

引用格式:刘子琳,甘淼,王欣,等. 本征型自愈合聚氨酯弹性体材料的研究进展[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2026,53(4):1-13.

LIU ZiLin, GAN Miao, WANG Xin, et al. Recent progress in intrinsic self-healing polyurethane elastomer materials[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2026, 53(4): 1-13.

本征型自愈合聚氨酯弹性体材料的研究进展

刘子琳 甘 淼 王 欣 陈 智 殷德贤* 赵秀英*

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 自愈合材料可感知损伤并通过内在机制进行修复,可解决高分子材料在服役过程中出现的性能衰减、寿命缩短等问题,是高分子材料领域重要的研究方向。自愈合技术可分为外援型和本征型两大类。外援型自愈合依赖载体-愈合剂-催化剂协同体系,虽愈合方式简便,但存在原料成本高、工艺复杂、同一损伤部位愈合次数有限等问题。本征型自愈合通过分子设计构建动态键网络,可实现多次循环愈合,克服了外援型技术的局限性。相较于橡胶与环氧树脂,聚氨酯弹性体因分子结构的高度可设计性,更易适配动态键网络,是引入自愈合功能的优选基材;同时,其兼具高弹性、高强度及优良的耐候性,广泛应用于机械装备、航空航天等领域,但却易因外力损伤而出现性能失效。采用动态键网络设计-性能调控-场景适配的系统性分析框架详细地阐述了动态键自愈合机理、协同效应、性能优化及场景适配需求,介绍了本征型自愈合聚氨酯弹性体在可穿戴电子设备、黏合剂等领域的应用,并指出性能平衡难、环境适应性差等挑战,以期为导向的自愈合聚氨酯弹性体研发提供一定参考。

关键词: 本征型自愈合; 动态键; 聚氨酯; 弹性体

中图分类号: TQ334.1 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2026.04.001

引 言

高分子材料在服役过程中易受外力作用而形成微观裂纹或宏观损伤,导致性能衰减、服役寿命缩短,甚至引发安全隐患,这已成为制约其高端化应用的关键问题。自愈合高分子材料作为一类具备智能响应特性的先进功能材料,能够在感知自身损伤后,通过内在机制对受损部位进行修复,使其部分或完全恢复初始性能。自愈合材料的研究为解决材料损伤难题提供了新思路,同时契合了绿色可持续材料发展的需求,已成为高分子材料领域的重点研究方向。

依据自愈合机制,自愈合技术可分为外援型与本征型两大类。外援型自愈合技术的核心是构建载体-愈合剂-催化剂协同体系,通过在材料基体内预先植入负载愈合剂的微胶囊或微管路等载体结构实现自愈合^[1-2]。当高分子材料受损时,裂纹扩展会触发载体破裂,释放的愈合剂与催化剂发生化学反应,在裂纹界面形成愈合层。外援型自愈合技术虽然具备愈合方法简便、效率较高等优势,但在实际应用中仍存在原料成本高、制备工艺复杂、同一损伤部位的愈合次数有限等问题,这使得材料自愈合性能难以长期维持。与外援型技术相比,本征型自愈合技术通过精准的分子结构设计,将动态可逆键巧妙地构筑于材料基质中。当材料受损时,通过加热、光照、pH 调控等外部刺激触发动态键的解离与重组,从而实现自愈合。本征型自愈合机制的核心在于构建动态键网络^[3],构成该网络的动态键可分为动态共价键(如二硫键、Diels-Alder 反应型动态键、硼酸酯键、脲-氨基甲酸酯键等)与动态非共价键(如氢键、金属配位键、 π - π 堆叠等)。凭借这种材料内部固有可逆动态键的断裂与重组特性,本征

收稿日期:2025-11-13

基金项目:国家重点研发计划(2024YFB3713004);中央高校基本科研业务费专项资金(BH202524)

第一作者:男,2002年生,硕士生

*通信联系人

E-mail:殷德贤,yindx96@163.com;

赵秀英,zhaoxy@mail.buct.edu.cn

型自愈合体系可实现损伤部位的多次循环愈合。

聚氨酯(PU)是一种由硬段和软段交替组成的多嵌段共聚物,其中硬段源于多异氰酸酯和扩链剂,软段源于多元醇。由于硬段和软段具有不同的性能和化学结构^[4],PU具有出色的可设计性。通过分子结构设计可赋予其高弹性、高强度、优异的耐低温性、耐磨性及耐腐蚀性等综合性能,被广泛应用于涂料^[5]、塑料^[6]和弹性体^[7]等领域。PU弹性体作为聚氨酯材料的重要分支,具有显著的高弹性和形变可逆性,在机械装备、航空航天等领域受到重视。然而,在加工和使用过程中,其易受到拉伸、压缩或剪切等外力作用,引发老化或性能失效,导致使用安全性和服役寿命大幅降低。在机械装备中,PU弹性体常作为密封组件或减震缓冲元件,往复摩擦与交变载荷易使其表面产生微裂纹,甚至导致密封界面失效;在航空航天领域,它作为机舱密封件或线缆护套时,需耐受高低温循环、紫外线辐射及振动冲击,易在环境侵蚀与力学载荷耦合作用下发生老化开裂或绝缘性能劣化。相较于橡胶与环氧树脂,PU弹性体的分子结构具有更高的可设计性,更易与动态键网络适配,是引入自愈合功能的优选基材。因此,将本征型自愈合技术与之结合,研发本征型自愈合PU弹性体,成为突破其性能损伤瓶颈的重要方向。本文系统地阐述了本征型PU自愈合弹性体材料的自愈合机理与研究进展,并对其未来发展趋势进行了展望。

1 单一动态键网络的自愈合聚氨酯弹性体

1.1 单一动态共价键

构筑单一动态键网络是研发本征型自愈合PU弹性体的基础策略,其核心在于向聚合物分子链中引入单一类型的动态共价键,利用其可逆断裂重组实现损伤修复。对这一体系的研究,既可为解析自愈合机理、调控材料基础性能提供支撑,也可后续多重动态键协同体系的设计奠定基础。

1.1.1 二硫键

二硫键(—S—S—)是由两个硫原子通过共价结合形成的动态共价键,其形成源于两个硫醇基团的偶联反应。二硫键的动态交换可由光、热、还原剂及外部自由基等多种外界刺激引发;两个二硫键之间还能通过互换反应实现分子结构的重排,进一

步增强其动态调节能力^[8]。如图1所示,在还原条件下,二硫键断裂并转化为巯基;在氧化条件下,巯基又可重新结合形成二硫键。从能量特性来看,脂肪族二硫键与芳香族二硫键的键能差异,直接决定了两者发生动态交换所需的外界刺激阈值。脂肪族二硫键可在室温(25 °C)及低强度光/热刺激下发生断裂重组,而芳香族二硫键需要更高的能量输入才能触发可逆反应,这一特性成为二者在自愈合条件与效率上产生差异的根本原因。由于二者的键能均低于传统共价键且高于多数非共价键的键能^[9],这种适中的键能特性使得二硫键能够在相对温和的条件下发生可逆交换,从而赋予材料重复自愈合的能力。

