

特约专栏

## 基于咪唑脲键和铜离子配位键的自愈合聚氨酯

张幼维<sup>1</sup>, 朱文凡<sup>1</sup>, 李 闯<sup>2</sup>, 杨 磊<sup>1</sup>, 玉 姣<sup>3</sup>, 游正伟<sup>1</sup>

(1. 东华大学材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201600)

(2. 江苏万盛大伟化学有限公司, 江苏 泰兴 225400)

(3. 辽宁石油化工大学 辽宁省新型微纳米功能材料研究重点实验室, 辽宁 抚顺 113001)

**摘 要:** 将 2,2-二咪唑甲烷(BIM)和聚四氢呋喃二醇(PTMG)与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)反应制备了含有动态咪唑脲键(BIMU)的线性结构的自愈合聚氨酯弹性体(BIMU-LPU)。将 Cu(II)引入到聚合物网络中, BIMU-LPU 通过咪唑与铜离子形成配位化合物而构建了具有物理交联结构的聚氨酯弹性体(Cu-BIMU-LPU)。利用核磁共振氢谱和傅里叶红外光谱对材料结构进行表征, 采用动态热机械分析仪和热重分析仪对材料热学性能进行表征, 通过升温红外光谱对咪唑脲键的高温解离性进行分析, 利用电子万能材料试验机测试材料的力学和自愈合性能, 通过循环拉伸试验考察材料弹性。结果表明, 合成的 Cu-BIMU-LPU 具有高拉伸性( $(1230 \pm 93)\%$ )和良好的拉伸强度( $(7.31 \pm 0.98)$  MPa), 在 70 °C 下愈合 2 h 后恢复了原始拉伸强度的  $(95.1 \pm 2.9)\%$ 。之后将 Cu-BIMU-LPU 作为鞘层材料制备了包裹锡铜锡共熔合金的复合导线。该复合导线切断愈合后, 可以在拉伸至原始长度 2 倍以上时点亮发光二极管, 展现了该材料在柔性电子器件领域的良好应用前景。

**关键词:** 自愈合; 聚氨酯; 配位键; 咪唑脲键; 弹性体

**中图分类号:** O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)07-0566-08

**引用格式:** 张幼维, 朱文凡, 李闯, 等. 基于咪唑脲键和铜离子配位键的自愈合聚氨酯[J]. 中国材料进展, 2023, 42(7): 566-573.

ZHANG Y W, ZHU W F, LI C, *et al.* Self-Healing Polyurethane Based on Imidazole-Urea Bond and Cu(II) Coordination Bond[J]. Materials China, 2023, 42(7): 566-573.

## Self-Healing Polyurethane Based on Imidazole-Urea Bond and Cu(II) Coordination Bond

ZHANG Youwei<sup>1</sup>, ZHU Wenfan<sup>1</sup>, LI Chuang<sup>2</sup>, YANG Lei<sup>1</sup>, YV Jiao<sup>3</sup>,  
YOU Zhengwei<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201600, China)

(2. Jiangsu Wansheng Dawei Chemical Co., Ltd., Taixing 225400, China)

(3. Liaoning Provincial Key Laboratory of Novel Micro-Nano Functional Materials, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

**收稿日期:** 2022-12-18 **修回日期:** 2023-02-01

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(52173117, 12074160); 上海市“科技创新行动计划”“一带一路”国际合作项目(20520741000)

**第一作者:** 张幼维, 女, 1974 年生, 教授, 博士生导师  
朱文凡, 男, 1997 年生, 硕士研究生

**通讯作者:** 游正伟, 男, 1978 年生, 教授, 博士生导师,  
Email: zyou@dhu.edu.cn

李 闯, 男, 1979 年生, 博士研究生,  
Email: mars@ws-chem.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202212020

**Abstract:** Self-healing polyurethane elastomers (BIMU-LPU) with linear structures containing dynamic imidazolium-urea bonds (BIMU) were prepared by reacting 2,2-diimidazolylmethane (BIM) and poly(tetrahydrofuran) glycol (PTMG) with isoflurane diisocyanate (IPDI). Introduction of Cu(II) into the polymer network of BIMU-LPU constructed a polyurethane elastomer (Cu-BIMU-LPU) with a physical cross-linking structure through the formation of coordination compounds between imidazole and copper ions. The structure of the material was characterized using nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy and Fourier infrared spectroscopy, the thermal properties of the material were characterized using dynamic thermo-mechanical analyzer and thermogravimetric

tric analyzer, the high-temperature dissociation of imidazolium-urea bonds was analyzed by elevated temperature infrared spectroscopy, the mechanical and self-healing properties of the material were tested using an electronic universal material testing machine, and the elasticity of the material was examined by cyclic tensile tests. The results showed that the synthesized Cu-BIMU-LPU had high tensile ((1230±93)%) and good tensile strength ((7.31±0.98) MPa), and recovered (95.1±2.9)% of the original tensile strength after healing at 70 °C for 2 h. Composite conductor wrapped with gallium-indium-tin eutectic alloy were subsequently prepared by using Cu-BIMU-LPU as the sheath material. The composite conductor could light up the light-emitting diode when it was stretched to more than two times of the original length after cutting and healing, showing the good application prospect of this material in the field of flexible electronic devices.

