

# 聚氨酯型可自修复涂料的制备及性能研究

管晓霞, 宋育芳, 梁益, 赵盟辉, 周伟良, 肖乐勤

(南京理工大学 化工学院, 南京 210094)

**摘要:** **目的** 制备一种具有自修复性的涂料, 评价并分析涂层的自修复机理和自修复效率。**方法** 通过预聚体法, 将聚己内酯和异佛尔酮二异氰酸酯在氮气气氛预聚后, 降温加入双硫扩链剂和交联剂反应, 在得到的产物中加入溶剂、消泡剂、流平剂等, 得到聚酯型聚氨酯可自修复涂料。采用红外和拉曼光谱进行化学结构表征, 采用百格实验和邵氏硬度计进行附着力和硬度测定, 通过三维视频显微镜和拍照记录涂层在不同温度、不同损伤程度和不同厚度下的自修复时间, 考察该涂层的自修复性能。采用热重分析仪对样品进行热性能表征。**结果** 拉曼光谱中  $510\text{ cm}^{-1}$  处 S—S 键的特征峰和  $640\text{ cm}^{-1}$  处 C—S 键的特征峰清晰可见, 涂料的附着力为 1 级, 邵 A 硬度为 73。自修复速率随温度升高而加快, 自修复时间从室温下 300 min, 缩短至  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  下 5 min, 不同厚度和不同损伤程度涂层的自修复能力不同。热重分析表明, 该涂层的热稳定性随交联程度的增加而提高, 所有涂层的热分解温度都高于  $334.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。**结论** 具有自修复功能的双硫键被成功引入聚氨酯结构中, 得到的自修复涂层的硬度和热稳定性均满足常规使用要求, 该涂层的自修复能力受修复温度、涂层厚度和损伤程度的影响明显。

**关键词:** 自修复; 双硫置换; 氢键; 聚氨酯; 涂料

**中图分类号:** TQ63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)10-0247-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.10.028

## Preparation and Properties of Self-healing Polyurethane Coating

JIAN Xiao-xia, SONG Yu-fang, LIANG Yi, ZHAO Meng-hui, ZHOU Wei-liang, XIAO Le-qin

(School of Chemistry Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**ABSTRACT:** The work aims to prepare a self-healing coating and evaluate and analyze the self-healing mechanism and self-healing efficiency of the coating. After prepolymerization in nitrogen atmosphere by prepolymer method, polycaprolactone and isophorone diisocyanate were added with disulfide chain extender and crosslinking agent and then the product was mixed with solvent such as antifoaming agent and leveling agent to obtain polyester type polyurethane self-healing coating. FTIR and Raman spectroscopy were used to characterize the chemical structure. The adhesion and hardness were measured by the Baige test and the Shore hardness tester. The self-healing properties of the coating, mainly expressed in self-healing time at different temperature, different damage levels and different thicknesses were recorded by three-dimensional video microscope and

收稿日期: 2019-10-08; 修订日期: 2020-02-15

Received: 2019-10-08; Revised: 2020-02-15

基金项目: 基础加强计划技术领域基金项目 (2019-JCJQ-JJ-364)

Fund: Foundation Strengthening Plan Technology Field Fund Project (2019-JCJQ-JJ-364)

作者简介: 管晓霞 (1980—), 女, 博士, 副研究员, 主要研究方向为高分子材料和含能材料。邮箱: jxx259@163.com

Biography: JIAN Xiao-xia (1980—), Female, Ph. D., Associate researcher, Research focus: polymer materials and energetic materials. E-mail: jxx259@163.com

引文格式: 管晓霞, 宋育芳, 梁益, 等. 聚氨酯型可自修复涂料的制备及性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 247-252.

JIAN Xiao-xia, SONG Yu-fang, LIANG Yi, et al. Preparation and properties of self-healing polyurethane coating[J]. Surface technology, 2020, 49(10): 247-252.

photographing. The thermal properties of the samples were characterized with thermogravimetric analyzer. The characteristic peaks of the S—S bond at  $510\text{ cm}^{-1}$  and the C—S bond at  $640\text{ cm}^{-1}$  were clearly visible, with adhesion of Grade I and Shore hardness of 73. The self-healing rate was accelerated with the increase of temperature from 300 min at room temperature to 5 min at  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The effectiveness of self-healing was also affected by coating thickness and damage degree. The thermal stability of the coating increased with increasing degree of cross linking and the thermal decomposition temperature of all coatings was higher than  $334.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The disulfide bond with self-healing function is successfully introduced into the polyurethane structure. The hardness and thermal stability of self-healing coating all reach the requirements of conventional use. The self-healing ability of the coating is affected by the healing temperature, coating thickness and degree of damage.

