引用格式：刘昊成，叶姣凤，朱丹斌，等. 硫化铜改性含双动态共价键热可逆聚氨酯的五重响应自修复行为[J]. 材料工程，2025，53(12)：182-192.
LIU Haocheng, YE Jiaofeng, ZHU Danbin, et al. Five-fold responsive self-healing behavior of CuS-modified thermoreversible polyurethane containing double dynamic covalent bonds[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(12): 182-192.

硫化铜改性含双动态共价键热可逆聚氨酯的五重响应自修复行为

Five-fold responsive self-healing behavior of CuS-modified thermoreversible polyurethane containing double dynamic covalent bonds

刘昊成，叶姣凤，朱丹斌，刘艳花，冯利邦*
（兰州交通大学 材料科学与工程学院，兰州 730070）
LIU Haocheng, YE Jiaofeng, ZHU Danbin,
LIU Yanhua, FENG Libang*
（School of Materials Science and Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China）

摘要：将硫化铜纳米粒子引入基于Diels-Alder(DA)键和双硫键的热可逆聚氨酯中，成功得到具有热、近红外光、微波、太阳光和紫外光(UV)五重刺激响应的自修复聚氨酯。当硫化铜添加量为0.3%(质量分数)时，改性聚氨酯的综合力学性能和自修复性能达到最优。改性聚氨酯在出现裂纹、裂缝等损伤后，通过在120 ℃处理6 min或在4 W/m²波长为808 nm近红外光照射60 s或经250 W微波作用80 s，随后分别于60 ℃处理12 h便可实现损伤的多次良好修复。此外，损伤试样经模拟太阳光或UV照射6 h后，也能实现多次自修复。结果表明：近红外光响应修复速度更快、修复时间最短、修复效率最高。自修复是通过热可逆DA反应、双硫键交换、氢键的解离和再生、CuS纳米粒子的定向迁移以及分子链的热运动五种作用协同实现。上述研究结果对于开发具有高效多重响应自修复材料具有重要的指导意义，为材料在不同使用环境下的损伤修复提供了多种理想选择。

关键词：聚氨酯；自修复；Diels-Alder键；双硫键；硫化铜；多重响应
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000870 **CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2023.000870
中图分类号：TB34 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4381(2025)12-0182-11

Abstract: CuS nanoparticles are introduced into a thermoreversible polyurethane based on Diels-Alder (DA) bonds and disulfide bonds, successfully yielding a self-healing polyurethane with five-fold response to thermal, near-infrared light, microwaves, solar light, and UV. When the CuS content is 0.3% (mass fraction), the modified polyurethane achieves optimal comprehensive mechanical properties and self-healing performance. After damage such as cracks or fractures in the modified polyurethane occurs, the material can be restored repeatedly through heat-treated at 120 ℃ for 6 min, irradiated with 4 W/m² of near infrared light at a wavelength of 808 nm for 60 s, or treated under a 250 W microwave for 80 s, and followed by a heat treatment for 12 h at 60 ℃. In addition, the damaged sample can also be repaired multiply after being treated to a simulated solar light or irradiated through UV for 6 h. The results show that the near-infrared light response offers the quickest self-healing speed, shortest repair time and highest repair efficiency. The self-healing behavior is achieved through the cooperation of thermoreversible DA reaction, disulfide bonds exchange, dissociation and regeneration of hydrogen bonds, directional migration of CuS nanoparticles, and thermal movement of molecular chains. These findings have important guidance for the development of multi-responsive self-healing materials with efficient self-healing capability and provide various ideal selections for damage repair under different environments.

Key words: polyurethane; self-healing; Diels-Alder bond; disulfide bond; CuS; multiple response

聚氨酯作为一种多功能高分子材料，在弹性体、胶黏剂、泡沫塑料、表面涂层、合成纤维及人造革等众多领域具有广泛应用。然而，该类材料在热、紫外线、化学介质与机械应力等环境因素作用下易产生微裂纹并引发开裂，导致其力学性能下降及功能失效[1]。为此，赋予聚氨酯自修复能力被视为提升其耐久性与延长服役寿命的有效途径[2]。当前研究主要通过在其聚合物网络中引入Diels-Alder(DA)键、二硫键、酰腙键、氢键或其他类型的“牺牲键”以实现损伤修复。此类键合在温度、光照、电场、力或pH变化等外界刺激下，可通过可逆的断裂与重组过程实现材料损伤区域的自主修复[3-4]。其中，基于DA反应的热可逆修复体系因具备反应条件温和、无需外加催化剂及副反应少等优势，被视为构建自修复聚氨酯材料的重要策略之一[5-6]。

目前，基于DA反应的自修复聚氨酯材料中刚性结构较多，使得聚合物链的运动能力较弱，需要在110～140 ℃的温度条件下才能实现自修复，存在修复温度高、效率低及修复程度有限等问题[7]。因此，通常采用键能较低的动态键如亚胺键[8]、酰腙键[9]和双硫键[10]等来降低其修复温度。其中，双硫键因其更低的键能，可在室温条件下实现高效自修复[11]。因此，本研究拟将双硫键引入基于DA反应的自修复聚氨酯以降低其修复温度、提高其修复速度和修复程度。但是DA反应普遍需要在热源的直接作用下才能通过断裂界面上的物理和化学作用来完成修复愈合[12]；同时，双硫键的引入会降低聚氨酯的机械强度，可能会导致聚氨酯的机械强度与修复性能之间出现矛盾关系，并且存在修复方式单一的问题。因此，针对此问题，通常将具有优异热学、光学、吸波以及其他性能的光热材料引入自修复聚氨酯材料中，赋予其光热转换性能，并提高其机械强度。常用的光热材料有金纳米粒子[13]、银纳米线[14]、氧化石墨烯[15-16]、碳纳米管[17]等。上述研究虽然赋予聚氨酯材料光热转换效果，但大多数只是考察了近红外(near-infrared，NIR)光和热对聚氨酯自修复性能的影响，而有关微波、紫外光和太阳光刺激响应及自修复研究甚少。硫化铜具备良好的光热转换特性，且具有性质稳定、价格低廉与制备工艺简单等优点，近年来引发了广泛研究[18]。

因此，本工作采用价格低廉的胱氨酸合成含双硫键的扩链剂，并将其引入含DA键的聚氨酯体系中，制备基于DA键和双硫键的自修复聚氨酯。进一步将纳米硫化铜引入所制备的双重共价键自修复聚氨酯中，赋予其五重响应自修复性能，并对改性聚氨酯的力学性能和多重响应自修复行为进行了研究。

1　实验材料与方法

1.1　实验材料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、糠胺(FAm)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、双马来酰亚胺(BMI)、氯化亚砜、五水硫酸铜、六偏磷酸钠和乳化剂(OP-10)，均为分析纯，上海阿拉丁试剂有限公司；聚丙二醇(PPG-2000)，工业级，江苏海安石油化工厂；胱氨酸(CYS)和九水硫化钠，分析纯，上海麦克林生化科技有限公司。

1.2　实验方法

1.2.1　纳米硫化铜的制备

在500 mL 0.2 mol/L的$CuSO_4$水溶液中加入5 mL OP-10和3 g六偏磷酸钠溶液，在25 ℃下搅拌均匀，并加入适量0.24 mol/L的Na_2S水溶液，之后用氢氧化钠调节pH至7，继续搅拌2 h。高速离心分离，产物依次用超纯水、丙酮洗涤多次，在60 ℃真空干燥24 h，得到纳米CuS粉末试样，其平均粒径约为37 nm。