**Key words:** self-healing; polyurethane; coordination bond; imidazole-urea bond; elastomers

## 1 前言

良好的分子结构可调性使聚氨酯材料可以制备成不同性能的材料,以适用于生物医学等不同需求的应用领域<sup>[1]</sup>。但是在聚氨酯材料的长期使用过程中,外应力作用下的损伤会使其力学性能下降,降低材料的使用寿命,甚至有可能造成安全隐患<sup>[2]</sup>。因此赋予聚氨酯材料自愈合能力具有重要意义。研究表明,通过合理的分子设计,将动态共价键(动态氨基酯键<sup>[3]</sup>、动态脲键<sup>[4]</sup>、狄尔斯-阿尔德反应加成物<sup>[5]</sup>和动态二硫键<sup>[6]</sup>等)与动态非共价键(氢键<sup>[7]</sup>、金属配位键<sup>[8]</sup>、主客体相互作用<sup>[9]</sup>、离子相互作用<sup>[10]</sup>和 $\pi$ - $\pi$ 相互作用<sup>[11]</sup>等)引入到聚氨酯分子链中,有望赋予它自愈合性能。

近年来,利用聚氨酯中的核心结构氨基甲酸酯键的动态性来构建含有动态氨基酯键的自愈合材料引起了越来越广泛的关注,比如动态酚氨基酯键<sup>[12,13]</sup>和动态脲氨基酯键<sup>[14-22]</sup>等。脲键也是聚氨酯中常见的结构,尽管它因具有稳定的共轭结构而难以实现裂解,研究人员发现引入大位阻基团有望破坏共轭稳定性,进而构建具有动态性的受阻脲键<sup>[23]</sup>。

本工作利用2,2-二咪唑甲烷(BIM)和聚四氢呋喃二醇(PTMG)与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)的反应合成了含有动态咪唑脲键(BIMU)的自愈合聚氨酯弹性体(BIMU-LPU)。咪唑环的吸电子作用削弱了脲键的稳定性,使咪唑脲键具有可逆裂解/重组的动态性<sup>[24]</sup>;非对称、大位阻的IPDI构成了松散堆砌的硬段<sup>[25]</sup>,有利于链段运动,进而促进动态键的可逆交换重组。上述的分子设计赋予了BIMU-LPU良好的自愈合性能。进一步通过咪唑环上N原子与金属离子的配位作用<sup>[24,26]</sup>,引入铜离子配位络合物,制备含有铜离子配位键和咪唑脲键双重动态键的物理交联的聚氨酯弹性体(Cu-BIMU-LPU)。

## 2 实验

### 2.1 主要试剂

2,2-二咪唑甲烷(BIM,纯度97%)购自北京华威锐科化工有效公司;聚四氢呋喃二醇(PTMG, $M_n=2000$  g/mol)购自上海麦克林生化科技股份有限公司;异佛尔酮二异氰

酸酯(IPDI,纯度99%)和二月桂酸二丁基锡(DBTDL,纯度95%)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;四氢呋喃(THF,纯度99.8%)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF,纯度99.8%)购自百灵威科技有限公司;氯化铜( $\text{CuCl}_2$ ,纯度98%)购自阿达玛斯贝塔(上海)公司;氙代氯仿( $\text{CDCl}_3$ ,纯度99%)购自阿法埃莎(中国)化学有限公司;镓锡共熔合金(纯度99.999%)购自东莞市鼎冠金属科技有限公司。

### 2.2 BIMU-LPU的合成

将PTMG(16.0000 g, 8 mmol)加入到反应瓶中,在真空烘箱中升温至110 °C并抽真空2 h,以充分去除PTMG中的结合水。之后将反应瓶从真空烘箱中取出并密封,待反应瓶降至室温后依次加入BIM(1.1853 g, 8 mmol)和DMF(36 mL)。插入氩气球,使得反应体系在氩气气氛的压力下排除空气,以确保反应在氩气气氛下进行。将反应瓶置于油浴锅中升温至75 °C,并开启磁力搅拌(转速为300 r/min)使反应原料充分混合,搅拌的同时加入IPDI(3.3565 g, 16 mmol)。将DBTDL(0.0822 g)溶解在4 mL DMF溶剂后,加入到反应瓶中。所有原料加入完毕后,整个反应体系在75 °C、氩气气氛下反应24 h。将反应后的聚合物溶液倒入聚四氟乙烯模具中,置于80 °C的真空烘箱中抽真空彻底干燥,得到深棕色的固体BIMU-LPU。取3.2400 g固体BIMU-LPU,将它溶解在30 mL的THF溶剂中,待样品充分溶解后静置若干小时,在聚四氟乙烯模具中浇铸并在室温下放置于通风橱中72 h使溶剂挥发,然后在50 °C的真空烘箱中抽真空干燥12 h,得到厚度约为0.7 mm的BIMU-LPU膜,反应过程如图1所示,其中,PTMG:IPDI:BIM的物质的量的比为1:2:1。

### 2.3 Cu-BIMU-LPU的制备

取3.2400 g固体BIMU-LPU,将它溶解在30 mL的THF溶剂中,待材料充分溶解后,向溶液中加入 $\text{CuCl}_2$ (0.0170 g, 0.1262 mmol),待 $\text{CuCl}_2$ 在溶液中充分混合均匀后静置若干小时,在聚四氟乙烯模具中浇铸并在室温下放置于通风橱中72 h使溶剂挥发,然后在50 °C的真空烘箱中抽真空干燥12 h,得到厚度约为0.7 mm的Cu-BIMU-LPU膜,反应过程如图2所示。