**KEY WORDS:** self-healing; disulfide replacement; hydrogen bond; polyurethane; coating

涂料作为一种对基体材料表面起到良好保护作用的复合材料,在工业生产和日常生活的各个方面都有广泛的应用。但是由于自身性能和环境因素的影响,在涂层表面上不可避免地会出现一些肉眼看不到的小裂缝,这些微裂纹在空气中暴露会不断扩散,导致涂层从基材上剥落,大大缩减了涂层的保护寿命及效果<sup>[1-3]</sup>。因此,提高涂层的使用寿命及保护效果成为众多材料研究人员的研究热点。

受生物学的启发,具有自修复性的涂料为这一问题提供了有效的解决方案<sup>[4-9]</sup>。所采用的本征型自修复结构包括动态非共价键和共价键两种类型。动态非共价键包括氢键、离子键、 $\pi$ - $\pi$ 键和范德华力等,动态共价键的化学交联结构包括 Diels-Alder 反应、双硫键、酰胺键、亚胺键等。两种自修复体系各有利弊,非共价体系可以使材料具有良好的自修复性,但是材料的力学性能欠佳,共价自修复体系强度较高的同时,交联网络限制了链的运动而降低自修复能力。

其中,双硫自修复涂料以其温和的修复温度(室温到  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),尤其聚(脲-氨基甲酸酯)体系综合应用双硫共价键置换反应和氢键非共价键两种自修复机制,通过不规则的硬段促进双硫置换反应,体系可在较低温度下实现自修复的同时保持合理的强度而备受关注<sup>[10-12]</sup>。Wan T<sup>[13]</sup>采用二硫二乙醇扩链剂制备了水性自修复聚氨酯,裂纹 10 min 后恢复率达 90.5%。Xu Y R<sup>[14]</sup>利用聚四氢呋喃的形状记忆性,与双硫置换反应共同作用得到具有自修复性的聚氨酯,该材料的力学性能较优,其拉伸强度达到 12 MPa,延伸率达到 700%以上,可以在  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  下 4 h 内实现力学性能的基本完全恢复。Yang Y L<sup>[15]</sup>采用芳香族双硫胺与 HDI 三聚体反应,得到聚(脲-氨酯),材料的拉伸强度为 7.7 MPa,自修复效率达到 97.4%,力学性能和自修复效率间取得较好的平衡,且能够多次修复。Yeon<sup>[16]</sup>制备了具有较高拉伸强度和韧性(分别为 6.8 MPa 和  $26.9\text{ MJ/m}^3$ )的透明且易于加工的热塑性聚氨酯(TPU),在将 TPU 薄膜切成两半并重新粘贴后,其力学性能在 2 h 内恢复到原始样品的 75%以上。该 TPU 优于已报道的当代室温自修复材料,并且通过硬

段嵌入的芳族二硫化物设计的便捷的芳族二硫化物易位,可在 2 h 内轻松修复。但是国内还未见到基于双硫键的本征型自修复涂料报道。

本文采用预聚体法,以半结晶的聚酯二元醇为软段,自修复效率和力学性能平衡良好,且能赋予透明性的 IPDI,与可发生置换反应的双硫扩链剂构成硬段,来有效构建自修复体系,综合运用双硫键的可逆置换反应和聚氨酯体系自身的氢键相互作用,通过链段结构设计和相结构调控,获得具有良好附着力和硬度,且具有修复功能的聚氨酯自修复涂料。

## 1 实验

### 1.1 原料与仪器

本实验所用的试剂包括:聚己内酯(PCL,数均分子量为 2000)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、三羟甲基丙烷(TMP)和二月桂酸二丁基锡(DBTDL),均为分析纯,阿拉丁试剂;双(2-羟乙基)二硫醚(HEDS),1,4-丁二醇(BDO),分析纯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;乙酸乙酯和二甲苯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

仪器包括:Nicolet IS-10 红外光谱仪,LabRAM ARAMIS 智能全自动拉曼光谱仪,QFH-HG600 附着力测试仪,HTS-200A 邵氏硬度计,Olympus BX53M 三维视频显微镜,瑞士 Mettler Stare 9.01 热重分析仪。

### 1.2 涂料制备

PCL 在  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  抽真空脱水 2 h,加入计量比的 IPDI 和催化剂,在  $\text{N}_2$  环境下,  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  回流反应 2 h,得到预聚体,降温到  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,加入扩链剂 HEDS,反应 2 h,加入交联剂 TMP 反应 5 min,迅速出料,并加入溶剂、消泡剂、流平剂等,制备了交联剂质量分数(TMP 的羟基占总羟基(PCL+HEDS+TMP)的物质的量分数为 5%、8%、10%、15%的涂料,分别命名为 I-5、I-8、I-10、I-15,合成反应方程式如图 1 所示。将其涂覆在处理过的不锈钢板上进行性能测试。

