

• 研究论文 •

具有荧光响应性能的高强韧超分子聚氨酯材料的 构筑与防伪应用

卢庆闯¹ 蔡 武² 帅丰平² 任博闻² 罗振扬¹ 罗艳龙^{1*}

(¹南京林业大学理学院 南京 210037)

(²浙江华峰新材料有限公司 温州 325200)

摘要: 将具有聚集诱导发光(AIE)特性的多功能基团四-(4-羟基苯)乙烯(TPE-TOH)引入聚氨酯网络结构中。TPE-TOH作为超分子交联点,显著增强了聚氨酯链段间的氢键作用力,从而提升了网络结构的完整性,同时赋予材料优异的光学功能。实验结果表明,所得聚氨酯材料HTPU-3表现出优异的综合力学性能,包括高达(54.2±7.6) MPa的拉伸强度、(311.4±17.6) MJ·m⁻³的韧性以及(1264.3±25.2)%的断裂伸长率;同时,该材料具备高透明度(透光率达85%)及可调控的荧光发射行为。基于此,构建了简单有效的二进制图案防伪系统,实现信息的加密与识别。该工作为高性能多功能聚氨酯材料的设计与应用提供了新思路。

关键词: 聚集诱导发光; 超分子交联; 力学性能; 信息防伪; 高韧性 with 高强度材料

Construction and Anti-counterfeiting Application of High-strength and Tough Supramolecular Polyurethane Materials with Fluorescent Response Property

LU Qing-chuang¹, CAI Wu², SHUAI Feng-ping², REN Bo-wen², LUO Zhen-yang¹, LUO Yan-long^{1*}

(¹School of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037)

(²Zhejiang Huafeng New Materials Co., Ltd., Wenzhou 325200)

Abstract: This study innovatively introduces the multifunctional group tetrakis-(4-hydroxyphenyl) ethylene (TPE-TOH) with aggregation-induced emission (AIE) properties into the polyurethane network structure. TPE-TOH acts as a supramolecular crosslinking point, significantly enhancing the hydrogen bonding forces between polyurethane segments, thereby improving the integrity of the network structure while conferring excellent optical properties to the material. Experimental results show that the resulting polyurethane material HTPU-3 exhibits outstanding comprehensive mechanical properties, including a tensile strength of up to (54.2±7.6) MPa, toughness of (311.4±17.6) MJ·m⁻³, and an elongation at break of (1264.3±25.2)%; additionally, the material possesses high transparency (light transmittance of 85%) and tunable fluorescent emission behavior. Based on this, a simple and effective binary pattern anti-counterfeiting system was developed to achieve information encryption and identification. This work provides new insights into the design and application of high-performance multifunctional polyurethane materials.

Keywords: Aggregation-induced emission; Supramolecular crosslinking; Mechanical properties; Information anti-counterfeiting; Tough and strong materials

2025-08-18 收稿, 2025-11-19 录用, 2026-01-14 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: 罗艳龙, E-mail: luoyanlong@njfu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.234

引用: 卢庆闯, 蔡武, 帅丰平, 任博闻, 罗振扬, 罗艳龙. 具有荧光响应性能的高强韧超分子聚氨酯材料的构筑与防伪应用. 高分子通报, 2026, 39(2), 250–262.

Citation: Lu, Q. C.; Cai, W.; Shuai, F. P.; Ren, B. W.; Luo, Z. Y.; Luo, Y. L. Construction and anti-counterfeiting application of high-strength and tough supramolecular polyurethane materials with fluorescent response property. Polym. Bull. (in Chinese), 2026, 39(2), 250–262.

聚氨酯是一种由长链低聚物多元醇、异氰酸酯和小分子二醇单体聚合得到的高分子材料, 广泛应用于涂料、胶黏剂、弹性体及电子封装等领域^[1–6]。近年来聚氨酯的研究在强韧化方面取得了一定进展, 但传统PU材料在实现高强度与高韧性的基础上, 往往缺乏特定的功能性^[7, 8]。因此, 合成兼具优异力学性能与发光等功能特性的聚氨酯材料, 已成为当前高分子材料领域的研究热点^[9–11]。其中, 发光聚氨酯作为功能化聚氨酯(PU)的重要分支, 目前已经形成多类研究体系: (1)本征团簇诱导发光PU。该体系无需引入外源发光单元, 依托PU分子链中的酰胺键和脲键等基团形成“分子团簇”(如氢键簇、 π - π 堆积簇等)实现发光。例如, Zhang等^[12]通过引入二噻烷基脲, 利用硬段中脲基的氢键簇聚作用, 制备出本征蓝光发射PU。但是由于二噻烷基脲作为一种多氢键基序, 键能过高, 导致韧性仅为 $168.2 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 。Wang等^[13]通过引入丁二酸二酞肼, 并调控刚性单元与软段分子量, 同样获得了具有本征蓝色发光的PU。但是由于硬段含量过高, 导致断裂伸长率仅925.6%; (2)聚集诱导发光(AIE)型发光PU^[14–16]。该类材料主要依托AIE效应, 引入外源AIE活性分子(如四苯乙烯衍生物), 可以有效规避传统荧光材料的聚集猝灭问题。例如, Yao等^[17]通过引入光致发光分子4-[2-(4-氨基苯基)-1, 2-二苯基乙烯基]苯胺和可动态重构的二(2-羟乙基)二硫化物, 获得了一种具有AIE效应的青色荧光PU。但是由于过度追求发光效率导致拉伸强度仅27 MPa; (3)稀土配合物型发光PU。这种体系主要是通过引入稀土离子(Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 等)形成配合物, 然后依靠稀土离子的特征窄带发光。例如, Zhao等^[18]通过将螺吡喃和蔡吡啶组分掺入统一的镧系元素聚合物结构中, 成功开发出具有快速自修复行为的紫外光驱动光敏发光金属聚合物。但是由于高配位要求破坏了PU的微相结构, 从而导致力学性能大大降低。

综上所述, 现有的发光体系的研究, 荧光性能的引入往往伴随着力学性能的损失。针对这一

问题, 本研究制备了一种集高强度、高韧性、荧光响应于一体的超分子聚氨酯弹性体(HTPU), 通过引入多功能基团四-(4-羟基苯)乙烯(TPE-TOH)与异氰酸酯产生的多级氢键网络实现强韧化, 同时将四苯乙烯骨架的AIE特性引入到聚氨酯分子链中, 实现了材料强韧化–荧光特性的协同。此外, 基于HTPU的AIE特性构建了荧光加密与二进制防伪图案系统, 展现出在智能防伪等领域的应用潜力。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚四氢呋喃(PTMEG) ($M_n = 2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)(HMDI)、四-(4-羟基)苯乙烯(TPE-TOH)和4,4'-二羟基二环己烷(BCHM)均购自阿拉丁试剂有限公司(中国); 二月桂酸二丁基锡(DBTDL, 95%)用作催化剂购自上海麦克林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。上述所有化学品均不需进一步纯化, 直接用于实验。

1.2 实验方法

HTPU样品的合成路线及试剂的详细化学计量比见图1和表1。首先, 将TPE-TOH (0.04 g, 0.1 mmol)和HMDI (1.97 g 10 mmol)加入500 mL三颈烧瓶中, 同时向三颈烧瓶中通入氮气, 并在50 °C下真空搅拌3 h。随后加入提前干燥的PTMEG-2000 (5 g, 2.5 mmol)和催化剂DBTDL (70 μL), 升温至90 °C, 反应2 h, 获得预聚物。接着, 将BCHM (1.47 g, 7.4 mmol)作为扩链剂, 溶解在20 mL DMF溶液中, 加入三颈烧瓶中, 加热到100 °C并持续搅拌6 h。将获得的聚合物溶液冷却至室温后, 倒入聚四氟乙烯模具中, 放入真空烘箱, 除去气泡, 并在80 °C下充分反应48 h, 得到HTPU-3的膜。不同系列的HTPU-X材料均采用与上述方法一致的合成路线, 仅调节反应体系中HMDI与BCHM的摩尔比, 以实现结构和性能调控。特别说明的是, HPU-3与HTPU-3配方相同, 仅有无TPE-TOH的区别。