1.2.2　胱氨酸二乙酯扩链剂的合成

向三颈瓶中加入200 mL无水乙醇，并缓慢滴加20 g氯化亚砜，滴加完毕后将体系温度升高到60 ℃，向烧瓶中加入20 g CYS，在60 ℃下反应12 h。反应结束后，将所得混合物离心后得到白色固体产物。随后，将白色固体产物与DMF溶液按照质量比1∶5的比例配置成溶液。向其中加入16.4 g三乙胺，反应结束后将反应产物离心去除白色杂质保留上清液，随后将上清液旋转蒸发得到黄褐色产物，即为胱氨酸二乙酯(DC)。其核磁氢谱中在2.49出现—CH_3上H峰，3.81处为—CH_2峰，4.33处为—CH—上H峰，4.37处为NH_2—上H峰，证明成功合成了扩链剂DC[19]。

1.2.3　含双动态共价键聚氨酯的合成

采用20 g PPG-2000和4.44 g IPDI合成聚氨酯预聚体(PPU)，随后加入1.3 g DC，待反应完全后，将0.96 g FAm加入其中制备端呋喃基聚氨酯(PPU-DA)。之后在60 ℃条件下向体系中加入1.88 g BMI并反应24 h，即可得到含DA键和双硫键的双重共价键热可逆自修复聚氨酯(SPU-DA)。

1.2.4　CuS改性双动态共价键聚氨酯的制备

按照CuS纳米粒子在SPU-DA中所占的质量分数，向合成的SPU-DA中加入计量的CuS纳米粒子。为保证纳米粒子在聚氨酯中分散均匀，在机械搅拌下混合6 h，从而制备得到CuS改性含DA键和双硫键的双重共价键热可逆自修复聚氨酯(CuS_x-SPU-DA)，其中x表示CuS纳米粒子在SPU-DA中所占的质量分数。

1.3　试样制备

根据GB/T 528—2009制备1 A型标准哑铃型拉

伸试样；按照GB/T 531.1—2008制备厚度为6 mm的邵氏硬度标准试样；利用手术刀刻划标准哑铃型试样制备出0.5 mm深度裂缝的划痕试样或将试样切断后再对接进行修复以考察试样的修复性能。

1.4 结构和性能测试

采用Nicolet iS200型傅里叶变换红外光谱仪进行ATR-FTIR分析，测试范围为500～4000 cm^{-1}。利用AVANCE Ⅲ HD500型超导核磁共振波谱仪进行^{1}H-NMR分析。由Horiba LabRAM HR Evolution型拉曼光谱仪对样品进行Raman光谱分析，测试范围为200～1000 cm^{-1}。由XRD-7000型X射线衍射仪对样品进行物相分析，测试角度范围为10°～40°。利用Q2000型差示扫描量热仪对材料的热性能进行测试，测量温度范围为－80～200 ℃。采用AG-10kN型万能试验机对修复前后试样的拉伸性能进行测试，拉伸速率为50 mm/min。自修复效率是通过拉伸强度的恢复率来评价。利用ZKF040型光学显微镜对划痕修复情况进行观察。利用ZEISS Gemini SEM 500型场发射扫描电子显微镜对试样断口进行观察。利用LX-A型邵氏硬度计测试试样的硬度。利用UV-4802S紫外可见分光光度计测试材料在200～1100 nm^{-1}范围的紫外可见吸收性能。利用HSX-F300氙灯光源模拟太阳光和紫外光，波长范围分别为390～800 nm^{-1}和250～380 nm^{-1}。

2 结果与分析

2.1 扩链剂和自修复聚氨酯的结构与热性能分析

图1(a)为DC、CYS、CuS-SPU-DA和SPU-DA的FT-IR谱图，其中1620 cm^{-1}处为羧羰基的伸缩振动峰。DC的红外光谱中3420 cm^{-1}处为氨基的伸缩振动峰，2970 cm^{-1}和2935 cm^{-1}处分别为亚甲基和甲基中C—H的伸缩振动峰，1750 cm^{-1}处为酯羰基的特征峰，1470 cm^{-1}处为亚甲基中C—H的非对称变形振动峰，1390 cm^{-1}处为甲基中C—H的对称变形振动峰。DC红外谱图中在1620 cm^{-1}处未出现羧羰基的伸缩振动峰，而在1750 cm^{-1}处出现了酯羰基的特征峰，说明CYS已被乙酯化。

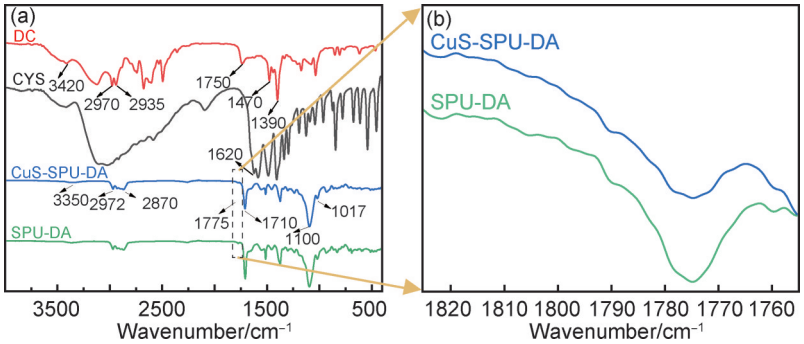


图1 CYS、DC、SPU-DA和CuS-SPU-DA的FT-IR谱图(a)及DA特征吸收峰的局部放大图(b)

Fig.1 FT-IR spectra of CYS, DC, SPU-DA and CuS-SPU-DA(a) and local magnification of the characteristic absorption peaks of DA(b)

而SPU-DA和CuS-SPU-DA光谱中，3350 cm^{-1}处为氨基甲酸酯中N—H键的伸缩振动峰，2972 cm^{-1}和2870 cm^{-1}处出现了亚甲基和甲基的C—H伸缩振动峰，1710 cm^{-1}处为羰基的伸缩振动峰，1100 cm^{-1}处为C—O键的伸缩振动峰。此外，SPU-DA和CuS-SPU-DA的红外光谱中在1775 cm^{-1}处出现DA加成产物的特征吸收峰，图1(b)为DA红外特征峰的局部放大图，说明DA键被成功引入聚氨酯。

图2为DC、SPU-DA和CuS-SPU-DA试样的Raman光谱图。可以看到，在512 cm^{-1}与660 cm^{-1}处分别出现了相应的S—S和C—S的特征吸收峰，说明SPU-DA和CuS-SPU-DA中均存在双硫键，纳米CuS的加入没有影响试样的拉曼光谱特征峰。

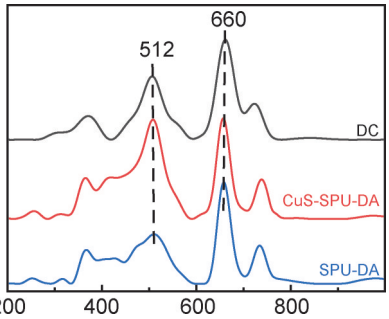


图2 DC、SPU-DA和CuS-SPU-DA的Raman光谱

Fig.2 Raman spectra of DC, SPU-DA and CuS-SPU-DA

图3为SPU-DA和$CuS_{0.3}$-SPU-DA试样的DSC曲线。图中T_{gs}表示软段玻璃化转变温度，T_{gh}表示硬段玻璃化转变温度。由图可见，在－59.4 ℃和19.6 ℃处出现两个吸热峰，这是由聚氨酯中软段和硬段的玻璃化转变引起的，说明两种试样均存在微相分离结