### 2.4 Cu-BIMU-LPU基可拉伸自愈复合导线的制备

Cu-BIMU-LPU膜作为导线的外壳,镓锡共熔合金

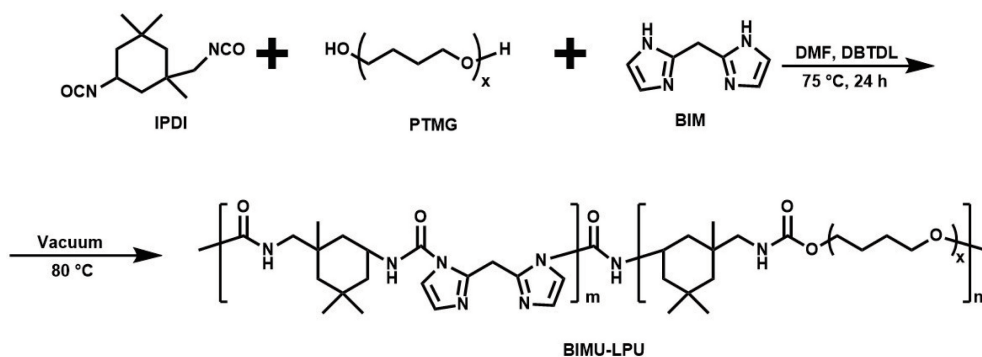


图 1 BIMU-LPU 的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of BIMU-LPU

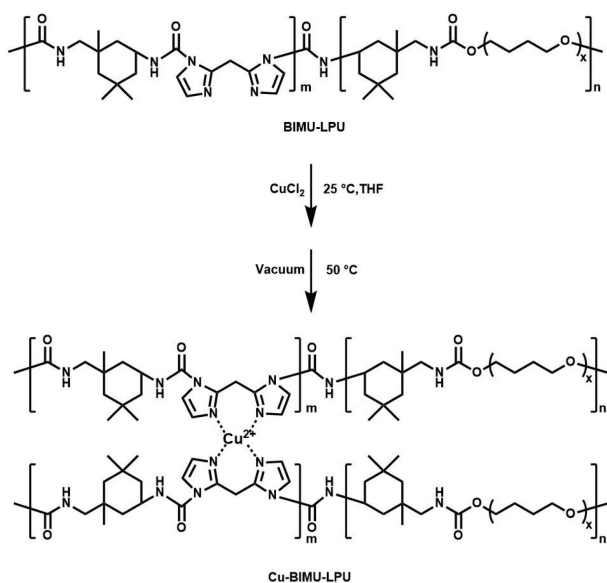


图 2 Cu-BIMU-LPU 的制备流程

Fig. 2 Preparation flow of Cu-BIMU-LPU

作为导线的导电芯层,两端连接铜线,制备得到 Cu-BIMU-LPU 基可拉伸自愈复合导线。

## 2.5 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的化学结构表征

采用核磁共振波谱仪 (Avance 600, Bruker) 测试 BIMU-LPU 的核磁共振氢谱 ( $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance,  $^1\text{H}$  NMR), 溶剂选用  $\text{CDCl}_3$ 。 $^1\text{H}$  NMR 中  $\text{CDCl}_3$  特征峰的化学位移  $\delta=7.26$  ppm; 溶剂中少量杂质水的化学位移  $\delta=1.56$  ppm。采用傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet iS50, Thermo Scientific) 测试 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的红外 (Fourier transform infrared, FTIR) 光谱。选用衰减全反射 (attenuated total reflection, ATR) 附件测试。使用凝胶渗透色谱仪 (GPC 50, Agilent) 分别测定 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的分子量, 洗脱剂为六氟异丙醇 (HFIP)。

## 2.6 动态咪唑脲键的高温解离性能表征

将 Cu-BIMU-LPU 溶解在 THF 溶剂中配制聚合物溶

液,并取一滴溶液滴加到 KBr 片上,待溶剂挥发后将表面含有 Cu-BIMU-LPU 的 KBr 片放置于傅里叶变换红外光谱仪的升温附件内,采用透射模式进行测试。分别将待测样品加热到 25, 80, 100, 120, 140, 160, 180 和 200  $^{\circ}\text{C}$ ,并在每个温度稳定 5 min 后,立刻采集样品的 FTIR 图谱。

## 2.7 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的热学性能表征

采用热重分析仪 (Libra/209F1, Netzsch) 对 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的热稳定性进行表征。样品测试前进行真空干燥处理,称取样品 5~10 mg,仪器升温速率为 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,温度范围为 30~600  $^{\circ}\text{C}$ ,测试全程在氮气氛围下进行。

采用动态热机械分析仪 (DMA1, Mettler Toledo) 对 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 进行测试。将样品裁成矩形样条 (20 mm $\times$ 5 mm $\times$ 0.7 mm),分别表征样品的储能模量、损耗模量和损耗因子,取损耗角正切最大值对应的温度为材料的玻璃化转变温度 ( $T_g$ )。测试过程中对样品施加的频率为 1 Hz,应变为 0.1%,仪器升温速率为 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,温度范围为 -90~60  $^{\circ}\text{C}$ 。

## 2.8 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的力学和自愈性能表征

使用电子万能材料试验机 (Exceed E42, MTS, 100 N) 分别对 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 膜在室温下进行单次拉伸测试。样品裁成矩形样条 (20 mm $\times$ 2.5 mm $\times$ 0.7 mm),拉伸速率为 50 mm/min,每组测试选取 3 根样条,取平均值。

使用电子万能材料试验机对 Cu-BIMU-LPU 膜在室温下进行连续 10 次循环拉伸测试,最大应变为 100%,拉伸速率为 50 mm/min,卸载速率为 10 mm/min。在进行完第 10 次循环拉伸后,让样品在室温下松弛 12 h 后,再进行第 11 次应变为 100% 的拉伸测试。