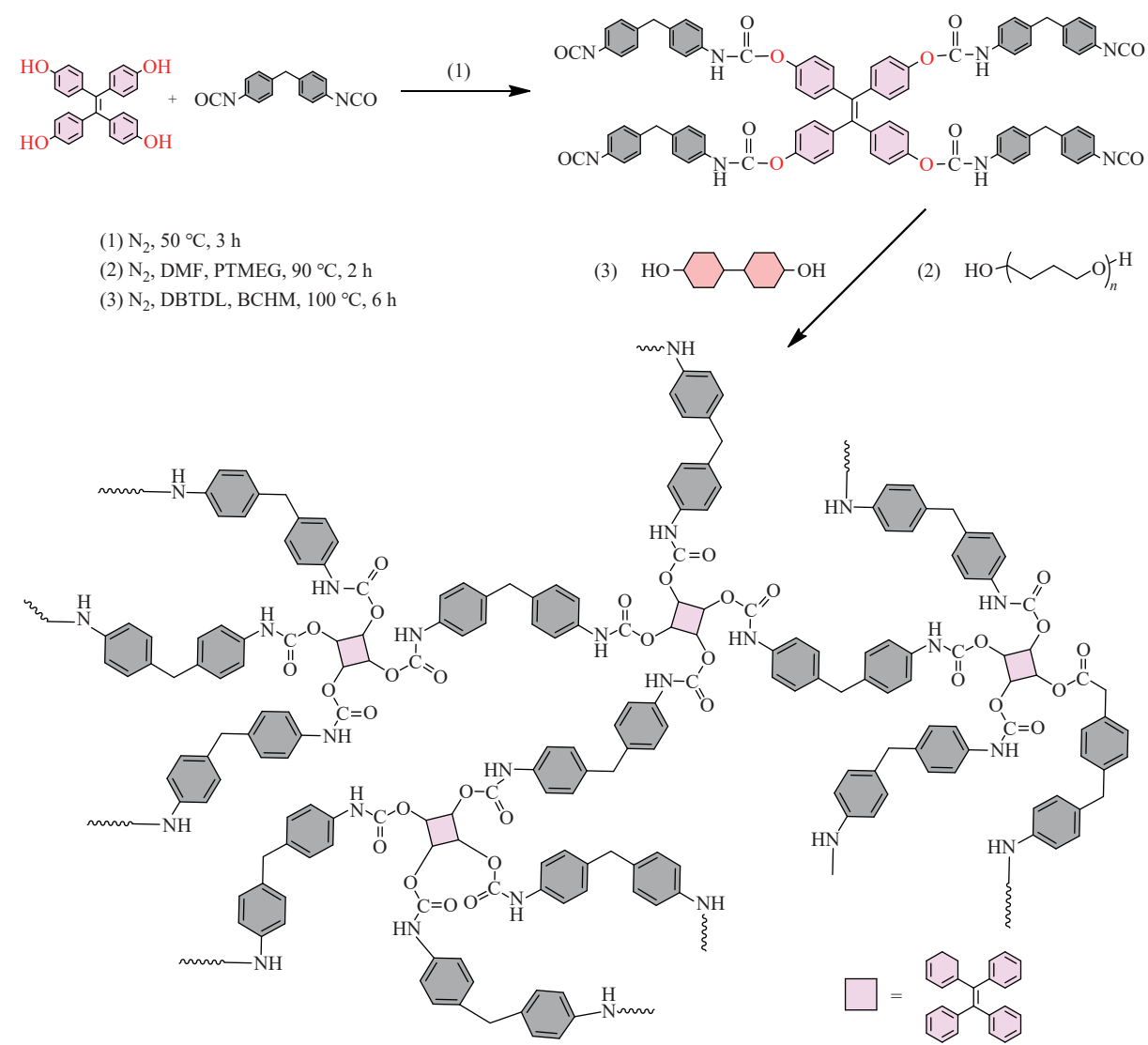


图 1 HTPU 的合成路线
Figure 1 Synthetic route of HTPU

表 1 HTPU 弹性体的合成配方
Table 1 Feed ratios for synthesizing HTPU elastomers

样品	PTMEG:HMDI:BCHM (摩尔比)	TPE-TOH 的质量(g)	硬段含量(%)	产率(%)
HPU-3	1:3:2	0.04	45.3	92.69
HTPU-1	1:2:1	0.04	26.7	91.78
HTPU-2	1:3:2	0.04	37.8	89.47
HTPU-3	1:4:3	0.04	45.2	90.70
HTPU-4	1:5:4	0.04	51.3	88.18

1.3 样品表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 型号 ALPHA II, Bruker, 德国)对材料的化学结构进行表征, 测试范围为4000~400 cm^{-1} 。测试采用衰减全反射(ATR)模式。采用紫外-可见分光光度计(型号 Lambda 950, PerkinElmer, 美国)测定薄膜样品

在 400~800 nm 波长范围内的透光率, 以评估其透明度。

微观结构表征包括小角X射线散射(SAXS)和X射线衍射(XRD)测试。SAXS 测试在 NanoSTAR (Bruker, 德国)仪器上进行, 使用 Cu $K\alpha$ 辐射源($\lambda = 0.1541$ nm), 通过二维图像积分获得一维散射曲

线; XRD 测试使用 Ultima IV (Rigaku, 日本) 仪器, 在 $2\theta = 5^\circ \sim 90^\circ$ 范围内扫描, 以评估材料的结晶行为与有序程度。

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 ($50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$), 拉伸速率设定为 $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。自愈性能测试中, 将试样切断后在 120°C 条件下愈合 12 h, 随后对其回复的力学性能进行评估。回收性能测试中, 选取使用后的 HTPU 膜材进行热压处理 (150°C , 25 MPa, 3 h), 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。在氮气气氛下, 使用 TGA-50 热重分析仪 (Rigaku, 日本) 评估其热稳定性。微观结构表征采用配备 AC160 探针的原子力显微镜 (Bruker 公司, 德国) 在轻敲模式下完成。发光特性测试借助荧光光谱仪 (RF-6000, Shimadzu, 日本) 进行, 依据 TPE-TOH 的最大吸收波长设定激发光源, 记录样品在不同状态和条件下的发射光谱, 以分析其 AIE 行为及响应特性。

2 结果与讨论

2.1 弹性体的结构表征

通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 验证了 HTPU 薄膜的合成 (图 2a)。测试结果显示, 2262 cm^{-1} 处的一 NCO 吸收峰已完全消失, 表明反应体系中的异氰酸酯基团已被充分转化。同时, 在 1687 和 3317 cm^{-1} 分别观察到羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 和氨基 ($\text{N}-\text{H}$) 的特征吸收峰, 证实了氨基甲酸酯键的成功形成^[18,19]。此外, HTPU-1 到 HTPU-4 样品在 1531 cm^{-1} 处出现苯环骨架的伸缩振动峰, 来源于所引入的 TPE-TOH 分子结构, 进一步证明了 AIE 单体已被接入聚氨酯主链。综上所述, 红外光谱结果充分表明目标聚合物的合成已顺利完成。XRD 分析显示 (图 2b), 5 种弹性体均没有明显的结晶峰, 表明为无定形态^[20,21]。HTPU 的紫外-可见光谱显示 (图 2c), 在 800 nm 处 HTPU-3 的透射率相对于空气大于 85%。

2.2 弹性体的热性能表征

热重分析 (TGA) 结果见图 3, 如图 3(a)~3(e) 所示, 所有样品均呈现双分解峰特征, 与超分子聚氨酯的分步热分解行为一致: $312 \sim 345^\circ\text{C}$ 的低温峰对应软段聚四氢呋喃 (PTMEG) 的热分解,

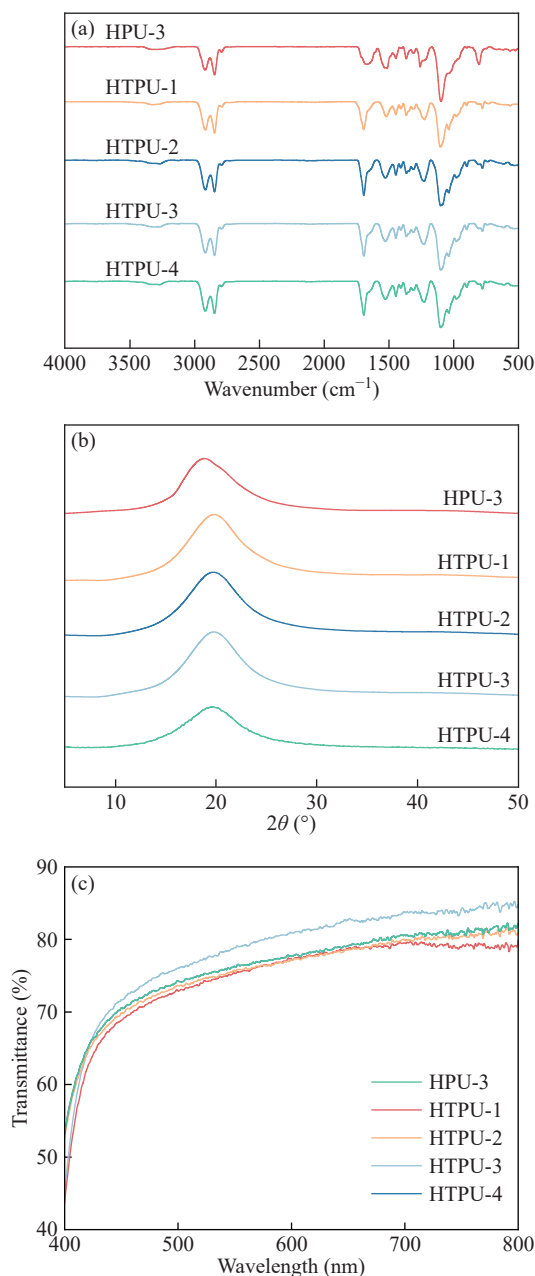


图 2 HPU-3 及 HTPU 系列弹性体的结构表征: (a) 红外光谱图, (b) XRD 谱图, (c) 紫外光谱图

Figure 2 Structural characterization of HPU-3 and HTPU series elastomers: (a) IR spectra, (b) XRD patterns, (c) UV transmission spectra

