

DOI: 10.16452/j.cnki.sdkjzk.2022.05.009

文章编号:1672-3767(2022)05-0075-07

# 硬段调控对 PPG-MDI 型阻尼聚氨酯 力学和热稳定性能的影响

董光超,赵丽芬,田秀娟

(山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590)

**摘要:**利用二甲苯二异氰酸酯(MDI)、聚丙二醇(PPG)、二甲硫基甲苯二胺等为原料制备硬段质量分数分别为 20%、30%、40% 和 50% 的聚氨酯(PU)样品,利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)研究其结构组成和微相分离,热重分析(TGA)和差式扫描量热仪(DSC)分析其热性能和结晶性能,动态力学分析(DMA)研究样品的力学性能和阻尼因子( $\tan \delta$ )。结果表明:PPG 与 MDI 合成的 PU 并未产生结晶,硬段含量的增加会提高 PU 的微相分离程度和拉伸强度,但阻尼因子明显降低。其中 PU-50 的拉伸强度达到 17.27 MPa,约为 PU-20 的 26 倍。而 PU-20 的阻尼因子峰值达到 1.01 左右,硬段含量对聚氨酯的力学性能和阻尼性能均存在较大影响。

**关键词:**硬段含量;聚氨酯;阻尼;力学性能

**中图分类号:**TQ323.8

**文献标志码:**A

## Effects of hard segment regulation on mechanical property and thermal stability of PPG-MDI polyurethane

DONG Guangchao, ZHAO Lifan, TIAN Xiujuan

(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

**Abstract:** Diphenylmethane diisocyanate (MDI), polypropylene glycol (PPG), dimethylthioltoluene diamine and other raw materials were used to prepare samples with hard segment mass fractions of 20%, 30%, 40% and 50% respectively. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to study the structure, composition and microphase separation of the samples. The thermal and crystallization properties were analyzed by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The mechanical and damping properties were tested by dynamic mechanical analysis (DMA). The results show that the polyurethane (PU) synthesized by polypropylene glycol (PPG) and methylenediphenyl diisocyanate (MDI) produces no obvious crystallization. With the increase of hard segment content, the microphase separation degree and tensile strength of PU increase, but the damping factor decreases noticeably. The tensile strength of PU-50 is 17.27 MPa, 26 times of that of PU-20, and the peak value of the damping factor of PU-20 is about 1.01. The test shows that the content of hard segment has a great influence on the mechanical and damping properties of polyurethane.

**Key words:** content of hard segment; polyurethane; damping; mechanical property

随着工业和科技的发展,机械运转产生的振动和噪音已经成为影响人们日常生活的一大问题。阻尼材

收稿日期:2021-11-17

基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR2020ME067)

作者简介:董光超(1998—),男,山东泰安人,硕士研究生,主要从事聚氨酯弹性体的合成与改性研究。

田秀娟(1978—),女,江苏沛县人,高级实验师,博士,主要从事聚合物改性研究,本文通信作者。

E-mail:skd992863@sdust.edu.cn

料是一种可以将噪音和振动能转化为内能而耗散掉的减振消声材料<sup>[1-3]</sup>。目前大部分阻尼材料为高分子材料,这是因为高分子材料具有独特的黏弹性,可以很大程度地减振消声。而在众多高分子材料中,聚氨酯(polyurethane,PU)又因其独特的微相分离结构而具有更优异的阻尼减振效果<sup>[4]</sup>。

聚氨酯是一种软硬段交替的嵌段共聚物,其中多异氰酸酯和扩链剂为硬段,聚酯或聚醚多元醇为软段,可以通过调节软硬段的比例获得具有优异力学性能或阻尼性能的聚氨酯<sup>[5]</sup>。近年来,新型聚氨酯弹性体阻尼材料的相关报道越来越多。Jiang等<sup>[6]</sup>利用含动态二硫键的2,2-二氨基二苯硫醚为扩链剂,接入悬挂链来合成具有高阻尼性能的聚氨酯弹性体,其阻尼温域达182℃,扩大了PU的有效阻尼温域。Li等<sup>[7]</sup>成功制备了一系列具有不同羟基硅油含量的聚氨酯复合材料,同时研究了不同频率下的动态热机械性能,发现含有8%羟基硅油的PU复合材料具有最好的性能,在1、10和20Hz下,损耗因子(tanδ)的最大值分别为0.376、0.561和0.573,同时还具备疏水性能。Dhawan等<sup>[8]</sup>通过溶液混合方法将羧基化的纳米石墨烯与聚氨酯共混,制备了一种新型阻尼材料,添加1%羧基化的纳米石墨烯样品的阻尼性能最佳,同时其力学性能和耐热性能均有提高。上述阻尼材料研究均属于物理改性及化学改性,原料价格较贵,工业上很难进行大规模生产,实际应用价值低。因此研制一种应用价值高、力学及阻尼性能优异的PU材料成为新的研究热点。