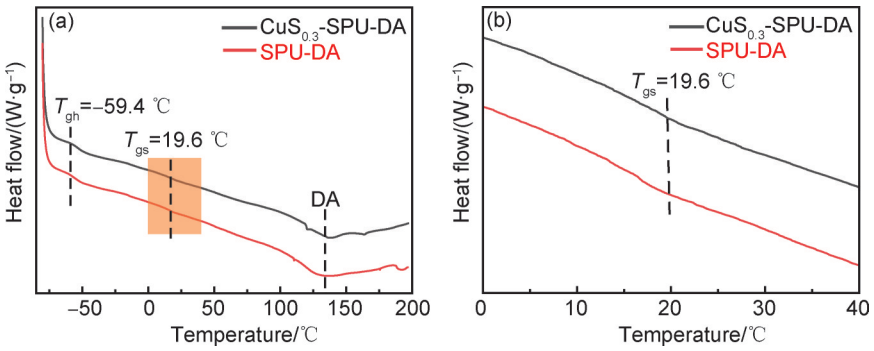


图 3　纳米 CuS 改性聚氨酯 DSC 曲线(a)及局部放大图(b)

Fig.3　DSC curves(a) and local enlarged view(b) of nano-CuS modified polyurethane

构。与此同时，由于聚氨酯中的 DA 键吸热发生断裂，试样均在 130 ℃左右出现了一个明显的吸热峰。该结果证实 DA 键被成功引入聚氨酯，从而赋予聚氨酯热可逆自修复功能[3]。而引入 CuS 纳米粒子，并未对材料的热可逆性产生影响。

2.2　纳米 CuS 改性聚氨酯的形貌与力学性能

图 4 为 SPU-DA 和 CuS-SPU-DA 的 XRD 谱图。可以看出，纳米 CuS 改性聚氨酯试样在 18°左右出现一个衍射峰，而且随着纳米 CuS 加入量的增加，衍射峰的强度增大。说明 CuS 加入聚氨酯后与聚氨酯基体产生较强的物理作用，在聚氨酯内部形成大量的物理交联点，导致材料硬段含量增多、链段有序性提高，从而产生更强的微相分离[6]。随着 CuS 的增加聚氨酯的微相分离程度提高，表明 CuS 在聚氨酯基体中产生“钉扎效应”[20]，进而有望提升聚氨酯的力学性能。

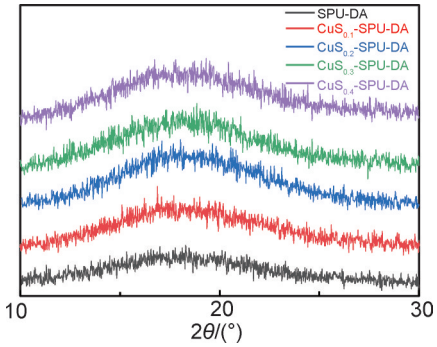


图 4　纳米 CuS 改性聚氨酯的 XRD 谱图

Fig.4　XRD patterns of nano-CuS modified polyurethane

纳米粒子的含量及其在聚氨酯中的分散效果会影响聚氨酯的力学性能。图 5 为不同含量 CuS 纳米粒子改性聚氨酯的试样及其断面 SEM 照片。可以看出，随着 CuS 纳米粒子含量的增加，聚氨酯颜色由棕色逐渐加深转变成黑色。当 CuS 纳米粒子含量不超过 0.3%(质量分数，下同)时，其在聚氨酯中有一定的团

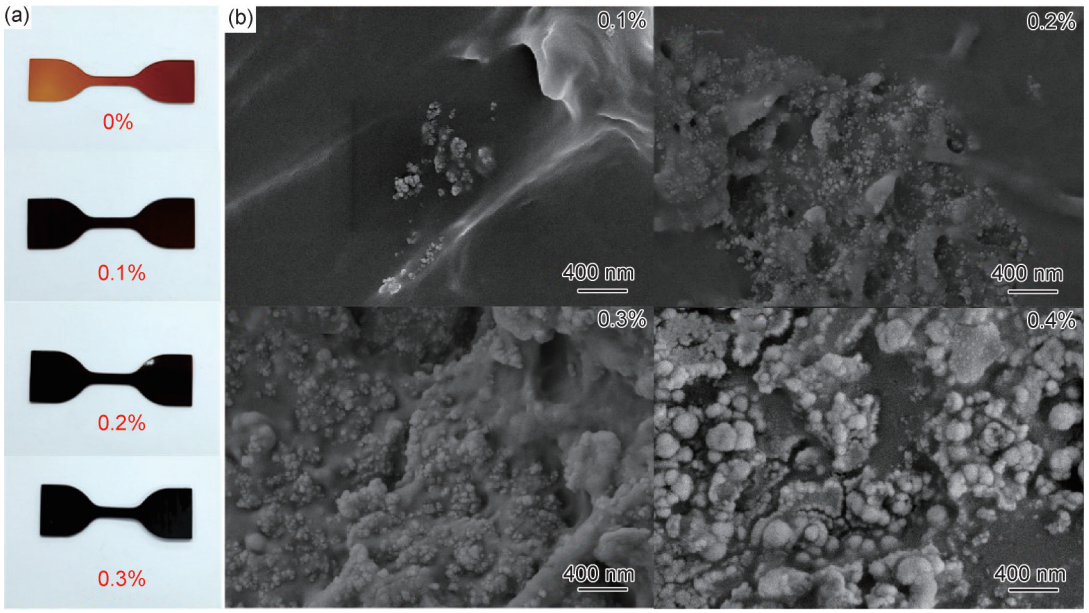


图 5　纳米 CuS 改性聚氨酯的试样照片(a)及 SEM 图(b)

Fig.5　Specimen photos(a) and SEM images(b) of nano-CuS modified polyurethane

聚；而CuS纳米粒子含量超过0.3%时，纳米粒子互相依附形成了纳米团簇，团聚现象更加明显。

为了探究CuS含量对材料力学性能的影响，对试样的拉伸性能进行了测试，结果如图6与表1所示。可以看出，随着CuS纳米粒子含量的增加，材料的拉伸强度和断裂韧性先增大后减小，而断裂伸长率逐渐降低。当CuS纳米粒子含量为0.3%时，聚氨酯的综合力学性能最佳，其拉伸强度、断裂韧性和断裂伸长率分别为11.39 MPa、18.25 MJ/m^{3}和508%。这是因为此时CuS纳米粒子在聚氨酯中的分散性较好，在线性聚氨酯内部产生大量的物理作用，能够对聚氨酯起到补强效果[20-22]，从而显著改善聚氨酯的力学性能。同时还可以看出，改性聚氨酯的邵氏硬度随着CuS纳米粒子含量的增加而逐渐增大。这是因为随着CuS刚性纳米粒子含量的增加，由纳米粒子所形成的“钉扎效应”限制了大分子链的运动，使分子链不易滑脱[23-24]。当聚氨酯受到外力作用时，CuS纳米粒子会吸收一部分外力并将其传递到其他分子链上，使外力得以分散，从而提高了材料的硬度。