$414 \sim 428^\circ\text{C}$ 的高温峰则归属于硬段分解。具体而言, HTPU 系列样品的软段分解峰温随硬段含量增加呈递增趋势, 表明硬段形成的交联网络对软段链段运动存在约束作用, 且这种约束随硬段含量提升而增强, 进而提高了软段的热稳定性。

值得注意的是, HPU-3 与 HTPU-3 在硬段含量相近时, 软段分解峰温接近, 但硬段分解峰温

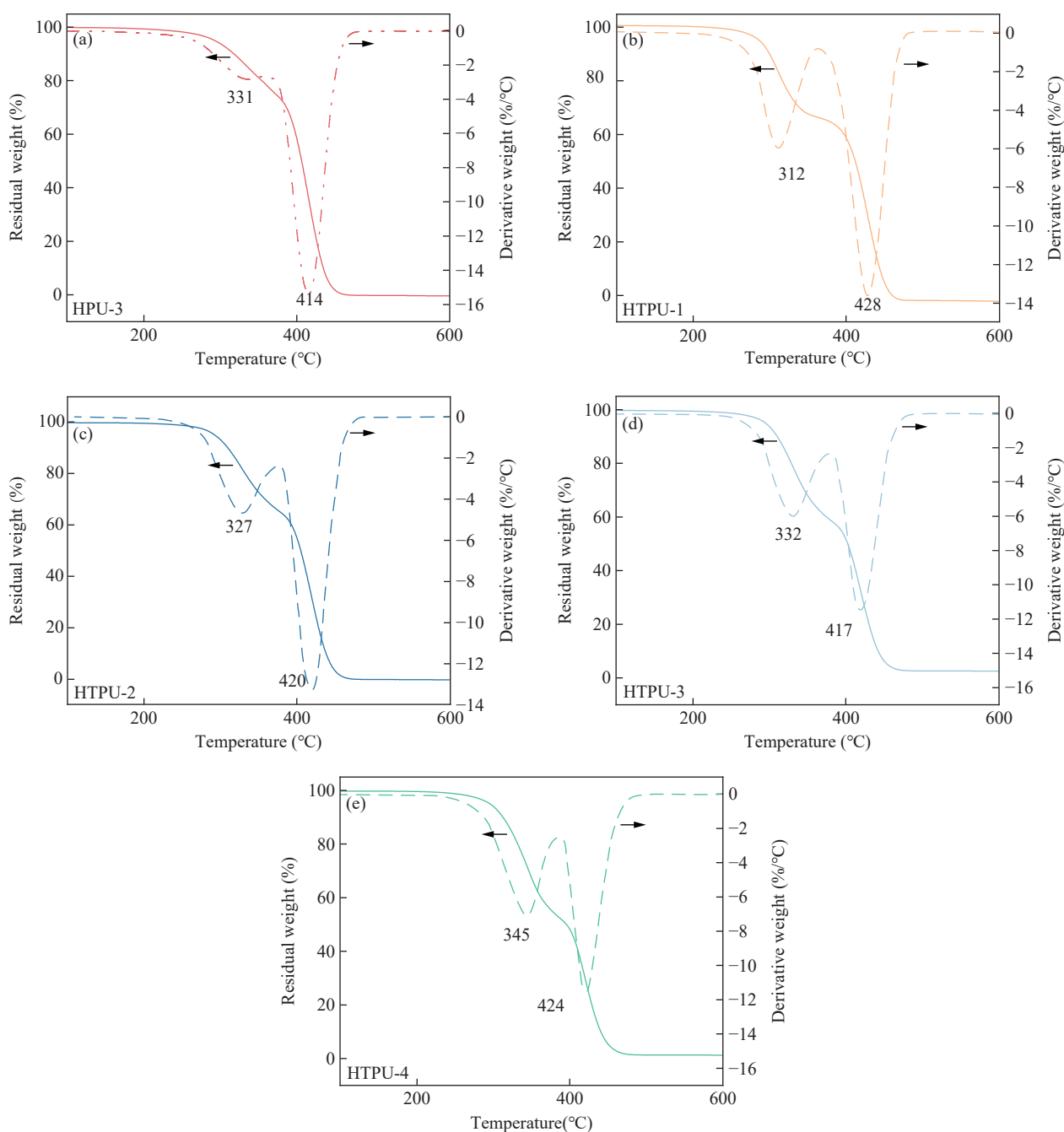


图3 HPU-3及HTPU系列弹性体的TGA测试结果:(a) HPU-3, (b) HTPU-1, (c) HTPU-2, (d) HTPU-3, (e) HTPU-4 (图中实线代表TG, 虚线代表DTG)

Figure 3 TGA curves of HPU-3 and the HTPU series samples: (a) HPU-3, (b) HTPU-1, (c) HTPU-2, (d) HTPU-3, (e) HTPU-4 (Solid lines in the figures represent TG, while dashed lines represent DTG)

上, HTPU-3明显高于HPU-3, 这源于TPE-TOH的苯环单元通过氢键与 π - π 堆积的协同作用, 增强了硬段区域的分子间相互作用, 从而提升了硬段热稳定性。

示差扫描量热(DSC)测试结果(图4a~4e)进一步显示, HTPU系列样品的玻璃化转变温度(T_g)随硬段含量增加逐步升高, 从硬段含量26.7%的

HTPU-1 (27.5 °C)升至51.3%的HTPU-4 (40.9 °C); 且在硬段含量相近的情况下, HTPU-3的 T_g 较HPU-3显著提升17.5 °C, 这一结果与热重分析一致, 进一步印证了TPE-TOH对材料热稳定性的增强作用。