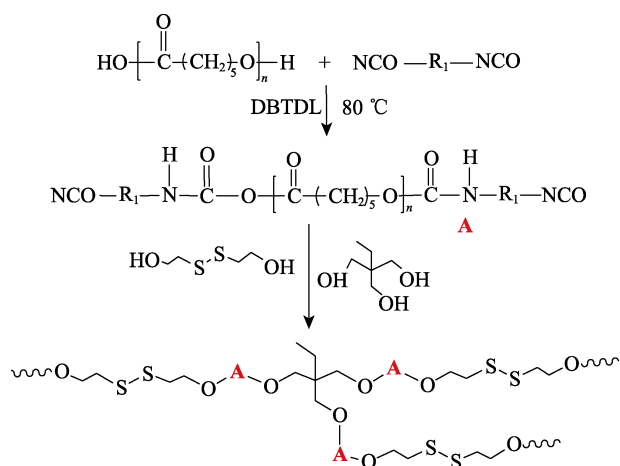


图 1 PCL 基自修复聚氨酯的制备流程图

Fig.1 Synthesis of self-healing polyurethane based on PCL

### 1.3 性能表征

采用美国 Nicolet 仪器公司的 IS-10 红外光谱仪对样品进行测试, 波数范围为  $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数为 52 次, 扫描分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ 。采用 LabRAM ARAMIS 智能全自动拉曼光谱仪对样品进行采集, 波数范围为  $400\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ , 所用波长为  $753\text{ nm}$ 。采用 QFH-HG600 附着力测试仪进行百格实验, 用 3M 胶带进行网格剥离试验。采用 HTS-200A 邵氏硬度计, 测试不同配方涂层的硬度。采用 Olympus BX53M 三维视频显微镜, 放大 40 倍观察并记录不同温度、不同涂层厚度以及不同损伤程度涂层的自修复时间。采用瑞士 Mettler Stare 9.01 热重分析仪对样品进行热失重性能表征, 实验采用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚, 样品质量为  $0.1\sim$

$0.2\text{ mg}$ , 流量为  $30\text{ mL/min}$ , 升温速率为  $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ , 温度范围为常温 $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光谱分析

对所制备试样进行了 FTIR 表征, 结果如图 2a 所示, 在  $2260\text{ cm}^{-1}$  附近异氰酸酯基团的特征吸收峰完全消失, 表明其已经反应完全。在  $1530\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是氨基甲酸酯上 C—N 伸缩振动峰和 N—H 弯曲振动峰重叠组合在一起的吸收峰, 表明异氰酸酯基和羟基反应生成了具有 —NHCOO— 基团的聚氨酯。聚己内酯中 C—O—C 在  $1104\text{ cm}^{-1}$  处存在伸缩振动吸收峰, 表明该体系为聚酯型聚氨酯。硬段中的羰基是氨基上质子的主要接收体, 因为氢键的存在使得 C=O 基的特征吸收峰往低波数方向转移到  $1720\text{ cm}^{-1}$  的位置, 而且峰形变宽, 而氢键化的 N—H 伸缩振动吸收峰出现在  $3350\text{ cm}^{-1}$  附近<sup>[17]</sup>。

由于未能找到双硫键的峰, 进一步采用拉曼光谱仪对不同交联度聚氨酯和对比样进行扫描, 得到的结果如图 2b 所示。从图中可见, 在所有配方中,  $510\text{ cm}^{-1}$  处为 S—S 键的特征峰,  $640\text{ cm}^{-1}$  处为 C—S 键的特征峰, 表明所制备的不同配方自修复聚氨酯中双硫键被成功引入, 但是由于整体体系中双硫扩链剂含量较少, 双硫键含量变化不大 (从  $1.5\%$  变化到  $2.5\%$ ), 所以不同配方试样的谱图差异不大。 $1440\text{ cm}^{-1}$  对应的是 C—H<sub>2</sub> 的弯曲振动,  $1300\text{ cm}^{-1}$  对应的是 C—H 的伸缩振动,  $1100\text{ cm}^{-1}$  对应的是 C—O 的伸缩振动峰<sup>[18]</sup>。

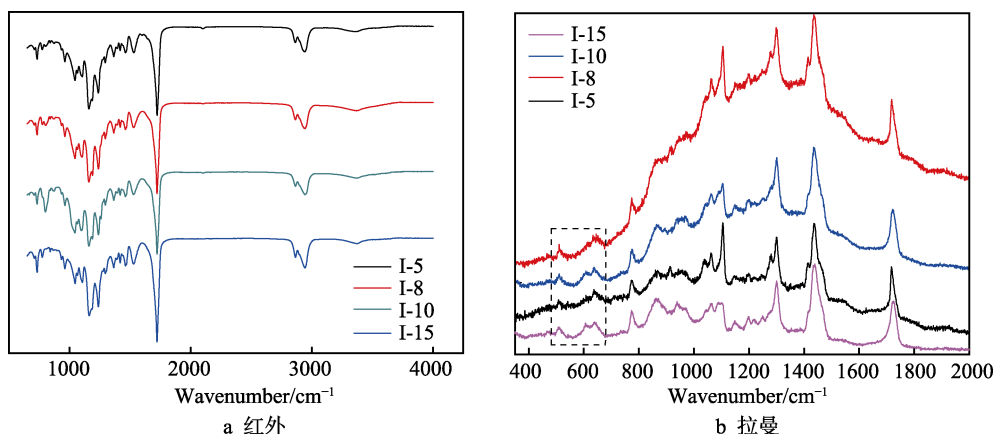


图 2 聚氨酯涂膜的光谱图

Fig.2 Spectrum of polyurethane coating film: (a) FTIR; (b) Raman

### 2.2 涂料的附着力测试

采用百格实验测试了所制备的涂料的附着力, 先用百格刀制造划痕, 然后用 3M 专用胶带进行拉伸, 观察到格子完整无脱落, 每个格子的边缘光滑无翘起, 格子表面也没有脱落形变痕迹, 这表明所制备的