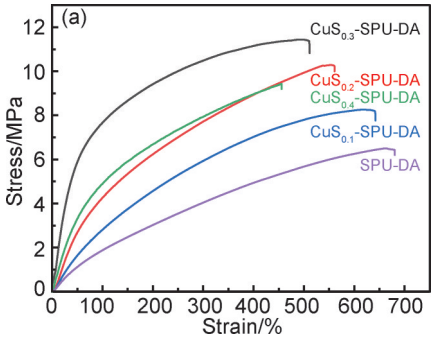


图6 纳米CuS改性聚氨酯的典型性应力-应变曲线

Fig.6 Typical stress-strain curves of nano-CuS modified polyurethane

表1 不同含量纳米CuS改性聚氨酯的拉伸强度、断裂伸长率、断裂韧性和邵氏硬度

Table 1 Tensile strength, elongation at break, fracture toughness and Shore hardness of polyurethane modified with various amounts of nano-CuS

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Fracture toughness/(MJ·m^{-3})	Shore hardness(HA)
SPU-DA	6.49±0.14	680±11	6.90±0.23	71±1
$CuS_{0.1}$-SPU-DA	8.19±0.12	641±6	11.03±0.33	73±1
$CuS_{0.2}$-SPU-DA	10.26±0.21	558±8	12.65±0.18	74±2
$CuS_{0.3}$-SPU-DA	11.39±0.20	508±13	18.25±0.17	76±1
$CuS_{0.4}$-SPU-DA	9.43±0.20	453±9	8.90±0.17	77±1

2.3 纳米CuS改性聚氨酯的五重响应自修复性能

修复效率是衡量材料修复能力的一项重要指标。对$CuS_{0.3}$-SPU-DA在不同刺激条件下划痕修复情况进行观察，并采用切断试样对接修复前后拉伸强度的恢复率来评价修复效率。

2.3.1 热响应自修复行为

为了研究不含和含有CuS纳米粒子的聚氨酯热响应自修复行为，对$CuS_{0.3}$-SPU-DA试样进行刻划和切断对接后再进行加热处理并考察其力学性能，结果如图7～9所示。从图7可以看到，两种试样在相同时间划痕修复的效果相差不大。

图8(a)为$CuS_{0.3}$-SPU-DA原始试样以及切断后先经120 ℃处理6 min再在60 ℃处理12 h的修复试样的典型性应力-应变曲线[23]。可以发现，$CuS_{0.3}$-SPU-DA可实现多次重复破坏和修复，修复主要是通过热可逆DA和双硫两种动态键作用实现，其一次、二次、三次修复效率分别为91.2%、75.4%和67.2%。表明$CuS_{0.3}$-SPU-DA具有较好的热修复能力，但修复能力随着修复次数增加而降低。这主要是由以下原因导致的：首先，试样经过第一次修复后就产生了较大的应变，分子链内的缠结状态因拉伸而被解除，当试样恢复至原来形状时，链段的纠缠状态难以完全恢复到拉伸之前，所以修复后其拉伸性能降低。其次，拉断的试样断面会因为大形变而不能完全贴合导致对接固定时断面不能完全重合，再次热处理修复后进行拉伸时，试样的断面成为缺陷，从而使拉伸性能降低。最后，刚性纳米CuS粒子“钉扎”了聚合物分子链，降低了分子链的运动能力，从而对修复效果产生影响。此外，试样经过多次高温热处理后，分子内的DA键断裂产生的BMI小分子会产生自聚[21]，从而导致重新结合的DA键含量降低，并最终降低了材料的拉伸性能。

为了考察双硫键对$CuS_{0.3}$-SPU-DA试样自修复行为的贡献，将试样切断后对齐固定，再将固定好的试样分别在室温、60、80 ℃和100 ℃下热处理6 h后，立即对其进行拉伸性能测试，所得到的应力-应变曲线如图8(b)所示。可以看出，修复效率随着温度的升高而逐渐增大，材料的修复效率分别为37.9%、48.9%、55.8%和59.1%。同时，材料在室温时具有一定的修复能力，这与图9所示结果一致：$CuS_{0.3}$-SPU-DA试样

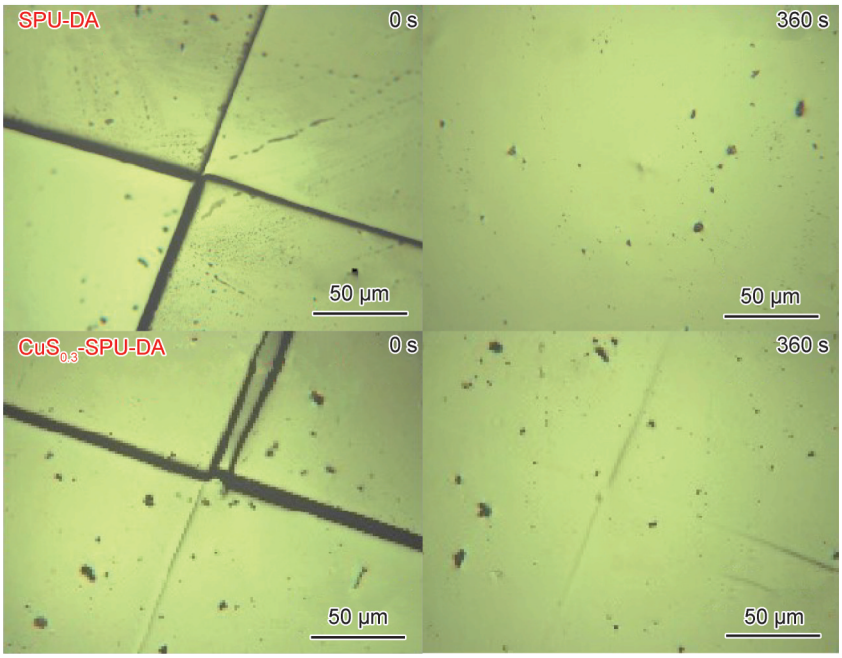


图 7　$CuS_{0.3}$-SPU-DA 和 SPU-DA 试样划痕修复前后的照片

Fig.7　Photos of scratch in $CuS_{0.3}$-SPU-DA and SPU-DA specimens before and after repair

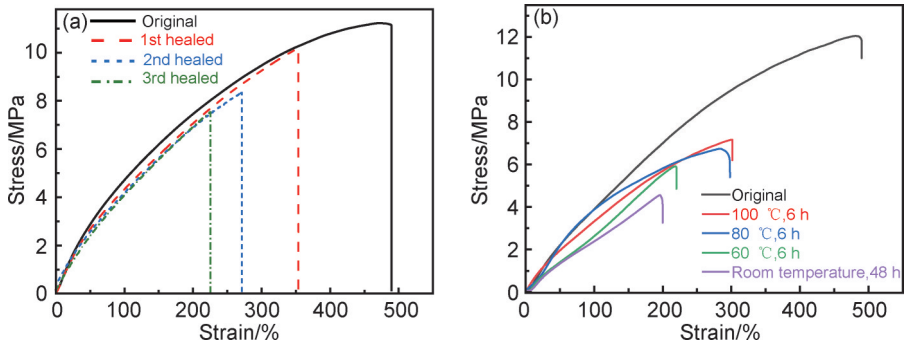


图 8　纳米 CuS 改性聚氨酯的热响应自修复行为应力-应变曲线

(a)$CuS_{0.3}$-SPU-DA 试样多次热修复的典型性应力-应变曲线；(b)$CuS_{0.3}$-SPU-DA 不同温度修复的典型性应力-应变曲线

Fig.8　Typical stress-strain curves of thermal responsive self-healing behavior of nano-CuS modified polyurethane

