

文章编号: 1008-9357(2025)01-0071-07

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20240902002

## 悬挂链增韧的可再加工热固性聚氨酯的合成

呼延辰熙, 韩祥, 王子币, 王天雨, 刘栋, 陈飞  
(西安交通大学化学工程与技术学院, 西安 710049)

**摘要:** 以 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI)、1,2-己二醇 (HDO) 为反应单体进行预聚, 丙三醇 (GI) 进行后交联, 制备了一种具备微相分离的纯硬段热固性聚氨酯 (HMDI-HDO-GI)。采用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、小角 X 射线散射 (SAXS) 和动态热机械分析 (DMA) 等对聚氨酯的微相结构和力学性能进行了详细研究。结果表明: 通过调节含有悬挂链的 HDO 含量, 可以调控 HMDI-HDO-GI 的微相分离结构, 并赋予其高韧性。同时通过 HMDI 与 HDO 和 GI 反应过程中形成的大量氨基甲酸酯键与氢键可使交联网络实现再加工及自修复。该材料的微相分离结构使得纯硬段聚氨酯具有高达 540.29 MPa 的杨氏模量和 63.89 MJ/m<sup>3</sup> 的韧性, 并且在 160 °C 热压 1 h 的条件下可实现再加工。

**关键词:** 聚氨酯; 微相分离; 韧性; 再加工; 悬挂链

**中图分类号:** TQ433

**文献标志码:** A

## Synthesis of Reprocessable Thermoset Polyurethane Toughened by Dangling Chains

HUYAN Chenxi, HAN Xiang, WANG Zibi, WANG Tianyu, LIU Dong, CHEN Fei  
(School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** A pure hard-segmented thermosetting polyurethane with microphase separation was developed using 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (HMDI) and 1,2-hexanediol (HDO) as the reactive monomers for prepolymerization and glycerol (GI) for post-crosslinking. Its mechanical properties and microphase structure were investigated in detail. Through the post-crosslinking process of GI, the branched chain of HDO can act as a dangling chain to enhance the motility of the rigid main chain and act as a plasticizer. Meanwhile, based on the difference between the flexibility of the side chains and the rigid backbone of the crosslinked network, after the post-crosslinking of GI, the dangling chains can form domains, which form a micro-phase separation from the rigid main chain network, and thus enhance the toughness. By adjusting the proportion of HDO, the microphase-separated structure of thermoset polyurethanes can be modulated, thus conferring high toughness and allowing ductile fracture under uniaxial tensile conditions. In addition, by taking advantage of the dynamic behavior of the urethane bonds without introducing additional dynamic units, the large number of urethane bonds and hydrogen bonds formed by the reaction of HMDI with HDO and GI can confer reprocessing properties to the crosslinked network. The results show that the microphase-separated structure imparts a Young's modulus of up to 540.29 MPa and a

收稿日期: 2024-09-02

基金项目: 国家重点研发项目 (2022 YFF0503502); 国家自然科学基金 (22178278, 22205174); 西安交通大学基本科研业务费 (xzy012024087)

作者简介: 呼延辰熙 (1995—), 男, 黑龙江齐齐哈尔人, 博士生, 主要研究方向为聚氨酯材料。E-mail: chenxi.huyan@stu.xjtu.edu.cn

通信联系人: 陈飞, E-mail: feichen@xjtu.edu.cn; 刘栋, E-mail: liudong@xjtu.edu.cn

引用格式: 呼延辰熙, 韩祥, 王子币, 王天雨, 刘栋, 陈飞. 悬挂链增韧的可再加工热固性聚氨酯的合成 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(1): 71-77.

**Citation:** HUYAN Chenxi, HAN Xiang, WANG Zibi, WANG Tianyu, LIU Dong, CHEN Fei. Synthesis of Reprocessable Thermoset Polyurethane Toughened by Dangling Chains [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(1): 71-77.

toughness of 63.89 MJ/m<sup>3</sup> to the pure hard-segmented polyurethane, which can be reprocessed at 160 °C for 1 h.

**Key words:** polyurethane; microphase separation; toughness; reprocessing; dangling chain

刚性聚氨酯具有优异的抗拉强度、抗撕裂强度、耐冲击性、耐磨性、耐候性等优点,是风电、光伏、轻量化汽车、航空航天等领域关键的结构材料之一,提升刚性聚氨酯宏观力学性能是释放其应用潜力的关键<sup>[1-5]</sup>。为实现这一目的,增大聚氨酯网络中的硬段含量或交联密度是提高其强度与模量的有效手段<sup>[6,7]</sup>。Tang 等<sup>[8]</sup>以蔗糖硬脂酸酯作为多元醇合成了具有刚性吡喃-呋喃环结构的蔗糖硬脂酸酯基聚氨酯,其杨氏模量可达 288.4 MPa,断裂伸长率达 20%。Prez 团队<sup>[9]</sup>以及 Dichtel 团队<sup>[10]</sup>采用不同方法设计合成了仅由硬段构成的硬质聚氨酯,通过构建刚性骨架提升热固性聚氨酯的强度,该聚氨酯均表现出理想的断裂强度(10~100 MPa)。然而,软段的缺失导致聚氨酯材料的韧性大幅度下降,韧性仅 1~10 MJ/m<sup>3</sup>,在实际应用中极易发生脆性断裂,导致材料失效。与此同时,交联结构导致材料的不溶、不熔会进一步带来材料回收及环境污染等问题<sup>[11-13]</sup>。