聚丙二醇(polypropylene glycol,PPG)是一种聚醚多元醇,虽然相较于聚酯多元醇会有较差的力学性能,但由于氢键作用较弱,链段间的运动相对容易,从而拥有更优异的阻尼性能。异氰酸酯一般分为芳香族和脂肪族两种,二苯甲烷二异氰酸酯(methylenediphenyl-diisocyanate,MDI)是芳香族二异氰酸酯,含有两个苯环,所以其刚性较大,可以用来弥补PPG力学性能不足带来的影响。因此,通过改变PPG和MDI的比例来控制软硬段含量,研究软硬段含量对聚氨酯阻尼性能、力学性能、耐热性和微相分离等的影响,为聚氨酯材料的合成和应用提供更为明确的思路。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

二甲苯二异氰酸酯(MDI),工业级,烟台万华聚氨酯股份有限公司;聚丙二醇(PPG),分子量1000,羟值112.2mgKOH/g,工业级,日本大赛璐株式会社;二甲硫基甲苯二胺(dimethyl thiyl toluene diamine,DMTDA)、二月桂酸二丁基锡,分析纯,麦克林试剂公司。

### 1.2 PU样品的制备

取适量PPG于三口烧瓶中,在120℃真空脱水2h,待温度降至60℃后向烧瓶中滴加两到三滴0.03%的二月桂酸二丁基锡作为催化剂,然后滴加定量的MDI,30min内滴加完毕。之后升温至80℃,氮气条件搅拌反应2h。反应结束后向其中加入定量二甲硫基甲苯二胺作为扩链剂,搅拌30s后倒入事先预热的聚四氟乙烯模具中,80℃的烘箱中反应固化2h。脱模后,将样品置于60℃的烘箱中熟化12h。最后在室温下放置、硫化7d。通过该方法制备了硬段质量分数为20%(PU-20)、30%(PU-30)、40%(PU-40)和50%(PU-50)的PU样品,配方如表1所示。

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 FTIR测试

采用美国Thermo公司的Nicolet 380型傅里叶变换红外光谱分析仪(Fourier transform infrared spectroscopy,FT-IR),测试波数范围为4000~400cm<sup>-1</sup>,扫描次数为32,测试温度25℃。

#### 1.3.2 热重分析

热重分析(thermogravimetric analysis,TGA)采用瑞士Mettler公司的TGA/DSC1/1600LF热失重分析仪,测温区间100~600℃,升温速率10℃/min,测试气氛为氮气,流量为50mL/min。

表1 聚氨酯样品的制备配方

Tab. 1 Preparation formula of polyurethane sample

样品名称	硬段含量/%	n(MDI) : n(PPG) : n(DMTDA)
PU-20	20	1.03 : 1 : 0.03
PU-30	30	1.38 : 1 : 0.38
PU-40	40	1.90 : 1 : 0.90
PU-50	50	2.62 : 1 : 1.62

### 1.3.3 差示扫描量热分析(differential scanning calorimetry,DSC)

采用瑞士 METTLER-TOLEDO 公司的 DSC1 型差示扫描量热仪,50 mL/min 流量的氮气氛围下进行测试。样品重量约 6 mg。测试条件:从 30 °C 以 10 °C/min 的速率升至 150 °C,保温 5 min,以消除热历史,再以相同的速率降温至-80 °C,保温 5 min,最后以相同的速率升温至 200 °C 进行测试,记录曲线。