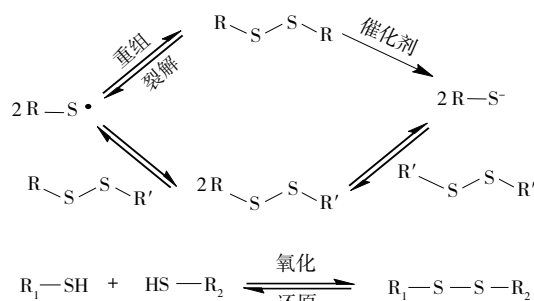
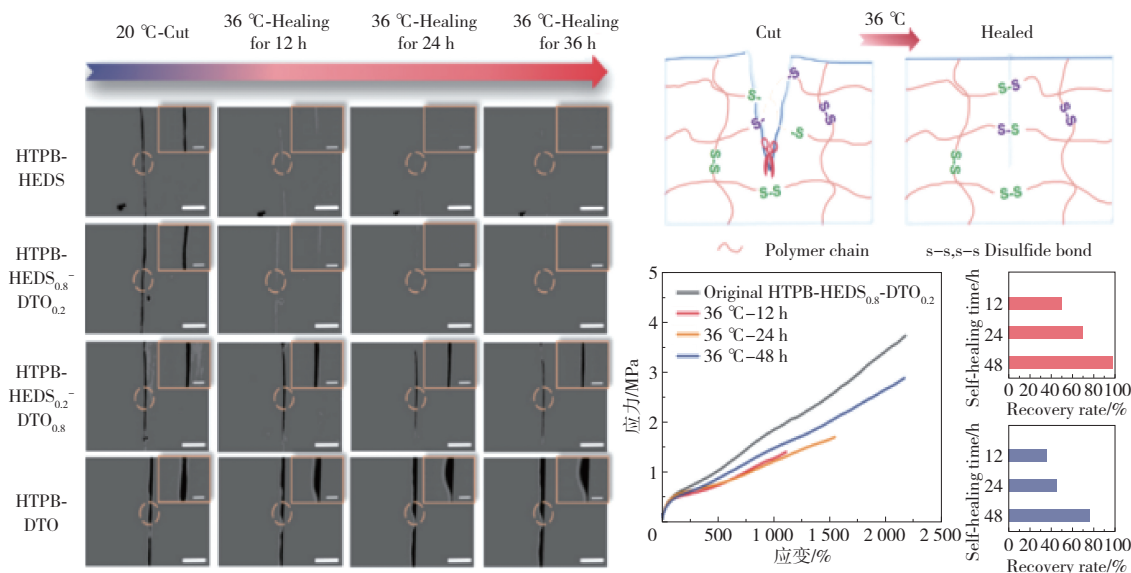


图1 二硫键的自愈合机理示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of the self-healing mechanisms of disulfide bonds

Tian等^[10]以羟基封端的聚丁二烯(HTPB)为软段,2-羟乙基二硫化物(HEDS)及3,6-二硫代-1,8-辛二醇(DTO)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为硬段,制备了弹性体网络。该弹性体网络通过引入二硫键进行动态交联,显著增强了材料的自愈合能力。图2中,在36 °C下,样品HTPB-HEDS和样品HTPB-HEDS_{0.8}-DTO_{0.2}中的裂纹在36 h后均完全消失;48 h后,样品HTPB-HEDS_{0.8}-DTO_{0.2}的拉伸强度达到2.88 MPa、断裂伸长率达到2 170%,自愈率分别为77.2%和99.5%。

Yimyai等^[11]报道了一种含动态二硫键的透明自愈合PU弹性体。所制备的3D聚合物结构在热愈合过程中,经多次形状固定与自愈合处理后弹性体仍能保持良好的透明度和机械稳定性,这为3D结构的定制化加工及循环回收利用提供了可能。Kong等^[12]所制备的PU弹性体在130 °C加热1 h条件下可达到100%的力学性能自愈合。Li等^[13]以二(4-羟基苯基)二硫化物为扩链剂,在体系中构建了动态二

图2 HTPB-PU 系列样品的自愈合性能^[10]Fig. 2 Self-healing properties of HTPB-PU series^[10]

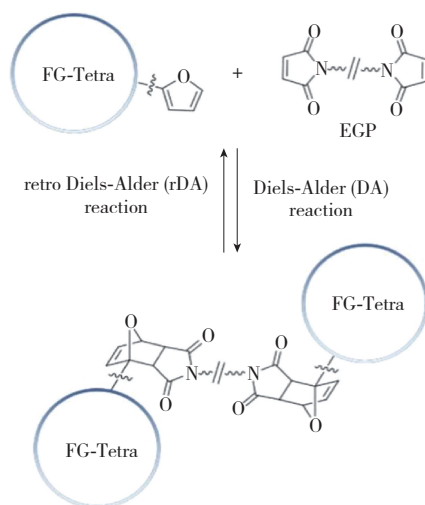
硫键,赋予了PU弹性体自愈合能力。在25℃下,该复合材料的缺口自愈合速度可达1.31 μm/min,升高温度或增加软段含量均能加快其自愈合速度。

1.1.2 Diels-Alder反应型动态键

Diels-Alder(DA)反应是一类由共轭二烯与烯烃在热诱导条件下发生的“4+2”环加成反应,其特征是生成六元环状化合物^[14]。在该反应体系中,呋喃基团通常被视为典型的二烯,马来酰亚胺衍生物则是常见的亲二烯体。如图3所示,材料受损后在高温刺激下,已形成的DA加合物发生逆环加成反应(rDA反应),共价键断裂并释放出游离的二烯和亲二烯体。随后,这些活性基团在裂纹附近扩散并相互接触,当温度降至DA反应的适宜区间时,重新生成新的DA加合物,进而可实现材料自愈合。

Yang等^[15]采用DA热可逆键合策略制备了兼具良好力学性能与可循环特性的自愈合PU弹性体材料。他们合成了一种含呋喃侧基的交联剂,将其用于构建基于DA化学的PU弹性体。受损样品在150℃下加热10 min后,划痕能够完全消失。

Li等^[16]通过2,5-呋喃二甲醇与N,N'-(4,4'-亚甲基二苯基)双马来酰亚胺构建DA反应体系,制备了一种具有自愈合功能的环氧改性聚氨酯弹性体。其动态DA键作用使得改性PU弹性体在120℃下放置4 h后拉伸强度恢复至77.3%,该材料能够通过可逆的共价相互作用进行热触发自愈合。Du等^[17]成

图3 DA反应型动态键的自愈合机理示意图^[14]Fig. 3 Schematic diagram of the self-healing mechanism of DA reaction-based dynamic bonds^[14]

功合成了含DA加成结构的木质素基PU弹性体(PUDA-L)。该弹性体具有28.93 MPa的拉伸强度和优异的自愈合性能,通过调控木质素的添加量,实现了自愈合和拉伸性能之间的平衡。

1.1.3 硼酸酯键

硼酸酯键是一种由硼酸与1,2-或1,3-二醇通过脱水缩合反应形成的动态共价键。从动态行为来看,其形成与断裂呈现显著的环境依赖性:在碱性环境中易于形成稳定的动态共价键,而在中性或弱酸性环境中则会发生断裂。如图4所示,当体系中

存在另一种更易与硼酸结合的二元醇时,新的结合作用会引发原有硼酸酯键的断裂,实现材料从凝胶态到溶胶态的转变^[18]。尽管共价硼氧键(B—O)具有相对稳定性,但硼酸酯键可在特定条件下发生可逆水解反应,恢复为初始的硼酸与二醇小分子形式,这一特性进一步强化了其动态调节能力^[19]。

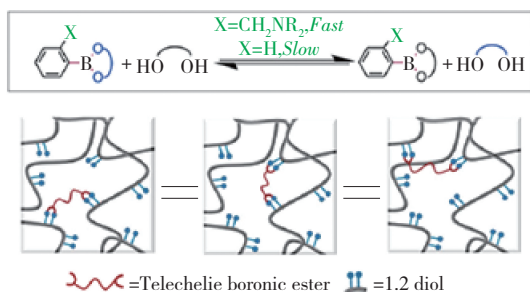


图4 硼酸酯键的自愈合机理示意图^[18]