2.3 弹性体的机械性能

如图5所示, 通过在HTPU体系中引入具有多

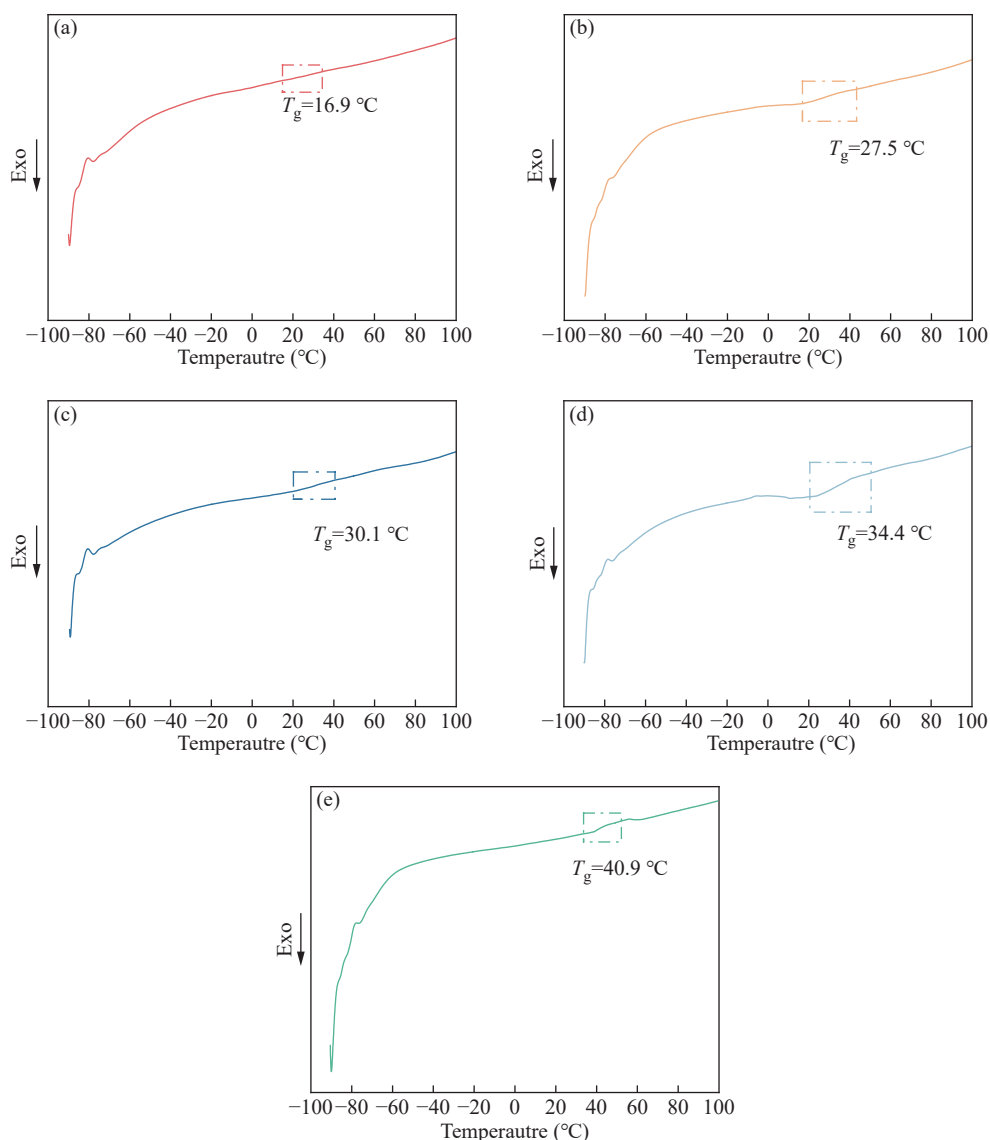


图4 HPU-3及HTPU系列弹性体的DSC测试结果:(a) HPU-3, (b) HTPU-1, (c) HTPU-2, (d) HTPU-3, (e) HTPU-4

Figure 4 DSC curves of HPU-3 and the HTPU series samples: (a) HPU-3, (b) HTPU-1, (c) HTPU-2, (d) HTPU-3, (e) HTPU-4

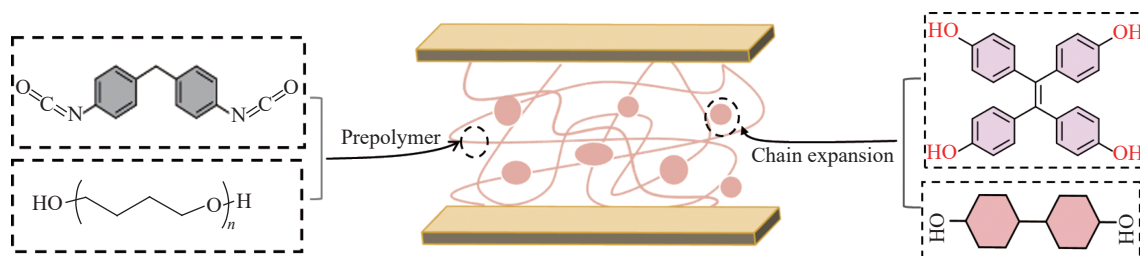


图5 HTPU的结构示意图

Figure 5 Schematic illustration of the HTPU structure

羟基结构的AIE分子TPE-TOH, 相较于不含TPE-TOH的体系, 不仅在分子层面构建了有效的交联网络, 显著增强了材料的结构稳定性和力学性能, 还赋予了聚合物体系优异的荧光功能。

TPE-TOH刚性芳香结构在聚合过程中作为

多功能交联点, 增强了硬段之间的相互作用并提高了氢键密度(见图6和表2)。这种增强作用在FTIR的C=O区域精细分峰分析中得到验证: TPE-TOH的引入使得氢键化羰基峰比例由HPU-3的59.12%提升至HTPU-3的63.25%, 并且

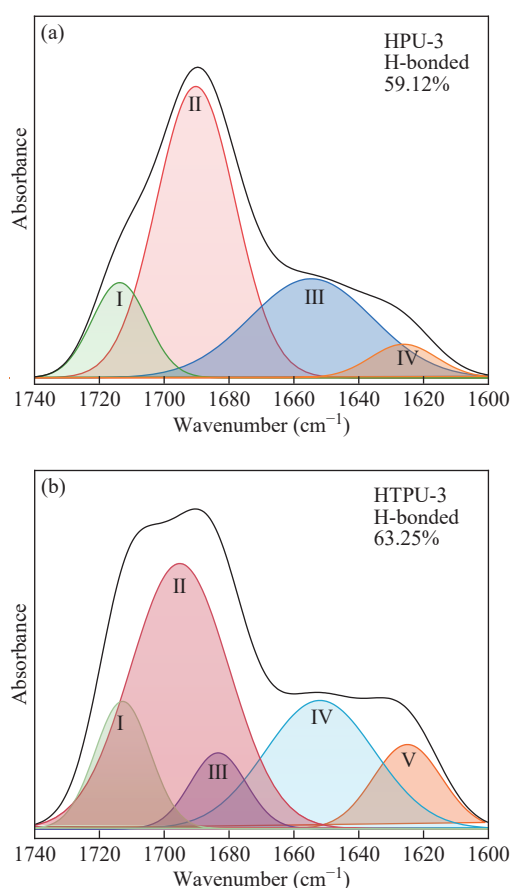


图6 (a) HPU-3 和 (b) HTPU-3 的 C=O 伸缩振动区 FTIR 光谱分峰拟合

Figure 6 Peak fitting of the C=O stretching vibration region in the FTIR spectra of (a) HPU-3 and (b) HTPU-3

在 1683 cm^{-1} 处出现了新的氢键化 C=O 吸收峰, 表明其与 HMDI 形成的氨基甲酸酯参与了氢键作用。与此同时, 无序氢键峰的比例从 5.18% 提升至 10.01%, 这表明氢键网络变得更加复杂和多样化, 进而增加了整体的氢键密度。另一方面, TPE-TOH 典型的 AIE 特性使 HTPU 在固态下表现

出明显的荧光发射行为。在此基础上, 进一步引入 BCHM 作为扩链剂, 用以调控链段的柔性 with 空间构型。BCHM 中的脂环结构不仅提升了分子链的柔韧性和可延展性, 还通过空间位阻效应促进氢键的动态重构。这一作用既改善了材料的整体韧性, 又赋予其良好的光学透明性与一定的自修复能力, 从而与 TPE-TOH 的刚性作用形成互补, 共同实现力学性能、光学性能与自修复性能的协同优化。

样品的工程应力-应变行为如图 7(a) 所示, 随着硬段含量的变化, 材料性能呈现明显差异。以硬段含量为 37.8% 的 HTPU-2 为例, 其拉伸强度较低 (28.3 ± 6.7) MPa, 但断裂伸长率可达 (1423.6 ± 25.2)%, 表现出良好的弹性; 当硬段含量进一步升高至 51.0% (HTPU-4) 时, 材料的拉伸强度与韧性反而出现下降, 可能源于过度刚化导致的链段协同作用降低。相比之下, HTPU-3 (硬段含量约 45.1%) 展现出最优的综合力学性能, 其拉伸强度为 (54.2 ± 7.6) MPa, 断裂伸长率为 (1264.3 ± 13.6)%, 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 7b 和 7c) 显示, HTPU-3 的真实断裂应力达到 (0.74 ± 0.5) GPa, 其韧性高达 (311.4 ± 17.6) $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$, 是天然蜘蛛丝 (约 $135\text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$) 的 2.3 倍^[22,23], 充分展现出该材料卓越的能量耗散能力与结构优化效果。作为对比, 不含 TPE-TOH 的 HPU-3 仅表现出 (21.7 ± 5.7) MPa 的拉伸强度和约 (1402.9 ± 16.6)% 的断裂伸长率, 其韧性为 (112.5 ± 3.2) $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 。两者对比表明, TPE-TOH 的引入显著增强了材料的力学强度与韧性, 验证了其在提升分子间作用和能量耗散方面的关键作用。

表2 HPU-3 与 HTPU-3 的 C=O 伸缩振动区 FTIR 光谱分峰拟合分析

Table 2 FTIR spectrum peak fitting analysis of C=O stretching vibration region for HPU-3 and HTPU-3

Assignment		Wavenumber (cm^{-1})		Area (%)	
		HPU-3	HTPU-3	HPU-3	HTPU-3
$\nu(\text{C}=\text{O})$ HMDI	Free	I (1714)	I (1713)	12.39	12.27
	H-bonded (ordered)	II (1695)	II (1690)	53.92	45.82
$\nu(\text{C}=\text{O})$ TPE-TOH	H-bonded	—	III (1683)	—	7.39
$\nu(\text{C}=\text{O})$ BCHM	Free	III (1652)	IV (1655)	28.49	24.48
	H-bonded (disordered)	IV (1625)	V (1626)	5.18	10.01
Total number of hydrogen bonding				59.12	63.25