涂料有很好的附着力, 达到 1 级。

### 2.3 涂膜的硬度测试

将涂料浇注到模具中, 固化后得到厚度约为  $0.5\text{ mm}$  的涂膜, 采用邵氏 A 硬度计来测定涂膜的硬度, 结果如表 1 所示, 可见随着交联剂含量的增加, 所制备

涂膜的硬度先增大后降低, 其中聚氨酯结构中软段 PCL 为半结晶结构, IPDI 与 HEDS 组成的硬段嵌入软段中也可以起到增强作用, 但由于所制备的聚氨酯中硬段含量较低 (总量小于 10%), 因此后期硬度又略有降低, 这可能与其相结构有关, 过高的交联程度, 反而对韧性材料的力学性能不利。目前的研究也表明, 高硬度涂膜虽然有较好的抗划伤性, 但是越硬的涂膜, 其耐磨性越差, 硬而韧的涂层为应用首选。

表 1 不同配方自修复涂膜的硬度

Tab.1 Hardness of self-healing coating of different formulas

Samples	Shore A hardness
I-5	60
I-8	73
I-10	64
I-15	46

## 2.4 自修复性能表征

### 2.4.1 温度对自修复性能的影响

对于弹性体材料, 自修复效率一般采用拉伸强度的变化来表示, 如自修复前后拉伸强度不变, 则定义自修复效率为 100%, 但是介于涂层的特殊性, 厚度很薄, 采用拉伸测试产生的误差很大, 所以本文采用从不同角度目测划痕消失的时间快慢, 即自修复时间来衡量自修复效果。

IPDI 作为聚氨酯自修复材料中常用的硬段组分, 是由于其庞大的结构抑制了硬段结晶并增加了链的迁移率, 从而有利于自修复, 而且由于 IPDI 中环己基环的空间影响, 由 IPDI 制备的聚氨酯具有相对较高的动力学特性, 这将进一步促进共价网络的重建<sup>[16]</sup>。本文制备的自修复聚氨酯涂层的自修复性结果如图 3 所示, 室温 (25 °C) 时, 150  $\mu\text{m}$  厚度涂层的自修复时间最长为 300 min; 当温度升到 40 °C 时, 自修复时间降为 74 min; 随着温度的升高, 自修复时间进一步缩短, 到 100 °C 时, 自修复时间只有 5 min。IPDI 的

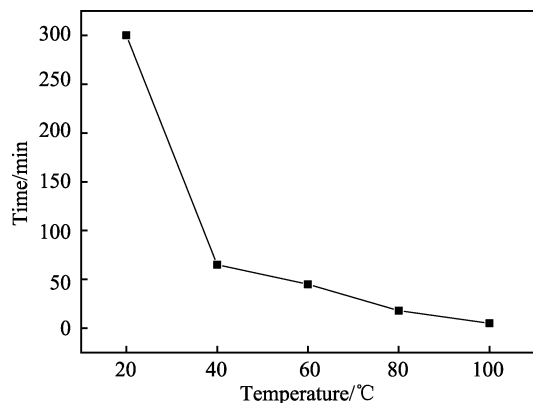


图 3 不同温度下涂层的自修复性

Fig.3 Self-healing properties of coatings at different temperature

不对称脂环结构可提供足够的链移动性, 且与 HEDS 组成的硬段结构不结晶, 有利于双硫键置换反应, 因此有利于完成自修复, 同时结合聚氨酯自身的氢键, 共同完成自修复<sup>[19-20]</sup>。

### 2.4.2 涂层厚度对自修复性能的影响

考察了 120  $\mu\text{m}$  和 150  $\mu\text{m}$  厚度涂层在不同温度下的自修复性, 结果如图 4 所示, 在所考察的温度范围内, 150  $\mu\text{m}$  厚涂层的自修复时间略短于 120  $\mu\text{m}$  厚涂层的自修复时间, 这是由于涂层越厚, 其表面受到基材附着力的影响越小, 损伤部位在受热之后, 弹性聚合物分子或链段的运动活性增大, 损伤部位既容易变形又有很好的回弹性, 在相同损伤程度下, 自修复效果就越好, 自修复时间越短; 当温度升到 100 °C 之后, 表面附着力的影响要远小于其自身结构的影响, 划痕因大分子链的松弛运动变得不明显, 甚至消失, 表现为两种厚度的涂层的自修复时间相同。

