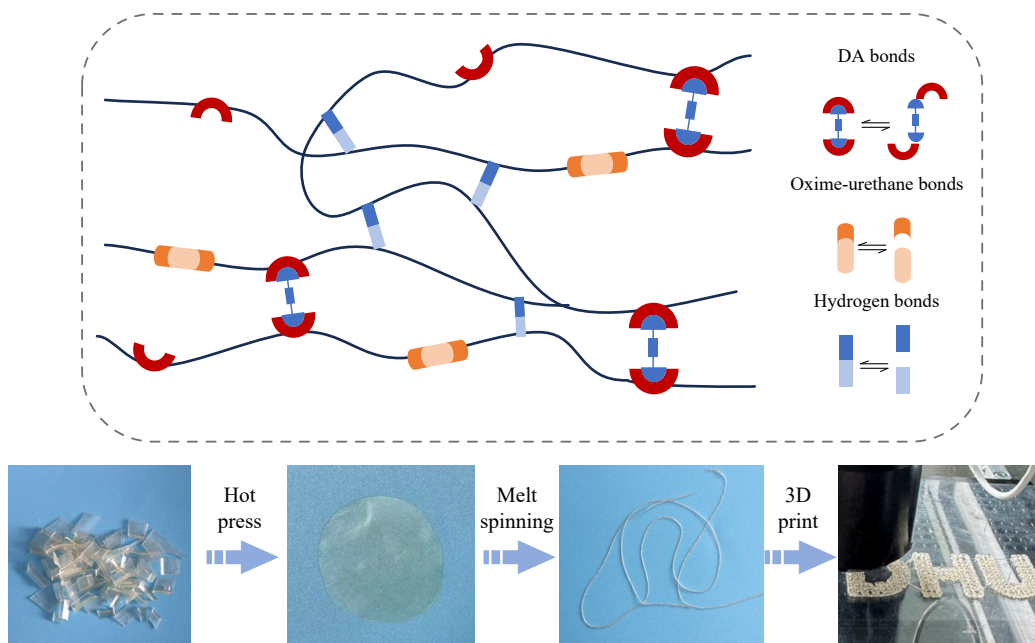
Rui Wang<sup>1</sup>, Hui-xia Xuan<sup>2\*</sup>, Hai-liang Chen<sup>3</sup>, Guang-chen Liu<sup>3</sup>, Ying-qian Li<sup>3</sup>, Yong Guan<sup>3</sup>,  
Qing-bao Guan<sup>1\*</sup>, Zheng-wei You<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering,  
Donghua University, Shanghai 201620)

(<sup>2</sup>Institute for Frontier Medical Technology, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University  
of Engineering Science, Shanghai 201620)

(<sup>3</sup>Shandong YiNuoWei Polyurethane Co, Ltd., Zibo 255086)

**Abstract** Thermoset polyurethane exhibits limited recyclability and reprocessability due to their permanent three-dimensional covalent crosslinked network structures. Thermoset polyurethanes incorporating dynamic covalent bonds for recyclability face challenges in balancing mechanical performance and reprocessability within single dynamic network systems. Additionally, conventional molding-based reprocessing methods limit their application in fabricating customized architectures, necessitating integration with advanced manufacturing techniques to



\* Corresponding authors: Hui-xia Xuan, E-mail: xyhx@sues.edu.cn

Qing-bao Guan, E-mail: qbguan@dhu.edu.cn

Zheng-wei You, E-mail: zyou@dhu.edu.cn

enable structural personalization. This study constructs a self-healing, recyclable and reprocessable polyoxime-urethane elastomer (DFPU-DA) through a triple dynamic crosslinking strategy, integrating dynamic oxime-urethane bonds, hydrogen bonds, and reversible Diels-Alder reaction. The influence of crosslinking density on the mechanical properties, thermal stability, and self-healing property of DFPU-DA was investigated using universal tensile testing, thermogravimetric analysis, and dynamic mechanical analysis. Results showed that DFPU-DA exhibited good mechanical properties, achieving a breaking strength of  $(48.8\pm 1.6)$  MPa and an elongation at break of  $(530\pm 18)\%$ , when the molar ratio of furan groups to bismaleimide is 1.0:0.2. The healing efficiency was determined to be approximately 80%, assessed by comparing the elongation at break and fracture strength before and after the healing process. These results indicated that the DFPU-DA elastomer exhibited minimal alterations in its mechanical properties, chemical structure, and thermal decomposition temperature after multiple recycling cycles, demonstrating good reprocessability. Furthermore, DFPU-DA is reprocessed as fiber morphology *via* melt-spinning and three-dimensional grid structure *via* 3D printing, verifying its good processability for potential applications.

**Keywords** Polyurethane, Recyclable and reprocessable, Self-healing, Dynamic oxime-urethane bonds, Diels-Alder reaction