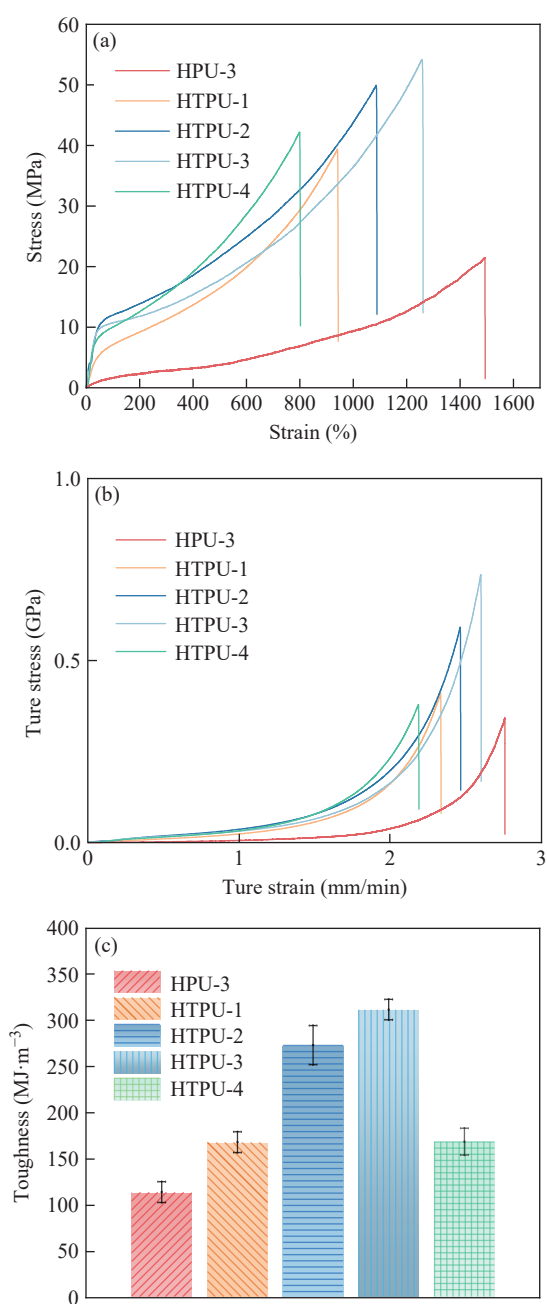


图7 HPU-3及HTPU系列弹性体的力学性能图:(a)工程应力-应变曲线;(b)真实应力-应变曲线;(c)韧性柱状图

Figure 7 Mechanical properties of HPU-3 and HTPU series elastomers: (a) Engineering stress-strain curves; (b) True stress-strain curves; (c) Toughness bar charts

为深入探究HTPU材料力学性能差异的结构根源,对不同样品进行了小角X射线散射(SAXS)测试(图8)。一维SAXS结果显示,随着硬段含量的增加,散射峰的强度逐渐上升并且更加尖锐,表明微相分离结构更加明显,软硬段之间的电子密度差距较大。同时,散射峰的位置逐渐向低散射矢量(q)值方向移动,基于 q 与特征结构尺寸的反

比关系($q = 2\pi/d$, d 为特征尺寸),可推断在高硬段含量条件下,硬段相关的特征结构尺寸呈现增大趋势^[24,25]。相比之下,低硬段含量的样品表现出较弱且宽钝的散射峰,表明微相分离结构较为模糊,界面不清晰,硬段分布较为分散。二维SAXS图谱进一步印证了上述结论:高硬段含量样品的二维散射图中,出现强度较高、对称性优异的散射环,这一特征说明其微相结构具备高度有序的排列特征;而低硬段含量样品的二维散射图则呈现出更为均匀的各向同性散射环,反映出其微相结构的无序程度更高。作为对照,不含TPE-TOH的HPU-3尽管硬段比例相近,但其一维SAXS曲线的散射峰明显更宽且强度更低,二维图谱也仅呈现模糊的各向同性环纹,表明TPE-TOH的引入对微相结构的有序性提升起到了关键作用。

同时,AFM相位图结果与SAXS结论高度一致(图9)。结果显示,随硬段含量递增,材料内部硬段聚集程度呈显著上升趋势,且高硬段含量有利于形成更大尺寸的硬段富集区域:其HTPU-3表现出最优的软-硬段相分离效果,这是因为适度的硬段含量避免了硬段过度堆积。HTPU-4则出现硬段严重聚集现象,硬段富集区域尺寸显著增大,且因硬段单元过量导致过度堆积,部分区域出现硬段团聚体,破坏了软-硬段的协同相结构。其中,不含TPE-TOH的HPU-3显示出相对无序的硬段分布,而引入TPE-TOH的HTPU-3则呈现出硬软段界限清晰、硬段富集相区更均一的特征。

2.4 自愈合及可重复加工性能

对HTPU-3弹性体进行了自愈合测试,其愈合前后的样条以及自愈合前后的应力-应变曲线如图10(a)和10(b)所示。根据拉伸强度和断裂伸长率评估了自愈合效率。拉伸强度的自愈合效率($93.0 \pm 5.2\%$),断裂伸长率的自愈合效率($96.0 \pm 7.5\%$)。

在重复加工测试中,直接对使用后的HTPU-3膜材进行热压处理($150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 25 MPa , 3 h)。该处理过程无需借助任何溶剂,体现了良好的回收加工特性。经FTIR分析(图11a)结果显示,回收前后的HTPU-3分子结构几乎未发生明显变化。经过3轮循环回收后,HTPU-3依然保有超过($93.0 \pm 1.7\%$)的原始拉伸强度,断裂伸长率保持在($97.0 \pm 2.6\%$) (图11b),表明其网络结构具备良好的可逆性与循环加工能力。

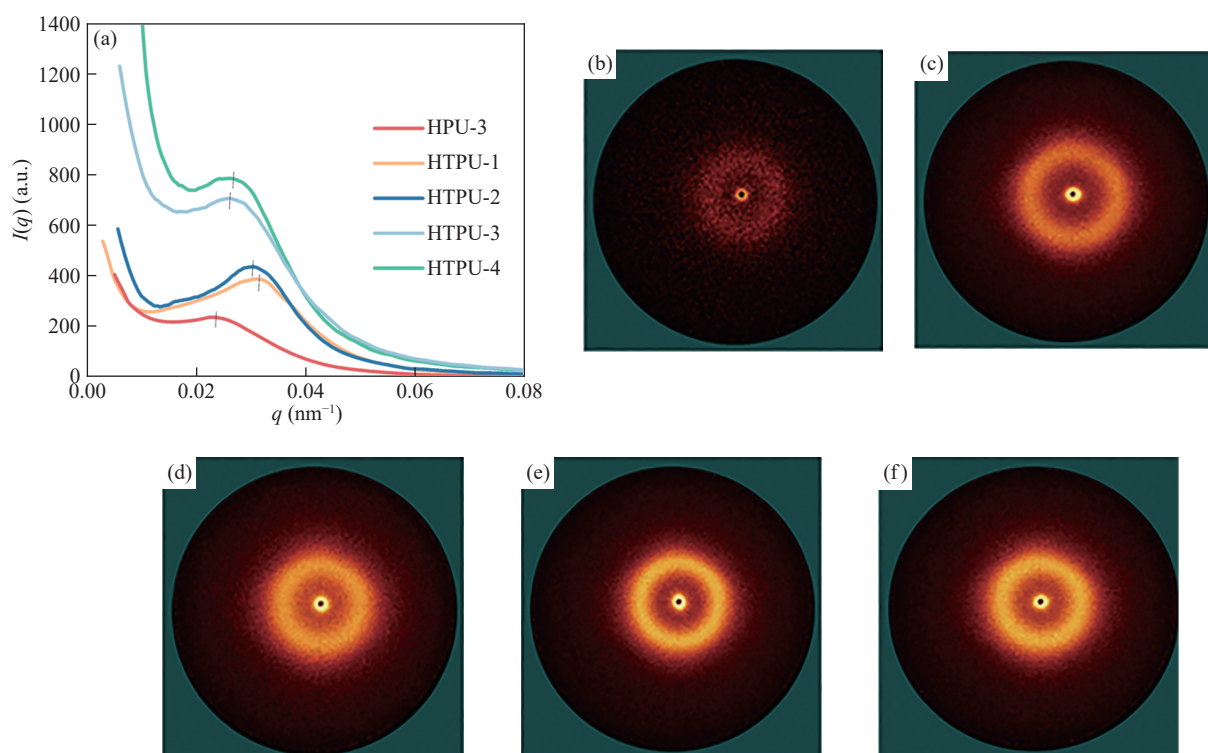


图8 (a) HPU-3 及 HTPU 系列弹性体的一维 SAXS 曲线; HPU-3 及 HTPU 系列弹性体的二维 SAXS 图: (b) HPU-3, (c) HTPU-1, (d) HTPU-2, (e) HTPU-3, (f) HTPU-4