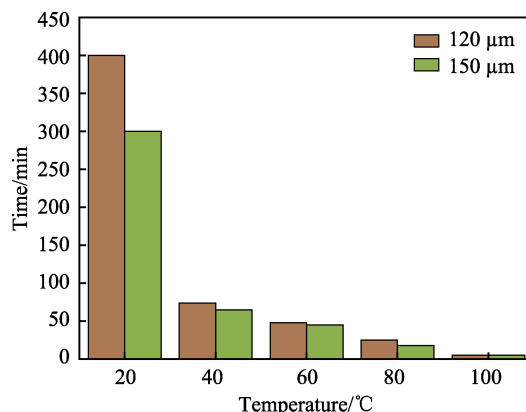


图 4 不同厚度涂层的自修复性

Fig.4 Self-healing properties of coatings of different thickness

### 2.4.3 损伤程度对自修复性能的影响

对厚度为 150  $\mu\text{m}$  的涂层, 分别制造 100  $\mu\text{m}$  和 50  $\mu\text{m}$  深的裂纹, 考察不同裂纹深度的涂层的自修复性。由图 5 可知, 在相同温度下, 损伤程度越深, 自

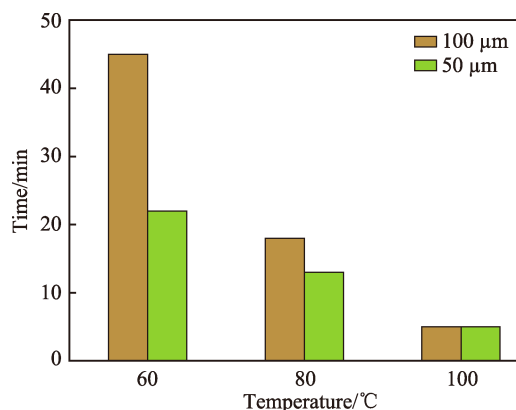


图 5 不同损伤程度涂层的自修复性

Fig.5 Self-healing properties of coatings with different degrees of damage



修复时间越长,这是由于涂层的自修复性除了与其自身结构密切相关外,还受外界修复条件的影响,损伤程度越大,需要修复的面积也越大,同一温度下所需时间就越长;在 60 °C 时,不同损伤程度的自修复时间相差 23 min,而 100 °C 时,自修复时间基本接近,表明温度越高,两者的差距越小,结合前文分析可知,温度升高促进了高分子链段的运动,进而推动了与其相连的自修复基团-双硫键和氢键的运动,所以综合表现为体系的自修复性提高。

## 2.5 涂层自修复过程

采用相机拍照记录了自修复前后涂层表面的划痕情况,结果如图 6 所示。图中先用刀片在涂层表面划上 10 到 15 道划痕,然后水平放置在一定温度的烘箱中进行自修复后取出,目测和拍照观察都未发现划痕。进一步采用显微镜放大 40 倍观察自修复前后涂层的损伤情况,如图 7 所示,可以看出自修复后的涂

层表面划痕放大 40 倍后仍然存在,但划痕较未修复前明显变浅变细,表明当涂层受损伤时,涂层内部通过双硫置换和可逆氢键共同作用,从而实现了大部分自修复。

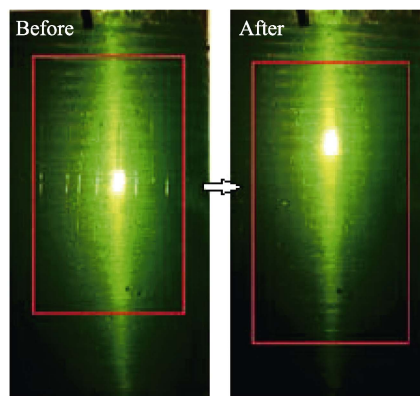


图 6 自修复前后涂层的实物照片  
Fig.6 Photos of coating before and after self-healing

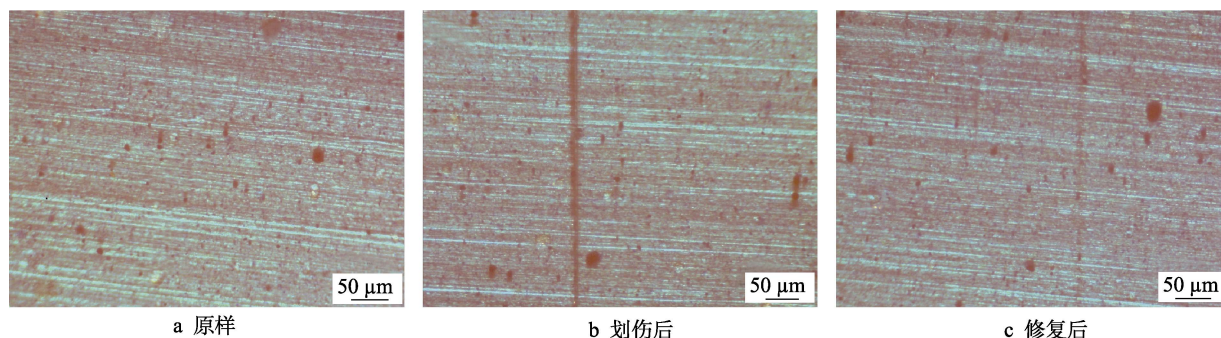


图 7 自修复前后涂层的显微照片  
Fig.7 Photomicrographs of coating before and after self-healing: (a) pristine, (b) scratched, (c) healed