悬挂链是一种独立于主链之外的松弛单元,它的引入可以增加分子间间距,使其拥有更大的自由体积,分子间作用力减弱,链段运动更加自由,更有利于能量耗散<sup>[14-17]</sup>。Yu 等<sup>[18]</sup>制备了悬挂链型聚氨酯/聚甲基丙烯酸甲酯复合材料;与不含悬挂链的聚氨酯/聚甲基丙烯酸甲酯相比,含有悬挂链的聚氨酯具有更低的玻璃化转变温度和更好的链段运动能力。Zhang 等<sup>[19]</sup>研究表明聚氨酯中多元醇的长悬挂链(碳原子数为 6~8)会阻止深层微相分离,降低材料力学性能。Tang 等<sup>[20]</sup>合成了具有氟碳悬挂链的聚氨酯,其悬挂链可以破坏硬段的过度聚集,同时促进软硬段之间的共混,进而增强链段的相互作用。虽然在聚氨酯中引入悬挂链会提高链段运动能力,从而增强材料的拉伸性能,但是往往会降低材料的模量,因此在保证聚氨酯刚性的前提下提高材料韧性仍是待解决的问题。

基于此,本文以 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、1,2-己二醇(HDO)为反应单体进行预聚,丙三醇(GI)为交联剂后固化成纯硬段热固性聚氨酯(HMDI-HDO-GI)。结果表明,HDO 的支链可作为悬挂链,提升刚性主链的运动能力,起到增塑剂的作用。同时基于侧链的柔性与刚性的交联网络骨架的差异,在 GI 后交联之后,悬挂链可形成悬挂域,与刚性的主链网络形成微相分离,进而提高韧性。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

HMDI、HDO、GI: 分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;盐酸、氢氧化钠(NaOH)、丙酮(Acetone)、无水乙醇(EtOH)、二甲基甲酰胺(DMF)、乙酸乙酯(EtOAc)、甲醇(MeOH)、四氢呋喃(THF)、对二甲苯(*p*-Xylene): 分析纯,上海毕得医药科技有限公司。

### 1.2 测试与表征

傅里叶变换红外光谱(FT-IR): 美国赛默飞世尔科技公司 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪,样品扫描波长范围为 650~4000 cm<sup>-1</sup>;扫描电子显微镜(SEM): 捷克泰思肯有限公司 MAIA3 LMN 型场发射扫描电子显微镜,测试前需将样品在液氮中脆断,并将碎片黏结到导电胶上喷金处理 60 s;小角 X 射线散射(SAXS): 奥地利安东帕公司 SAXS point 2.0 型小角 X 射线散射仪,散射矢量( $q$ )范围为 0.05~5 nm<sup>-1</sup>;热重分析(TGA): 德国耐驰有限公司 STA449 F3 型热重分析仪,设置升温速率为 10 °C/min,测试温度范围为 30~800 °C;动态热机械分析(DMA): 中国教学仪器设备有限公司 Netzsch DMA242 E 型动态热机械分析仪,样品尺寸 25 mm×6 mm×0.8 mm(长×宽×厚),设置升温速率为 5 °C/min,测试温度范围为 30~190 °C,频率为 1 Hz;差示扫描量热(DSC)分析: 美国 TA 仪器公司 DISCOVER DSC250 型差示扫描量热仪,以 10 °C/min 的加热速率将样品从 25 °C 加热至 100 °C,以消除热历史,然后以 10 °C/min 的速率冷却至 -70 °C,最后在 N<sub>2</sub> 下以 5 °C/min 的速率加热至 120 °C;力学性能: 珠海三思实验设备有限公司 CMT 1503 型万能试验机,测试样品宽度为 4 mm、厚度为 2 mm,拉伸速率为 5 mm/min;热压测试: 美国 Carver 公司 carver4122 型热压测试仪,热压条件为 160 °C、10 MPa、60 min。

### 1.3 实验步骤

首先在三口瓶中加入 HDO( $x$  mol),升温至 100 °C 后抽真空干燥 2 h;然后通入氮气保护,降低温度至 80 °C,

加入 1 mol HMDI 搅拌 14 h, 得到聚氨酯预聚体; 最后降温至 60 °C, 加入 GI( $y$  mol) 搅拌 0.5 h 后倒入聚四氟乙烯模具中, 置于 80 °C 真空烘箱中后固化 14 h, 得到聚氨酯产品, 将产品命名为 HMDI- $x$ HDO- $y$ GI (其中  $x+y=1$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HMDI-HDO-GI 的设计与制备