### 1.3.4 动态热机械分析(dynamic mechanical analysis,DMA)

动态热机械分析采用瑞士 METTLER-TOLEDO 公司的 DMA1 型动态力学分析仪进行测试。测试条件:-80~80 °C,升温速率为 2 °C/min,测试频率 10 Hz,振幅 10 μm,空气氛围,样品尺寸为 15 mm×8 mm×2 mm。

### 1.3.5 力学测试

采用高铁检测仪器有限公司生产的 AI-7000M 型万能试验机进行拉伸测试。拉伸速度 500 mm/min,样品尺寸为 25 mm×4 mm×2 mm,测试 5 个平行样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR

PU 的合成是-NCO 和-OH 基团反应生成-NHCOO-基团的过程,可以通过观察红外光谱中是否存在-NH 和-C=O 的吸收峰来判断 PU 的生成,图 1 为不同硬段含量的 PU 红外光谱。其中 2 970 cm<sup>-1</sup> 和 2 870 cm<sup>-1</sup> 分别为-CH<sub>2</sub>-和-CH<sub>3</sub> 的伸缩振动峰,1 100 cm<sup>-1</sup> 处为 PPG 中 C-O 吸收峰。观察发现 3 300 cm<sup>-1</sup> 处为-NH 基团的伸缩振动峰,1 780~1 630 cm<sup>-1</sup> 处为-C=O 基团的伸缩振动峰,2 270 cm<sup>-1</sup> 处未出现-NCO 的伸缩振动峰,说明样品中基本不含有-NCO 基团,异氰酸酯已完全反应。

研究发现,1 660 cm<sup>-1</sup> 和 1 730 cm<sup>-1</sup> 处存在两个羰基的伸缩振动峰,这是由于氨基甲酸酯中的一部分羰基和仲胺基都形成了氢键<sup>[9]</sup>,即氢键态和游离态两个不同的羰基峰。为分析硬段含量对氢键对产生的影响,对 1 800~1 600 cm<sup>-1</sup> 处的羰基进行高斯分峰拟合。

PU 的微相分离程度可以通过-C=O 和-NH 的结合程度来进行表征<sup>[10-12]</sup>。图 2 是对 1 800~1 600 cm<sup>-1</sup> 处的羰基峰进行高斯分峰拟合处理后的曲线,其中 1 726 cm<sup>-1</sup> 附近为游离的羰基,1 660 cm<sup>-1</sup> 为与-NH 键结合而形成氢键的羰基,通过对羰基的分峰处理分析样品的氢键结合情况。PU 的氢键化程度可由式(1)计算<sup>[13]</sup>:

$$f_i = \frac{A_i}{\sum A_i} \times 100\% \quad (1)$$

其中: $A_i$  为羰基单个峰面积, $\sum A_i$  为峰面积的和, $f_i$  为氢键化程度。

表 2 是通过式(1)计算得出的 4 种样品的氢键化羰基峰面积所占比例,如表 2 所示,随着硬段含量的增加,氢键化羰基所占比例随之增加。这是由于羰基基团只存在于硬段之中,硬段含量增加,会增加-C=O 和-NH 缔和形成氢键的几率,从而导致氢键化的羰基增加。其中 PU-50 的氢键化峰面积是 PU-20 的 1.2 倍,这也表明硬段含量的增加会使硬段更容易聚集,从而导致微相分离更明显。

### 2.2 热重分析

聚氨酯的耐热性能主要取决于其内部分子结构中不同基团的热分解温度,其中氨基甲酸酯和脲基耐热

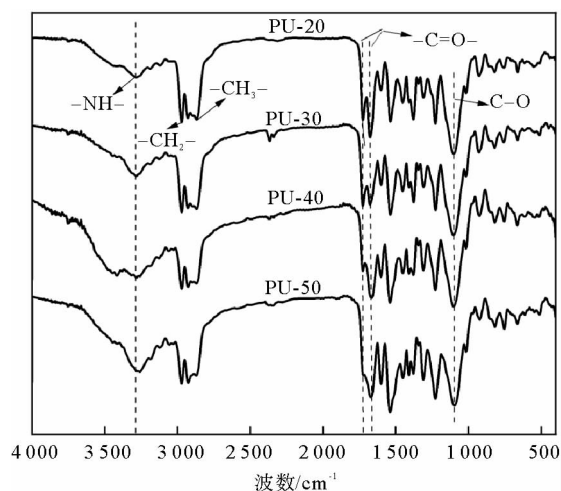


图 1 不同硬段含量 PU 样品的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of different polyurethane samples