Fig. 4 Schematic diagram of the self-healing mechanism of boronate bonds^[18]

Liu等^[20]设计了一种具有可逆硼酸酯键共价自适应网络的自愈合PU弹性体,可用作数字光处理3D打印材料。优化后的样品在80℃自愈合12h后,拉伸强度可达原始样品的107.73%。Zhang等^[21]以2,6-吡啶二甲醇、硼酸、聚四氢呋喃(PTMEG)、IPDI和N-(罗丹明-B)内酰胺-1,2-乙二胺为单体,通过共聚反应合成了一种具有自愈合性能和高强度的光致变色聚氨酯。该弹性体表现出灵敏的光响应速率并且在50℃加热12h后有93%的自愈率。

1.1.4 脲-氨基甲酸酯键

脲类化合物通常由羟胺与醛类或酮类化合物缩合而成,反应效率高,在合成多功能材料方面具有广阔的应用前景^[22]。如图5所示,脲类化合物可作为封闭剂与异氰酸酯反应生成脲-氨基甲酸酯键,该键在高温下可发生解封闭反应。众多研究利用这种动态共价键特有的可逆特性来制备自愈合PU弹性体^[23]。

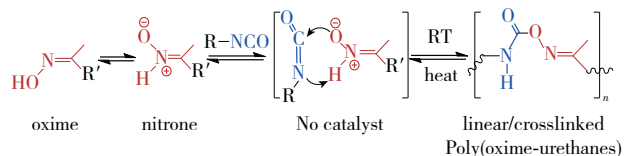


图5 脲-氨基甲酸酯键的自愈合机理示意图^[22]

Fig. 5 Schematic diagram of the self-healing mechanism of oxime-carbamate bonds^[22]

Xu等^[24]将丁二酮肟引入PU弹性体中,制备了力学性能优良且可自愈合的松香基交联弹性体。脲-氨基甲酸酯键通过动态交换反应赋予其优异的自愈合性能,样品在80℃下自愈合3h后,拉伸强度最高可恢复至原始值的97.2%。

Liu等^[25]将脲-氨基甲酸酯键和硫代氨基甲酸酯键结合到网络中,制备了一种高效自愈合、可回收的交联PU弹性体。动态交联点的存在不仅优化了样品的力学性能,还凭借脲-氨基甲酸酯键的可逆性,实现了高效的自愈合和可回收。样品在60℃下自愈合6h后,自愈率为95.5%。Kim等^[26]研发了新型脲-氨基甲酸酯键基PU,在65℃下样品的自愈率为93.7%。

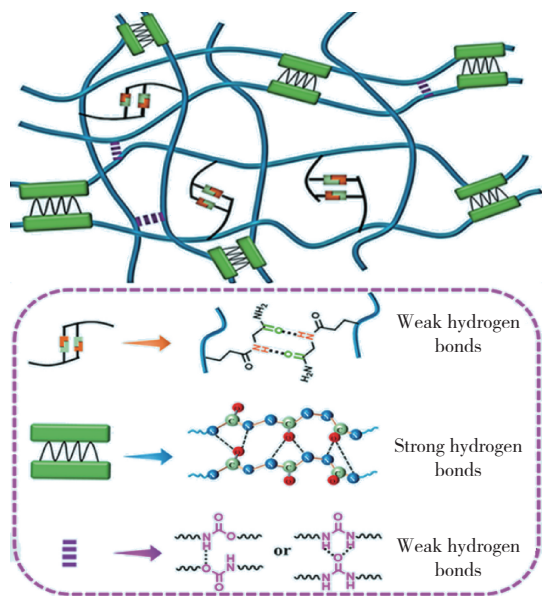
1.2 单一动态非共价键

1.2.1 氢键

氢键是一种存在于氢原子与电负性较大的原子(如N、O、F)之间的物理相互作用力^[27],如图6所示。其键能介于范德华力与共价键之间,比范德华力稍强但远低于共价键,这一能量特征为其动态可逆性奠定了基础。在低温环境下,高分子链上的氢原子与电负性原子通过相互作用形成稳定的氢键;而当材料处于高温或受到外力损伤时,氢键因能量的输入而断裂。这种形成-断裂的动态平衡,使受损材料中的分子链通过扩散与重新靠近,令断裂处的氢原子与电负性原子再次结合形成新的氢键,从而实现材料的自主愈合。

Zhong等^[28]以聚己内酯多元醇为软段,六亚甲基二异氰酸酯为硬段,选用富含动态氢键的2-脲-4[1H]-嘧啶酮(UPy)和含丰富酰胺键的N,N-双(2-羟乙基)草酰胺(BHO)作为扩链剂,通过调控UPy与BHO的比例,成功地制备出兼具优异力学性能与自愈合能力的PU弹性体。在80℃条件下,样品的70μm划痕仅需15min即可完全自愈合。经12h自愈合后,材料的自愈率达96%以上。

单一氢键的作用力相对较弱,因此深入探究多重氢键在PU弹性体中的应用便显得尤为重要。Li等^[27]通过对层次化氢键结构进行设计,成功合成了一种环保型水性PU,其具有主链不规则六重氢键与侧链二胺氢键的层次化氢键结构。通过引入含N,N-双(2-羟乙基)-3-氨基丙酰胺酰胺基团的二胺氢键,形成的弱氢键既可作为动态键提升材料韧性,又能通过快速断裂与重建来提高自愈率。得益

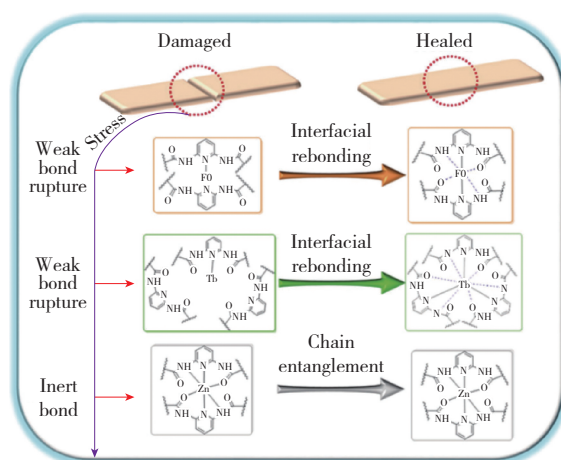
图6 强弱氢键的自愈合机理示意图^[27]Fig. 6 Schematic diagram of the self-healing mechanism of strong and weak hydrogen bonds^[27]

于优化后层次化氢键的协同作用,样品在室温下8 h内即可迅速恢复至初始拉伸强度的92%。Li等^[29]引入2,5-二硫代二脲,成功合成了基于多重不对称氢键动态网络的自愈合PU。所制备的样品展现出36 MPa的拉伸强度、1 600%的断裂伸长率以及在60 °C下95%的自愈率。

1.2.2 金属配位键

金属配位键是由金属阳离子(如 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 等)与聚合物链端或侧链上的供电子配体(如联吡啶、咪唑等)通过配位作用形成的动态化学键。各种金属-配位键的自愈合机理如图7所示^[30]。在物理作用、温度变化或紫外线照射等外界刺激下,金属配位键可发生断裂,使交联网络暂时解离。而当刺激消除或条件适宜时,金属离子与配体可重新结合形成配位键,实现网络结构的重组。此外,配体与金属离子的选择具有高度多样性,通过改变金属中心的类型或配体结构可调控配位键的键能、稳定性及响应特性,从而优化材料的自愈率与力学性能。