使用电子万能材料试验机对 Cu-BIMU-LPU 膜在室温下进行连续 12 次应变递增的循环拉伸测试,最大应变从 100% 逐次递增至 1200%,每次拉伸结束后在上一次拉伸

的应变基础上增加 100% 的应变。拉伸速率为 50 mm/min, 卸载速率为 10 mm/min。

用刀片分别将 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 样条完全切断成两部分, 轻轻将切断后两部分材料的断面接触, 在不同温度下放置一定时间后使用电子万能材料试验机对样条进行单次拉伸测试, 得到材料愈合后的力学性能。

将商购的聚二甲基硅氧烷膜裁成中间镂空的垫片, 将镂空的垫片置于 2 块包裹有聚四氟乙烯膜的不锈钢板之间, 由此构成的三明治结构即为热压模具。将剪成碎片的 Cu-BIMU-LPU 膜放置于上述自制的热压模具中, 用长尾夹夹住两块不锈钢板, 并放置于 80 °C 的烘箱中热压。热压 4 h 后, 保持长尾夹对模具中材料的压力, 缓慢冷却至室温后再将材料取出。使用电子万能材料试验机对材料进行单次拉伸测试, 得到材料重塑后的力学性能。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的化学结构

含有 BIMU 的线性聚氨酯 (BIMU-LPU) 由 PTMG、BIM 与 IPDI 缩聚合成得到。通过  $^1\text{H}$  NMR 对该材料的化学结构进行表征, 图 3a 为 BIMU-LPU 的  $^1\text{H}$  NMR 图。其中标注为 a ( $\delta=1.62$  ppm) 和 b ( $\delta=3.42, 4.05$  ppm) 所对应的信号为 PTMG 链段上的亚甲基活泼氢, c 和 d ( $\delta=$

7.07 ppm) 所对应的信号为 BIM 中咪唑环上的活泼氢, 其他的信号 ( $\delta=0.84\sim 1.29, 2.93$  ppm) 属于 IPDI 基团。

图 3b 为 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的 FTIR 图谱。BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 具有相似的红外谱图, 表明铜离子的引入并未影响聚合物链的结构。谱图中  $3326\text{ cm}^{-1}$  处的峰对应为脲键和氨基甲酸酯基团中 N—H 的特征峰;  $1718\text{ cm}^{-1}$  处的峰对应为脲键和氨基甲酸酯基团中 C=O 的特征峰;  $1099\text{ cm}^{-1}$  处的峰对应为氨基甲酸酯基团中 C—O—C 的特征峰。红外谱图中没有出现明显的异氰酸酯基团 ( $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ) 的特征峰 (约为  $2264\text{ cm}^{-1}$ ), 这表明 IPDI 中的异氰酸酯基团已完全参与反应。

为了说明 Cu-BIMU-LPU 中铜离子与咪唑基团的配位作用, 进一步分析对比了 2 种弹性体的 FTIR 图谱。如图 3c 所示, BIMU-LPU 网络中形成铜离子配位络合物后, 咪唑基团中 C—H 和 C—N 的特征峰分别从 997 蓝移到 993  $\text{cm}^{-1}$ , 从 752 蓝移到 748  $\text{cm}^{-1}$ , 这说明 Cu-BIMU-LPU 中铜离子与咪唑基团产生了金属配位作用<sup>[24, 27]</sup>。 $^1\text{H}$  NMR 和 FTIR 测试结果均验证了材料的成功合成。

同时, 利用凝胶渗透色谱对 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的分子量进行了测试, 其中 BIMU-LPU 的数均分子量 ( $M_n$ ) 和重均分子量 ( $M_w$ ) 分别为 20.7 和 58.1 kDa; Cu-BIMU-LPU 的  $M_n$  和  $M_w$  分别为 20.1 和 59.2 kDa, 上述结果与常规聚氨酯材料的分子量水平类似<sup>[28]</sup>。

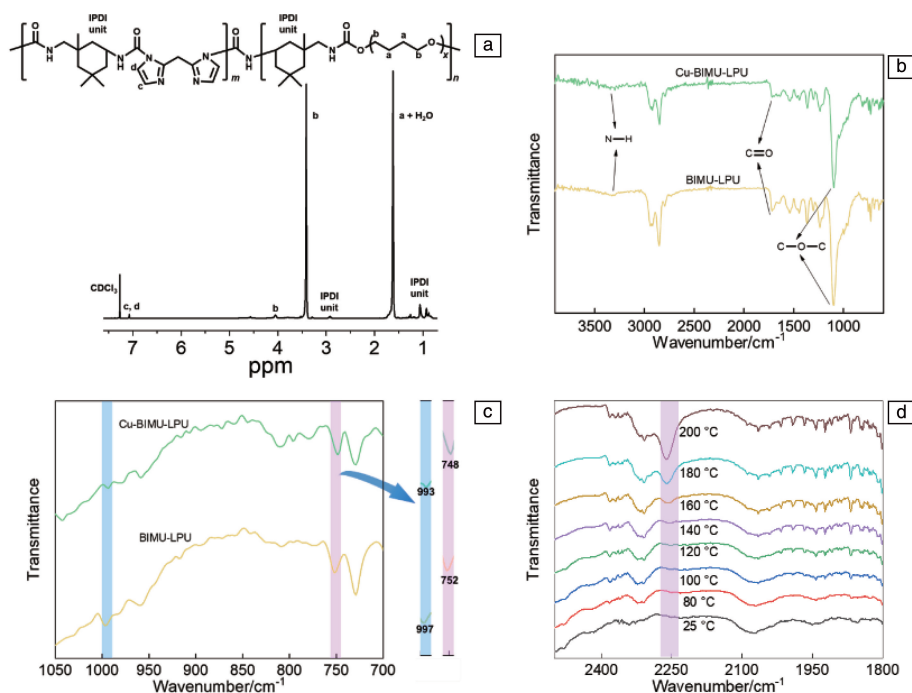


图3 BIMU-LPU 的核磁共振氢谱图(a), BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的全反射傅里叶变换红外吸收光谱(b)和局部放大的红外吸收光谱(c), Cu-BIMU-LPU 升温红外吸收光谱(d)

