

· 研究论文 ·

刚柔协同构建高强韧可循环聚(脲-聚氨酯)弹性体

陆健烨 卢庆闯 罗振扬 罗艳龙*

(南京林业大学理学院 南京 210037)

摘要 针对高强韧聚氨酯(PU)难以循环利用的挑战, 本工作通过在PU中引入超分子链段, 构建刚柔协同的多级动态网络: 刚性链段4,4'-二氨基苯甲酰胺(DABA)借助芳香环结构诱导形成强氢键体系以提供结构支撑、增强材料强度, 柔性链段癸二酰肼(SPH)依托长链脂肪结构构建弱氢键体系, 凭其链段迁移能力缓解应力集中并耗散能量, 且二者引入的酰基氨基脲(ASCZ)基团赋予氢键网络动态可逆性. 所制备的PUU-DA-SPH₃弹性体展现优异综合性能, 拉伸强度达64.55 MPa、韧性为336.14 MJ·m⁻³, 且经多次热压循环再加工后强度保留效率91%、韧性保留效率98%. 该研究为设计兼顾高强韧性与可循环利用的聚氨酯提供了新思路.

关键词 刚柔协同; 氢键; 酰基氨基脲; 可循环利用; 高韧性与高强度材料

引用: 陆健烨, 卢庆闯, 罗振扬, 罗艳龙. 刚柔协同构建高强韧可循环聚(脲-聚氨酯)弹性体. 高分子学报, 2026, 57(3), 709–720.

Citation: Lu, J. Y.; Lu, Q. C.; Luo, Z. Y.; Luo, Y. L. Rigid-flexible synergy for constructing high-strength, tough, and recyclable poly(urea-urethane) elastomers. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(3), 709–720.

聚氨酯(PU)因其优异的力学性能、良好的加工适应性以及性能的可调控性, 在航空轮胎、胶粘剂、柔性电子器件及医学器件等领域受到广泛关注^[1–9]. 然而, 随着应用环境日益复杂化, 材料不仅需要具备高强度、高韧性等力学性能, 还应兼具可循环利用性, 以满足可持续发展的需求^[10–12]. 如何在兼顾力学性能的同时实现聚氨酯的动态循环利用, 已成为近年来高分子材料研究的重要方向.

为解决这些问题, 科学家们在可循环利用性与力学性能协同优化方面进行了很多尝试. Xu等^[13]通过将二噻烷基尿素(DU)引入含有二硫键的聚氨酯体系, 制备了一种新型的动态双交联结构(PU-SS-DU). 这种结构存在大量松散堆积的硬链段和芳香二硫键, 有助于材料的室温自愈和可循环利用. 然而, 由于缺乏足够的氢键结合

能, 其力学性能相对有限, 弹性体的拉伸强度(14.08 MPa)、韧性(64.6 MJ·m⁻³)难以满足实际的应用. Wang等^[14]通过将富含氢键供体和受体的己二酸二酰肼和硼酸引入聚氨酯网络, 使聚氨酯内部产生了丰富的氢键键合, 由此制备的热固性聚氨酯(IP-AD-BA₁), 得益于动态氢键的可逆性, 表现出良好的可循环利用性(110 °C, 15 MPa, 5 min的热压下成功重塑). 该材料展现出较高的拉伸强度(51.1 MPa), 具备良好的承载能力; 但其韧性仍不足(低于200 MJ·m⁻³), 强度与韧性的平衡有待进一步优化. 此外, Wang等^[15]通过引入含有刚性单元的扩链剂到聚氨酯网络, 成功制备出兼具超高强度、超高韧性的聚(脲-聚氨酯)材料(PUU). 其中PUU-2000材料拉伸强度可以达到84.2 MPa、韧性为322.8 MJ·m⁻³, 力学性能十分突出. 但由于其依赖刚性单元与交联结构实现高强

2025-10-17收稿, 2025-12-01录用, 2026-01-27网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52573061).

* 通信联系人, E-mail: luoyanlong@njfu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25269; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7524

度, 导致内部氢键网络动态性不足, 常规条件很难发生有效重排, 可循环利用性能存在明显的短板.

综上所述, 现有研究在聚氨酯体系中通过调控软硬段结构、引入刚性扩链剂等策略, 分别在可循环利用性或者力学性能单一方面取得了积极进展, 但仍难以在二者之间实现兼顾. 我们通过在PU体系中引入超分子链段, 用刚柔协同的策略实现对氢键相互作用的微观调控(图1). 具体而言, 刚性链段4,4'-二氨基苯甲酰胺(DABA)凭借结构的稳定性, 诱导形成高密度强氢键以构建分

子级硬域, 能够为体系构建超强的物理支撑点. 另一方面, 柔性链段癸二酰肼(SPH)通过优异的链段迁移能力, 可以动态调节构象减少外部应力集中. 同时二者引入带来的动态ASCZ基团赋予氢键网络动态性. 最终实现强氢键提供强度-弱氢键耗散能量-动态键协助循环利用的多级网络. 最终获得的PUU-DA-SPH₃性能优异: 拉伸强度64.55 MPa、韧性336.14 MJ·m⁻³; 100 °C热压循环再加工5次后断裂伸长率保留98%, 实现强韧性与可循环性协同.

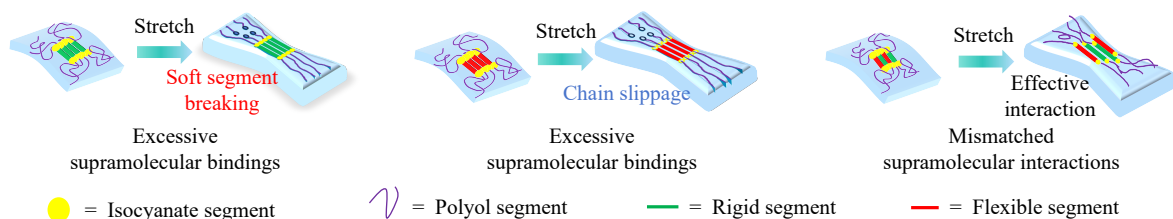


Fig. 1 Schematic illustration of the synergistic advantages of rigid-flexible interaction.

1 实验部分

1.1 实验原料

聚四亚甲基醚二醇 (PTMEG, $M_n=2000$ g·mol⁻¹)、4,4'-二异氰酸酯(HMDI)、4,4'-二氨基苯甲酰胺(DABA)、二丁基锡二月桂酸酯(DBTDL, 95%)、癸二酰肼(SPH)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司. *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)购自中国医药集团. 所有原料均未经处理直接使用.

1.2 实验方法

PUU-DA-SPH_x样品的合成路线和具体化学计量比见图2和表1. 首先将PTMEG-2000 (5 g, 1.0 mmol)加入250 mL三颈烧瓶中, 同时向烧瓶中通入氮气并在120 °C下真空搅拌2 h以去除软段中的残留水分. 随后, 冷却至50 °C, 加入HMDI

(1.05 g, 1.6 mmol)和3滴DBTDL混合的DMF (5 mL)溶液, 反应2 h后得到NCO封端的预聚物. 升温至80 °C后, 分别加入DABA和SPH扩链剂混合的DMF (20 mL)溶液, 持续搅拌3 h. 所得聚合物溶液冷却至室温后注入PTFE模具, 置于真空烘箱中脱气, 于80 °C下完全反应48 h, 确保无DMF残留^[16], 然后重复热压三次, 得到PUU-DA-SPH_x.