Pan等^[31]通过构建金属-配体键合的动态交联网络,成功开发出一种自愈合热塑性PU弹性体。以三氟甲磺酸铈为金属中心、根皮素为配体,设计了高效自愈合体系,合成了兼具优异自愈合性能与力学性能的PU弹性体,其样品在室温下经48 h自愈合后,自愈率接近100%。

图7 各种金属-配位键的自愈合机理示意图^[30]Fig. 7 Schematic diagrams of the self-healing mechanisms of various metal-coordination bonds^[30]

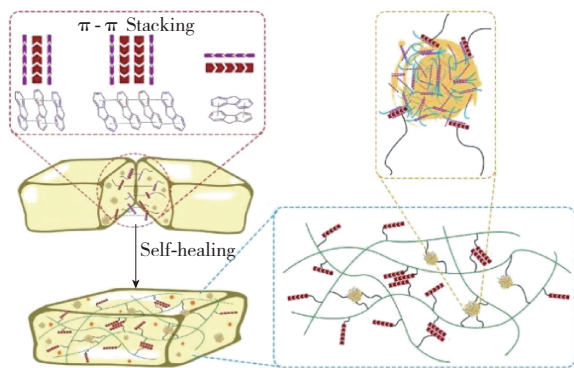
Luo等^[32]开发了一种基于磷酸酯扩链剂的金属配位键动态网络PU弹性体。通过引入 Zn^{2+} 与聚合物主链构建金属配位键,所制备的弹性体力学性能优异,且在80 °C下自愈合12 h后,拉伸强度可恢复至原始值的97%。

Hou等^[33]通过在硬段中引入Cu-吡啶配位作用,成功地合成了一种兼具快速自愈合能力与机械增强特性的PU。在2,6-二氨基吡啶单体中, Cu^{2+} 与吡啶基团形成配位键,同时尿素键间的氢键作用也得到增强。这种结合分子设计与光热效应的弹性聚合物在785 nm激光照射下,30 s内自愈率可达53%,并能在2 min内实现完全自愈合。

1.2.3 π - π 堆叠

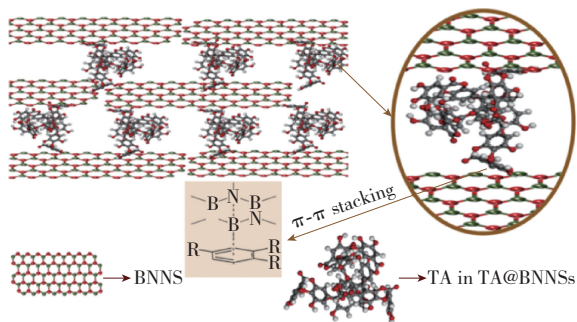
π - π 堆叠是由芳香环之间的 π 轨道相互吸引而形成的一种动态非共价键相互作用,属于弱相互作用范畴。其典型的作用环境是缺电子基团封端的分子与富电子芳香环封端的聚合物分子之间^[34]。如图8所示,当材料受损时,升高温度可促使柔性链段运动,使受损区域的芳香环结构彼此重新靠近,并通过 π - π 堆叠作用相互结合,从而完成自愈合过程^[35]。实验表明, π - π 堆叠能在一定程度上提高材料的自愈率,但由于其作用力较弱,所制备材料的力学强度和模量普遍较低,且愈合过程常需依赖光、热等外部刺激,导致其实际应用范围相对有限^[36]。

Tan等^[37]以生物质香兰素衍生物与对苯二胺为原料,制备出具有 π - π 堆叠共轭结构的N,N'-(4-羟基-3-甲氧基苄基)苯胺(VPSB)。随后将其引入

图8 π - π 堆叠型动态键的自愈合机理示意图^[35]Fig. 8 Schematic diagram of the self-healing mechanism for π - π stacking-type dynamic bonds^[35]

PU 体系,成功合成了含 π - π 共轭芳香族希夫碱键结构的自愈合水性 PU 弹性体。这一局部共轭结构能将吸收的可见光转化为热能,进而促进希夫碱键的快速断裂与重建,有效提升材料的自愈合效果。在可见光照射 3 min 后,薄膜温度从 6.4 °C 升至 91.5 °C,光热转换效率达 92.13%,划痕自愈率为 93.75%。

Wu 等^[38]提出了一种仿生微观结构策略,利用单宁酸与氮化硼纳米片之间的 π - π 堆叠相互作用,制备出单宁酸功能化氮化硼纳米片(TA@BNNSs)。将 TA@BNNSs 通过溶液法引入水性 PU 后,构建出模仿蜘蛛丝 β -片纳米晶体/无定形区域组织的分层微观结构,其组装结构示意图如图 9 所示。该 PU 弹性体不仅展现出 37.4 MPa 的高抗拉强度、3 433% 的优异断裂伸长率与 660 MJ/m³ 的超高韧性,还具备良好的 75%~100% 室温自愈率、超过 100 °C 的阻尼温域,以及高温下损耗因子($\tan \delta$)大于 0.4 的高阻尼性能。

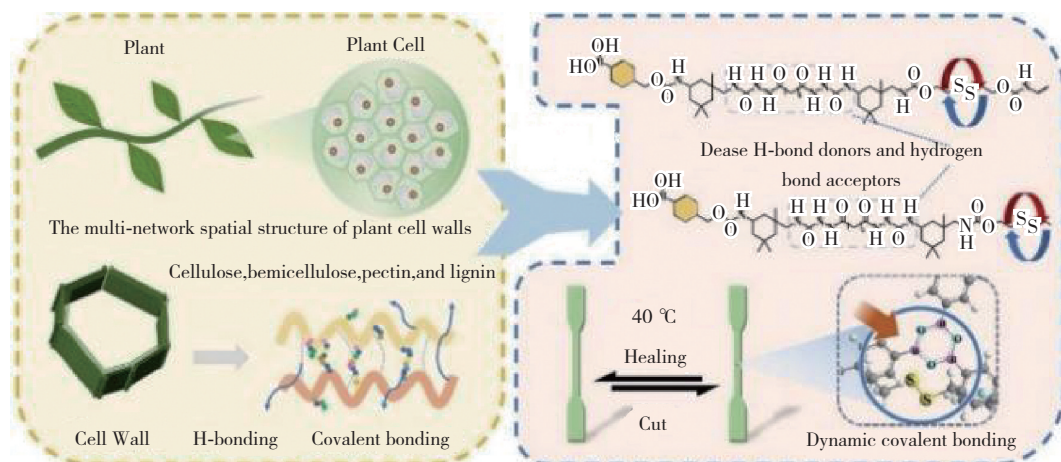
图9 TA@BNNSs 的组装结构示意图^[38]Fig. 9 Schematic diagram of the TA@BNNSs assembly structure^[38]

2 多重动态键网络的自愈合聚氨酯弹性体

随着研究的深入和实际应用对材料性能的多维化、高标准化的要求的提高,单一动态键网络难以同时满足高自愈率与高强度的需求,无法适配复杂多变的使用工况。为突破这一局限,研究人员^[39]将重心转向多重动态键网络协同的设计策略,旨在通过两种及两种以上动态键的优势互补与协同作用,构筑综合性能更优异的自愈合 PU 弹性体体系。多重动态键网络具体可分为 3 类核心体系:(1)多重动态共价键协同体系,如二硫键与硼酸酯键组合,可构建多重动态共价交联网络,大幅提升材料的力学强度与自愈率;(2)动态共价键-非共价键协同体系,如二硫键与氢键、DA 键与氢键的联用,兼具共价键的结构稳定性与非共价键的快速响应性;(3)多重动态非共价键协同体系,如氢键与 π - π 堆叠、氢键与金属配位键的协同,通过多重非共价键强化超分子交联作用。这 3 类体系均借助键能特性与动态行为的互补,突破了单一动态键的性能瓶颈,从而实现了材料综合性能的精准调控。