Figure 8 (a) One-dimensional SAXS curves of HPU-3 and HTPU series elastomers; Two-dimensional SAXS patterns of HPU-3 and HTPU series elastomers: (b) HPU-3, (c) HTPU-1, (d) HTPU-2, (e) HTPU-3, (f) HTPU-4

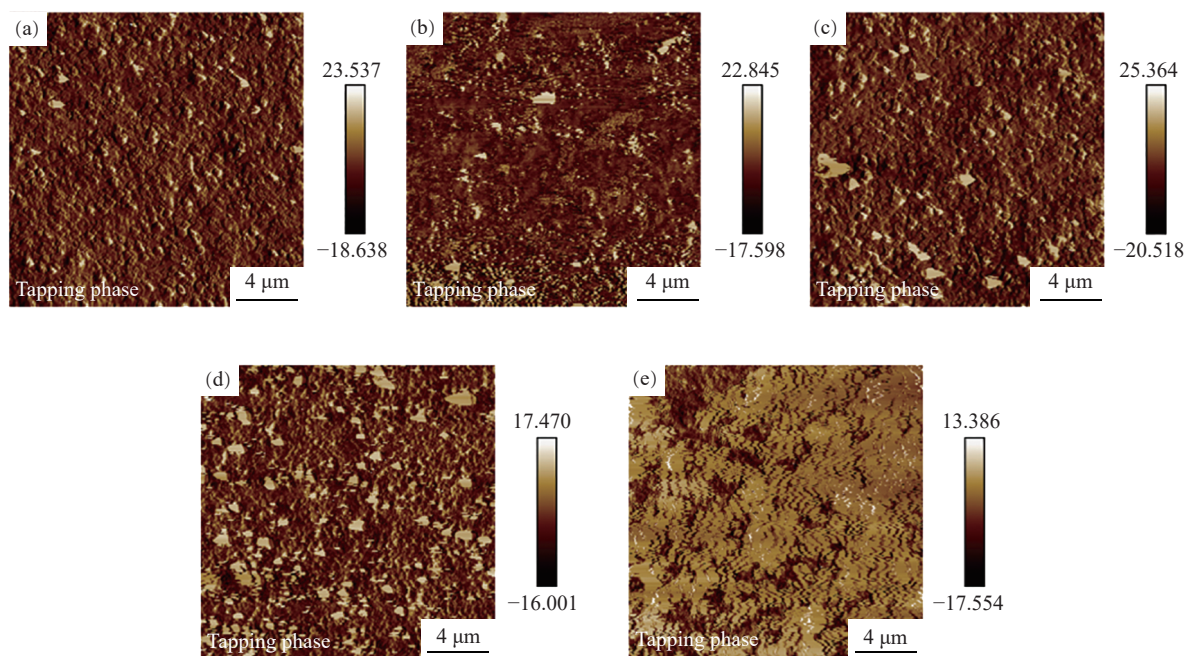


图9 HPU-3 及 HTPU 系列弹性体的 AFM 图: (a) HPU-3, (b) HTPU-1, (c) HTPU-2, (d) HTPU-3, (e) HTPU-4

Figure 9 AFM images of HPU-3 and HTPU series elastomers: (a) HPU-3, (b) HTPU-1, (c) HTPU-2, (d) HTPU-3, (e) HTPU-4

为探究热处理过程中的氢键动态行为, 进一步开展了变温傅里叶红外光谱 (FTIR) 测试。随着温度升高, 2260 cm^{-1} 附近的一 NCO 伸缩振动峰

逐渐增强 (图 12a), 说明氨基甲酸酯键发生了热诱导解离, 体现出氢键网络的可逆性, 这是实现热响应自修复的关键。

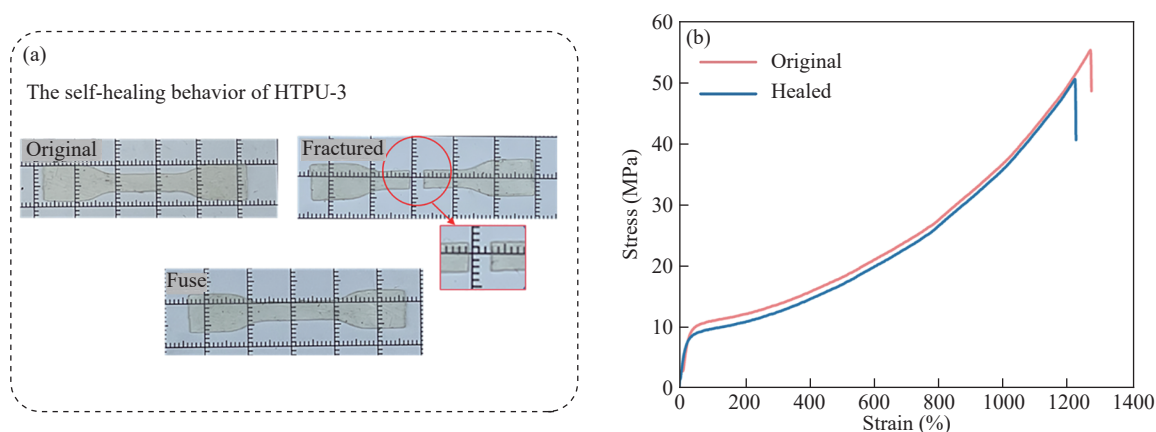


图 10 (a) HTPU-3 的愈合前后实物图; (b) HTPU-3 的自修复前后的力学性能测试图

Figure 10 (a) Actual photos of HTPU-3 before and after healing; (b) Tested mechanical properties of HTPU-3 before and after self-repair

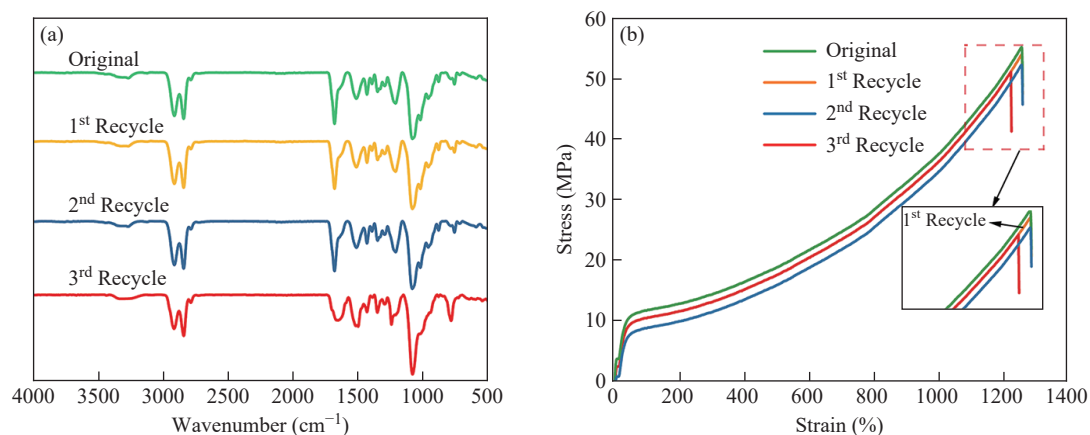


图 11 (a) HTPU-3 的可回收前后的红外测试图; (b) HTPU-3 的可回收前后的力学性能测试图

Figure 11 (a) Infrared test graphs before and after recyclability of HTPU-3; (b) Mechanical property test graphs before and after recyclability of HTPU-3

与此同时, 加热会使柔性PTMEG软段链段获得足够的运动自由度, 可在微裂纹界面重新排列; 硬段形成的氨基甲酸酯链段和交联点由于局部氢键松动及微相分离结构的部分重排, 也可发生有限的链段滑动和相互靠近; 这些链段的微观重排改变了 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的耦合状态, 并可能引起局部应力释放, 从而在FTIR上表现为 $2260\sim 2270\text{ cm}^{-1}$ 区域信号增强。最终柔性的重新排列与氢键网络的重排, 使裂纹界面上的链段重新接触并形成新的非共价相互作用, 从而实现裂纹闭合和材料的自愈。

为进一步解析不同氢键在热刺激下的动态行为, 开展了二维相关傅里叶变换红外光谱(2D-FTIR)测试。同步图谱(图12b)显示, 约 3350 和 3450 cm^{-1} 2个吸收峰区域均出现正相关信号, 表明这2类氢键均对温度变化产生响应。在异步图谱