HMDI-HDO-GI 的合成路径如图 1(a) 所示, 且聚氨酯产品均为无色透明状(图 1(b))。HDO 结构中的悬挂链可起到增塑剂的作用, 增强了刚性主链的运动能力。与此同时, HDO 悬挂链可在 GI 交联后形成新的域, 与主链网络形成微相分离, 其示意图如图 1(c) 所示。

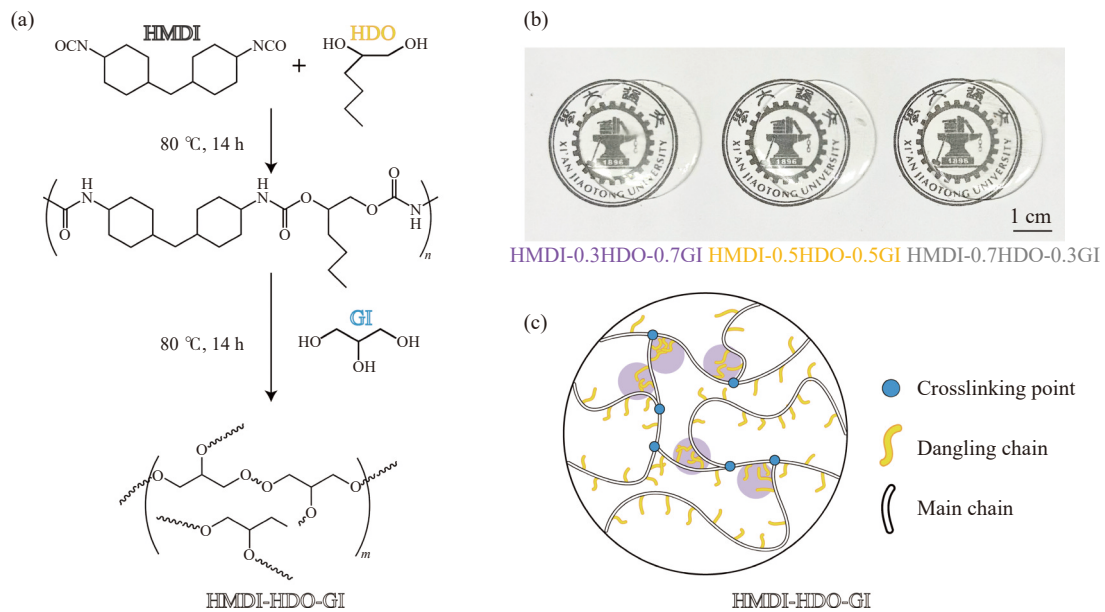


图 1 HMDI-HDO-GI 的 (a) 合成路线、(b) 数码照片和 (c) 结构示意图

Fig. 1 (a) Synthesis route, (b) digital photos and (c) schematic illustration of the structure of HMDI-HDO-GI

### 2.2 HMDI-HDO-GI 的结构表征

HMDI-HDO-GI 的红外光谱如图 2 所示。波数为  $3322\text{ cm}^{-1}$  与  $1690\text{ cm}^{-1}$  处的 2 个特征峰分别对应  $\text{-NH-}$  与  $\text{-C=O}$  的伸缩振动, 同时在波数  $2270\text{ cm}^{-1}$  处未发现特征峰, 表明  $\text{-NCO}$  与  $\text{-OH}$  完全反应, 生成了氨基甲酸酯键, 无  $\text{-NCO}$  残留。此外, 随着 GI 含量上升, HMDI-HDO-GI 中  $\text{-C=O}$  的拉伸振动峰从  $1691\text{ cm}^{-1}$  处逐渐红移至  $1687\text{ cm}^{-1}$  处, 这意味着聚合物链间氢键增多<sup>[21, 22]</sup>, 有利于提高聚氨酯的力学性能。

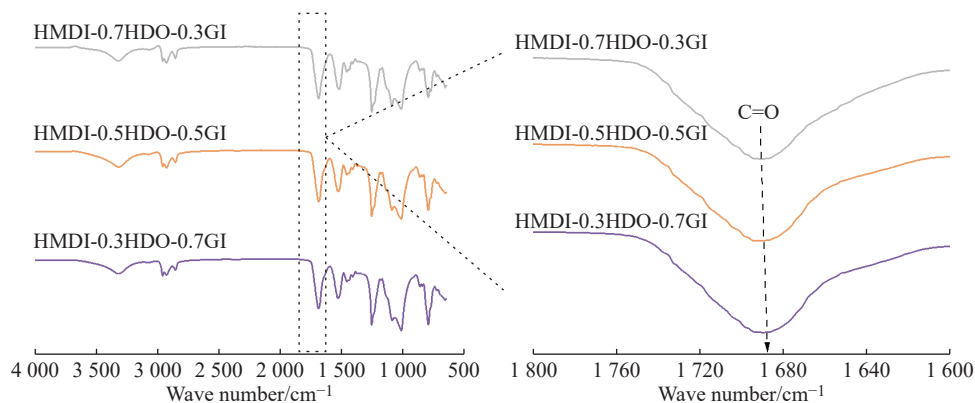


图 2 HMDI-HDO-GI 的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of HMDI-HDO-GI