2.1 多重动态共价键

Wang 等^[40]通过多层动态设计策略开发出一种动态可调的自愈合 PU 弹性体。该弹性体以 IPDI 与 PTMEG 为基础原料,引入脂肪二硫化物、4-羟基苯基硼酸作为扩链剂,其自愈合性能高度依赖多重氢键、二硫键与硼酸酯键的热激活协同作用。热刺激下,弱氢键优先断裂,释放分子链运动空间,为受损界面处分子链的扩散创造了必要条件;同时,二硫键与硼酸酯键通过动态断裂-重组进行键交换,重新连接断裂的分子链,构成自愈合的核心交联驱动力;随后,强氢键重构高密度交联网络,恢复材料的结构完整性与力学稳定性。三者断裂-重组动力学匹配,从而实现了损伤区域的高效自愈合。如图 10 所示,所制备的样品拉伸强度达 17.89 MPa、断裂伸长率为 1 804%。此外,在 60 °C 条件下自愈合 48 h 后,自愈率可达 95%。Cheng 等^[41]通过 HEDS 在 PU 分子链中引入二硫键,借助 2,6-二氨基吡啶与 Fe³⁺ 构建金属配位键,材料受损后在 70 °C 下加热 24 h,自愈率可达 85.5%。

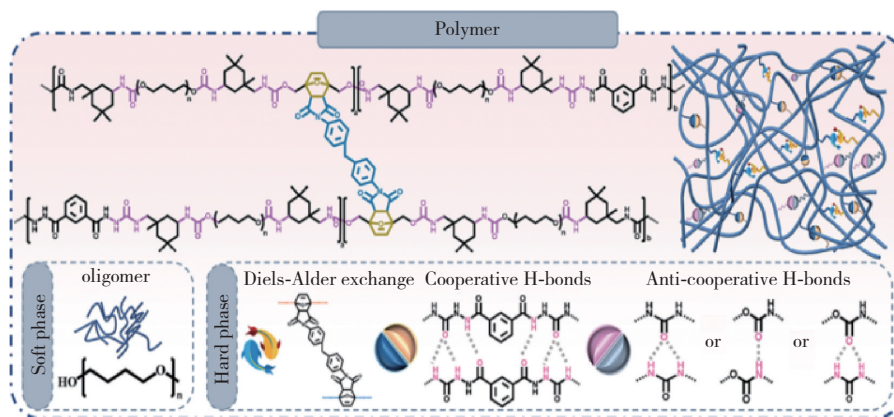
图10 自愈合PU设计思路 and 多重动态键网络示意图^[40]Fig. 10 Design concept of self-healing PU and schematic diagram of multiple dynamic network construction^[40]

2.2 动态共价键与动态非共价键

Zhang等^[42]通过模拟天然皮肤的损伤自愈合过程,将具有可逆性的动态二硫键和多层次氢键整合到聚合物链中,成功合成了一系列兼具良好力学性能与优异力学稳定性的自愈合聚脲-PU弹性体。样品展现出40 MPa的拉伸强度及97.71%的室温自愈率。Xu等^[43]提出了脲-氨基甲酸酯键与氢键阵列协同交联的设计策略,成功合成出一系列具有不同交联密度的双交联网络化PU。通过调控交联网络的密度及强弱氢键的含量,该PU的拉伸强度从13.1 MPa提升至24.3 MPa,断裂伸长率可达1 057%。同时,低活化能的脲-氨基甲酸酯键与氢键阵列形成协同作用,赋予了材料在80 °C下97%的优异自愈率。

Duan等^[44]设计并合成了一种基于双动态交

联网络的自愈合PU弹性体。他们通过结构调控,以2,5-呋喃二甲醇和芳香间苯二胺为扩链剂,双马来酰亚胺为交联剂,采用分子构象设计合成了三维双交联聚合物网络,如图11所示。在120 °C热刺激下,DA键先发生逆环加成反应而断裂,同时解离氢键的物理交联作用,释放分子链运动自由度,为受损界面处的分子链扩散创造条件;降温至65 °C时,DA键再通过环加成反应重构共价交联网络,氢键同时重组形成高密度物理交联,二者协同锁定分子链结构,恢复材料的完整性。同时,氢键快速重组的特性与DA键的结构稳定性形成互补,有效保持了较高的自愈率。该弹性体具备优良力学强度的同时,在65 °C加热24 h自愈率最高可达86%,且经重塑处理后仍能保持良好的力学性能。

图11 具有双动态键交联结构的大分子三维网状构象^[44]Fig. 11 Three-dimensional network conformation of a macromolecule with a double dynamic bond cross-linked structure^[44]

2.3 多重动态非共价键

Yuan 等^[45]成功制备出以 PU 为基体、纤维素纳米晶体(CNC)为增强相的复合弹性体,实现了力学性能与自愈合性能的协同提升。经分散的 CNC 凭借表面丰富的羟基,与 PU 分子链中的氨基甲酸酯键形成多重氢键;同时,PU 分子结构中的芳香基团通过 π - π 堆叠作用进一步强化分子间结合。二者共同构建起强韧且灵活的超分子交联网络,样品在室温条件下的自愈率可达 91.8%。

Yang 等^[46]采用耦合锁定单元策略,设计了一种超强自愈合 PU 弹性体(BIMU-PU),其内部构建了四重动态键协同作用体系,如图 12 所示。所制备的弹性体锁定单元将动态咪唑-脲键、Cu(II) 配位键、氢键及 π - π 堆叠键整合为一体,避免了过量交联位点的形成,以保障聚合物链高迁移率。Cu(II) 与咪唑环的配位作用显著降低了咪唑-脲键的解离自由能垒,促进了其可逆断裂与重组。在热刺激下,咪唑-脲键首先解离,并同步带动其他 3 类键断裂,释放分子链运动自由度,促进受损界面分子链的扩散与接触。随后,4 类动态键协同重组,咪唑-脲键重构共价交联网络,非共价键同步加固结构,最终实现损伤自愈合。基于该设计制备的弹性体,其拉伸强度

可达 65.3 MPa。同时,四重动态键的协同可逆性与高链迁移率,使材料在 100 °C 下加热 2 h 后可完全自愈合。

3 自愈合聚氨酯弹性体的应用

3.1 可穿戴电子设备

近年来,随着智能终端的普及,可穿戴电子设备(如传感器、电子皮肤等)在医疗保健、健康监测、人机交互等领域得到了快速应用。这类设备既要贴合人体曲线的自由弯曲,又要耐受日常佩戴中反复摩擦带来的冲击。含可逆动态键的自愈合 PU 凭借其独特优势,成为可穿戴电子设备的绝佳材料。一方面,PU 本身具有优异的柔韧性、延展性与生物相容性,能完美贴合人体运动时的形变需求;另一方面,通过在 PU 分子链中引入可逆动态键,可赋予其高效自愈合能力。这种兼具柔性与自愈合功能的特性,使自愈合 PU 在可穿戴电子领域展现出巨大的应用潜力。