1.3 样品表征

材料的化学结构通过傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, ALPHA II, Bruker, 德国)在4000~400 cm⁻¹范围内进行分析, 采用衰减全反射(ATR)模式直接测试样品表面. 随后在10 °C·min⁻¹的升温速率下进行温度依赖性傅里叶变换红外光谱测量, 然后对变温红外得到的数据进行二维红外光谱(2D-COS)分析. 利用紫外-可见分光光度计(Lambda

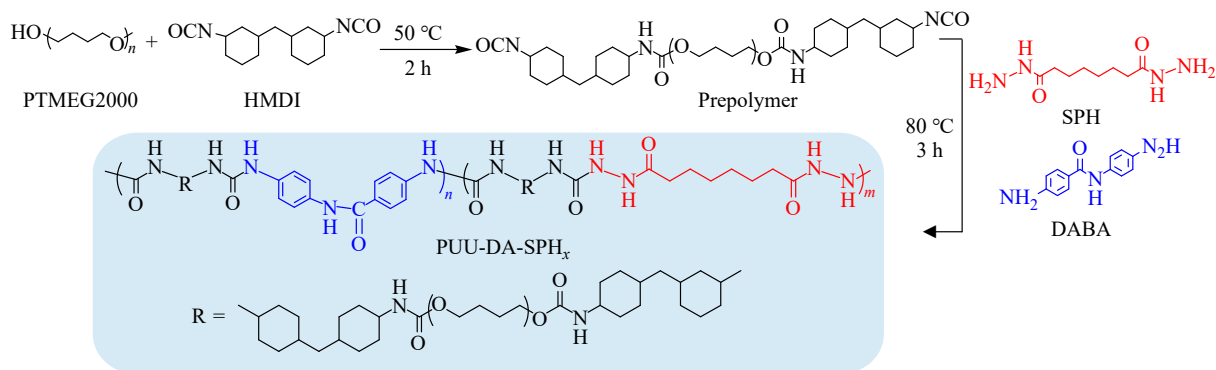


Fig. 2 Synthetic route to PUU-DA-SPH_x.

Table 1 Feed ratios for synthesizing PUU-DA-SPH_x elastomers.

Elastomer	<i>n</i> (HMDI) (mmol)	<i>n</i> (PTMEG) (mmol)	<i>n</i> (SPH) (mmol)	<i>n</i> (DABA) (mmol)
PUU-DA-SPH ₁	2.0	1.0	0.5	0.5
PUU-DA-SPH ₂	1.8	1.0	0.4	0.4
PUU-DA-SPH ₃	1.6	1.0	0.3	0.3
PUU-DA-SPH ₄	1.4	1.0	0.2	0.2
PUU-DA	1.6	1.0	0	0.6
PUU-SPH	1.6	1.0	0.6	0

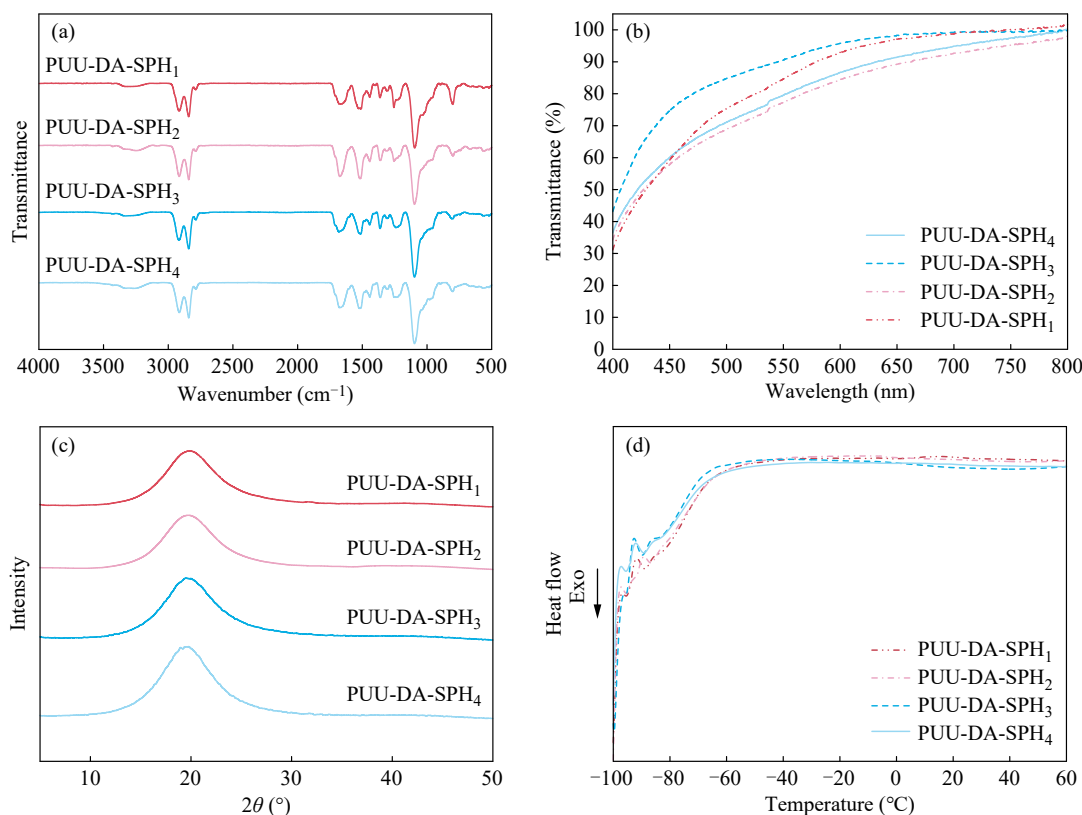
950, PerkinElmer, 美国)测定薄膜样品在 400~800 nm 波长范围内的透光率, 评估其透明度. 微观结构表征包括原子力显微镜(AFM), X射线衍射(XRD)测试以及示差扫描量热(DSC)测试. AFM 测试在 NanoSTAR (Bruker, 德国)仪器上进行, 在扫描模式下观察聚(脲-聚氨酯)薄膜的相分离行为; XRD 测试使用 Ultima IV (Rigaku, 日本)仪器, 在 $2\theta=5^\circ\sim50^\circ$ 范围内扫描; 样品的示差扫描量热仪测试在 NETZSCH 214 DSC (NETZSCH, 德国)仪器上进行, 所有样品均以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率从 -100°C 加热至 60°C 进行测试. 材料的力学性能通过 CMT4204 SANS 万能试验机 (Metex, 中国)测试, 样品为标准哑铃型 ($50\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 1\text{ mm}$), 拉伸速率为 $50\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. 自愈性

能测试中, 将试样切断后在 80°C 条件下愈合 5 h, 随后对其恢复的力学性能进行评估. 可循环利用性能测试中, 选取使用后的 PUU-DA-SPH₃ 膜材进行热压处理 (90°C , 30 min), 随后进行红外光谱、紫外-可见吸收光谱及拉伸性能测试, 以评价其分子结构、光学性能及力学性能的保持情况.

2 结果与讨论

2.1 弹性体的结构表征

PUU-DA-SPH_x 的合成通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)得到了验证(图 3(a)). FTIR 谱图显示, 2262 cm^{-1} 处的异氰酸酯基团(NCO)吸收峰已完全消失, 表明反应体系中的 NCO 已被充分转化, 无游离的 NCO. 同时, 在 1687 和 3317 cm^{-1} 处分

**Fig. 3** FTIR spectra (a), UV spectra (b), XRD patterns (c) and DSC thermograms (d) of PUU-DA-SPH_x.

别观察到羰基(C=O)和氨基(N-H)的特征吸收峰,证实了氨基甲酸酯键的成功形成.经固化成型后,3种弹性体(厚度1.0 mm)在可见光波段均表现出良好的透光性,在700 nm附近透过率接近100%(图3(b)).XRD分析显示(图3(c)),4种弹性体均没有明显的结晶峰,表明为无定形结构.同时,所有样品的DSC曲线(图3(d))均未出现结晶放热峰或熔融吸热峰,仅在低温段呈现与玻璃化转变相关的热流阶跃,表明材料中几乎不存在可检测的结晶相.DSC结合XRD结果表明,PUU-DA-SPH_x材料因引入刚柔协同的超分子链段和酰基氨基脲动态基团,分子链以动态氢键网络为主导,缺乏长程有序的结晶堆积,这种无定形特征正是材料实现高强韧性与可循环利用性协同的核心结构基础:无定形结构避免了结晶相带来的脆

性,使材料在受力时可通过链段滑移和氢键解离/重组耗散能量,从而表现出高韧性;动态氢键网络的可逆性(而非结晶相的固定结构)则赋予材料自修复和可循环利用能力.