(a)typical stress-strain curves of $CuS_{0.3}$-SPU-DA specimens repaired multiple times by heat treatment;

(b)typical stress-strain curves of $CuS_{0.3}$-SPU-DA repaired at different temperatures

切断对接后经 24 h 室温静置，能够持续承载 1 kg 重物而未发生断裂。这是因为所采用的修复温度基本上都低于 DA 键断裂所需的温度[4]，DA 键在这些温度下不具有热可逆修复能力，所以修复主要依赖低键能的双硫键与氢键协同来实现。当温度升高使双硫键和氢键分别发生交换反应和解离作用时[19]，分子链中的大分子链断裂成短链分子，在热作用下，断裂面周围所形成的短链分子会通过热运动向裂纹、裂缝处扩散迁移，填充并修复裂纹、裂缝，从而恢复部分力学性能。

2.3.2　近红外光响应自修复行为

图 10 为试样的紫外可见-近红外光吸光性能，可以看出，$CuS_{0.3}$-SPU-DA 对近红外光表现出良好的光



图 9　$CuS_{0.3}$-SPU-DA 室温放置 48 h 后长时间提拉 1 kg 重物图片

Fig.9　Photograph of $CuS_{0.3}$-SPU-DA bearing a 1 kg object for a long time after being placed at room temperature for 48 h

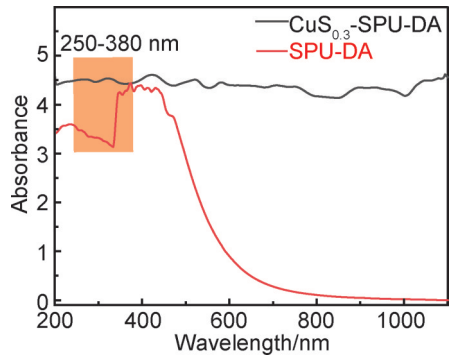


图 10 $CuS_{0.3}$-SPU-DA 和 SPU-DA 的紫外可见吸收曲线

Fig.10 UV-vis absorption curves of $CuS_{0.3}$-SPU-DA and SPU-DA

吸收性能，而 SPU-DA 几乎不吸收近红外光。

图 11(a)为 $CuS_{0.3}$-SPU-DA 和 SPU-DA 试样在近红外光照射下表面温度随时间的变化曲线。可以看出，$CuS_{0.3}$-SPU-DA 试样经 4 W/cm² 的 808 nm 近红外光照射 60 s 后，表面温度高达 155 ℃，而 SPU-DA 温度上升不明显。图 11(b)为两种试样中深度为 0.5 mm 裂缝在近红外光照射下裂缝的修复图。经过 60 s 的照射后，SPU-DA 试样中的裂缝基本没有修复的迹象，而 $CuS_{0.3}$-SPU-DA 试样中的裂缝基本修复。这是因为 $CuS_{0.3}$-SPU-DA 能够很好地吸收近红外光并将其转化为裂缝修复所需要的热量，从而使裂缝得以修复。

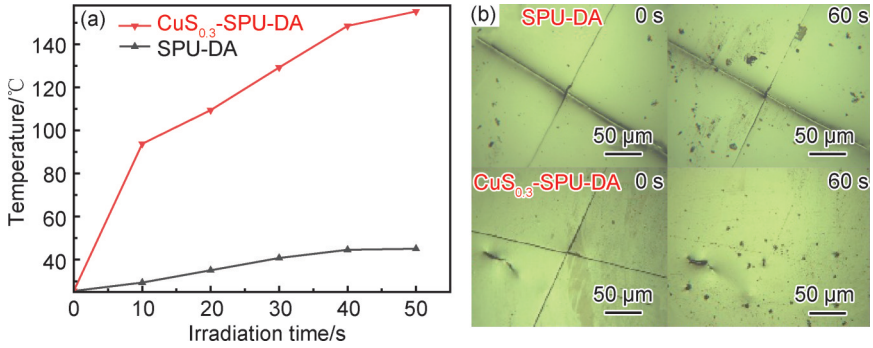


图 11 纳米 CuS 改性聚氨酯的近红外光响应修复行为

(a)$CuS_{0.3}$-SPU-DA 和 SPU-DA 试样在近红外光照射下表面温度随时间的变化曲线；

(b)$CuS_{0.3}$-SPU-DA 和 SPU-DA 在光强为 4 W/cm² 的 808 nm 近红外光照射下划痕修复前后照片

Fig.11 NIR light responsive repair behavior of nano-CuS modified polyurethane

(a)surface temperature variation curves of $CuS_{0.3}$-SPU-DA and SPU-DA specimens under NIR light irradiation as a function of time;

(b)photos of scratch in $CuS_{0.3}$-SPU-DA and SPU-DA before and after repair under 808 nm with intensity of 4 W/cm²

将试样从中间完全切断后对接固定，在近红外光下照射 60 s，再将试样于 60 ℃下处理 12 h 后进行拉伸测试，结果如图 12 所示。其一次修复效率高达 93.4%，证实 $CuS_{0.3}$-SPU-DA 具有优异的近红外光响应自修复性能。此外，在试样中再次制造裂缝并经同样的近红外光照射修复和热处理，可实现多次损伤的重复修复，其二次、三次修复效率分别高达 81.1% 和 73.8%。这表明近红外光响应自修复行为可重复实现。

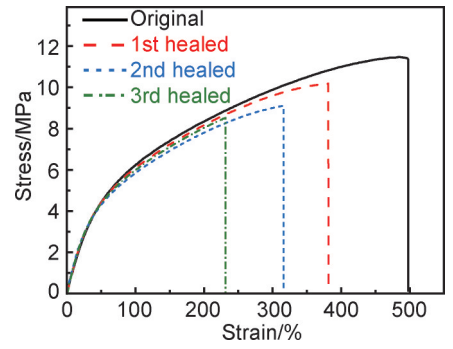


图 12 $CuS_{0.3}$-SPU-DA 试样多次近红外光修复的典型性应力-应变曲线

Fig.12 Typical stress-strain curves of $CuS_{0.3}$-SPU-DA repaired multiply under NIR light irradiation

2.3.3 微波响应自修复行为

CuS 纳米粒子可以引起电子能带的分裂，新的带隙与微波能量非常接近[14]，因此，其能够吸收微波。而 CuS 纳米粒子的引入有望赋予聚氨酯微波响应自修复性能。本工作考察了 $CuS_{0.3}$-SPU-DA 试样的划痕修复和切断修复性能，结果如图 13 与图 14 所示。

图 13(a)为 $CuS_{0.3}$-SPU-DA 和 SPU-DA 试样采用 250 W 微波处理 100 s 的温度变化曲线。可以发现，$CuS_{0.3}$-SPU-DA 的表面温度在 100 s 内迅速升高至 143 ℃，而 SPU-DA 的表面温度仅有稍许升高。图 13(b)为刻划深度 0.5 mm 裂缝的 SPU-DA 和 $CuS_{0.3}$-SPU-DA 试样在微波作用下裂缝的愈合过程图。可以看出，SPU-DA 试样在处理 100 s 后，裂缝几乎没有愈合的趋势。而 $CuS_{0.3}$-SPU-DA 试样在微波作用 100 s 后，其裂缝基本消失，试样表面也变得十分平整。这表明改性聚氨酯中的 CuS 纳米粒子能够吸收微波并