HMDI-HDO-GI 的 SAXS 图如图 3 所示。HMDI-0.7HDO-0.3GI 的一维 SAXS 曲线中没有明显的宽散射峰, 而 HMDI-0.5HDO-0.5GI 和 HMDI-0.3HDO-0.7GI 均展示出散射峰(图 3(a))。这说明 HMDI-HDO-GI 的微相分离结构是通过 GI 的交联过程实现的, HDO 的柔性悬挂链可在后固化时被固定在交联点之间以形成微区, 并于主链刚性的交联网络形成微相分离<sup>[23]</sup>。HMDI-0.7HDO-0.3GI 由于交联剂含量过低, 不能有效将悬挂链固定在交联点之间, 因此没有展示出微相分离; 随着 GI 含量的增加, HMDI-0.5HDO-0.5GI 在散射因子( $q$ )为  $0.61 \text{ nm}^{-1}$  处出现了散射峰, 且相畴堆砌的间距  $d(d = 2\pi/q)$  为  $10.31 \text{ nm}$ ; 当 GI 的含量进一步增加时, HMDI-0.3HDO-0.7GI 宽散射峰出现在  $q = 0.74 \text{ nm}^{-1}$  处, 体系内  $d$  减小至  $8.23 \text{ nm}$ 。这意味着交联剂含量上升, HMDI-0.3HDO-0.7GI 的网络结构更为致密, 使得相畴堆砌的间距减小。除 HMDI-0.7HDO-0.3GI 以外, 其他两种材料均展示出无定形的圆环结构, 这意味着聚氨酯网络中存在微相分离结构, 且 HMDI-0.5HDO-0.5GI 和 HMDI-0.3HDO-0.7GI 的二维 SAXS 图结果(图 3(b))与一维 SAXS 一致。

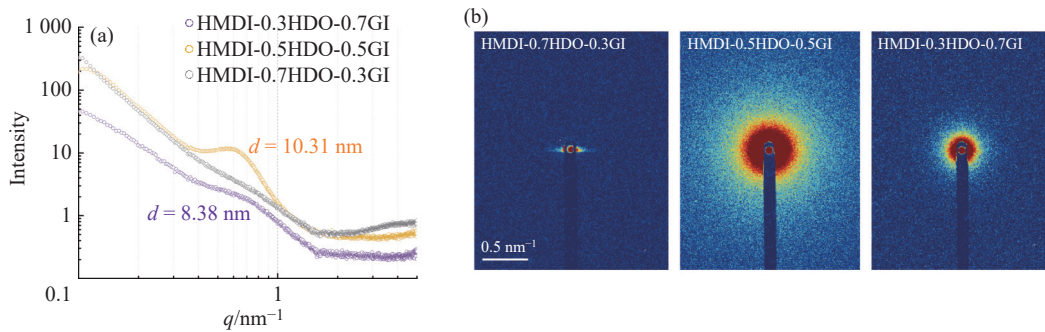


图 3 HMDI-HDO-GI 的 (a) 一维 SAXS 曲线和 (b) 二维 SAXS 图  
Fig. 3 (a) 1D-SAXS curves and (b) 2D-SAXS diagrams of HMDI-HDO-GI

### 2.3 HMDI-HDO-GI 的性能测试

为了探究材料微观结构对宏观性能的影响, 通过万能试验机对 3 种聚氨酯样品进行单轴拉伸测试, 样品的断裂强度、断裂伸长率、杨氏模量及韧性见表 1。

3 种聚氨酯样品的应力-应变曲线如图 4(a) 所示。所有样品在拉伸过程中均发生了屈服, 这是明显的硬质塑料拉伸曲线, 屈服强度随着 GI 含量的增加而增加, 与此同时, 3 种样品在屈服后都展示出了较长的塑性形变, 这意味着材料的韧性极好。随着 GI 含量的上升, HMDI-HDO-GI 的杨氏模量、断裂强度都显著提升, 这是由交联密度及氢键的共同作用导致的。然而, 随着 GI 含量上升, 材料的韧性略有下降, 这是因为韧性由断裂强度与断裂伸长率共同决定, 交联密度的增加导致断裂伸长率下降, 进而使得韧性下降。尽管如此, HMDI-0.3HDO-0.7GI 在具有  $540 \text{ MPa}$  的杨氏模量的同时仍具有  $63.89 \text{ MJ/m}^3$  的韧性, 这是悬挂链与主链形成微相分离带来的结果。虽然 HMDI-0.7HDO-0.3GI 不具备明显的微相分离结构, 韧性却达到  $96.06 \text{ MJ/m}^3$ , 这归因于 HDO 中悬挂链起到了类似增塑剂的作用, 提升了刚性链段的运动能力, 从而使得韧性提升。