为了探究刚柔协同作用对氢键的调控作用,我们对PUU-DA-SPH₃在30~120 °C温度范围内进行了温度依赖性傅里叶变换红外光谱测试.并且采用二维相关2D-COS技术,探究了PUU-DA-SPH_x体系内特定类型的层状氢键及相互作用(图4(a)、4(b)和表2).在同步2D-COS光谱中,观察到4组相关交叉峰 Φ_1 (1720, 3325)、 Φ_2 (1633, 3325)、 Φ_3 (1720, 3381)和 Φ_4 (1633, 3381)的出现.而在异步谱图中这些峰消失,证实了弹性体动态硬域中存在多级氢键作用^[17,18].

为定量分析刚柔协同作用对氢键含量的调控

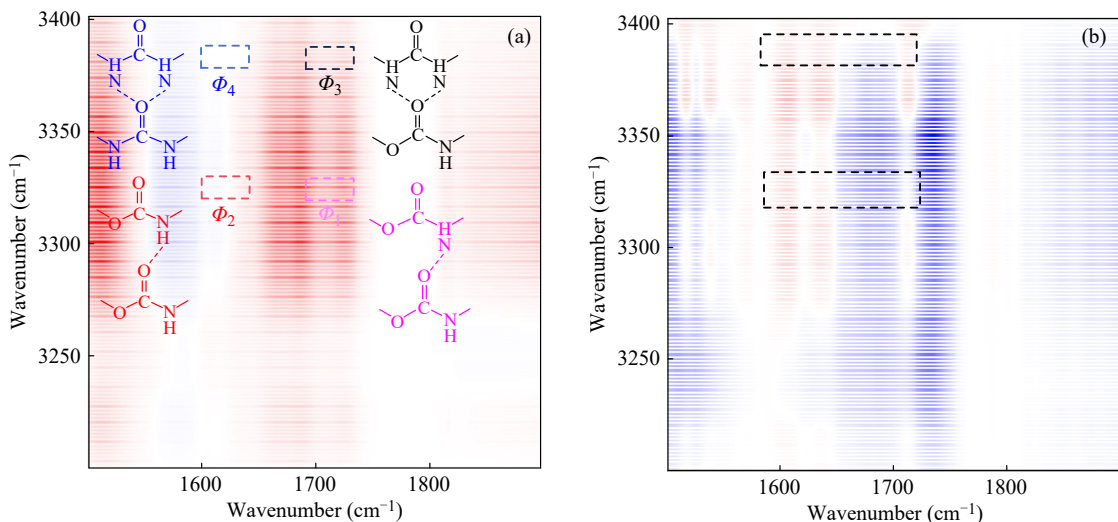


Fig. 4 Two-dimensional infrared curves of PUU-DA-SPH₃: (a) synchronous map; (b) asynchronous map (in the two-dimensional correlated FTIR spectrum, red, white, and blue regions represent positive correlation intensity, zero correlation intensity, and negative correlation intensity, respectively).

Table 2 Classification of different types of hydrogen bonds in PUU-DA-SPH_x.

Type of hydrogen bond	Hydrogen bond donor groups	Hydrogen bond acceptor groups	Hydrogen bond type
Strong hydrogen bonds	Urea (N-H)	Urea (C=O)	N-H...O=C
	Urea (N-H)	ASCZ (C=O)	N-H...O=C
	ASCZ (N-H)	ASCZ (C=O)	N-H...O=C
	ASCZ (N-H)	Urea (C=O)	N-H...O=C
	SPH (N-H)	ASCZ (C=O)	N-H...O=C
	SPH (N-H)	Urea (C=O)	N-H...O=C
	ASCZ (N-H)	PTMEG (O)	N-H...O
	Urea (N-H)	PTMEG (O)	N-H...O
Weak hydrogen bonds	SPH (N-H)	PTMEG (O)	N-H...O
	ASCZ (C=O)	DABA (N-H)	C=O...H-N
	SPH (N-H)	SPH (C=O)	N-H...O=C

效果, 对一维 FTIR 谱图中 C=O 伸缩振动区域(与氢键作用直接相关)进行去卷积积分峰处理^[11,12,19]. C=O 吸收区(1600~1800 cm^{-1})的分峰处理采用 Origin 软件完成, 先通过二阶导数法识别隐藏峰位置, 确定自由羰基与氢键结合羰基的初始峰位; 随后使用 Gaussian 拟合函数进行非线性最小二乘拟合. 拟合基线采用线性校正, 并限定峰位与半高宽(FWHM)的合理范围以保证结果稳定. 所有样品的拟合相关系数 R_2 均高于 0.995, 表明拟合结果具有良好的可靠性. 弹性体成功地卷曲成 7 个不同的亚峰(图 5(a)~5(c)和表 3). 这些亚峰分别归因于: 氨基甲酸酯基团中游离 C=O 键(1717~1714 cm^{-1})与氢键有序 C=O 键(1708~1707 cm^{-1})的谱段; 脲基团中游离 C=O 键(1699~1695 cm^{-1})、氢键无序 C=O 键(1687~1641 cm^{-1})及有序 C=O 键(1633~1632 cm^{-1})谱段; 酰胺键的无序 C=O 键(1613~1611 cm^{-1})部分. 通过定量分析可以发现, 样品 PUU-DA-SPH₃ 中结合氢键的比例最高, 达到 74.1%, 这意味着弹性体 PUU-DA-SPH₃ 中形成了更密集的氢键阵列, 这可能会带来更优异的力学性能. 这是因为我们通过适当调控刚柔链段的比例对弹性体结构进行了优化, 其中, 刚性链段一方面为氢键的形成提供了稳定的结合位点, 另一方面可以抑制分子链无序运动导致的氢键断裂; 柔性链段则赋予了弹性体适当的链段活动性, 促进了氢键供体与受体的有效接触. 在二者的协同作用下, 不仅提升了结合氢键的形成效率, 并减少了自由 C=O 的占比, 实现了对氢键含量与作用稳定性的定向调控.

2.2 弹性体的机械性能

为精准验证刚柔协同策略对材料力学性能的调控效能, 对不同刚柔配比的 PUU-DA-SPH_x 系列样品开展单轴拉伸测试. PUU-DA-SPH_x 的工程应力-应变行为如图 6(a)所示, 随着对刚柔协同作用的调节, 材料性能呈现明显差异. 柔性相互作用占主导时(PUU-DA-SPH₁), 材料缺乏足够刚性支撑构建稳定的氢键硬域, 虽然断裂伸长率 1978% 最高, 但拉伸强度不够(14.26 MPa). 而刚性相互作用占主导时(PUU-DA-SPH₄), 硬段过度聚集形成团聚, 易诱发裂纹快速扩展, 最终仅在断裂伸长率为 1231% 就发生断裂. 当刚柔协同作用最佳时, 所获得的 PUU-DA-SPH₃ 展现出最优的综合力学性能, 拉伸强度高达 64.55 MPa, 断裂

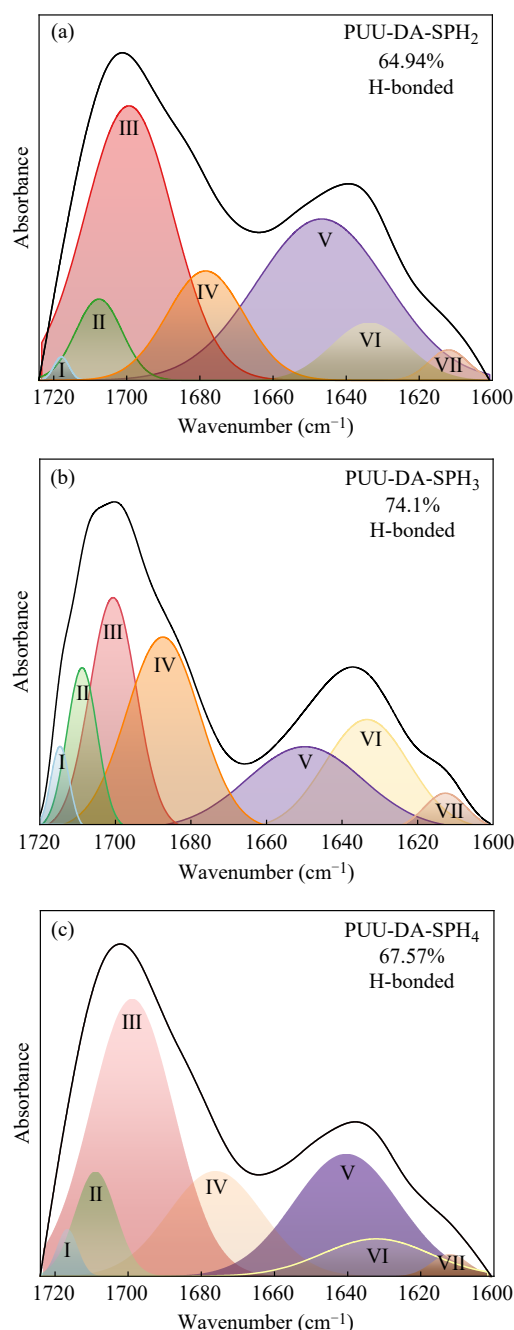


Fig. 5 FTIR spectra of (a) PUU-DA-SPH₂, (b) PUU-DA-SPH₃, and (c) PUU-DA-SPH₄ in the C=O stretching vibration region.