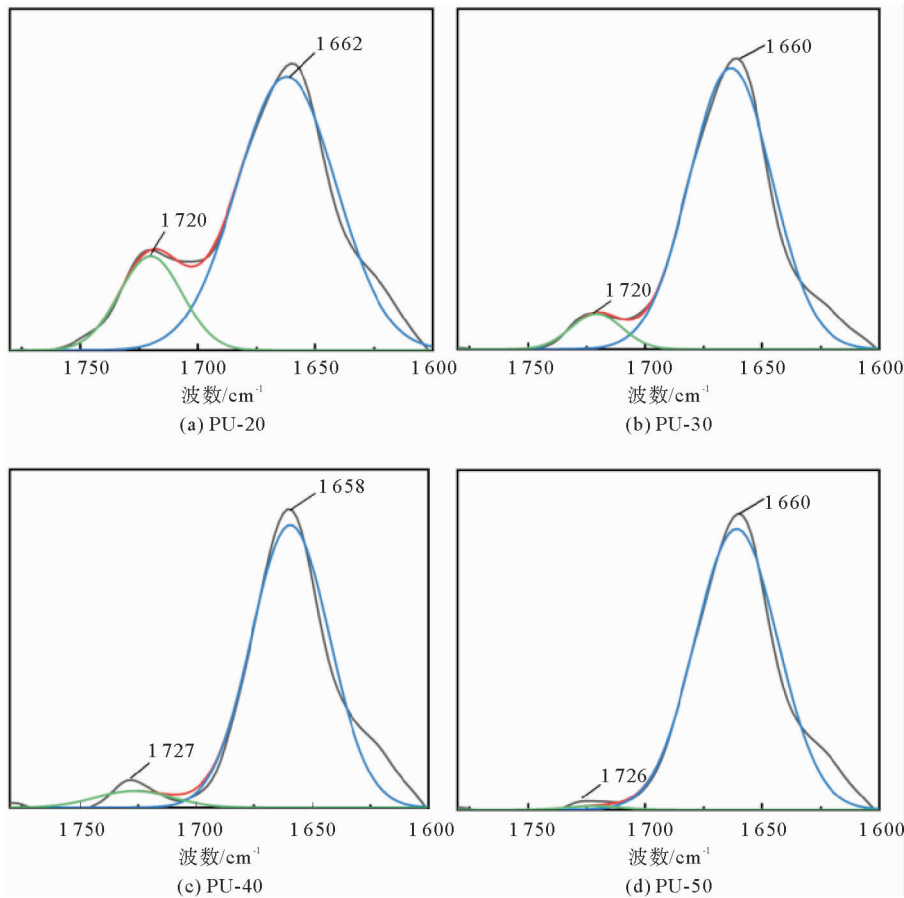


图2 红外光谱的羰基分峰拟合曲线

Fig. 2 Fitting curve of carbonyl peaks in infrared spectrum

性能良好,而脲基甲酸酯和缩二脲基相对较差一些。异氰酸酯与多元醇聚合形成氨基甲酸酯基,与胺类扩链剂形成脲基。而当异氰酸酯过量时,氨基甲酸酯基可以和异氰酸酯在 110 ℃ 以上形成耐热性较差缩二脲基。通过热失重测定不同硬段含量 PU 样品的耐热性能。图 3(a)为 PU 样品的 TGA 曲线,图 3 (b)为对应的 PU 样品 DTG 曲线。分析图 3 (a),起始分解温度均在 240 ℃ 左右。分解结束温度在 423 ℃ 左右。从图 3(b)中可以看出,在 200~600 ℃ 范围存在两次明显的失重,由于脲基甲酸酯基耐热性较差,所以第一阶段属于硬段的失重,第二阶段是软段的失重<sup>[14-15]</sup>。硬段最大失重温度在 274 ℃,且失重量随硬段含量提高而增加。