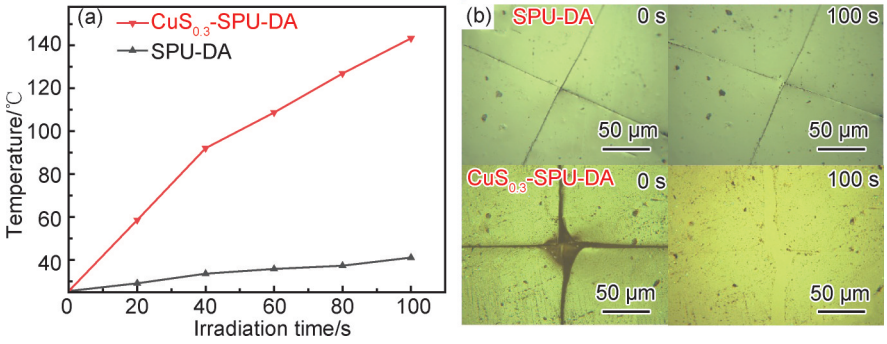


图 13　纳米 CuS 改性聚氨酯的微波响应修复性能

(a)试样在微波下表面温度随时间的变化曲线;(b)试样在微波下划痕修复前后的照片

Fig.13　Microwave responsive repair performance of nano-CuS modified polyurethane

(a)surface temperature variation curves of specimens under microwave as a function of time;

(b)photos of scratch in specimens before and after repair under microwave

将其转化为裂缝修复所需要的热量。因此,$CuS_{0.3}$-SPU-DA 具有良好的微波响应自修复性能。

图 14 为 $CuS_{0.3}$-SPU-DA 原始试样以及分别经三次制造裂缝-微波作用 100 s 后再于 60 ℃处理 12 h 的多次修复典型性应力-应变曲线。可以看出,其一次、二次和三次破坏经微波处理后,修复效率分别可达到 92.3%、71.6% 和 67.2%。这表明 $CuS_{0.3}$-SPU-DA 具有优异的微波自修复性能。

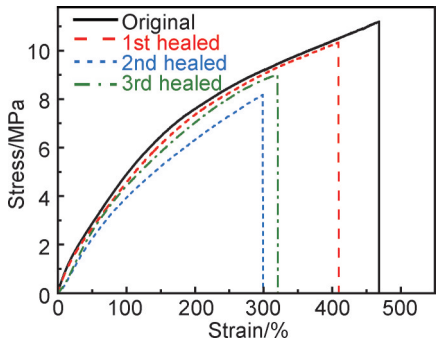


图 14　$CuS_{0.3}$-SPU-DA 试样多次微波修复的典型性应力-应变曲线

Fig.14　Typical stress-strain curves of $CuS_{0.3}$-SPU-DA repaired multiply under microwave

2.3.4　太阳光响应自修复行为

由图 10 可见,SPU-DA 在 600~1100 nm 几乎没有光吸收效果,而 $CuS_{0.3}$-SPU-DA 在 200~1100 nm 具有良好的光吸收效果。这一特性使其具备对太阳光良好的吸收能力,有望将吸收的太阳光转变为热并实现裂缝的修复。基于此,利用 50 W 的氙灯光源模拟太阳光照射(波长 250~1000 nm)SPU-DA 和 $CuS_{0.3}$-SPU-DA 试样以考察太阳光响应修复行为。图 15(a)为模拟太阳光作用后红外热成像仪记录的试样表面温度照片。可以发现,在模拟太阳光照射 10 min 后,$CuS_{0.3}$-SPU-DA 表面温度升高并稳定在 75 ℃左右,而 SPU-DA 试样表面温度几乎无变化,因此,$CuS_{0.3}$-SPU-DA 能够很好地吸收太阳光并将其转化为热。

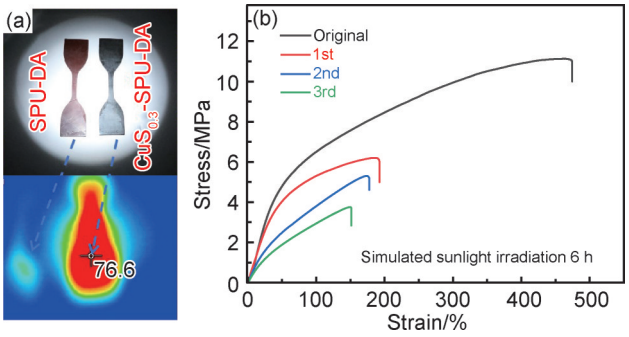


图 15　纳米 CuS 改性聚氨酯模拟太阳光响应修复性能

(a)$CuS_{0.3}$-SPU-DA 与 SPU-DA 试样模拟太阳光照射后的表面温度照片;(b)$CuS_{0.3}$-SPU-DA 在模拟太阳光照射下多次修复的典型性应力-应变曲线

Fig.15　Simulated sunlight responsive repair performance of nano-CuS modified polyurethane

(a)surface temperature photos of $CuS_{0.3}$-SPU-DA and SPU-DA after simulated sunlight irradiation;(b)typical stress-strain curves of $CuS_{0.3}$-SPU-DA repaired multiply under simulated sunlight irradiation

图 15(b)为 $CuS_{0.3}$-SPU-DA 原始试样以及经多次切断再对接并分别经 50 W 氙灯模拟太阳光照射 6 h 的多次修复的应力-应变曲线。试样经过一次太阳光照射后,得到了部分修复,其拉伸强度和断裂伸长率分别达到了 6.18 MPa 和 201%,相应的修复效率为 55.4%。即使经三次切断-模拟太阳光照射修复后,其修复效率仍能达到 34.0%。这表明 $CuS_{0.3}$-SPU-DA 具备良好的太阳光激发修复性能,而且这种修复可以重复实现。

2.3.5　UV 响应自修复行为

根据图 10 所示,SPU-DA 和 $CuS_{0.3}$-SPU-DA 在 200~400 nm 范围内均表现出紫外光吸收特性,将纳

米CuS引入SPU-DA后，所得$CuS_{0.3}$-SPU-DA的紫外光吸收能力显著提升。因此，利用50 W的氙灯光源模拟紫外光（波长范围250～380 nm）探究了$CuS_{0.3}$-SPU-DA的紫外光响应自修复行为，结果如图16所示。

图16(a)为$CuS_{0.3}$-SPU-DA与SPU-DA在紫外光照射后的表面温度照片，可以发现，经紫外光照射15 min后$CuS_{0.3}$-SPU-DA试样的表面温度升高到55 ℃，而SPU-DA表面温度基本不变。表明CuS引入后$CuS_{0.3}$-SPU-DA能够吸收紫外光并将其转化为热。图16(b)为$CuS_{0.3}$-SPU-DA试样以及经多次切断再对接试样经紫外光照射6 h修复后的典型性应力-应变曲线。可以看出，经切断-紫外光处理，试样的一次、二次、三次修复效率分别能达到47.1%、36.0%和28.9%。这表明$CuS_{0.3}$-SPU-DA具备一定的紫外光响应修复性能，而且这种修复可以重复进行。