伸长率为 1828.36%, 实现了强度与韧性的良好平衡. 进一步的真应力-应变分析(图 6(b)和 6(c))显示, PUU-DA-SPH₃ 的真实断裂应力达到 1.24 GPa, 其韧性高达 336.14 $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$, 是天然蜘蛛丝(约 135 $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$)的 2.48 倍^[20,21], 充分展现出该材料卓越的能量耗散能力与结构优化效果. 同时, 与单一扩链剂制备的对照组样品(PUU-DA、PUU-SPH)相比, PUU-DA-SPH₃ 的力学性能实现了显著协

Table 3 Summary of C=O peak area ratios in different environments.

Assignment		Wavenumber (cm ⁻¹)			Area (%)		
		PUU-DA-SPH ₂	PUU-DA-SPH ₃	PUU-DA-SPH ₄	PUU-DA-SPH ₂	PUU-DA-SPH ₃	PUU-DA-SPH ₄
$\nu_{(C=O)}$	Free	1717	1714	1716	2.57	2.97	1.70
urethane amide	H-bonded (Ordered)	1707	1708	1708	5.97	9.47	7.75
	Free	1699	1700	1698	32.49	22.93	30.73
$\nu_{(C=O)}$	H-bonded (Disordered)	1678	1687	1676	17.64	25.31	20.80
urea amide	H-bonded (Disordered)	1646	1649	1641	32.43	18.56	30.43
	H-bonded (Ordered)	1633	1633	1632	7.04	17.83	7.12
$\nu_{(C=O)}$ amide	H-bonded	1612	1611	1613	1.86	2.92	1.47
Total number of hydrogen bonding					64.94	74.10	67.57

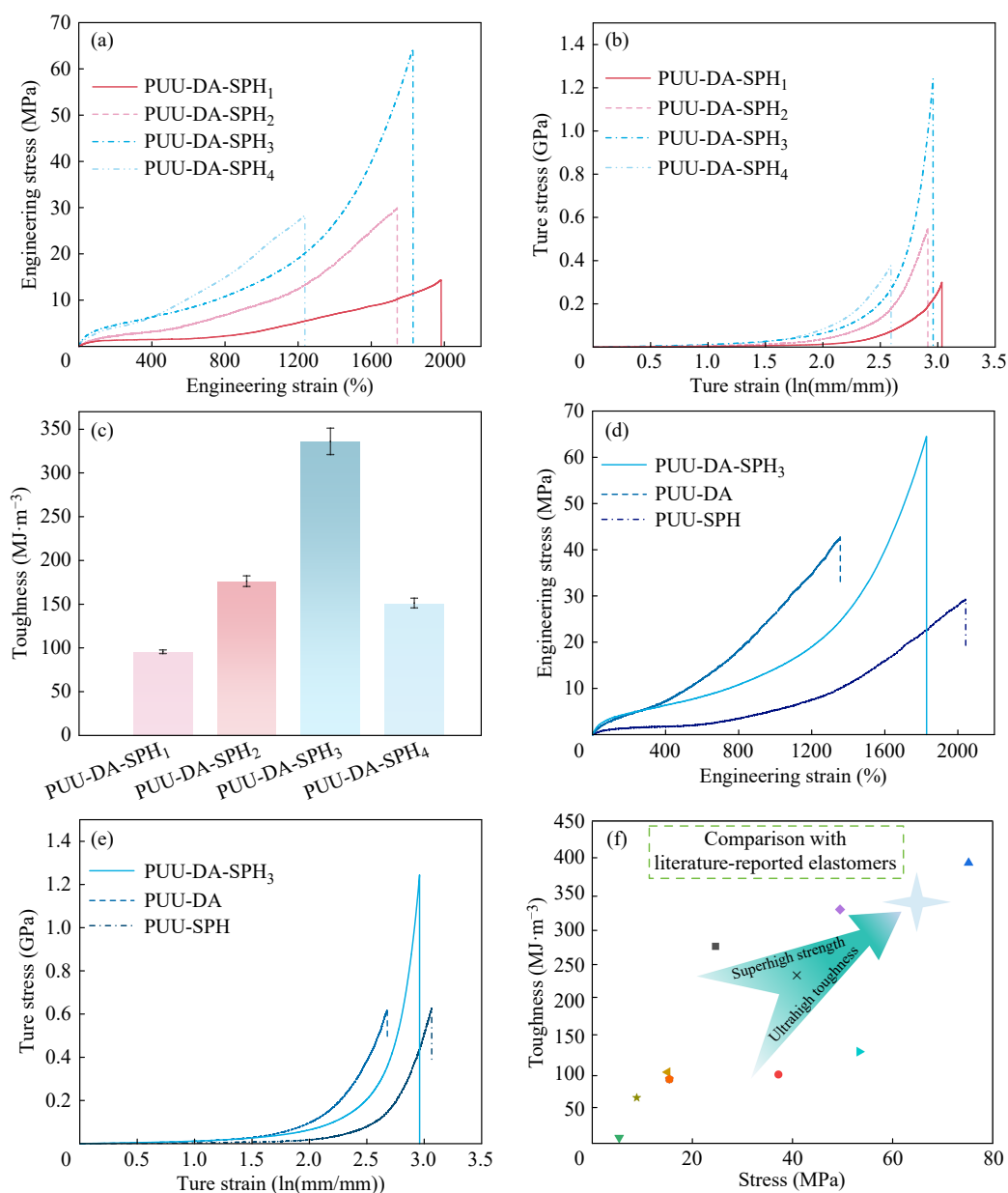


Fig. 6 (a) Engineering stress-strain curves, (b) true stress-strain curves and (c) toughness histograms of PUU-DA-SPH_x; (d) Engineering stress-strain curves and (e) true stress-strain curves of PUU-DA-SPH₃, PUU-DA and PUU-SPH; (f) Comparison chart of tensile strength and toughness between PUU-DA-SPH₃ and common elastomers.

同提升(图 6(d)和 6(e)): 仅含 DABA 的 PUU-DA 样品因刚性链段过度聚集导致伸长率受限, 仅含 SPH 的 PUU-SPH 样品则因柔性链间关联薄弱导致拉伸强度较弱. 而 PUU-DA-SPH₃ 通过 DABA 与 SPH 在刚柔比例及化学计量上的优化平衡, 实现了对 2 类缺陷的同步破解. 这一结果的本质, 源于二者在分子层面构建的刚性锚定-柔性调节协同机制. 具体而言, DABA 的刚性芳香骨架赋予其 -NH₂ 氢键供体极强的空间定向性, 可作为稳定的氢键锚定位点, 从分子层面保障氢键硬域的密度与空间排布稳定性; SPH 含有的柔性 -NH-NH-CO- 链段则具备高构象自由度, 能通过局部链段运动动态调整氢键作用状态, 显著提升氢键形成效率与网络连续性.