HMDI-HDO-GI 的 TGA 结果如图 4(b) 所示。3 种材料耐热性接近, 随着 GI 含量的上升, 热失重 5% 时的温度逐渐从  $239 \text{ }^\circ\text{C}$  增加至  $245 \text{ }^\circ\text{C}$ , 且第一阶段热解速率最大时的温度从  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  增加至  $270 \text{ }^\circ\text{C}$ , 表明 HMDI-0.3HDO-0.7GI 具有更致密的交联网络。DMA 测试(图 4(c))证明了 3 种材料在室温至  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  时均表现为固体(储能模量( $G'$ )高于损耗模量( $G''$ ))。随着 GI 含量的增加, 样品的储能模量逐渐上升, 且在室温下均表现出约  $1 \text{ GPa}$  的超高储能模量。同时, 随着 GI 含量的增加, HMDI-HDO-GI 的玻璃化转变温度随之上升, 结果如图 4(d) 所示。HMDI-0.7HDO-0.3GI, HMDI-0.5HDO-0.5GI 和 HMDI-0.3HDO-0.7GI 的玻璃化转变温度分别为  $27.84$ 、 $31.10 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $42.58 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

存在微相分离结构且性能较好的 HMDI-0.5HDO-0.5GI 在单轴拉伸后断面的 SEM 照片如图 5(a) 所示。

表 1 热固性聚氨酯样品的断裂强度、断裂伸长率、杨氏模量及韧性

Table 1 Tensile stress, elongation at break, Young's modulus and toughness of thermosetting polyurethanes

Sample	Stress/MPa	Elongation at break/%	Young's modulus/MPa	Toughness/ $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$
HMDI-0.3HDO-0.7GI	39.55	187.47	540.29	63.89
HMDI-0.5HDO-0.5GI	37.01	258.52	382.19	72.71
HMDI-0.7HDO-0.3GI	35.36	370.07	279.64	96.06

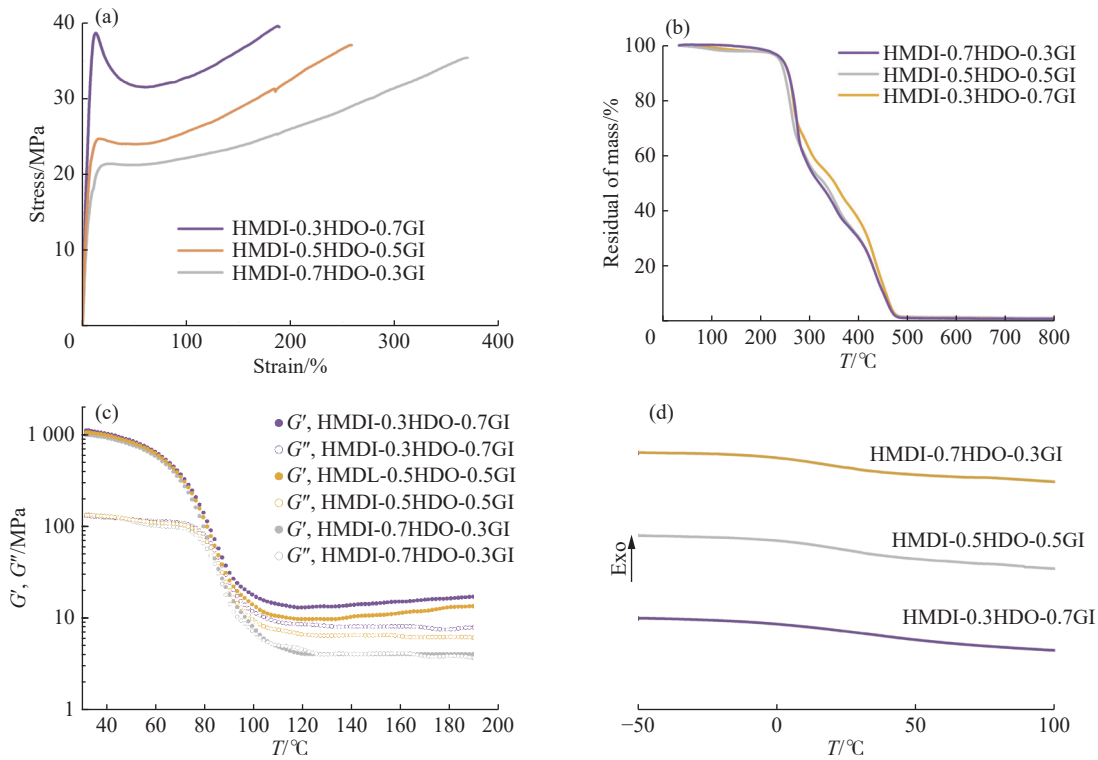


图 4 HMDI-HDO-GI 的 (a) 应力-应变曲线, (b) TGA 曲线, (c) DMA 曲线及 (d) DSC 曲线  
 Fig. 4 (a) Stress-strain curves, (b) TGA curves, (c) DMA curves and (d) DSC curves of HMDI-HDO-GI