分析表 3 发现,当失重百分比相同时,硬段含量高的样品其分解温度较低,这是因为随着温度的升高,氨基甲酸酯和脲基甲酸酯最先分解。当硬段含量提高时,样品在相同温度下失重也较多。当样品加热到 274 ℃ 时,达到硬段的最大分解温度,硬段含量越高的样品其失重越多。这是因为聚氨酯主链上氨基甲酸酯基团的 C—O 键首先断裂,分解生成异氰酸酯和多元醇,之后异氰酸酯硬段分解成二酰亚胺,最后是多元醇软段进一步分解为胺类、烯烃和 CO<sub>2</sub>,即异氰酸酯硬段的分解早于软段的分解,因此硬段含量增加,耐热性随之降低。

表 2 氢键化程度

Tab. 2 Degree of hydrogen bonding

样品编号	氢键化羰	氢键化羰	游离羰	游离羰
	基峰位置 /cm <sup>-1</sup>	基峰比例 /%	基峰位置 /cm <sup>-1</sup>	基峰比例 /%
PU-20	1 662	82.04	1 720	17.96
PU-30	1 660	95.44	1 720	4.56
PU-40	1 658	90.16	1 727	9.84
PU-50	1 660	99.15	1 726	0.85

分析表 3 发现,当失重百分比相同时,硬段含量高的样品其分解温度较低,这是因为随着温度的升高,氨基甲酸酯和脲基甲酸酯最先分解。当硬段含量提高时,样品在相同温度下失重也较多。当样品加热到 274 ℃ 时,达到硬段的最大分解温度,硬段含量越高的样品其失重越多。这是因为聚氨酯主链上氨基甲酸酯基团的 C—O 键首先断裂,分解生成异氰酸酯和多元醇,之后异氰酸酯硬段分解成二酰亚胺,最后是多元醇软段进一步分解为胺类、烯烃和 CO<sub>2</sub>,即异氰酸酯硬段的分解早于软段的分解,因此硬段含量增加,耐热性随之降低。

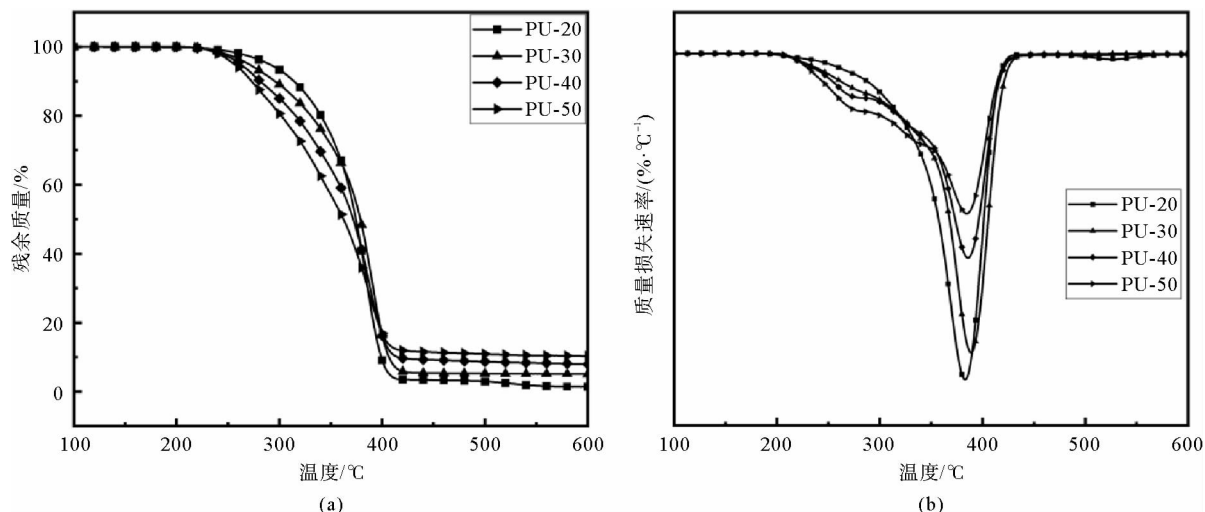


图3 不同样品的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of different samples