这种优化平衡一方面避免刚性过强导致的链段取向受限、硬域团聚问题, 另一方面解决柔性过强引发的链间关联减弱、氢键网络不连续缺陷. 同时, DABA 与 SPH 在氢键强度、供体取向及构象自由度上的固有差异, 会诱导分子层面的微尺度错配, 这种错配既抑制刚性链段的过度堆砌, 又维持氢键网络的微观异质性, 最终形成具

有自调控能力的动态氢键网络, 实现硬段有序分布与界面氢键动态重构, 进而达成强度与韧性的同步优化. 如图 6(f)所示, PUU-DA-SPH₃ 在强度与韧性 2 大核心指标上, 均优于文献中报道的大多数高强度弹性体^[22~28].

随后我们对 PUU-DA-SPH₃ 的综合实用性进行了表征. 图 7(a)展示了 PUU-DA-SPH₃ 的卓越机械坚固性, 其中尺寸为 15 cm × 8 cm × 1 mm 的 0.183 g 样品能够拉起一个重 6 kg (32786 倍于自身重量)的哑铃, 而不会发生断裂. 与此同时, PUU-DA-SPH₃ 弹性体具有优异的抗穿刺性. 如图 7(b)和 7(c)所示, 0.3 mm 厚的试样在穿孔前承受了 85.2 N 的穿透力, 针头位移为 86.8 mm^[29]. 最后, 为了验证 PUU-DA-SPH₃ 的弹性特征, 我们进行了 (0%~500%) 循环拉伸实验. 结果表明, 首次循环拉伸曲线呈现显著滞后现象, 这可归因于外力作用下氢键的断裂. 这些键无法快速恢复, 导致大量能量耗散. 经过 90 min 等待后, 循环拉伸曲线逐渐恢复至初始状态. 这表明断裂的氢键随时间重新形成, 导致弹性逐渐恢复, 侧面证实了氢键具有动态可逆性, 能够重建连接(图 7(d)).

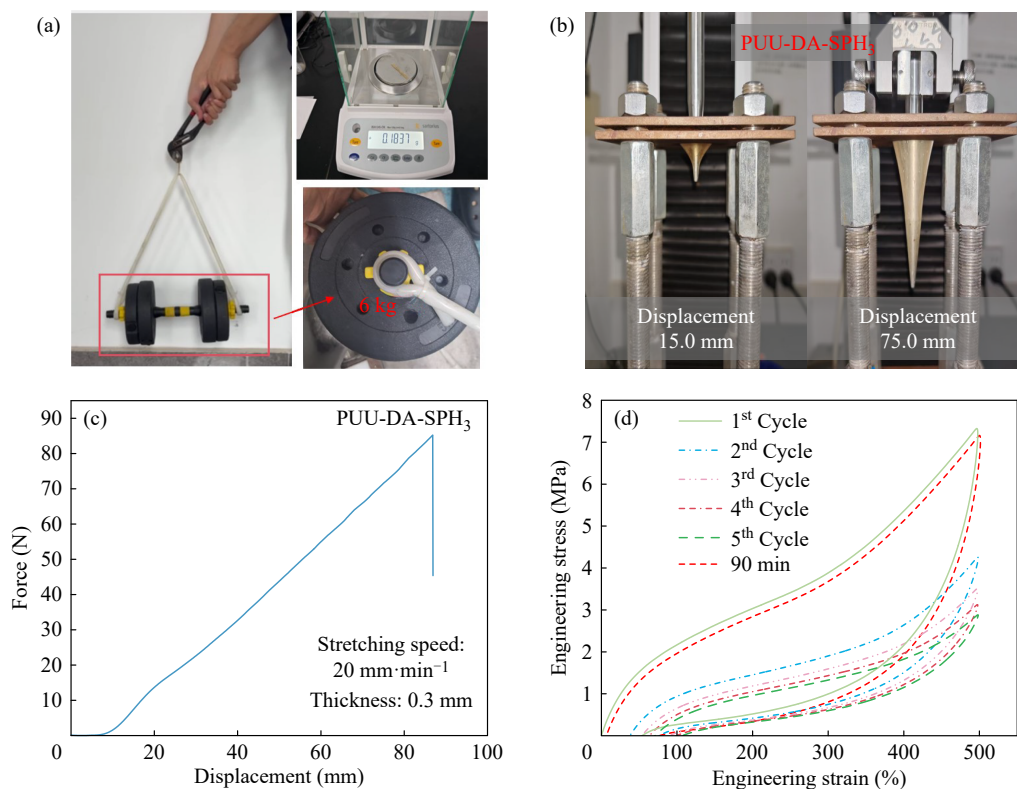


Fig. 7 (a) Photographs of PUU-DA-SPH₃ lifting a 6-kg dumbbell; (b) Photographs showing the performance of PUU-DA-SPH₃ film in the puncture test; (c) Schematic diagram of the puncture test for PUU-DA-SPH₃; (d) Cyclic tensile curves of PUU-DA-SPH₃.

为深入探究PUU-DA-SPH_x材料力学性能差异的结构根源,我们对不同样品进行了AFM观察(图8).结果表明,三者的AFM相位对比度与域结构显著不同并直接对应其拉伸行为:PUU-DA-SPH₂样品的微相分离度最低、相尺寸小且分布分散,从而使强度不足以形成有效的应力传递网络,链段可自由滑移,因而强度偏低而延展性

高.PUU-DA-SPH₃样品表明存在适度的相分离,形成大小合适的硬域,既能承载外力又不显著降低链段柔性,刚柔结构协同匹配,因此兼具较高的强度和韧性.PUU-DA-SPH₄样品存在明显刚性团聚区域,这种结果导致当应力达到临界值时,裂纹会在聚集区域快速萌生并沿相界面扩展,最终导致材料断裂伸长率最低.

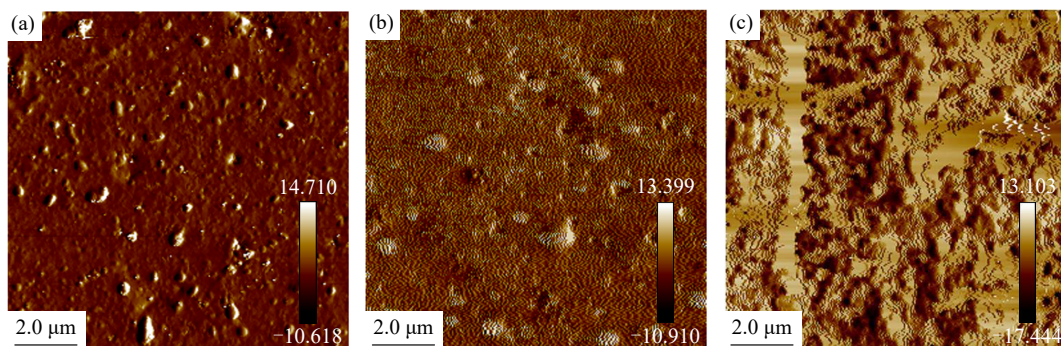


Fig. 8 AFM images of 3 PUU-DA-SPH_x elastomers: (a) PUU-DA-SPH₂, (b) PUU-DA-SPH₃, (c) PUU-DA-SPH₄.

2.3 自愈合及可重复加工性能

为了验证PUU-DA-SPH₃的自愈合行为,我们用剪刀将PUU-DA-SPH₃弹性体(厚度0.36 mm)切割为完全分离的2部分,随后将断裂处重新贴合并滴加两滴乙醇,最后将2段样品置于80 °C烘箱中恒温处理5 h以完成修复(图9(a))^[30~32].取出修复过后的样条对其进行拉伸测试,结果表明,拉伸强度修复效率高达90%,断裂伸长率修

复效率达95%(图9(b)).与此同时,为了评估其可循环利用性能,我们将PUU-DA-SPH₃样品裁剪成碎块,然后在90 °C,30 min的条件下进行热压,最终得到重新加工后的薄膜^[33].发现经过5次循环后,样品的化学结构和透过率保持不变(图10(a)和10(b)),并且循环第5次时的拉伸强度和断裂伸长率分别为初始的91%和98%,展现出优异的可循环利用性能(图10(c)).