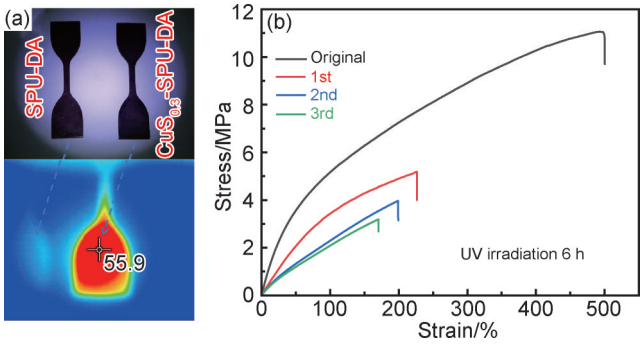


图16 纳米CuS改性聚氨酯模拟紫外光响应修复性能
(a)$CuS_{0.3}$-SPU-DA与SPU-DA在紫外光照射后的表面温度照片；(b)$CuS_{0.3}$-SPU-DA在紫外光照射下多次修复的典型性应力-应变曲线

Fig.16 Simulated UV responsive repair performance of nano-CuS modified polyurethane
(a)surface temperature photos of $CuS_{0.3}$-SPU-DA and SPU-DA after UV irradiation; (b)typical stress-strain curves of $CuS_{0.3}$-SPU-DA repaired multiply under UV irradiation

2.4 CuS改性聚氨酯的五重响应自修复机理

综上研究可知，$CuS_{0.3}$-SPU-DA能够对热（HEAT）、近红外光（NIR）、微波（MW）、太阳光（S-SUN）和紫外光（UV）五种刺激产生响应并实现裂缝的自修复，而且这些修复均能够重复多次。表2汇总了$CuS_{0.3}$-SPU-DA试样在五种刺激下的多次破坏及修复效率。可以看出，热、近红外光和微波响应修复的效率较高，而太阳光和紫外光响应修复的效率相对较低。其中，近红外光响应修复效率最高，紫外光响应修复效率最低。这反映了试样对各种刺激的响应能力以及转化为热促进裂缝愈合的能力。此外，试样对每一种刺激的修复效率均随着破坏及修复次数的增加而有所降低。综合而言，$CuS_{0.3}$-SPU-DA试样具有五重刺激响应自修复行为，其中近红外光刺激响应自修复速度更快、修复时间更短、多次修复效率更高。

表2 $CuS_{0.3}$-SPU-DA在五种刺激下的多次修复效率

Table 2 Multiple repair efficiency of $CuS_{0.3}$-SPU-DA under five stimuli

Self-healing mode	Healing efficiency/%		
	1st	2nd	3rd
HEAT	91.2	75.4	67.2
NIR	93.4	81.1	73.8
MW	90.9	89.6	72.2
S-SUN	55.4	48.1	34.0
UV	47.1	36.0	28.9

$CuS_{0.3}$-SPU-DA分子中存在动态DA键、双硫键、氢键及CuS纳米粒子，在不同刺激下，各种基团或分子的响应有所不同。因此，其修复机理也呈现多样性，具体修复机理如图17所示。

试样在热、近红外光或微波处理时，试样会吸热（热处理）或在相应刺激下产生热（近红外光和微波处理），使得分子链中的氢键解离与双硫键产生交换，部分长链分子断裂成短链分子，有效增强分子链的流动性。此外，在这些刺激下试样的温度会达到120 ℃及以上，从而进一步促使DA键发生逆反应（r-DA），更多的长链分子会随之断裂成短链分子及小分子。因此，所产生的短链分子、小分子和CuS纳米粒子通过热运动向裂纹、裂缝等损伤处扩散迁移，从而填充并初步修复裂纹、裂缝[20]。随后，试样在60 ℃处理12 h过程中，断裂的DA键重新结合，双硫键和氢键等作用随之重新建立，分子链在热作用下继续扩散迁移填充裂纹、裂缝等损伤，使分子链的排布更加紧密，裂纹、裂缝的愈合更充分，从而使材料的力学性能得到最大程度的恢复[23]。因此，在热、近红外光、微波作用下，试样的自修复过程是通过动态DA键、双硫键、氢键作用以及CuS纳米粒子和分子链热运动的协同作用共同实现。

试样在太阳光、紫外光作用下，其修复机理存在差异。当试样出现划痕或者裂缝等损伤后，利用太阳光或紫外光处理时，试样同样会吸收光并将其转化为热。但由于其吸收的光和转化的热有限，试样的温度仅能达到75 ℃或55 ℃。这一温度达不到DA键断裂所需的80 ℃及以上的要求，但能引起分子链中的氢键解离和双硫键交换。因此，在太阳光、紫外光作用下，

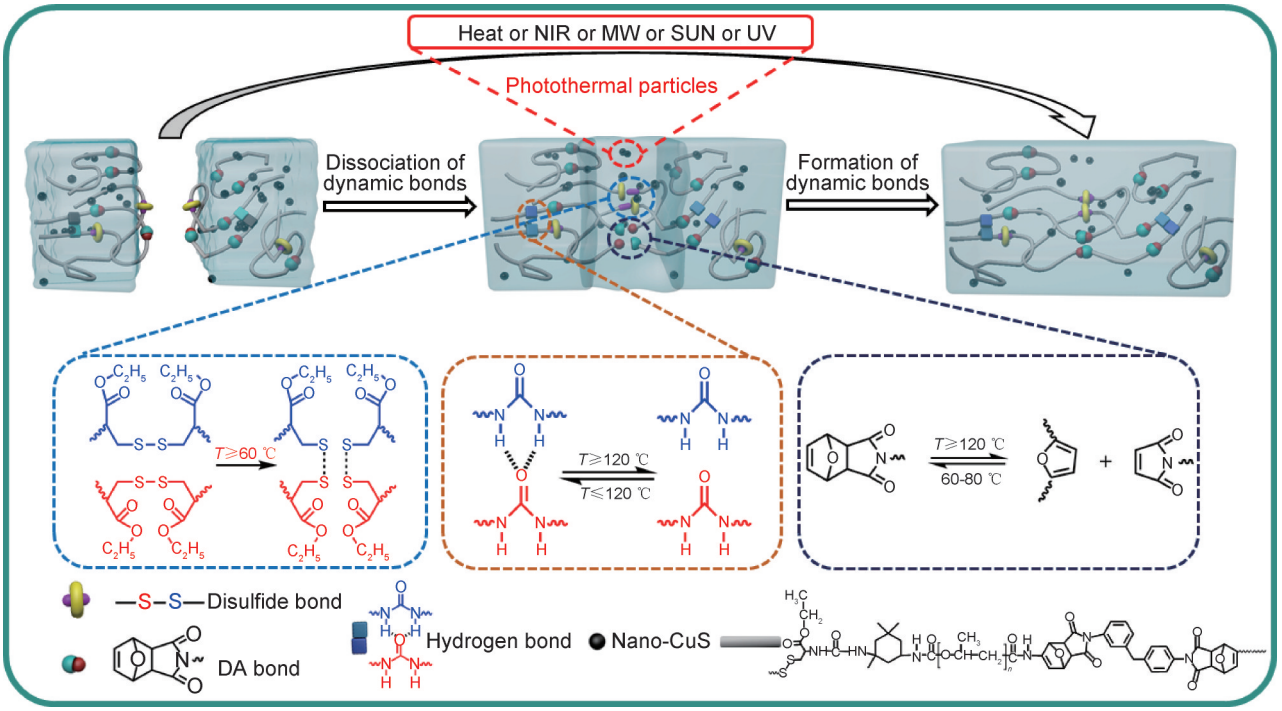


图 17　纳米 CuS 改性聚氨酯自修复机理图

Fig.17　Self-healing mechanism diagram of nano-CuS modified polyurethane

分子链中的氢键会解离，双硫键可产生交换，部分分子链和粒子的流动性增强。该过程促使分子链和纳米粒子向裂纹、裂缝等损伤处扩散迁移，从而填充并修复裂纹、裂缝，使材料的力学性能得到一定程度的恢复，但恢复的程度相对较低，导致修复效率也相对较低，但材料仍然能够实现多次修复。