该聚氨酯呈现出较为明显的韧性断裂, 在拉伸后呈现波浪形的应力条纹。与之相比, 通过液氮脆断的断面如图 5(b) 所示, 其表面光滑无纹理, 证明其发生了脆性断裂<sup>[24, 25]</sup>。

### 2.4 HMDI-0.5HDO-0.5GI 的可再加工测试

将 HMDI-0.5HDO-0.5GI 浸泡在不同溶剂中 14 d 后, 取出放置在 120 °C 的真空烘箱中烘干, 烘干后质量与初始质量的比值即凝胶含量。HMDI-0.5HDO-0.5GI 在水、1 mol/L 盐酸、1 mol/L 氢氧化钠溶液、丙酮、无水乙醇、二甲基甲酰胺、乙酸乙酯、甲醇、四氢呋喃和对二甲苯中均展示出了约 99% 的凝胶含量(图 6), 证明 HMDI-0.5HDO-0.5GI 具有交联网络结构, 且在上述溶剂中不溶解。

在 HMDI-0.5HDO-0.5GI 合成过程中使用了分子链较短的反应单体 HDO 和 GI, 使得聚氨酯网络中存在大量的氨基甲酸酯键和氢键, 高密度氨基甲酸酯键可赋予 HMDI-0.5HDO-0.5GI 可再加工特性。将 HMDI-0.5HDO-0.5GI 碎片在 160 °C、10 MPa 条件下热压 1 h, 小碎片可以再加工成型得到均匀的薄膜(图 7(a)), 其交换机理如图 7(b) 所示。氨基甲酸酯键可以高温条件下发生交换反应, 使得聚氨酯网络发生重新排布, 以实现再加工特性。

回收前后 HMDI-0.5HDO-0.5GI 的 FT-IR 谱图如图 7(c) 所示。在 160 °C、10 MPa 条件下热压 1 h 后, 聚氨酯中的特征官能团无明显变化, 证明得到的样品与初始聚氨酯化学结构相同, 材料具备良好的可再加工特性。

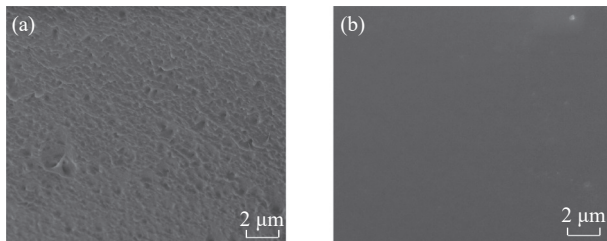


图 5 HMDI-0.5HDO-0.5GI 的 (a) 拉伸断面和 (b) 在液氮中脆断后断面的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of (a) tensile fracture surface and (b) brittle fracture surface in liquid nitrogen of HMDI-0.5HDO-0.5GI

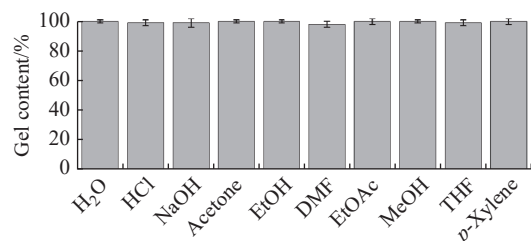


图 6 HMDI-0.5HDO-0.5GI 在不同溶剂中的凝胶含量  
 Fig. 6 Gel content of HMDI-0.5HDO-0.5GI in different solvents

材料在热压后的应力-应变曲线如图 7(d) 所示, HMDI-0.5HDO-0.5GI 的屈服强度和断裂伸长率无明显变化。

将含有划痕的 HMDI-0.5HDO-0.5GI 在热台下通过光学显微镜进行观察, 在 200 °C 下, 划痕逐渐减小, 30 min 后划痕完全愈合, 证明材料具备自修复能力(图 8)。