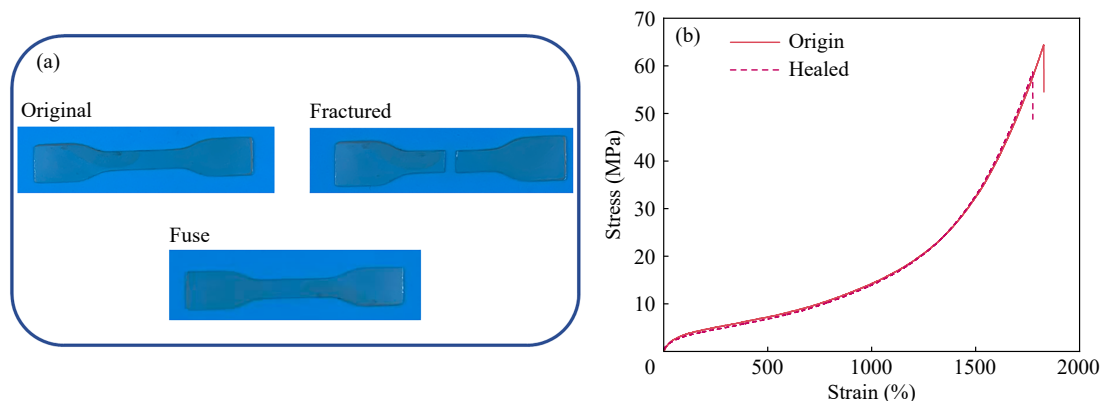


Fig. 9 (a) Photographs of PUU-DA-SPH₃ before and after healing; (b) Mechanical property test results of PUU-DA-SPH₃ before and after self-healing.

通过变温红外测试,我们系统阐明了PUU-DA-SPH₃弹性体的自修复与可循环利用机理(图11(a)).测试结果显示,在60~120 °C区间内,材料中NCO的特征峰逐渐重现且强度随温度升高而增强(图11(b)和11(c)).需要强调的是,这一

现象并非源自氨基甲酸酯键在中低温下直接断裂,而是归因于刚柔协同调控下ASCZ基团与氢键网络的动态响应行为^[34~36].具体机制如下:首先,随着温度升高,分子链段的运动与扩散能力显著增强,使得ASCZ基团所形成的动态键合结

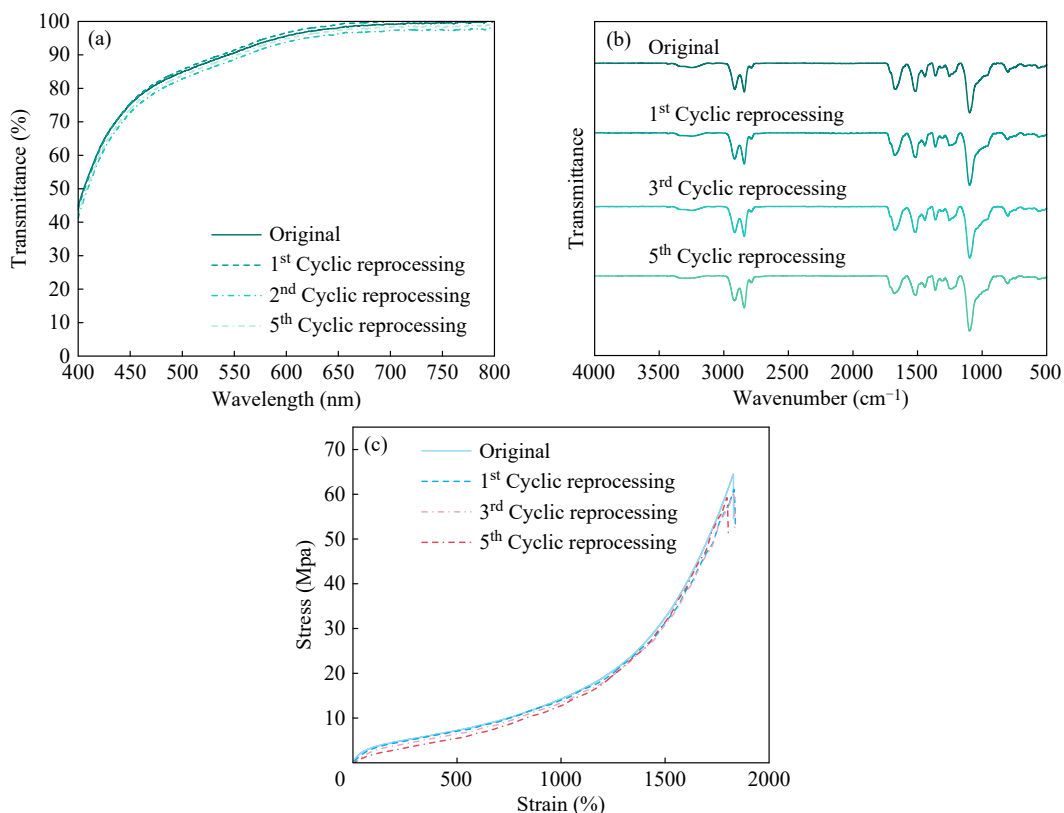


Fig. 10 UV transmittance test patterns (a), infrared test patterns (b) and mechanical property test patterns (c) of PUU-DA-SPH₃ before and after cyclic reprocessing.

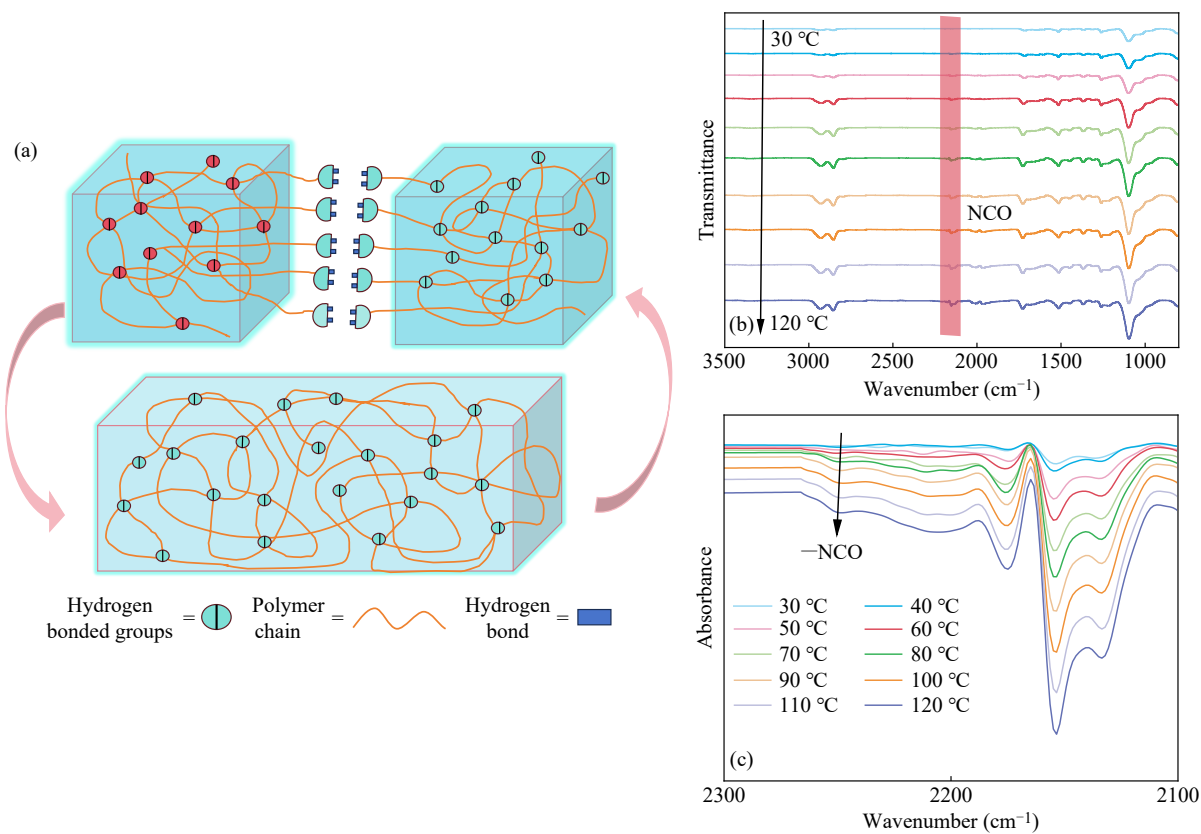


Fig. 11 (a) Cyclic reprocessability mechanism diagram of PUU-DA-SPH₃; (b) Variable-temperature infrared spectra of PUU-DA-SPH₃; (c) PUU-DA-SPH₃ localized temperature-variable infrared test spectra.