Fig. 3  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance spectrum of BIMU-LPU (a), attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectra (b) and partially amplified attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectra (c) of BIMU-LPU and Cu-BIMU-LPU, variable temperature Fourier transform infrared spectra of Cu-BIMU-LPU (d)



### 3.2 动态咪唑脲键的高温解离性能

通过升温 FTIR 对 Cu-BIMU-LPU 分子中 BIMU 的高温解离特性进行研究。如图 3d 所示, 在 25~120 °C 的温度范围, Cu-BIMU-LPU 的 FTIR 图谱中未在约 2260  $\text{cm}^{-1}$  处出现异氰酸酯基团 ( $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ) 的明显特征峰。当温度升至 140 °C 时, FTIR 图谱中开始出现异氰酸酯基团特征峰。当温度升至 180 °C 时, 出现了明显的异氰酸酯基团特征峰, 此时聚氨酯中的咪唑脲键解离产生了大量游离的异氰酸酯基团。可知随着温度的升高, 咪唑脲键的动态裂解/重组平衡开始朝着解离出咪唑基团和异氰酸酯基团的方向进行。上述结果表明了咪唑脲键具有高温解离的动态性。

### 3.3 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的热学性能

图 4a 为 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的热失重曲线, 将材料在损失其质量 5% 时对应的温度记为材料的热分解

起始温度 ( $t_{5\%}$ )。如图所示, BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的  $t_{5\%}$  分别为 286 和 274 °C。

相较于 BIMU-LPU, 形成铜离子配位作用后的 Cu-BIMU-LPU 的  $t_{5\%}$  有所降低, 主要是因为铜离子作为路易斯酸催化了动态咪唑脲键的解离<sup>[24]</sup>, 促进了材料在高温作用下的热分解。虽然铜离子催化作用降低了 Cu-BIMU-LPU 的热稳定性, 但其  $t_{5\%}$  依然远高于聚氨酯材料正常使用的环境温度。图 4b 和 4c 分别为 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的动态热机械分析曲线, 如图所示, BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 具有相似的储能模量、损耗模量和损耗因子随温度变化的趋势, 由损耗因子最大值可以得到 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的  $T_g$ , 分别为 -67 和 -65 °C, 铜离子配位没有对弹性体的热机械行为和  $T_g$  产生明显的影响。BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的  $T_g$  说明了弹性体具有较宽的使用温度范围。

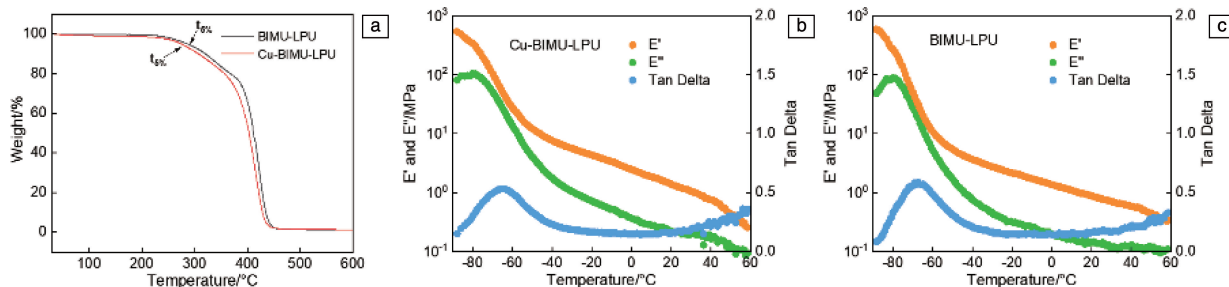


图 4 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的热失重曲线 (a) 和动态热机械分析曲线 (b, c)

Fig. 4 Thermogravimetry analysis curves (a) and dynamic mechanical analysis curves (b, c) of BIMU-LPU and Cu-BIMU-LPU

### 3.4 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的力学和自愈合性能

图 5a 为 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的拉伸应力-应变曲线, 铜离子引入到 BIMU-LPU 后, 材料的力学性能得到显著提高。Cu-BIMU-LPU 的拉伸强度 ((7.31±0.98) MPa) 是引入铜离子前 BIMU-LPU 拉伸强度 ((4.77±0.23) MPa) 的 1.53 倍, 而 Cu-BIMU-LPU 的断裂伸长率 ((1230±93)%) 是引入铜离子前 BIMU-LPU 断裂伸长率 ((1006±59)%) 的 1.22 倍。Cu-BIMU-LPU 的弹性模量 ((3.36±0.26) MPa) 也高于引入铜离子前 BIMU-LPU 的弹性模量 ((3.11±0.05) MPa)。铜离子配位键在线性分子链之间形成了物理交联点, 束缚了外力作用下分子链的滑移, 对弹性体起到了增强作用。金属配位键的断裂耗散了能量, 进一步提高了材料的力学性能。同时, 铜离子配位作用促使更多的柔性分子链在硬段区发生链折叠, 从而形成更长的隐藏长度<sup>[20, 29, 30]</sup>, 提高了材料的断裂伸长率。