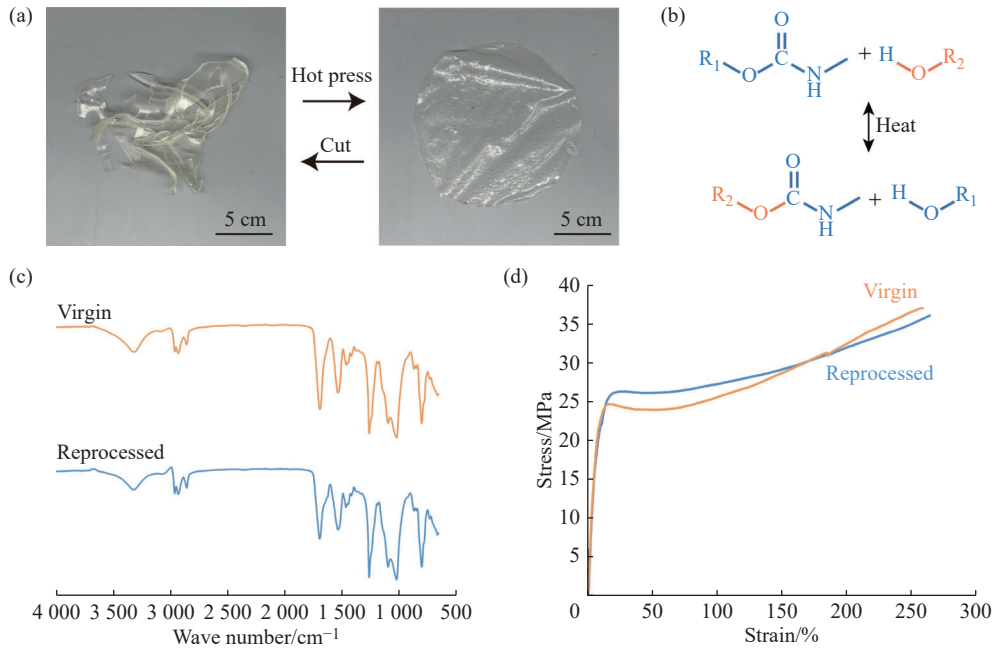


图 7 (a)HMDI-0.5HDO-0.5GI 可再加工测试; (b) 酯交换机理; HMDI-0.5HDO-0.5GI 回收前后的 (c)FT-IR 谱图和 (d) 应力-应变曲线

Fig. 7 (a) Reprocessing test of HMDI-0.5HDO-0.5GI; (b) Transesterification mechanism; HMDI-0.5HDO-0.5GI before and after recycling

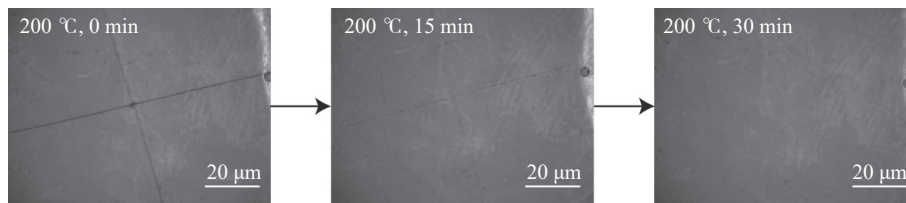


图 8 HMDI-0.5HDO-0.5GI 的自修复过程

Fig. 8 Self-healing process of HMDI-0.5HDO-0.5GI

### 3 结 论

(1) 采用含有悬挂链的小分子单体成功合成了具有微相分离结构的刚性聚氨酯。

(2) HDO 的悬挂链既可与主链形成微相分离结构进行增韧, 还可提供类塑化剂的作用进行增韧, 这使得材料发生韧性断裂, 赋予 HMDI-HDO-GI 热固性聚氨酯 35.36~39.55 MPa 的断裂强度、279.64~540.29 MPa 的杨氏模量和 63.89~96.06 MJ/m<sup>3</sup> 的韧性。

(3) 利用氨基甲酸酯键自身的动态行为, 无需引入额外动态单元, HMDI-0.5HDO-0.5GI 结构内的大量氢键和氨基甲酸酯键可赋予其循环加工特性, 在 160 °C、10 MPa 热压 1 h 后实现再加工, 且回收前后呈现相似的力学性能。

#### 参考文献:

- [ 1 ] NICHOLAS J, MOHAMED M, DHALI WAL G S, ANANDAN S, CHANDRASHEKHARA K. Effects of accelerated environmental aging on glass fiber reinforced thermoset polyurethane composites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 94: 370-378.
- [ 2 ] BAO C, ZHANG X, YU P, LI Q, QIN Y, XIN Z. Facile fabrication of degradable polyurethane thermosets with high mechanical