Liu 等^[47]通过引入尿素键与 UPy 构建了分级氢键体系,所制备的 PU 在 60 °C 下具有良好自愈合性,样品自愈率可达 98.68%。该材料能灵敏区分 10% 与 20% 的应变,在 15% 应变下循环 100 次后信号依然稳定,并可监测手指弯曲等人体运动及机械运动,适用于可穿戴电子设备与电子皮肤。Zhang 等^[48]针对柔性应变传感器的材料需求,设计并合成了具有刚软相分离结构的高性能自愈合导电复合材料及柔性应变传感器。通过调节 6-甲基-1,3,5-三嗪-2,4-二胺与二甲基乙二胺的物质的量之比来优化材料性能,样品展现出 95.5% 的自愈率。掺杂碳纳米管后,该复合导体可通过脲-氨基甲酸酯键的重组与氢键的重构恢复导电性。所制备的样品具备良好柔性,可用于构筑可穿戴传感器,实现对人体运动的灵敏监测,并在多次循环测试中表现出稳定可重复的电阻响应。相较于现有商用可穿戴材料(如聚二甲基硅氧烷(PDMS)、传统无自愈合 PU 等),PDMS 虽具有柔韧性,但摩擦损伤后易产生永久裂纹且无法自主愈合;传统 PU 力学强度尚可,却缺乏动态愈合能力,难以应对长期佩戴中反复形变与微损伤的累积;而本征型自愈合 PU 凭借动态键网络,可实现损伤自愈合与功能维持的协同,弥补了商用材料损伤不可逆这一核心短板。

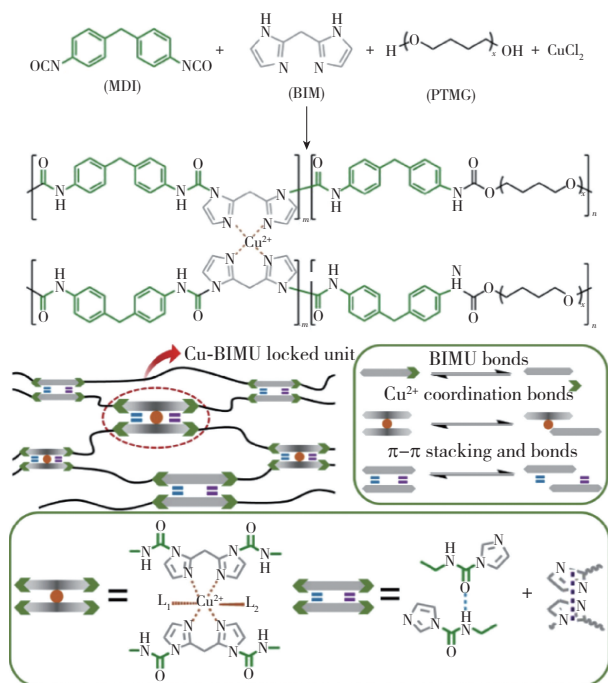


图 12 BIMU-PU 弹性体共价键网络结构示意图^[46]

Fig. 12 Schematic diagram of the covalent bond network structure of BIMU-PU elastomer^[46]

3.2 黏合剂

在电子封装、汽车制造、建筑装饰等领域,黏合剂是实现部件连接与性能防护的基础材料。然而,传统黏合剂(环氧类、丙烯酸类、有机硅类等)存在损伤不可逆的固有难题,且难以平衡强度与柔性。自愈合PU黏合剂通过调控PU分子链中软硬段的比例,可精准平衡粘接强度与柔韧性,既能对多种基材形成强附着,又能耐受反复形变而不产生内应力集中,完美适配多样化粘接需求。通过在分子链中引入可逆动态键,自愈合PU黏合剂被赋予了自主愈合能力,从根本上解决了传统黏合剂损伤不可逆的难题。

Lu等^[49]提出了松香结构-动态键协同的设计策略,以生物基松香衍生物丙烯酸海松酸为核心改性单元,结合动态氢键与脲-氨基甲酸酯键,合成了系列松香改性PU弹性体,兼具高粘接强度、广谱基材适应性、循环稳定性与自愈合性。Ren等^[50]以硼酸和氨基苯硼酸为原料,合成了一种在温和条件下具有可重复粘接性能的新型硼基自愈合PU,该材料在水分子的作用下自愈率可达92.02%。基于该材料制备的黏合剂,在皮革基材上的粘接强度与鞋、袋领域常用的商用专业黏合剂水平相当。

3.3 摩擦电纳米发电机

作为一种新型能量收集装置,摩擦电纳米发电机(TENGs)凭借摩擦起电与静电感应结合的独特机制,可高效地将人体运动、机械振动等机械能转化为电能,在可穿戴能源、环境监测等领域具有不可替代的优势。为适配人体运动、曲面设备等场景,TENGs的摩擦层与电极基底需具备优异的柔韧性和导电性。传统TENGs材料(如PDMS、聚乙烯醇(PVA)、金属薄膜电极等)虽能满足基础柔性与导电需求,但以PDMS为代表的摩擦层材料耐磨性差,长期摩擦后表面易出现永久性划痕。PU分子链中刚性氨基甲酸酯基团可保障材料的机械强度,柔性聚酯/聚酯链段则赋予其优异的柔韧性,既能适应TENGs的形变需求,又能耐受一定程度的摩擦冲击。通过在PU分子链中引入可逆动态键,可进一步赋予材料高效的自愈合能力。

Zhang等^[51]提出了分子结构优化与多重动态键协同的策略,以PTMEG为软段,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和4,4'-二羟基联苯为硬段,合成了系列弹性体。该材料通过苯环间的 π - π 相互作用形成物理

交联点以增强力学强度,同时借助分子间氢键,构建了由酚氨基甲酸酯共价键、 π - π 相互作用与氢键组成的三重动态网络。通过调控芳香单元比例与动态键的作用,该材料在室温下实现了16.14 MPa的高抗拉强度和94.8%的自愈率。

3.4 防护涂层

防护涂层是保障皮革制品美观耐用、金属设施安全运行的关键。以皮革涂饰为例,传统皮革涂层虽能满足基础装饰需求,却因分子链缺乏动态自愈合能力而难以应对反复使用中的损伤。自愈合PU与片状无机填料复合后,既保留了物理阻隔优势,又能通过可逆动态键愈合涂层裂纹。相较于其他有机涂料,自愈合PU兼具柔韧性与自愈合能力,更适配皮革制品与金属设施的复杂使用环境。Zhu等^[52]通过仿生结构-多重氢键协同的策略,构建了侧链含有柔性氢键、主链含有六重氢键、界面有碱基对氢键的PU/石墨烯弹性体涂层。林蒋^[53]通过改性石墨烯与含动态二硫键的自愈合PU预聚体复合,开发出抗紫外、防静电的自愈合PU改性石墨烯复合涂层。

3.5 其他领域

自愈合PU常需高温才能自愈合,而传统PU又较为易燃,难以满足安全需求,这些因素限制了其在高端领域的应用。Ding等^[54]以木质素衍生的香草醛为核心,合成了含动态脲键的磷系单体,再通过动态脲-氨基甲酸酯键与氢键构建了聚脲-PU弹性体。该弹性体在80℃下划痕可快速自愈合,溶剂回收后自愈率超过95%,热压回收后抗拉强度仍大于20 MPa。

橡胶密封圈与PU气密层在安装和服役过程中,易受剪切力作用产生随机微裂纹,裂纹持续扩展最终导致材料失效。应用自愈合技术可有效地延长材料服役寿命、提高使用安全性并降低维修成本。Gao等^[55]以硫醇封端聚硫低聚物(提供自愈合所需二硫键)为软段,IPDI与2,5-二氨基-3,6-二甲硫基甲苯为硬段,通过两步聚合法合成了聚硫基PU,实现了高强度、自愈合性能与高密封性的统一,可满足密封材料的工业需求。