## 2.6 热重分析

图 8 为固化后涂膜的 TG 曲线。在空气氛围中的热失重包括 3 个阶段:第一阶段(230~350 °C)的热失重是由于残留溶剂和硅烷消泡剂的分解所致,质量损失量小于 5%;由于体系中没有填料,第二阶段(350~410 °C)和第三阶段(410~500 °C)是聚氨酯

中硬段和软段分子链的降解所致。将质量分数对温度进行求导,得到 DTG 曲线如图 9 所示,随着交联剂含量的增加,热失重温度向高温方向移动,分解温度由 I-5 的 334.6 °C 移向 I-10 的 372.4 °C,提高了近 38 °C,表明交联程度增加有利于体系热稳定性的提高。交联剂含量为 8% 和 10% 的体系中,只有一个分解峰,表明在这两个配方体系中,软硬段间的相容性较好。

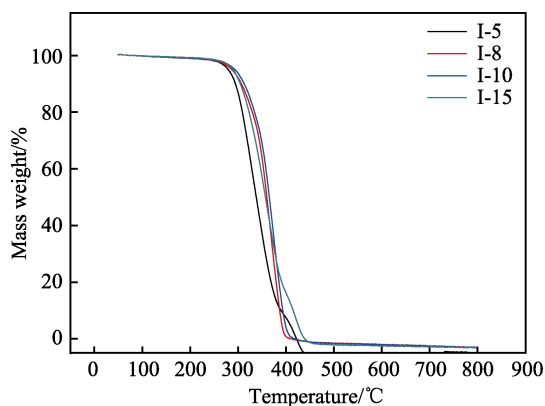


图 8 不同配方自修复涂层的 TG 曲线  
Fig.8 TG curves of self-healing coatings of different formulas

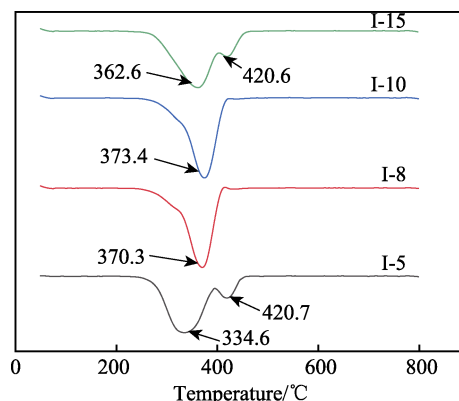


图 9 不同配方涂层的 DTG 曲线  
Fig.9 DTG curves of self-healing coatings of different formulas

## 2.7 涂层的耐受性

涂层在应用中将直接暴露在环境中,因此除了具有一定的自修复能力外,还应有一定的耐腐蚀能力。本文探究了涂层在碳酸钠碱性溶液中的耐腐蚀性,如图10所示,把样板浸入(80±2)℃质量分数为2%的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液中,经4h后取出,涂层表面无明显被腐蚀的痕迹,并且保持了较好的光滑性。进一步考察在氯化钠溶液中的耐腐蚀性,如图11所示。将涂层浸泡在3% $\text{NaCl}$ 溶液中,置于(25±1)℃下,24h后取出,涂层表面无明显破损,并保持一定的光泽性,表明涂层的耐腐蚀性较佳。

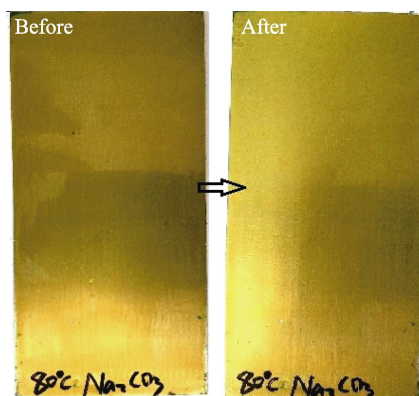


图10 80℃下涂层耐碱性试验前后对比图  
Fig.10 Comparison of coating before and after alkali resistance

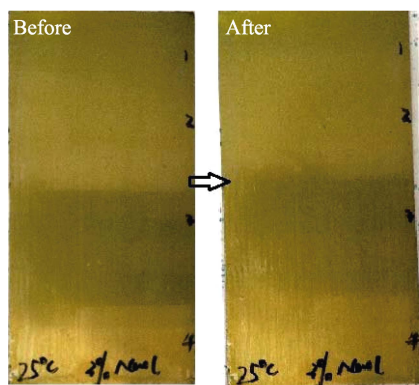


图11 25℃下涂层耐碱性试验前后对比图  
Fig.11 Comparison of coating before and after corrosion resistance