- strength and toughness via the cross-linking of triple boron-urethane bonds [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(39): 22410-22417.
- [ 3 ] XU J, CHEN J, ZHANG Y, LIU T, FU J. A fast room-temperature self-healing glassy polyurethane [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(14): 7947-7955.
- [ 4 ] GELLER S, TYCZYNSKI T, GUDE M, SAUER S, FISCHER W J. Glass fiber-reinforced polyurethane composite structures with integrated piezoelectric sensor elements and corresponding electronics [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20: 1800447.
- [ 5 ] HUYAN C, LIU D, PAN C, WANG D, GUO Z, ZHANG X, DAI S, XU B B, CHEN F. Thermally recyclable and reprocessible glass fiber reinforced high performance thermosetting polyurethane vitrimer composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144478.
- [ 6 ] AOKI D, AJIRO H. Design of polyurethane composed of only hard main chain with oligo(ethylene glycol) units as side chain simultaneously achieved high biocompatible and mechanical properties [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(17): 6529-6538.
- [ 7 ] AOKI D, YOSHIDA H, AJIRO H. Comb polyurethanes consisting of hard segment backbones and dangling soft segments for tailoring mechanical properties of thermoplastics [J]. *Macromolecules*, 2024, 57(2): 640-651.
- [ 8 ] TANG S, WANG X, CHEN S, XIE F, FANG D, HUANG X, ZHANG C, WANG Y. Sucrose stearates: Plant-derived polyols for rigid and high  $T_g$  bio-based polyurethane with rigid main chains and soft side chains [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 194: 108571.
- [ 9 ] LINGIER S, SPIESSCHAERT Y, DHANIS B, de WILDEMAN S, du PREZ F E. Rigid polyurethanes, polyesters, and polycarbonates from renewable ketal monomers [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(14): 5346-5352.
- [ 10 ] SWARTZ J L, SHEPPARD D T, HAUGSTAD G, DICHTEL W R. Blending polyurethane thermosets using dynamic urethane exchange [J]. *Macromolecules*, 2021, 54(23): 11126-11133.
- [ 11 ] 杨广杰, 潘李李, 李晓娟, 邓文秀, 刘奎奎. 基于可逆动态共价化学的新型可修复、可回收、可加工环氧树脂 [J]. *功能高分子学报*, 2017, 30(2): 215-220.
- YANG G J, PAN L L, LI X J, DENG W X, LIU X K. New healable, recyclable and malleable epoxy resin based on dynamic imine bonding [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2017, 30(2): 215-220.
- [ 12 ] YUAN Y, SUN Y, YAN S, ZHAO J, LIU S, ZHANG M, ZHENG X, JIA L. Multiply fully recyclable carbon fibre reinforced heat-resistant covalent thermosetting advanced composites [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14657.
- [ 13 ] ZHANG D, VASHAHI F, DASHTIMOGHADAM E, HU X, WANG C J, GARCIA J, BYSTROVA A V, VATANKHAHVARNOOSFADERANI M, LEIBFARTH F A, SHEIKO S S. Circular upcycling of bottlebrush thermosets [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 135: e202217941.
- [ 14 ] YU W, DU M, ZHANG D, LIN Y, ZHENG Q. Influence of dangling chains on molecular dynamics of polyurethanes [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(18): 7341-7351.
- [ 15 ] IMBERNON L, NORVEZ S, LEIBLER L. Stress relaxation and self-adhesion of rubbers with exchangeable links [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(6): 2172-2178.
- [ 16 ] YANG X, CHENG L, ZHANG Z, ZHAO J, BAI R, GUO Z, YU W, YAN X. Amplification of integrated microscopic motions of high-density [2] rotaxanes in mechanically interlocked networks [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 6654.
- [ 17 ] DAI L, SOH B W, DOYLE P S. Effects of side chains on polymer knots [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(17): 6792-6800.
- [ 18 ] YU W, DU M, YE W, LV W, ZHENG Q. Relaxation behavior of layered double hydroxides filled dangling chain-based polyurethane/polymethyl methacrylate nanocomposites [J]. *Polymer*, 2014, 55(10): 2455-2463.
- [ 19 ] ZHANG L, HUANG M, YU R, HUANG J, DONG X, ZHANG R, ZHU J. Bio-based shape memory polyurethanes (Bio-SMPUs) with short side chains in the soft segment [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(29): 11490-11498.
- [ 20 ] TANG L, SHAO S, WANG A, TIAN C, LUO F, LI J, LI Z, TAN H, ZHANG H. Influence of fluorocarbon side chain on microphase separation and chemical stability of silicon-containing polycarbonate urethane [J]. *Polymer*, 2022, 242: 124538.
- [ 21 ] GUO Z, LU X, WANG X, LI X, LI J, SUN J. Engineering of chain rigidity and hydrogen bond cross-linking toward ultra-strong, healable, recyclable, and water-resistant elastomers [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(21): 2300286.
- [ 22 ] ZHUO Y, XIA Z, QI Y, SUMIGAWA T, WU J, ŠESTÁK P, LU Y, HÅKONSEN V, LI T, WANG F, CHEN W. Simultaneously toughening and stiffening elastomers with octuple hydrogen bonding [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(23): e2008523.
- [ 23 ] WANG X, ZHAN S, LU Z, LI J, YANG X, QIAO Y, MEN Y, SUN J. Healable, recyclable, and mechanically tough polyurethane elastomers with exceptional damage tolerance [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(50): e2005759.
- [ 24 ] SHARIFI M, JANG C, ABRAMS C F, PALMESE G R. Epoxy polymer networks with improved thermal and mechanical properties via controlled dispersion of reactive toughening agents [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(20): 7495-7502.
- [ 25 ] MCCUTCHEON C J, ZHAO B, JIN K, BATES F S, ELLISON C J. Crazing mechanism and physical aging of poly (lactide) toughened with poly (ethylene oxide)-block-poly (butylene oxide) diblock copolymers [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(22): 10163-10178.