### 2.3 差式扫描量热分析(DSC)

图4为样品PU-20~PU-50的DSC曲线。发现随着硬段含量的增加,体系的 $T_g$ 增大,结合前面的红外光谱高斯分峰数据分析,硬段相区起到弹性交联点的作用,交联度增加,限制了软段结构的运动,分子链自由旋转的位垒增大,降低了弹性体的柔顺性导致玻璃化转变温度( $T_g$ )升高。而在 $T_g$ 之后并未出现熔融峰,表示PPG作为软段并未产生结晶。同时,PU-40和PU-50样品曲线在150℃之后均出现明显的下降,分析认为样品的硬段存在微量的结晶,这是硬段含量增加至一定程度后出现相反转,异氰酸酯硬段成为连续相,规则取向产生微量结晶所致。

### 2.4 动态力学分析(DMA)

PU的阻尼性能强弱可以通过损耗因子( $\tan\delta$ )来衡量,损耗因子是由损耗模量( $E''$ )与储能模量( $E'$ )的比值来进行计算<sup>[16]</sup>,图5所示为损耗因子与温度的关系曲线,详细数据见表4。由于软段的链段运动能力相对于硬段较强,同时硬段含量较少,可以充当物理交联点氨基甲酸酯不足,链段的相对滑移更加容易,所以PU-20的损耗因子大幅高于其他含量的样品。

当 $\tan\delta > 0.3$ 时被认为是有效阻尼材料<sup>[17]</sup>。如表4所示,峰值阻尼因子随硬段含量的增加而降低,所以阻尼性能也随之降低。这是因为随着硬段含量的提高,硬段长度增加,硬段容易形成紧密微晶区,使得软硬段的相容性降低,而阻尼性能绝大部分依赖于软段部分,从而使阻尼性能降低。

表3 各阶段分解情况

Tab. 3 Decomposition of each stage

参数	PU-20	PU-30	PU-40	PU-50
失重5%温度/℃	286	266	259	256
失重10%温度/℃	314	296	281	276
失重50%温度/℃	374	379	372	363
最大失重速率温度/℃	384	389	387	384
600℃残碳率/%	1.42	5.30	7.94	7.55
274℃失重率/%	3.1	5.7	8.1	10.4

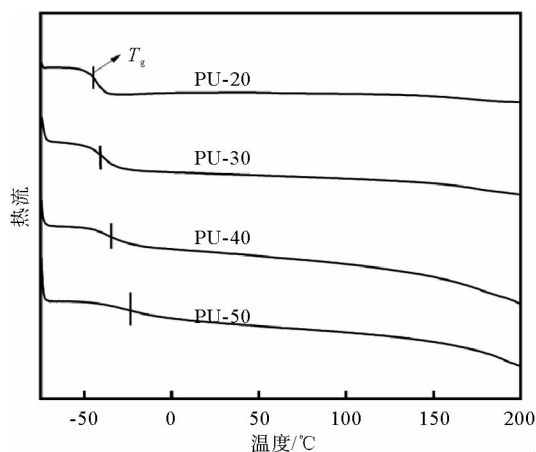


图4 不同硬段含量的DSC曲线

Fig. 4 DSC curves of different hard segment contents

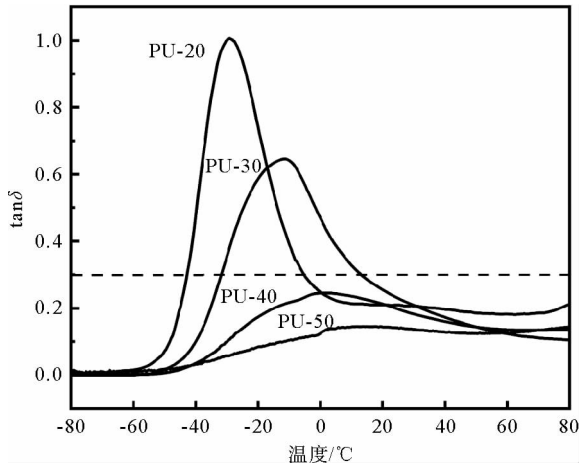


图5 不同硬段含量的PU样品阻尼性能与温度的关系  
Fig. 5 Relationships between damping performance and temperature with different hard segment contents