构能够发生可逆转化,从而释放出少量处于暂时结合状态的NCO基团.其次,由DABA与SPH协同构建的氢键网络在升温过程中发生可逆解离与重组,不仅为链段运动提供额外自由度,也进一步促进了可逆转化过程中NCO的暴露.正是在这两个机制的协同作用下,NCO特征峰在红外光谱中表现为逐步增强的趋势.该结果直接证实,通过刚柔并济策略构建的ASCZ基氢键网络具有明确的动态可逆性,可在温度刺激下实现动态键可逆转化—氢键解离重组的协同循环,为弹性体的自修复与循环利用性能提供了核心结构支撑.

3 总结

通过在PU中引入超分子扩链剂,实现了刚柔

协同作用对氢键网络的精细化调控.具体来说,通过DABA和SPH的协同引入,在赋予材料动态ASCZ基团提高可循环性的同时,还通过对氢键相互作用的精准调控,有效缓解了氢键的过度聚集所导致的能量耗散受损问题,最终实现材料强度、韧性与可循环利用性的协同平衡.得益于这一结构设计,所制备的PUU-DA-SPH₃表现出优异的综合性能:最大拉伸强度达64.55 MPa,韧性高达336.14 MJ·m⁻³,自愈合拉伸强度效率超过90%,并在多次循环后仍能保持稳定的力学性能和透过率.综上,本工作提出了一种基于刚柔协同效应的聚(脲-聚氨酯)设计策略,为开发兼具高强韧性、可循环利用性的高性能聚(脲-聚氨酯)弹性体提供了新的思路.

REFERENCES

- 1 Tang, X. J.; Chen, Z. H.; Liu, J. Y.; Chen, Z. Y.; Xie, W. M.; Evrendilek, F.; Buyukada, M. Dynamic pyrolysis behaviors, products, and mechanisms of waste rubber and polyurethane bicycle tires. *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 402, 123516.
- 2 Qian, B.; Wang, Y. P.; Wu, Z. K.; Jia, Y. J.; Liu, M.; Su, J. L.; Wang, Y. H.; Zhao, Z. C.; Wu, J. N.; Sun, W.; Tian, M.; You, Z. W. Synergistic dual-dynamic covalent bonds enable robust, harsh environment-resistance, and structure evolution self-monitoring polyurethane adhesives. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, doi: 10.1002/adfm.202509916.
- 3 Li, C. L.; Dong, W. B.; Li, L. Y.; Dou, Z. L.; Li, Y. H.; Wei, L. H.; Zhang, Q.; Fu, Q.; Wu, K. A strain-reinforcing elastomer adhesive with superior adhesive strength and toughness. *Mater. Horiz.*, **2023**, 10(10), 4183–4191.
- 4 Xue, Y. J.; Zhang, M.; Huo, S. Q.; Ma, Z. W.; Lynch, M.; Tuten, B. T.; Sun, Z. Q.; Zheng, W.; Zhou, Y. H.; Song, P. G. Engineered functional segments enabled mechanically robust, intrinsically fire-retardant, switchable, degradable Polyurethane adhesives. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(49), 2409139.
- 5 Li, R.; Li, L. F.; Qiu, W. L.; Zhu, D. Y.; Qiu, X. Q.; Ou, R. X.; Liu, B. H.; Liu, W. F. Sustainable waterborne polyurethane adhesive with superstrong adhesion performance and excellent weatherability from biomass lignin and CO₂-based polyols. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(34), 2422605.
- 6 Mahmood, S.; Khan, A.; Kant, C.; Chu, C. W.; Katiyar, M.; Lin, H. C. Transparent, stretchable, and self-healable gas barrier films with 2D nanoplatelets for flexible electronic device packaging applications. *Adv. Mater. Interfaces*, **2023**, 10(5), 2202093.
- 7 Yang, Z. P.; Zhang, S. F.; Chen, Z. P.; Lai, X. J.; Li, H. Q.; Zeng, X. R. Self-healing and degradable polycaprolactone-based polyurethane elastomer for flexible stretchable strain sensors. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(1), 905–914.
- 8 Zhao, P.; Zhang, J.; Lou, Y. H.; Li, J. L.; Han, G. Q.; Zeng, S. Q.; Wang, Y. Y.; Liu, Y. Z.; Yu, H. P. Ultratough polyurethane elastomers for artificial ligaments. *ACS Mater. Lett.*, **2024**, 6(8), 3226–3237.
- 9 Ramezani, M.; Monroe, M. B. B. Biostable segmented thermoplastic polyurethane shape memory polymers for smart biomedical applications. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, 4(3), 1956–1965.
- 10 Johansen, M. B.; Donslund, B. S.; Kristensen, S. K.; Lindhardt, A. T.; Skrydstrup, T. Tert-amyl alcohol-mediated deconstruction of polyurethane for polyol and aniline recovery. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, 10(34), 11191–11202.
- 11 Wang, L. P.; Zhang, K. Q.; Zhang, X. X.; Tan, Y.; Guo, L. F.; Xia, Y. G.; Wang, X. Mismatched supramolecular interactions facilitate the reprocessing of super-strong and ultratough thermoset elastomers. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(28), 2311758.
- 12 Yin, X. S.; Huang, Z. Y.; Zhao, X.; Li, B. T.; Wu, J. X.; Kuang, Y. L.; Sun, Y. J.; Lin, X. F.; Lin, W. J.; Ji, L.; Yi, G. B. Mismatched hydrogen bond donor-acceptor stoichiometry strategy enables high-strength, crack-resistant, and recyclable thermosetting polyurethane elastomer. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, doi: 10.1002/adfm.202514438.
- 13 Xu, Y. W.; Zhou, S.; Wu, Z. H.; Yang, X. Y.; Li, N.; Qin, Z. H.; Jiao, T. F. Room-temperature self-healing and recyclable polyurethane elastomers with high strength and superior robustness based on dynamic double-crosslinked structure. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 466, 143179.