4 研究挑战与发展趋势

自愈合PU凭借硬段与软段结构的可调控性,通过在分子链中引入动态键,实现了柔韧性、力学强

度与自愈合功能的结合,在防护涂层、可穿戴电子设备等领域展现出了重要的应用价值。然而,这类材料从实验室研究走向实际应用仍面临多重挑战,其发展方向也需围绕以下几个核心问题展开创新突破。

(1) 综合性能平衡难

依赖弱相互作用(如单一氢键)的体系虽能实现高效自愈合,但力学性能较弱,难以承受复杂工况;引入强共价动态键虽可提升强度,却往往需要高温、光照等外部刺激才能激活自愈合,限制了其应用场景。自愈率、力学强度与自愈合条件的温和性三者之间往往难以兼顾,成为制约材料实用化的瓶颈。

(2) 多功能拓展伴随性能牺牲

在拓展功能时,材料常面临性能上的牺牲。例如,添加阻燃剂来改善PU的易燃特性时,可能破坏动态键网络的完整性,导致自愈合能力下降;引入导电填料赋予材料电学性能时,易引发填料团聚,降低材料的柔韧性与愈合效率。

(3) 环境适应性差,场景适配困难

现有自愈合体系对环境条件较为敏感,在低温、高湿度、高盐雾等极端环境下,自愈率大幅降低。此外,材料针对特定场景的适配能力仍存在不足。例如皮革涂饰需要在室温条件下快速自愈合,以此满足日常使用要求,但绝大多数自愈合体系难以达到这一标准。各类应用场景对材料的响应速度与自愈合精度均提出了更高的要求。

自愈合PU弹性体的发展正从单一性能优化迈向多功能协同与场景适配的新阶段。解决核心性能的平衡矛盾、突破多功能集成的技术壁垒、推动实验室技术向产业化迈进,将是未来该领域的核心研究方向。

参考文献:

- [1] TOOHEY K S, SOTTOS N R, LEWIS J A, et al. Self-healing materials with microvascular networks [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(8): 581-585.
- [2] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic healing of polymer composites [J]. *Nature*, 2001, 409(6822): 794-797.
- [3] LI Y, ZHOU M, WANG R F, et al. Self-healing polyurethane elastomers: an essential review and prospects for future research [J]. *European Polymer Journal*, 2024, 214: 113159.
- [4] LIU S, YUAN Y, LI J Y, et al. An optomechanical study of mechanoluminescent elastomeric polyurethanes with different hard segments [J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(11): 1877-1884.
- [5] 黄学武. 超浸润聚氨酯纤维复合材料的制备及其在油水分离中的应用研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2021. HUANG X W. Preparation of superwetting polyurethane fiber composite materials and their application research in oil-water separation [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2021. (in Chinese)
- [6] LIU Y B, CAO X F, SHI J K, et al. A superhydrophobic TPU/CNTs@SiO₂ coating with excellent mechanical durability and chemical stability for sustainable anti-fouling and anti-corrosion [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 434: 134605.
- [7] 苏秋岚. 医用聚氨酯黏合剂的设计、合成及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019. SU Q L. Design, synthesis and performance research of medical polyurethane adhesive [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019. (in Chinese)
- [8] HUANG J R, GONG Z, CHEN Y K. A stretchable elastomer with recyclability and shape memory assisted self-healing capabilities based on dynamic disulfide bonds [J]. *Polymer*, 2022, 242: 124569.
- [9] WU H H, XIE H P, TIAN X X, et al. Hard, tough and fast self-healing thermoplastic polyurethane [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 159: 106409.
- [10] TIAN Y S, WEI Y, WANG M, et al. Ultra-stretchable, tough, and self-healing polyurethane with tunable micro-phase separation for flexible wearable electronics [J]. *Nano Energy*, 2025, 139: 110908.
- [11] YIMYAI T, PENA-FRANCESCH A, CRESPIY D. Transparent and self-healing elastomers for reconfigurable 3D materials [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2022, 43(23): 2200554.
- [12] KONG W B, YANG Y Y, WANG Y J, et al. An ultra-low hysteresis, self-healing and stretchable conductor based on dynamic disulfide covalent adaptable networks [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(4): 2012-2020.
- [13] LI F L, XU Z F, HU H, et al. A polyurethane integrating self-healing, anti-aging and controlled degradation for durable and eco-friendly E-skin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128363.
- [14] AN S Y, ARUNBABU D, NOH S M, et al. Recent strat-

- egies to develop self-healable crosslinked polymeric networks [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51 (66): 13058–13070.
- [15] YANG T, LIN C H, HUANG M, et al. Self-healing and recyclable polyurethane/nanocellulose elastomer based on the Diels-Alder reaction [J]. *Polymers*, 2024, 16 (14): 2029.
- [16] LI W L, ZUO F M, TIAN W. A DA-bonded crosslinked epoxy-modified polyurethane elastomer with abrasion resistant, weathering resistant, corrosion - resistant and self-healing functions [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2025, 208: 109461.
- [17] DU J H, WANG H, HUANG Z Y, et al. Construction and mechanism study of lignin-based polyurethane with high strength and high self-healing properties [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 248: 125925.
- [18] CROMWELL O R, CHUNG J, GUAN Z B. Malleable and self-healing covalent polymer networks through tunable dynamic boronic ester bonds [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137 (20): 6492–6495.
- [19] CHO S, HWANG S Y, OH D X, et al. Recent progress in self-healing polymers and hydrogels based on reversible dynamic B-O bonds: boronic/boronate esters, borax, and benzoxaborole [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(26): 14630–14655.
- [20] LIU Y J, ZHANG J C, JI Y, et al. Self-healing polyurethane elastomers with dynamic crosslinked networks for complex structure 3D printing [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 507: 160193.
- [21] ZHANG C, CUI Z H, ZHANG Y J, et al. High strength photochromic polyurethane with self-healing abilities for application as UV detector [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(16): 9986–9994.
- [22] LIU W X, ZHANG C, ZHANG H, et al. Oxime-based and catalyst - free dynamic covalent polyurethanes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139 (25): 8678–8684.
- [23] 闫欣悦. 热可逆聚氨酯及其复合材料的制备及性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2024.
- YAN X Y. Study on the preparation and properties of thermoreversible polyurethane and composite materials [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2024. (in Chinese)
- [24] XU J B, XING Y D, LU L W, et al. Tough rosin-based reversibly crosslinked elastomers with anticorrosion and adhesion properties [J]. *Industrial Crops and Products*, 2024, 214: 118545.
- [25] LIU X C, WU J Y, WU J X, 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 (5): e54876.
- [26] KIM S, KIM J W, LEE Y H, et al. Tough, self-healing polyurethane with novel functionality for fully recoverable layered sensor arrays [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 464: 142700.
- [27] LI Y P, JIN Y, ZENG W H, et al. Bioinspired fast room-temperature self-healing, robust, adhesive, and AIE fluorescent waterborne polyurethane via hierarchical hydrogen bonds and use as a strain sensor [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(29): 35469–35482.
- [28] ZHONG J H, TIAN X X, SHI B R, et al. Bio-inspired self-healing polyurethane system: mimicking connective tissue with hydrogen-bonding mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155416.
- [29] LI J L, SONG Y H, SONG G J, et al. Mechanically robust, super tough and ultrastretchable self-healing polyurethane constructed from multiple asymmetric hydrogen bonds [J]. *Polymer*, 2025, 319: 128022.
- [30] WANG Z H, XIE C, YU C J, et al. A facile strategy for self - healing polyurethanes containing multiple metal - ligand bonds [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2018, 39(6): 1700678.
- [31] PAN G F, WANG Z, GONG X B, et al. Self-healable recyclable thermoplastic polyurethane elastomers: enabled by metal-ligand bonds between the cerium (III) triflate and phloretin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137228.
- [32] LUO Y X, TAN M Y, SHIN J, et al. Ultrarobust, self-healing poly(urethane-urea) elastomer with superior tensile strength and intrinsic flame retardancy enabled by coordination cross-linking [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(33): 43979–43990.
- [33] HOU Y J, LIU H, PENG Y, et al. A fast self-healing and mechanical-enhanced polyurethane via Cu-pyridine coordination [J]. *Polymer*, 2022, 257: 125266.
- [34] 王鹏. 基于氨基PDMS本征型自修复弹性体的制备及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- WANG P. Study on the preparation and properties of intrinsic self-healing elastomers based on amino-function-