## 3 结论

1) 通过预聚法制得可自修复的聚氨酯,红外光谱分析证实了该聚氨酯结构,以及分子间存在大量的氢键,拉曼光谱表明可逆S—S键特征结构的存在。

2) 所制备的自修复涂料的附着力达到1级,涂层的邵A硬度为73,150μm厚的涂层在100℃下的自修复时间为5min,显微镜放大40倍发现涂层自修复效果明显。

3) 热重结果表明,该涂层的热稳定性随交联程

度的增加而提高,热分解温度高于334.6℃,且耐酸性和耐腐蚀性都满足使用要求。

### 参考文献:

- [1] 丁祖群,傅念清,王云英.水性聚氨酯的合成及可剥涂料的性能研究[J].表面技术,2017,46(9):60-65.  
DING Zu-qun, FU Nian-qing, WANG Yun-ying. Synthesis of waterborne polyurethane and the properties of strippable coating[J]. Surface technology, 2017, 46(9): 60-65.
- [2] LAFONT U, VAN Z H, VAN D Z S. Influence of cross-linkers on the cohesive and adhesive self-healing ability of polysulfide-based thermosets[J]. ACS applied materials & interfaces, 2012, 4(11): 6280-6288.
- [3] BEKAS D G, TSIRKA K, BALTZIS D, et al. Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques[J]. Composites part B: Engineering, 2016, 87: 92-119.
- [4] LI J, LUO R, LIN C, et al. Oxidation resistance of a gradient self-healing coating for carbon/carbon composites[J]. Carbon, 2007, 45(13): 2471-2478.
- [5] LANG S, ZHOU Q. Synthesis and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules containing linseed oil for self-healing coating development[J]. Progress in organic coatings, 2017, 105: 99-110.
- [6] 东继莲,刘光勇,毕学振.金属防腐自修复涂料的发展[J].涂料工业,2019,49(1):80-83.  
DONG Ji-lian, LIU Guang-yong, BI Xue-zhen. The development of self-healing coatings on metal anticorrosion[J]. Paint & coatings industry, 2019, 49(1): 80-83.
- [7] 陈豪杰,刘薇薇,柳昀,等.自愈合微胶囊在电泳涂料中的应用[J].表面技术,2017,46(4):114-118.  
CHEN Hao-jie, LIU Wei-wei, LIU Yun, et al. Application of microcapsule as self-healing materials in electrophoretic coating[J]. Surface technology, 2017, 46(4): 114-118.
- [8] CHEN Y, KUSHNER A M, WILLIAMS G A, et al. Multiphase design of autonomic self-healing thermoplastic elastomers[J]. Nature chemistry, 2012, 4(6): 467-472.
- [9] LIU J, TAN C Y, YU Z, et al. Tough supramolecular polymer networks with extreme stretchability and fast room-temperature self-healing[J]. Advanced materials, 2017, 160: 5325.
- [10] 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.
- [11] NEVEJANS S, BALLARD N, FERNÁNDEZ M, et al. The challenges of obtaining mechanical strength in self-healing polymers containing dynamic covalent bonds[J]. Polymer, 2019, 179: 121670.
- [12] ZHANG F, JU P, PAN M, et al. Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review[J]. Corrosion science, 2018, 144: 74-88.

(下转第308页)