材料的力学性能在形成配位键以后得到显著提升, 因此在后续的研究工作中, 以 Cu-BIMU-LPU 为主要对象进行研究。图 5b 为 Cu-BIMU-LPU 在应变递增的连续循环拉伸测试中的应力-应变曲线。在应变递增的连续循环

拉伸测试中, 弹性体的物理交联网络、快速重组的氢键以及未完全断裂的金属配位键和动态共价键共同为聚合物网络的应变恢复贡献了熵弹性, 使弹性体在应变为 100% 的第一次拉伸循环后可几乎恢复至原始状态, 说明聚合物网络在 100% 的小应变下展现出良好的弹性。但是在随后逐渐递增的应变条件下, 由于氢键与金属配位键解离之后随着聚合物网络的形变而在新的位置上重新形成, 导致循环拉伸的滞后环逐渐增大, 材料表现出了越来越明显的残余应变。图 5c 为 Cu-BIMU-LPU 在最大应变为 100% 的重复循环拉伸测试中的应力-应变曲线, 由图可知, 第 1 次拉伸循环过程耗散了大量的能量<sup>[31]</sup>, 在随后依次增加的循环过程中, 滞后环越来越小, 这是因为可逆断裂的动态键越来越来不及重组以耗散足够多的能量。同时, 可逆断裂的动态键会随着材料的拉伸在新的位置重新形成, 这导致了聚合物网络残余应变的产生。在材料经历了 10 次循环拉伸后, 将它在室温下松弛 12 h 以充分恢复其弹性性能, 并进行第 11 次循环拉伸试验。结果表明, 松弛 12 h 后的循环拉伸曲线没有明显的残余应变, 且其滞后环略小于第 1 次循环拉伸试验的结果,

说明 Cu-BIMU-LPU 具有优良的弹性, 在前 10 次循环拉伸试验过程中断裂的动态键也基本在原始位置上实现了可逆重组。

对 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的自愈合性能进行表征, 将材料的自愈合率定义为样条愈合后的拉伸强度与样条原始拉伸强度的比值。图 5d 是 BIMU-LPU 样条原始和愈合后的拉伸应力-应变曲线, 在 70 °C 的条件下愈合 2 h 后, BIMU-LPU 的拉伸强度可恢复至  $(4.51 \pm 0.43)$  MPa, 自愈合率为  $(94.5 \pm 9.1)\%$ 。图 5e 是 Cu-BIMU-LPU 样条原始和愈合后的拉伸应力-应变曲线, 同样在 70 °C 的条件下愈合 2 h 后, Cu-BIMU-LPU 的拉伸强度可恢复至  $(6.95 \pm 0.21)$  MPa, 自愈合率为  $(95.1 \pm 2.9)\%$ 。尽管 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的自愈合率很相近, 且都达到了 90% 以上, 但是在相同条件下 Cu-BIMU-LPU 愈合后的拉伸强度显著高于 BIMU-LPU 愈合后的拉伸强度, 前者愈合后的拉伸强度为后者的 1.54 倍。Cu-BIMU-LPU 的分子网络中, 动态咪唑脲键和铜离子配位键的重组同时促进了材料的自愈合过程。如图 5e 所示, 进一步研究了相同时间内, 不同愈合温度对 Cu-BIMU-LPU 样条自愈合性能的影响。Cu-BIMU-LPU 样条在 25 °C 的室温条件下愈合 2 h 后, 拉伸强度仅恢复到  $(1.17 \pm 0.07)$  MPa, 自愈合

率仅为  $(16.1 \pm 0.9)\%$ 。可见在室温下很难激活 Cu-BIMU-LPU 分子网络的链重排和动态共价键及配位键的重组, 切断后的两块材料断面仅通过弱的氢键作用粘接在一起, 并未实现有效的愈合。将愈合温度升至 50 °C, 经过 2 h 的愈合后, Cu-BIMU-LPU 样条的拉伸强度也仅恢复至  $(3.98 \pm 0.48)$  MPa, 自愈合率仅为  $(54.4 \pm 6.6)\%$ 。相较于愈合温度为 25 °C、2 h 时的愈合情况, 经过 50 °C、2 h 愈合后, Cu-BIMU-LPU 分子网络在较高温度的刺激下激活了分子链段的部分重排和动态键的部分重组, 使 Cu-BIMU-LPU 样条恢复了一定的力学性能。但是在 2 h 的愈合时间内, 50 °C 温度条件难以实现 Cu-BIMU-LPU 分子网络的高效链重排。当愈合温度进一步升至 70 °C 时, 更高温度的热刺激进一步提高了聚合物网络的链段迁移能力, 促进了咪唑脲键和金属配位键的动态解离/重组, 使 Cu-BIMU-LPU 样条基本恢复至原有的力学强度水平。

图 5f 为 Cu-BIMU-LPU 重塑前和重塑后的拉伸应力-应变曲线, 重塑后的 Cu-BIMU-LPU 样条的拉伸强度可达至  $(6.94 \pm 0.16)$  MPa, 恢复到原始样条拉伸强度的  $(94.9 \pm 2.1)\%$ , 说明重塑过程中聚合物内裂解的动态键随着分子链段的迁移不断进行重组和结合, 并在聚合物网络降至室温以后保持了新形成的动态键的稳定性。虽