(图12c)中, 这2个峰之间存在交叉信号, 说明其响应应具有先后顺序。根据符号判定规则, 3450 cm^{-1} 的变化早于 3350 cm^{-1} 。结合结构归属, 3450 cm^{-1} 峰主要对应于由PTMEG与HMDI形成的氨基甲酸酯中 $\text{N}-\text{H}$, 其所处氢键环境相对较弱或较自由, 因而在温度作用下首先发生氢键网络的松动与重排; 3350 cm^{-1} 峰则主要归属于由TPE-TOH与HMDI形成的氨基甲酸酯中 $\text{N}-\text{H}$, 由于氢键作用更强、空间约束更大, 其响应则相对滞后。由此可以推断, 在热处理过程中, 柔性链段中的弱氢键先行调整, 为网络结构的整体松弛和裂纹闭合提供条件, 随后交联单元中的强氢键逐步重排, 从而实现分子层级的结构恢复与宏观性能的自修复(图12d)。

2.5 荧光性能及防伪应用

如图13(a)所示, 在 365 nm 紫外光照射下, HTPU 透明弹性体表现出强烈的蓝色荧光。荧光

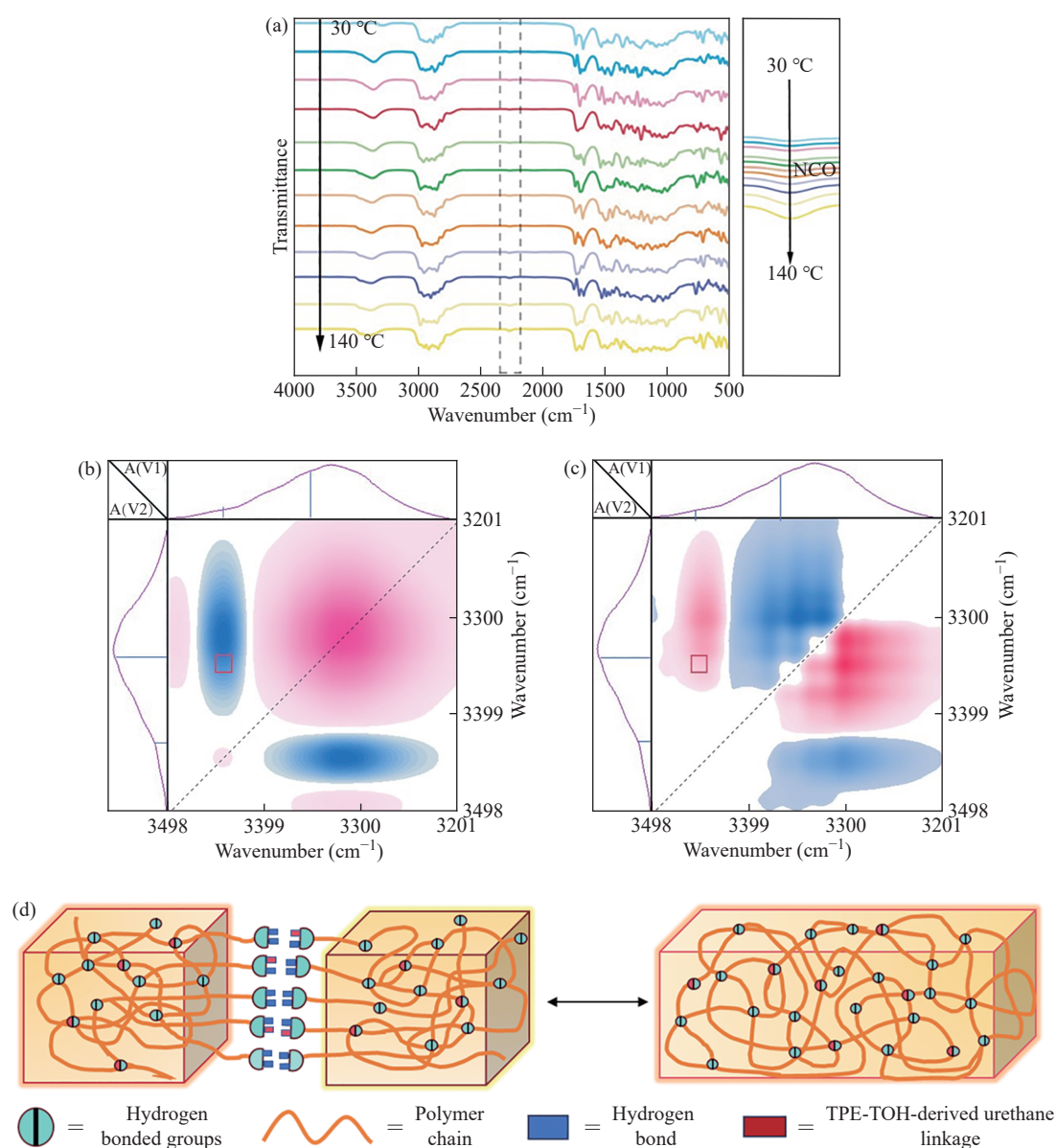


图 12 (a) HTPU-3 的变温红外测试图; (b) HTPU-3 的二维红外同步图; (c) HTPU-3 的二维红外异步图(其中粉红色代表正强度, 蓝色代表负强度, 白色代表强度为 0)。 (d) HTPU-3 的自修复机理图

Figure 12 (a) Variable-temperature FTIR spectra of HTPU-3; (b) Synchronous 2D correlation spectrum of HTPU-3; (c) Asynchronous 2D correlation spectrum of HTPU-3, where pink indicates positive intensity, blue indicates negative intensity, and white represents zero intensity. (d) Proposed self-healing mechanism of HTPU-3

光谱测试结果表明, 该材料在 468 nm 处具有最佳激发波长, 并在该波长下产生显著的蓝色荧光发射。基于此性能, 选取具有代表性的样品 HTPU-3 进行后续的防伪应用研究。具体而言, 本研究利用二进制编码方式构建了基于荧光响应的防伪信息加密系统图 13(b) 和 13(c)。以 HTPU-3(含 AIE 基团, 具荧光性) 代表二进制中的“1”, HPU-3(不含 AIE 基团, 不发光) 代表“0”, 通过排列组合构

建可加密的信息载体。将上述 2 种材料分别制备成大小和颜色一致的方块, 并按每行 8 个方块进行编码排布, 在可见光条件下难以辨识信息内容; 而在紫外光照射下, HTPU-3 发出明显荧光, HPU-3 不发光, 进而实现明暗对比, 通过读取荧光分布可得到对应的二进制编码。解码后可还原为英文字母信息“NJFU”, 验证了该材料在信息加密与防伪识别领域的潜在应用价值。