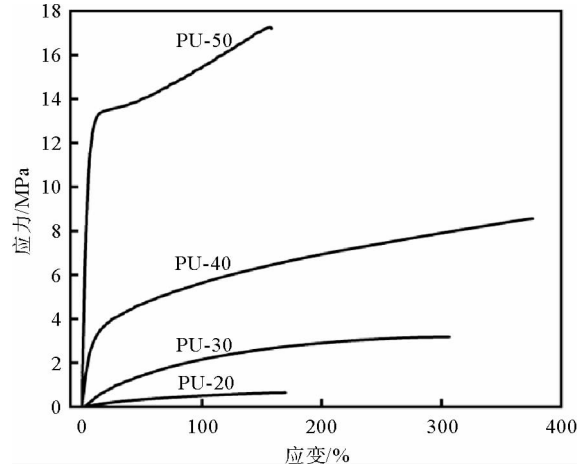


图6 不同硬段含量的PU样品应力-应变曲线  
Fig. 6 Stress-strain curves of PU samples with different hard segment contents

玻璃化转变温度对材料的设计及加工工艺的确定非常重要。以阻尼因子最高点温度确定为玻璃化转变温度( $T_g$ )也是一种计算方法,其值列于表4中。可以发现硬段含量的增加提高了结构中极性基团的含量,分子间作用力增强,内旋转活化能升高导致 $T_g$ 升高。变化趋势与前面讨论的DSC中 $T_g$ 相同,但数值差距较大。DSC是通过测量聚氨酯样品在进行玻璃化转变时热流的变化而得出的结果,而DMA则是通过测量玻璃化转变时模量的变化来测得的。玻璃化转变时的热流变化非常细微,而模量则是存在数量级的差距,同时DMA的升温速率较慢,所以DMA测得的数据更加准确。

### 2.5 拉伸性能测试

PU的力学性能采用万能拉伸试验机进行测试。图6是室温下的PU样品的拉伸曲线,详细数据列于表5中。可以看出硬段含量对于PU的力学性能影响较大。其中PU-20和PU-30表现出橡胶的特性,而随着硬段含量的增加。PU-50的应力应变曲线出现应力屈服现象,表现出塑料的特性。

如表5所示,PU-50的拉伸强度大约是PU-20的26.6倍,断裂伸长率随硬段含量的增加先增加后降低,PU-20和PU-50的断裂伸长率比较接近;其中PU-20硬段含量过低,微相分离程度也较低,当受到外力作用时,氨基甲酸酯之间的氢键作用弱,导致其韧性降低。而PU-50的硬段含量较高,硬段变为连续相,氢键化作用较强,容易硬段聚集导致应力集中,拉伸强度提高的情况下断裂伸长率略有下降。适度的交联有利于增加分子间作用力,故拉伸强度和断裂伸长率较好。

### 3 结论

以二甲苯二异氰酸酯(MDI)和聚丙二醇(PPG)为原料制备了不同硬段含量的聚氨酯样品。结果表明,硬段含量降低会使玻璃化转变温度变低,保证在较低的温度时同样可以保持良好的链段运动能力,从而提高PU的阻尼性能。随着硬段含量的提高断裂伸长率呈现先增后降的趋势,这是由于微相分离程度提高,使部分硬段聚集成为物理交联点,提高了其拉伸强度和断裂伸长率;但硬段含量超过40%后,软

表4  $\tan\delta$  和  $T_g$

Tab. 4  $\tan\delta$  and  $T_g$

样品	PU-20	PU-30	PU-40	PU-50
$\tan\delta_{\max}$	1.01	0.65	0.25	0.14
$T_g/^\circ\text{C}$	-29.1	-11.5	2.8	13.6
$\Delta T(\tan\delta > 0.3)$	37.5	44.3	—	—

表5 PU的力学性能数据

Tab. 5 Mechanical property data of PU

样品	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	100%定伸应力 /MPa
PU-20	0.65	169.81	0.51
PU-30	3.19	304.71	2.15
PU-40	8.56	376.94	5.63
PU-50	17.27	156.53	15.45

硬段发生相反转,硬段成为连续相,限制了软段运动,从而导致断裂伸长率的下降。硬段的热稳定性较差,含量提高会使 PU 整体的分解速率加快,耐热性降低。综合研究结果发现,PU-30 具有良好的热稳定性、力学性能和阻尼性能,具有较好的实际应用价值。