- 14 Liang, H. R.; Xu, Y. F.; Song, J.; Cui, Y. X.; Chen, Y. B.; Cao, Y.; An, Q. L.; Yin, L. X.; Bu, T. A.; Wang, Z. High-performance easy-degradable and recyclable thermosetting polyurethanes *via* dynamic cross-linking and abundant hydrogen bonding for foam sensor applications. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 514, 163277.
- 15 Wang, X. Y.; Xu, J.; Zhang, X. R.; Yang, Z. H.; Zhang, Y. M.; Wang, T. M.; Wang, Q. H. Molecularly engineered unparalleled strength and supertoughness of poly(urea-urethane) with shape memory and clusterization-triggered emission. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(45), 2205763.
- 16 Zhang, C. R.; Lu, Q. C.; Song, M.; Luo, Z. Y.; Duan, L.; Luo, Y. L. Mechanically robust and highly transparent polyurethane elastomer with excellent adhesion enabled by hierarchical hydrogen bonds. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2025**, 142(32), e57281.
- 17 Lu, Q. C.; Duan, L.; Liu, Y.; Zhang, C. R.; Zhang, Z. B.; Luo, Z. Y.; Li, C. H.; Luo, Y. L. Dragonfly wing-inspired reticular hierarchical structure enables strong and tough supramolecular elastomers. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(36), 2506282.
- 18 Wang, D.; Wang, Z. F.; Ren, S. Y.; Xu, J. H.; Wang, C.; Hu, P.; Fu, J. J. Molecular engineering of a colorless, extremely tough, superiorly self-recoverable, and healable poly(urethane-urea) elastomer for impact-resistant applications. *Mater. Horiz.*, **2021**, 8(8), 2238–2250.
- 19 Wang, L. P.; Guo, L. F.; Zhang, K. Q.; Xia, Y. G.; Hao, J. C.; Wang, X. Development of tough thermoplastic elastomers by leveraging rigid-flexible supramolecular segment interplays. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(29), e202301762.
- 20 Song, Y. H.; Li, J. L.; Song, G. J.; Li, X. R. Tough and self-healing waterborne polyurethane elastomers *via* dynamic hydrogen bonds design for flexible conductive substrate applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, 16(2), 2683–2691.
- 21 Wei, J.; Ma, Y. C.; Hu, Y.; Zhu, J. L.; Gou, H. L.; Qian, D.; Fan, H. Enhanced mechanical strength and water resistance in waterborne polyurethanes through hydroxyl-functionalized MQ silicone resin modification. *Prog. Org. Coat.*, **2024**, 194, 108555.
- 22 Dong, F. H.; Yang, X. X.; Guo, L. Z.; Wang, Y. Q.; Shaghaleh, H.; Huang, Z.; Xu, X.; Wang, S. F.; Liu, H. Self-healing polyurethane with high strength and toughness based on a dynamic chemical strategy. *J. Mater. Chem. A*, **2022**, 10(18), 10139–10149.
- 23 Guo, Y. F.; Chen, S.; Sun, L. J.; Yang, L.; Zhang, L. Z.; Lou, J. M.; You, Z. W. Degradable and fully recyclable dynamic thermoset elastomer for 3D-printed wearable electronics. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(9), 2009799.
- 24 Li, Z. Q.; Zhu, Y. L.; Niu, W. W.; Yang, X.; Jiang, Z. Y.; Lu, Z. Y.; Liu, X. K.; Sun, J. Q. Healable and recyclable elastomers with record-high mechanical robustness, unprecedented crack tolerance, and superhigh elastic restorability. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(27), 2101498.
- 25 Liu, Z. X.; Guo, W.; Wang, W. Y.; Guo, Z. J.; Yao, L. F.; Xue, Y.; Liu, Q.; Zhang, Q. Y. Healable strain sensor based on tough and eco-friendly biomimetic supramolecular waterborne polyurethane. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(4), 6016–6027.
- 26 Xiao, X. Z.; Zhou, S. K.; Gu, L. Clusterization-triggered emission of waterborne polyurethane: the role of carboxyl groups. *Macromolecules*, **2024**, 57(1), 88–97.
- 27 Ye, T.; Liu, J. Y.; Sun, J. J.; Tan, J. L.; Chen, X.; Yin, Y. J.; Wang, C. X. Healable, luminescent, notch-insensitive waterborne polyurethane *via* noncovalent crosslinking with hydrogen bonds and ionic interactions. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 475, 146393.
- 28 Zheng, Z. H.; Liang, D. S.; Deng, H. H.; Xie, F.; Chen, X. M.; Luo, Y.; Zhang, C. Q. Castor oil-based, robust, non-leaching and durable antibacterial waterborne polyurethane/polyhexamethylene guanidine composites prepared *via* an electrostatic self-assembly strategy. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 462, 142060.
- 29 Guo, R.; Zhang, Q.; Wu, Y. S.; Chen, H. B.; Liu, Y. H.; Wang, J. J.; Duan, X. L.; Chen, Q.; Ge, Z. S.; Zhang, Y. F. Extremely strong and tough biodegradable poly(urethane) elastomers with unprecedented crack tolerance *via* hierarchical hydrogen-bonding interactions. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(21), 2212130.
- 30 Chen, X. C.; Tian, Y. T.; Lin, M.; Zhu, D. D.; Wang, X. L. Reusable ultratough supramolecular polyurethane-urea elastomer *via* rigid-flexible mismatched hard segments and a “train coupling mechanism”. *Macromolecules*, **2025**, 58(16), 8777–8785.
- 31 Li, Y. P.; Jin, Y.; Zeng, W. H.; Jin, H. Y.; Shang, X.; Zhou, R. Bioinspired fast room-temperature self-healing, robust, adhesive, and AIE fluorescent waterborne polyurethane *via* hierarchical hydrogen bonds and use as a strain sensor. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(29), 35469–35482.
- 32 Du, Y. M.; Wang, H.; Li, X. F.; Liu, J. C.; Liu, Y. Y.; Zhang, W.; Liu, Q.; Da, Y. S.; Li, H.; Sun, Z. P.; Dong, Y.; Tian, X. Y. Ethanol-assisted room-temperature rapid self-healing polydimethylsiloxane-polyurea/carbon composite elastomers for energy harvesters and smart sensors. *J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12(4), 2024–2035.
- 33 Kim, S.; Felsenthal, L. M.; Sala, O.; Welz, O.; Bergeler, M.; Alsbaiee, A.; Dichtel, W. R. Reprocessing thermoset polyurethane foams using their residual polymerization catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147(39), 35655–35663.

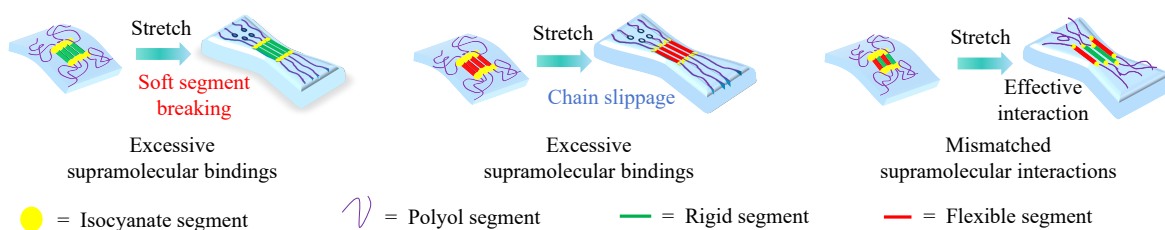
- 34 Fu, D. H.; Pu, W. L.; Escorihuela, J.; Wang, X. R.; Wang, Z. H.; Chen, S. Y.; Sun, S. J.; Wang, S.; Zuilhof, H.; Xia, H. S. Acylsemicarbazide moieties with dynamic reversibility and multiple hydrogen bonding for transparent, high modulus, and malleable polymers. *Macromolecules*, **2020**, 53(18), 7914–7924.
- 35 Yang, X.; Wang, Y. D.; Zhang, X. K.; Jian, Z. W.; Lu, X. L.; Wang, Z. H.; Xia, H. S. Carbon fiber reinforced epoxy resin composites with excellent recyclable performance *via* dynamic acylsemicarbazide moieties. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2023**, 5(7), 5189–5199.
- 36 Wang, S.; Fu, D. H.; Wang, X. R.; Pu, W. L.; Martone, A.; Lu, X. L.; Lavorgna, M.; Wang, Z. H.; Amendola, E.; Xia, H. S. High performance dynamic covalent crosslinked polyacylsemicarbazide composites with self-healing and recycling capabilities. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(7), 4055–4065.

Research Article

Rigid-flexible Synergy for Constructing High-strength, Tough, and Recyclable Poly(urea-urethane) Elastomers

Jian-ye Lu, Qing-chuang Lu, Zhen-yang Luo, Yan-long Luo*
(College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037)

Abstract To address the challenge of cyclic reprocessing of high-strength and tough polyurethane (PU), this study introduces supramolecular segments into PU to construct a rigid-flexible synergistic multilevel dynamic network. The rigid segment 4,4'-diaminobenzamide (DABA) induces the formation of a strong hydrogen bond system *via* its aromatic ring structure to provide structural support and enhance material strength, whereas the flexible segment sebacoyl hydrazide (SPH) establishes a weak hydrogen bond system through its long-chain aliphatic structure, alleviating stress concentration and dissipating energy owing to its segment migration capability. Additionally, the acylsemicarbazide (ASCZ) groups introduced by both segments endowed the hydrogen-bond network with dynamic reversibility. The prepared PUU-DA-SPH₃ elastomer exhibited excellent comprehensive properties, with a tensile strength of 64.55 MPa and toughness of 336.14 MJ·m⁻³. Moreover, it maintained a stable performance after multiple cycles of hot-press reprocessing (tensile strength retention rate of 91% and toughness retention rate of 98%). This study provides a novel approach for designing polyurethanes that integrate high strength, toughness, and cyclic reprocessability.



Keywords Combination of rigidity and flexibility; Hydrogen bonding; Acylsemicarbazide; Cyclic reprocessability; High-toughness and high-strength materials

* Corresponding author: Yan-long Luo, E-mail: luoyanlong@njfu.edu.cn