- [3] LIM H R, KIM H S, QAZI R, et al. Advanced soft materials, sensor integrations, and applications of wearable flexible hybrid electronics in healthcare, energy, and environment[J]. *Advanced materials*, 2019, 32: 1901924.
- [4] BAE S H, KUM H, KONG W, et al. Integration of bulk materials with two-dimensional materials for physical coupling and applications[J]. *Nature materials*, 2019, 18(6): 550.
- [5] 钟丽华, 张何. 氧化石墨烯在纺织品领域的抗菌应用[J]. *包装工程*, 2019, 40(23): 94-100.
- ZHONG Li-hua, ZHANG He. Antibacterial application of graphene oxide in textiles[J]. *Packaging engineering*, 2019, 40(23): 94-100.
- [6] CAI Z, LIU B, ZOU X, et al. Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures[J]. *Chemical reviews*, 2018, 118(13): 6091-6133.
- [7] ZHANG Z, YANG P, HONG M, et al. Recent progress in the controlled synthesis of 2D metallic transition metal dichalcogenides[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(18): 182002.
- [8] MAK K F, LEE C, HONE J, et al. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: A new direct-gap semiconductor[J]. *Physical review letters*, 2010, 105(13): 136805.
- [9] FANG N, NAGASHIO K. Quantum-mechanical effect in atomically thin MoS<sub>2</sub> FET[J]. *2D Materials*, 2019, 7(1): 014001.
- [10] ZHANG S, XU H, LIAO F, et al. Wafer-scale transferred multilayer MoS<sub>2</sub> for high performance field effect transistors[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(17): 174002.
- [11] LI Y, WANG H, XIE L, et al. MoS<sub>2</sub> nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(19): 7296.
- [12] LUKOWSKI M A, DANIEL A S, MENG F, et al. Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS<sub>2</sub> nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(28): 10274-10277.
- [13] WU L, LONGO A, DZADE N Y, et al. The origin of high activity of amorphous MoS<sub>2</sub> in the hydrogen evolution reaction[J]. *Chem Sus Chem*, 2019, 12(19): 4383-4389.
- [14] SEO J W T, ZHU J, SANGWAN V K, et al. Fully inkjet-printed, mechanically flexible MoS<sub>2</sub> nanosheet photodetectors[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11(6): 5675-5681.
- [15] ZHENG X, ZHENG Y, ZHANG H, et al. Flexible MoS<sub>2</sub>@electrospun PVDF hybrid membrane as advanced anode for lithium storage[J]. *Chemical engineering journal*, 2019, 370: 547-555.
- [16] BARZEGAR M, TIWARI A. On the performance of vertical MoS<sub>2</sub> nanoflakes as a gas sensor[J]. *Vacuum*, 2019, 167: 90-97.
- [17] JIANG C, ZHANG D, SUN Y, et al. Research and development of graphene-like molybdenum disulfide based gas sensor[J]. *Electronic components and materials*, 2017, 36(8):1.
- [18] LI X, ZHU H. Two-dimensional MoS<sub>2</sub>: Properties, preparation, and applications[J]. *Journal of materiomics*, 2015, 1: 33-44.
- [19] ZHENG J, YAN X, LU Z, et al. High-mobility multilayered MoS<sub>2</sub> flakes with low contact resistance grown by chemical vapor deposition[J]. *Advanced materials*, 2017, 29(13): 1604540.
- [20] LIU H F, WONG S L, CHI D Z. CVD growth of MoS<sub>2</sub>-based two-dimensional materials[J]. *Chemical vapor deposition*, 2015, 21: 241-259.
- [21] MOLINA S A, WIRTZ L. Phonons in single-layer and few-layer MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>[J]. *Physical review B*, 2011, 84(15): 155413.
- [22] LI H, ZHANG Q, YAP C C R, et al. From bulk to monolayer MoS<sub>2</sub>: Evolution of raman scattering[J]. *Advanced functional materials*, 2012, 22(7): 1385-1390.
- [23] ZHAO Y, LUO X, LI H, et al. Interlayer breathing and shear modes in few-trilayer MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>[J]. *Nano letters*, 2013, 13(3): 1007-1015.
- [24] CHEN S Y, ZHENG C, FUHRE M S, et al. Helicity-resolved Raman scattering of MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub> atomic layers[J]. *Nano letters*, 2015, 15(4): 2526.

(上接第 252 页)

- [13] WAN T, CHEN D. Synthesis and properties of self-healing waterborne polyurethanes containing disulfide bonds in the main chain[J]. *Journal of materials science*, 2017, 52(1): 197-207.
- [14] XU Y, CHEN D. A novel self-healing polyurethane based on disulfide bonds[J]. *Macromolecular chemistry and physics*, 2016, 217: 1191-1196.
- [15] YANG Y L, LU X, WANG W. A tough polyurethane elastomer with self-healing ability[J]. *Material design*, 2017, 127: 30-36.
- [16] KIM S M, JEON H, SHIN S H, et al. Superior toughness and fast self-healing at room temperature engineered by transparent elastomers[J]. *Advanced materials*, 2017, 30: 1705145.
- [17] 胡先海, 李根, 咸玉席, 等. 可自修复的黑色聚氨酯材料的制备与性能研究[J]. *功能材料*, 2019, 50(5): 134-137.
- HU Xian-hai, LI Gen, XIAN Yu-xi, et al. Preparation and performance of black self-healing polyurethane materials[J]. *Function materials*, 2019, 50(5): 134-137.
- [18] YAMAKOSHI H, DODO K, OKADA M, et al. Imaging of EdU, an alkyne-tagged cell proliferation probe, by Raman microscopy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(16): 6102-6105.
- [19] 菅晓霞, 宋育芳, 赵盟辉, 等. GAP 基自修复粘结剂的制备及性能[J]. *含能材料*, 2019, 27(2): 53-58.
- JIAN Xiao-xia, SONG Yu-fang, ZHAO Meng-hui, et al. Preparation and performance of self-healing binder based on GAP[J]. *Chinese journal of energetic materials*, 2019, 27(2): 53-58.
- [20] JIAN X, HU Y, ZHOU W, et al. Self-healing polyurethane based on disulfide bond and hydrogen bond[J]. *Polymers for advanced technologies*, 2018, 29: 463-469.