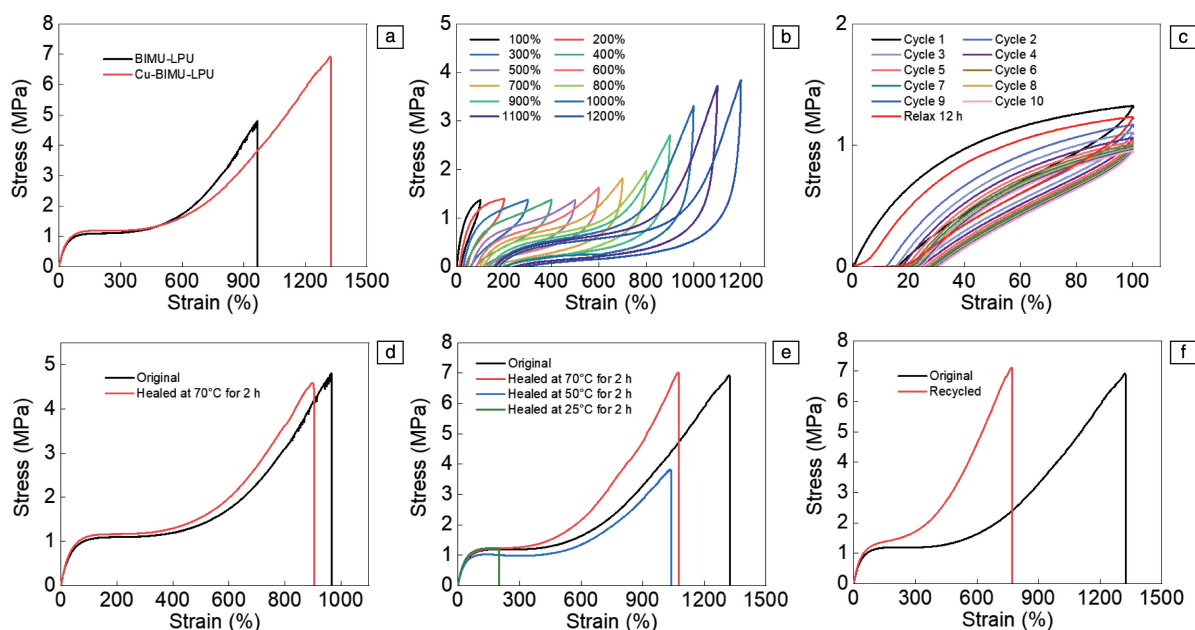


图5 BIMU-LPU 和 Cu-BIMU-LPU 的拉伸应力-应变曲线 (a), Cu-BIMU-LPU 应变递增的连续循环拉伸应力-应变曲线 (b), Cu-BIMU-LPU 在 100% 应变下的循环拉伸曲线 (第 1~10 次循环之间是连续的, 第 11 次循环之前等待 12 h) (c), BIMU-LPU 样条 (d) 和 Cu-BIMU-LPU 样条 (e) 原始和愈合后的拉伸应力-应变曲线, Cu-BIMU-LPU 重塑前和重塑后的拉伸应力-应变曲线 (f)

Fig. 5 Tensile stress-strain curves of BIMU-LPU and Cu-BIMU-LPU (a), sequential cyclic stretching stress-strain curves with increasing strain at different strains of Cu-BIMU-LPU (b), cyclic stretching curves at 100% strain (continuous between the 1<sup>st</sup> and 10<sup>th</sup> cycles, waiting 12 h before the 11<sup>th</sup> cycle) of Cu-BIMU-LPU (c), typical tensile stress-strain curves of the original and healed BIMU-LPU (d) and Cu-BIMU-LPU (e), typical tensile stress-strain curves of original and recycled Cu-BIMU-LPU (f)

然在重塑后 Cu-BIMU-LPU 的拉伸强度基本恢复了原始水平,但是断裂伸长率为 $(799\pm 64)\%$ ,这可能是由于材料被剪成若干碎片后,碎片间存在界面,热压不完全导致出现缺陷而引起的拉伸性能下降。

### 3.5 Cu-BIMU-LPU 基可拉伸自愈合复合导线的电学应用展示

图 6a 是 Cu-BIMU-LPU 基可拉伸自愈合复合导线的制备示意图。首先利用高温下 Cu-BIMU-LPU 的自愈合性将 Cu-BIMU-LPU 膜卷成中空导管状作为导线的绝缘外层。之后在导管内注射镓铟锡共熔合金作为导线的电芯层,起到导电作用。最后将两根铜线分别封装在导管的

两端,铜线与镓铟锡共熔合金接触并构成了可以导通的电路,以此制备了基于 Cu-BIMU-LPU 弹性体的复合导线。如图 6b 所示,发光二极管在该复合导线接入电路后被点亮,切断复合导线后发光二极管断路熄灭。轻轻将切断后两部分复合导线外层的断面接触,重新组成一个整体。将重组成的复合导线置于  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  的电加热板上均匀加热  $5\text{ min}$ ,重新将其接入串联有发光二极管的电路中后,发光二极管被再次点亮,且该复合导线在被拉伸至原有长度 2 倍以上时依然保持发光二极管的点亮,表明了 Cu-BIMU-LPU 应用于柔性可拉伸电子器件的潜力。