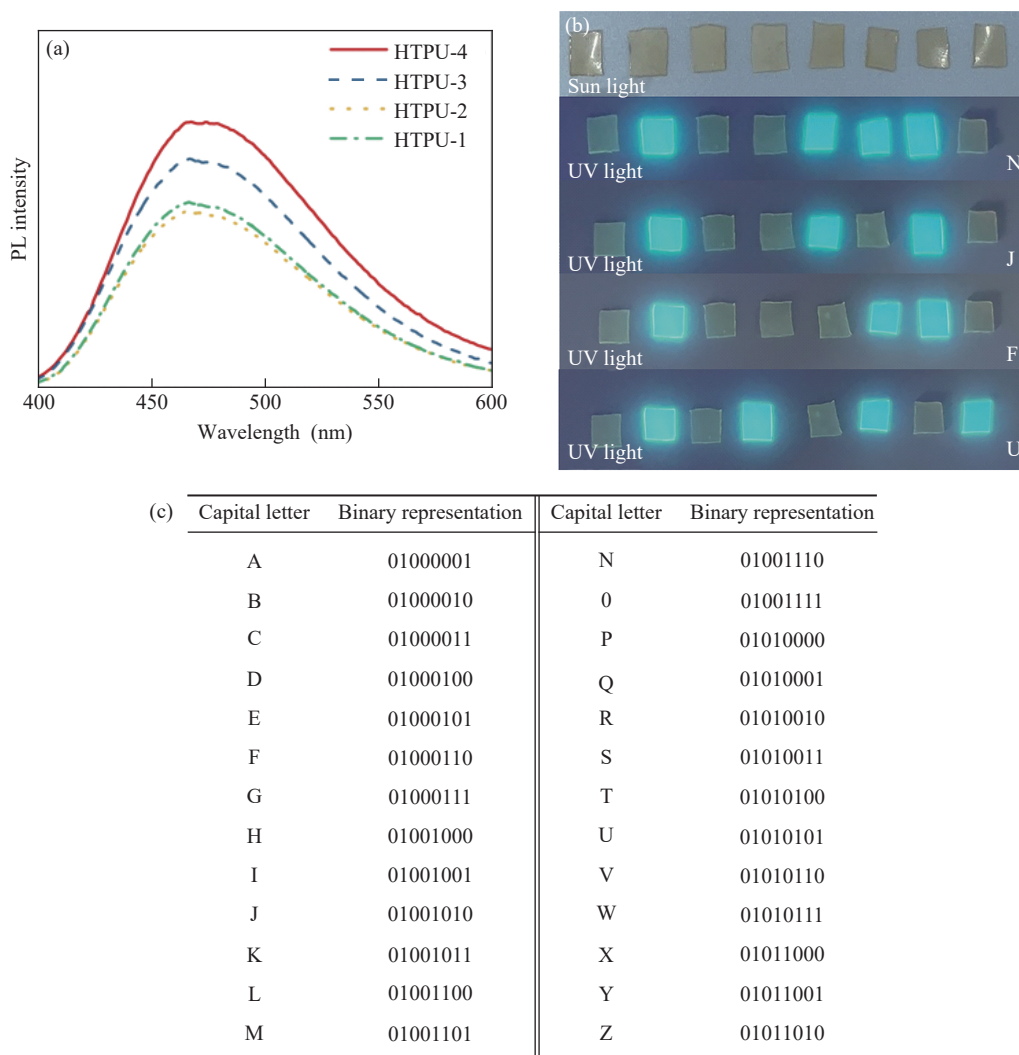


图 13 (a) HTPU 的荧光测试图; (b) HTPU-3 二进制编码图/解码示意; (c) A-Z 所对应的二进制解码图

Figure 13 (a) Fluorescence test plot of HTPU; (b) HTPU-3 binary decoding spectrum; (c) Binary decoding plot corresponding to A-Z

3 结论

通过精心的分子设计引入 TPE-TOH 作为交联剂, 制备了一种具有高强度、高韧性以及优异荧光特性的弹性体。合成的 HTPU-3 的拉伸强度高 (54.2±7.6) MPa, 真实断裂应力达 (0.74±0.1) GPa, 韧性为 (311.4±17.6) MJ·m⁻³, 展现出良好的弹性与能量耗散能力。此外, TPE-TOH 的 AIE 特性使 HTPU 材料在固态下表现出明显的荧光发射行为。基于此, 构建了一种以有无荧光对比为基础的二进制图案防伪系统, 实现了信息的加密与识别。

参考文献

- 1 Li, Z.; Zhang, R. W.; Moon, K. S.; Liu, Y.; Hansen, K.; Le, T. R.; Wong, C. P. Highly conductive, flexible,

polyurethane-based adhesives for flexible and printed electronics. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23(11), 1459–1465.

- 2 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.
- 3 张洁, 李佳林, 王宇博, 金君素. 硫醇-烯-异氰酸酯光-热双固化弹性聚氨酯研究. *高分子通报*, **2022**, (5), 86–92.
- 4 Zheng, K.; Guo, A.; Li, X. Q.; Lin, Y. Y.; Zhang, S. T.; Yang, R. H.; Jia, W. Q.; Yu, M. Y.; Wang, X. F.; Sui, C. Ultra strong and tough bio-based polyurethane elastomers with rigid-flexible hybrid soft segment supramolecular cross-linked networks. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, DOI: 10.1002/adfm.202509794.

- 5 石红翠, 宋利青, 张博, 毛祖秋, 姚卫琴, 马国章. 湿固化聚氨酯胶粘剂自然陈化过程中氢键作用的研究. *高分子通报*, **2021**, (8), 36–43.
- 6 Zhou, H. R.; Shi, Z.; Zhou, X. P.; Li, X. J.; Wen, Y. F.; Xue, Z. G.; Wang, Y.; Xie, X. L. Reversible and ultrastrong epoxy-polyurethane adhesives with microphase separation. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(43), 2506419.
- 7 Wang, X. Y.; Li, S.; Yang, Z. H.; Zhang, Y. M.; Wang, Q. H.; Wang, T. M.; Zhang, X. R. Multifunctional polyurethane exhibiting high mechanical performance and shape-memory-assisted self-healing. *Small*, **2025**, 21(21), 2500847.
- 8 Wang, L. P.; Zhang, K. Q.; Hou, K. Y.; Xia, Y. G.; Wang, X. Bridging small molecule calculations and predictable polymer mechanical properties. *Nat. Commun.*, **2025**, 16(1), 6957.
- 9 Zuo, Y. K.; Yang, H. J.; Shan, Y. F.; Zhang, J. K.; Li, Z. H.; Huang, W. Y.; Wang, K. J.; Zhang, G. Z. Room-temperature phosphorescent elastomer with high luminescent and mechanical performances enabled by multiple hydrogen bonding. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(39), 2505667.
- 10 Zhang, X.; Dong, F. H.; Yu, M. M.; Xu, X.; Liu, H.; Lu, H. Q. Multifunctional waterborne polyurethane-cellulose nanofiber composite: realizing ultrarobust, photoluminescence and swift self-healing via multi-dynamic bonding. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 507, 160302.
- 11 Li, W. K.; Lu, Z. R.; Zhang, Y.; Zhu, L. M.; Zhang, J. W.; Zhang, Y. F.; Wu, M. J.; Zhou, X. R.; Xiong, J. Q. Recyclable and healable electro-optical fiber for sensing and information transmission. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(26), 2423596.
- 12 Chen, X. X.; Wang, R. Y.; Cui, C. H.; An, L.; Zhang, Q.; Cheng, Y. L.; Zhang, Y. F. NIR-triggered dynamic exchange and intrinsic photothermal-responsive covalent adaptable networks. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 428, 131212.
- 13 Wang, X. Y.; Xu, J.; Zhang, Y. M.; Wang, T. M.; Wang, Q. H.; Li, S.; Yang, Z. H.; Zhang, X. R. A stretchable, mechanically robust polymer exhibiting shape-memory-assisted self-healing and clustering-triggered emission. *Nat. Commun.*, **2023**, 14(1), 4712.
- 14 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.
- 15 Duo, Y. H.; Han, L.; Yang, Y. Q.; Wang, Z. F.; Wang, L. R.; Chen, J. Y.; Xiang, Z. Y.; Yoon, J.; Luo, G. H.; Tang, B. Z. Aggregation-induced emission luminogen: role in biopsy for precision medicine. *Chem. Rev.*, **2024**, 124(20), 11242–11347.
- 16 Wang, W. J.; Xin, Z. Y.; Su, X. X.; Hao, L.; Qiu, Z. J.; Li, K.; Luo, Y. M.; Cai, X. M.; Zhang, J. Q.; Alam, P.; Feng, J.; Wang, S. J.; Zhao, Z.; Tang, B. Z. Aggregation-induced emission luminogens realizing high-contrast bioimaging. *ACS Nano*, **2025**, 19(1), 281–306.
- 17 Yao, W. J.; Sui, X. Q.; Yang, D.; Hu, X. G.; Huang, J.; Tian, Q. Y.; Liu, X. Y. Versatile photoluminescence polymers for printed transparent self-healing optical devices. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(17), 2313842.
- 18 Zhao, D.; Guo, L.; Li, Q. R.; Yue, C. M.; Han, B.; Liu, K.; Li, H. R. Multi-functional lanthanide metallopolymer: self-healing and photo-stimuli-responsive dual-emitting luminescence for diverse applications. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(36), 2405164.
- 19 Luo, H. Z.; Deng, H. H.; Zhu, Y. Y.; Shi, H. B.; Zhang, C. Q.; Wang, Y. High-performance polyurethane elastomers with mechano-responsive self-reinforcing via rigid-flexible segments regulation. *Compos. Part B Eng.*, **2025**, 297, 112287.
- 20 Futter, J.; Richter, L. F.; Hörl, S.; Kränzlein, M.; Rieger, B. Coordinative ring-opening polymerization of limonene carbamate toward phosgene- and isocyanate-free polyurethane. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(33), e202502727.
- 21 Yu, Z. Y.; Sun, X.; Zhu, Y. L.; Zhou, E.; Cheng, C. F.; Zhu, J. Y.; Yang, P.; Zheng, D. Y.; Zhang, Y. F.; Panahi-Sarmad, M.; Jiang, F. Direct ink writing 3D printing elastomeric polyurethane aided by cellulose nanofibrils. *ACS Nano*, **2024**, 18(41), 28142–28153.
- 22 樊嘉兴, 陈栋祥, 宋妍, 李国良. 可回收自修复聚氨酯的合成与性能调控. *高分子通报*, **2024**, 37(11), 1581–1588.
- 23 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.
- 24 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.
- 25 Zhang, Y. N.; Zhao, Z. H.; Wang, L.; Sun, F. Y.; Xu, J. H.; Yao, B. W.; Sun, Z.; Liu, T.; Zeng, Y. H.; Zhang, G. P.; Jiang, W.; Fu, J. J. Barnacle-inspired underwater adhesive with instant, robust, and reversible adhesion on diverse surfaces. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(49), e07942.