#### 参考文献:

- [1] ZHAO X, SHOU T, LIANG R, et al. Bio-based thermoplastic polyurethane derived from polylactic acid with high-damping performance[J/OL]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 154: 112619. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112619.
- [2] OUYANG Q, WANG X, YAO Y, et al. Improved damping and mechanical properties of carbon fibrous laminates with tailored carbon nanotube/polyurethane hybrid membranes[J]. *Polymers & Polymer Composites*, 2021, 29(8): 1240-1250.
- [3] LV X S, HUANG Z X, HUANG C, et al. Damping properties and the morphology analysis of the polyurethane/epoxy continuous gradient IPN materials[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 88: 139-149.
- [4] 王方玲, 邹龙, 张强, 等. 聚氨酯阻尼材料的改性研究进展[J]. *聚氨酯工业*, 2020, 35(4): 6-8.  
WANG Fangling, ZOU Long, ZHANG Qiang, et al. Research progress on modification of polyurethane damping materials[J]. *Polyurethane Industry*, 2020, 35(4): 6-8.
- [5] 鲍丽莹, 吴健伟, 赵濛, 等. 宽温域稳定阻尼聚氨酯材料[J]. *化学与粘合*, 2020, 42(1): 23-26.  
BAO Liying, WU Jianwei, ZHAO Meng, et al. Stabilized damping polyurethane material with wide temperature range[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2020, 42(1): 23-26.
- [6] JIANG X L, QIN R, WANG M H, et al. Controllable wide temperature range and high damping polyurethane elastomer based on disulfide bond and dangling chain[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(5): 2185-2196.
- [7] LI L Z, TIAN B, LI L L, et al. Preparation and characterization of silicone oil modified polyurethane damping materials[J/OL]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(22). DOI: 10.1002/app.47579.
- [8] DHAWAN A, JINDAL P. Mechanical behavior of carboxylic functionalized graphene reinforced polyurethane nanocomposites under static and dynamic loading[J]. *Polymer Composites*, 2021, 42(9): 4911-4922.
- [9] SUI H L, LIU X Y, ZHONG F C, et al. Polyurethane thermal effects studied using two-dimensional correlation infrared spectroscopy[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 110: 13-22.
- [10] NIEMCZYK A, PIEGAT A, OLALLA A S, et al. New approach to evaluate microphase separation in segmented polyurethanes containing carbonate macrodiol[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 93: 182-191.
- [11] JOUIBARI I S, HADDADI-ASL V, MIRHOSSEINI M M. Effect of nanofiller content and confined crystallization on the microphase separation kinetics of polyurethane nanocomposites[J]. *Polymer Composites*, 2019, 40(S1): E422-E430.
- [12] FAN X Q, LV Z P, ZU X. Study on microphase separation of novel crosslinked polyurethane by AFM and DMA[J]. *Revue Roumaine de Chimie*, 2019, 64(3): 225-231.
- [13] LIU Y T, LIU L, LIANG Y R. Relationship between structure and dynamic mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomer containing bi-soft segment[J/OL]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(45). DOI: 10.1002/app.49414.
- [14] XIAO Y, ZHAO H B, WU B, et al. Preparation and characterization of waterborne polyurethane based on diphenylmethane diisocyanate-50[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2018, 37(2): 596-605.
- [15] SRIHARSHITHA S, KRISHNADEVI K, DEVARAJU S, et al. Eco-friendly sustainable poly(benzoxazine-co-urethane) with room-temperature-assisted self-healing based on supramolecular interactions[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(51): 33178-33185.
- [16] 赵廷午, 贾林才, 李思丝. 有机硅改性聚  $\epsilon$ -己内酯型聚氨酯弹性体的性能研究[J]. *弹性体*, 2017, 27(5): 22-27.  
ZHAO Tingwu, JIA Lincai, LI Sisi. Properties of polycaprolactone-polyurethane elastomer modified by silicon[J]. *China Elastomerics*, 2017, 27(5): 22-27.
- [17] QU Q Q, WANG H, HE J, et al. Analysis of the microphase structure and performance of self-healing polyurethanes containing dynamic disulfide bonds[J]. *Soft Matter*, 2020, 16(39): 9128-9139.

(责任编辑:吕海亮)