3　结论

（1）通过将 CuS 纳米粒子引入基于 DA 键和双硫键的热可逆聚氨酯中，制备了具有多重刺激响应自修复性能的 CuS 改性双动态共价键聚氨酯材料。研究结果表明，材料中出现的裂纹、裂缝等损伤可以在热、近红外光、微波、太阳光和紫外光五种刺激作用下实现自修复。

（2）CuS 纳米粒子的引入，提高了自修复聚氨酯的力学性能，赋予其五重刺激响应自修复特性。当 CuS 添加量为 0.3% 时，近红外光刺激响应自修复的修复时间最短、修复效率最高，分别为 60 s 和 93.4%。

（3）自修复是通过热可逆 DA 反应、双硫交换反应、氢键的解离和再生、CuS 纳米粒子的定向迁移以及分子链的热运动协同作用共同实现。

参考文献

[1] PAN G F, WANG Z, KONG D Q, et al. Transparent, flame-retarded, self-healable, mechanically strong polyurethane elastomers: enabled by the synthesis of phosphorus/nitrogen-containing oxime chain-extender [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(6): 51598.

[2] XIE J, FAN L, YAO D, et al. Ultra-robust, self-healable and recyclable polyurethane elastomer *via* a combination of hydrogen bonds, dynamic chemistry, and microphase separation[J]. Materials Today Chemistry, 2022, 23: 100708.

[3] FENG L B, YU Z Y, BIAN Y H, et al. Effect of failure modes on healing behavior and multiple healing capability of self-healing polyurethanes [J]. Construction and Building Materials, 2018, 186: 1212-1219.

[4] ZHANG Y P, YE J F, QU D A, et al. Thermo-adjusted self-healing epoxy resins based on Diels-Alder dynamic chemical reaction [J]. Polymer Engineering & Science, 2021, 61(9): 2257-2266.

[5] DU P, WU M, LIU X, et al. Synthesis of linear polyurethane bearing pendant furan and cross-linked healable polyurethane containing Diels-Alder bonds [J]. New Journal of Chemistry, 2014, 38(2): 770-776.

[6] FENG L B, YU Z Y, BIAN Y H, 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.

[7] WANG H, LIU H, CAO Z, et al. Room-temperature autonomous self-healing glassy polymers with hyperbranched structure [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2020, 117(21): 11299-11305.

[8] ZHANG H, WANG D, LIU W X, et al. Recyclable polybutadiene elastomer based on dynamic imine bond [J]. Journal of Poly-

mer Science Part A: Polymer Chemistry, 2017, 55(12): 2011-2018.

[9] SUN C, JIA H, LEI K, et al. Self-healing hydrogels with stimuli responsiveness based on acylhydrazone bonds[J]. Polymer, 2019, 160: 246-253.

[10] 杨一林, 卢珣, 王巍巍, 等. 热可逆自修复聚氨酯弹性体的制备及表征[J]. 材料工程, 2017, 45(8): 1-8.
YANG Y L, LU X, WANG W W, et al. Preparation and characterization of thermally reversible self-healing polyurethane elastomer[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(8): 1-8.

[11] LEE S H, SHIN S R, LEE D S. Self-healing of cross-linked PU *via* dual-dynamic covalent bonds of a Schiff base from cystine and vanillin[J]. Materials & Design, 2019, 172: 107774.

[12] 于正洋, 冯利邦, 柴昌盛, 等. 基于Diels-Alder反应的自修复聚氨酯的结构与修复行为[J]. 高分子学报,2016(11): 1579-1586.
YU Z Y, FENG L B, CHAI C S, et al. Structure and healing behavior of self-healing polyurethane based on Diels-Alder reaction [J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(11): 1579-1586.

[13] ZHOU B, SU M, YANG D, et al. Flexible MXene/silver nanowire-based transparent conductive film with electromagnetic interference shielding and electro-photo-thermal performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(36): 40859-40869.

[14] NOACK M, MERINDOL R, ZHU B, et al. Light-fueled, spatiotemporal modulation of mechanical properties and rapid self-healing of graphene-doped supramolecular elastomers [J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(25): 1700767.

[15] LV R, LIANG Y Q, LI Z Y, et al. Flower-like CuS/graphene oxide with photothermal and enhanced photocatalytic effect for rapid bacteria-killing using visible light[J]. Rare Metals, 2022, 41(2): 639-649.

[16] D'ELIA E, BARG S, NI N, et al. Self-healing graphene-based composites with sensing capabilities [J]. Advanced Materials, 2015, 27(32): 4788-4794.

[17] WANG H, LIU H, CAO Z, et al. Room-temperature autonomous self-healing glassy polymers with hyperbranched structure [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2020, 117(21): 11299-11305.

[18] ZHAO D, LIU S, WU Y, et al. Self-healing UV light-curable resins containing disulfide group: synthesis and application in UV coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 133: 289-298.

[19] HABAULT D, ZHANG H, ZHAO Y. Light-triggered self-healing and shape-memory polymers [J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(17): 7244.

[20] WANG Y L, LI Y Q, BAI J J, et al. A robust and high self-healing efficiency poly(urea-urethane) based on disulfide bonds with cost-effective strategy [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2019, 220(23): 1970046.

[21] JING X, LI X, DI Y, et al. Effect of the amide units in soft segment and urea units in hard segment on microstructures and physical properties of polyurethane elastomer [J]. Polymer, 2021, 233: 124205.

[22] 陈双龙, 叶姣凤, 熊作辰, 等. 纳米Fe_3O_4改性热可逆聚氨酯的多重响应自修复行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(7): 121-128.
CHEN S L, YE J F, XIONG Z C, et al. Multi-responsive self-healing behavior of thermo-reversible polyurethane modified with Fe_3O_4 nanoparticles[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(7): 121-128.

[23] JIANG M, LIU B W, HE F M, et al. High-performance flame-retardant aliphatic polyamide *via* enhanced chain entanglement [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140637.

[24] 叶姣凤, 曲冬安, 张钧翔, 等. 石墨烯改性热可逆聚氨酯的多重响应自修复行为[J]. 兰州交通大学学报, 2023, 42(3): 132-138.
YE J F, QU D A, ZHANG J X, et al. Multi-responsive self-healing behavior of graphene-modified thermo-reversible polyurethane[J]. Journal of Lanzhou Jiaotong University, 2023, 42(3): 132-138.

基金项目:国家自然科学基金项目(52563015);甘肃省科技计划资助项目(25JRRA147)

收稿日期:2023-12-26;**录用日期**:2024-02-06

通讯作者:冯利邦(1971—),男,教授,博士,主要从事轨道交通新材料、功能纳米界面材料、先进高分子及其复合材料的研究工作,联系地址:甘肃省兰州市安宁区安宁西路88号兰州交通大学材料学院(730070),E-mail:fenglb@lzjtu.edu.cn

(本文责编:寇凤梅)