- alized PDMS [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021. (in Chinese)
- [35] LUO J H, SHI X S, LI L M, et al. An injectable and self-healing hydrogel with controlled release of curcumin to repair spinal cord injury [J]. *Bioactive Materials*, 2021, 6(12): 4816–4829.
- [36] ZHONG F, HE Y, WANG P Q, et al. Novel graphene/hollow polyaniline carrier with high loading of benzotriazole improves barrier and long-term self-healing properties of nanocomposite coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 151: 106086.
- [37] TAN P Y, ZHAO X T, ZHANG Z S, et al. A highly effective self-healing waterborne polyurethane vitrimer containing conjugated schiff base bonds driven by photo-thermal [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(15): 8977–8988.
- [38] WU C Q, ZHANG Z X, SUN D X, et al. Self-healable, considerably stretchable, and wide-temperature-range-damping waterborne polyurethane elastomers by constructing the spider-silk-like structures [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(22): 33069–33079.
- [39] FENG H Y, WANG Y L, ZHANG T, et al. Review on research progress on bio-based self-healing polyurethane [J]. *ACS Materials Letters*, 2025, 7(10): 3461–3488.
- [40] WANG R H, ZHU Y Y, WANG C Y, et al. Hierarchical design strategy for constructing dynamic supramolecular self-healing water-absorbing expansion elastomers [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 724: 137525.
- [41] CHENG B X, ZHANG J L, JIANG Y, et al. High toughness, multi-dynamic self-healing polyurethane for outstanding energy harvesting and sensing [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(50): 58806–58814.
- [42] ZHANG M G, WANG Y N, YANG M H, et al. Construction of mechanical robust elastomers by simulating the strengthening and healing process of natural skin toward multifunctional electronics [J]. *Macromolecules*, 2024, 57(7): 3047–3057.
- [43] XU P W, DING N, WANG H, et al. Synergistic cross-linking strategy with oxime-carbamate and hydrogen bonding arrays for excellent damage self-healing and reprocess ability of thermoset polyurethanes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 508: 160951.
- [44] DUAN X Y, CAO W H, HE X N, et al. Realization of dual crosslinked network robust, high toughness self-healing polyurethane elastomers for electronics applica-tions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146536.
- [45] YUAN X, LIN X Y, DONG F H, et al. Self-healed, tough, and highly resilient elastomer facilitated by cooperative hydrogen-bonding interaction and π - π stacking interaction [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2025, 7(3): 1328–1337.
- [46] YANG L, LIU Z H, NEISIANY R E, et al. A topological polymer network with Cu(II)-coordinated reversible imidazole-urea locked unit constructs an ultra-strong self-healing elastomer [J]. *Science China Chemistry*, 2023, 66(23): 853–862.
- [47] LIU Z X, GUO W, WANG W Y, et al. Healable strain sensor based on tough and eco-friendly biomimetic supra-molecular waterborne polyurethane [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(4): 6016–6027.
- [48] ZHANG W, REN M Q, CHEN M, et al. Tough and self-healing waterborne polyurethane elastomers via hydrogen bonds and oxime-carbamate design for wearable flexible strain sensors [J]. *RSC Advances*, 2025, 15(8): 6231–6240.
- [49] LU S L, QIAN Y H, ZHOU Y M, et al. Rosin-modified polyurethane elastomers with room-temperature self-healing ability, high strength, and recyclability based on oxime dynamic bonds [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(3): 1730–1739.
- [50] REN L F, LI C C, QIANG T T. Preparation of boroxine-based self-healing polyurethane with repeatable adhesive property under mild conditions [J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 26: 101126.
- [51] ZHANG W W, XUAN H X, XU X F, et al. Multiple dynamic bonds enable high mechanical strength and efficient room-temperature self-healable polyurethane for triboelectric nanogenerators [J]. *Science China Chemistry*, 2025, 68(4): 1468–1477.
- [52] ZHU X B, HAO Y, HUANG L F, et al. Ultra-robust, highly stretchable and ambient temperature rapid self-healing polyurethane/graphene elastomers enabled by multi-type hydrogen bonds [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(38): 26158–26169.
- [53] 林蒋. 一种抗紫外、防静电的自修复水性聚氨酯改性石墨烯复合涂层的制备方法: CN202010552448. X [P]. 2020-09-01.
- LIN J. A method for preparing a self-healing waterborne polyurethane modified graphene composite coating with UV resistance and antistatic properties: CN202010552448. X

- [P]. 2020-09-01. (in Chinese)
- [54] DING H L, LIU L, WANG C S, et al. Highly transparent, mechanically strong, recyclable, and flame-retardant vanillin-modified poly (urethane-urea) elastomers via dynamic oxime-urethane bonds and hydrogen bonds [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 514: 163416.
- [55] GAO W T, BIE M Y, QUAN Y W, et al. Self-healing, reprocessing and sealing abilities of polysulfide-based polyurethane[J]. Polymer, 2018, 151: 27-33.

Recent progress in intrinsic self-healing polyurethane elastomer materials

LIU ZiLin GAN Miao WANG Xin CHEN Zhi YIN DeXian* ZHAO XiuYing*

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Self-healing materials can detect damage and repair it through intrinsic mechanisms, addressing critical issues such as performance degradation and shortened service life of polymer materials during operation. They represent a pivotal research direction in the field of polymer science. Self-healing technologies are broadly classified into two categories: extrinsic and intrinsic. Extrinsic self-healing relies on a synergistic carrier-healing agent-catalyst system. Although the healing process is straightforward, it suffers from inherent limitations including high raw material costs, complex fabrication processes, and limited healing cycles at the same damage site. In contrast, intrinsic self-healing constructs dynamic bond networks via rational molecular design, enabling repeated cyclic healing and overcoming the drawbacks of extrinsic approaches. Compared with rubbers and epoxy resins, polyurethane (PU) elastomers exhibit superior compatibility with dynamic bond networks due to their exceptional molecular designability, making them the preferred substrates for integrating self-healing functionality. Meanwhile, they combine high elasticity, excellent mechanical strength, and good weather resistance, and have found extensive applications in mechanical equipment, aerospace engineering, and other industrial sectors. Nevertheless, they remain susceptible to performance failure induced by external mechanical damage. This study uses a systematic analytical framework covering dynamic bond network design, performance regulation, and scenario adaptation. The self-healing mechanisms, synergistic effects, performance-optimization strategies, and application-scenario requirements of dynamic bond-based self-healing systems are also described. The applications of intrinsic self-healing PU elastomers in fields such as wearable electronics and adhesives are reviewed, and key challenges including the trade-off between conflicting properties and poor environmental adaptability are highlighted. This work aims to provide a valuable reference for the development of function-oriented self-healing PU elastomers.

Key words: intrinsic self-healing; dynamic bonds; polyurethane; elastomer

(责任编辑:李 蕾)