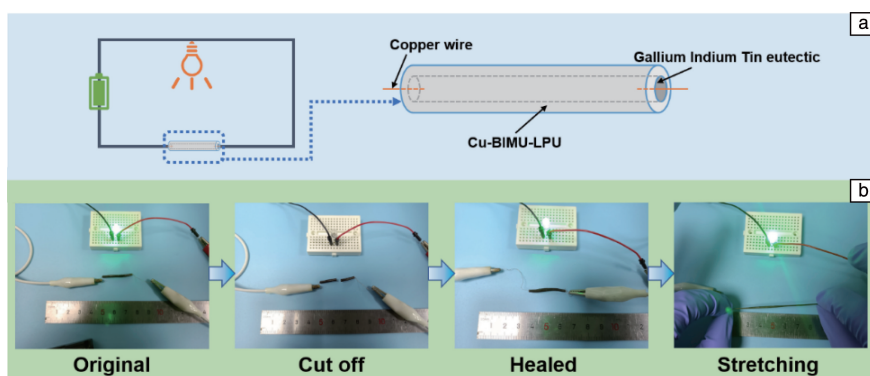


图 6 Cu-BIMU-LPU 基可拉伸自愈合复合导线的制备示意图(a),基于 Cu-BIMU-LPU 弹性体的复合导线的自愈合和可拉伸性能测试(b)

Fig. 6 Schematics of the preparation of Cu-BIMU-LPU based stretchable self-healing composite conductor (a), self-healing and stretchability tests of Cu-BIMU-LPU based composite conductor (b)

## 4 结 论

本文通过同时向聚氨酯中引入动态咪唑脲键和铜离子配位键的方法,设计制备了含有铜离子配位键和咪唑脲键双重动态键的物理交联的聚氨酯弹性体(Cu-BIMU-LPU)。双重动态键的引入保证了材料的高效愈合,同时,铜离子配位的物理交联网络显著提升了材料的力学性能,制备的 Cu-BIMU-LPU 兼具高效的自愈合性能和良好的力学性能。单次拉伸试验表明,Cu-BIMU-LPU 的拉伸强度为 $(7.31\pm 0.98)\text{ MPa}$ ;自愈合实验表明,Cu-BIMU-LPU 在  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  的条件下愈合  $2\text{ h}$ ,自愈合率可高达 $(95.1\pm 2.9)\%$ 。其中铜离子-咪唑基团配位络合物是分子网络设计的关键,铜离子配位作用作为物理交联点提高了材料的力学性能,同时其动态性促进了聚合物网络重组,赋予了材料优异的自愈合性。电学展示验证了 Cu-BIMU-LPU 弹性体在柔性拉伸电子器件中的应用潜力,有望应用于健康监测等领域。未来,可进一步深入研究动态咪唑脲键,构建动态共价交联体系,以期研制出性能更为优异的自愈合弹性体。

## 参考文献 References

- [1] ENGELS H W, PIRKL H G, ALBERS R, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2013, 52(36): 9422-9441.
- [2] PATRICK J F, ROBB M J, SOTTOS N R, *et al.* Nature[J], 2016, 540(7633): 363-370.
- [3] LIU W X, ZHANG C, ZHANG H, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2017, 139(25): 8678-8684.
- [4] LIU S, CHEN S, SHI W, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2021, 31(26): 2102225.
- [5] GUO Y, YANG L, ZHANG L, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2021, 31(50): 2009799.
- [6] KIM S M, JEON H, SHIN S H, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(1): 1705145.
- [7] XU K, CHEN G, ZHAO M, *et al.* RSC Advances[J], 2022, 12(5): 2712-2720.
- [8] LI C H, ZUO J L. Advanced Materials[J], 2020, 32(27): 1903762.
- [9] PARK J, MURAYAMA S, OSAKI M, *et al.* Advanced Materials[J], 2020, 32(39): 2002008.
- [10] PENG Y, ZHAO L, YANG C, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2018, 6(39): 19066-19074.



- [11] BURATTINI S, GREENLAND B W, MERINO D H, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2010, 132(34): 12051–12058.
- [12] JIA Y, ZHANG L, QIN M, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2022, 430: 133081.
- [13] JIA Y, GUAN Q, ZHANG L, *et al.* Science China Materials[J], 2022, 65(9): 2553–2564.
- [14] FU D, PU W, WANG Z, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2018, 6(37): 18154–18164.
- [15] LIU W X, ZHANG C, ZHANG H, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2017, 139(25): 8678–8684.
- [16] LIU Z, ZHANG L, GUAN Q, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2019, 29(28): 1901058.
- [17] LOU J, LIU Z, YANG L, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2021, 31(11): 2008328.
- [18] WANG S, LIU Z, ZHANG L, *et al.* Materials Chemistry Frontiers[J], 2019, 3(9): 1833–1839.
- [19] WICKS D A, WICKS Z W. Progress in Organic Coatings[J], 1999, 36(3): 148–172.
- [20] ZHANG L, LIU Z, WU X, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31(23): 1901402.
- [21] ZUO H, LIU Z, ZHANG L, *et al.* Science China Materials[J], 2021, 64(7): 1791–1800.
- [22] ZHANG L, YOU Z. Chinese Journal of Polymer Science[J], 2021, 39: 1281–1291.
- [23] YING H, ZHANG Y, CHENG J. Nature Communications[J], 2014, 5(1): 3218.
- [24] YANG L, LIU Z H, ESMAEELY N R, *et al.* Science China Chemistry[J], 2023, 66(3): 853–862.
- [25] LIU X, LIU X, LI W, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2021, 410: 128300.
- [26] ABUSKHUNA S, MCCANN M, BRIODY J, *et al.* Polyhedron[J], 2004, 23(10): 1731–1737.
- [27] ANDERSSON M, HANSSON Ö, ÖHRSTRÖM L, *et al.* Colloid and Polymer Science[J], 2011, 289(12): 1361–1372.
- [28] SARDON H, ENGLER A C, CHAN J M, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2013, 135(43): 16235–16241.
- [29] CHEN S, SUN L, ZHOU X, *et al.* Nature Communications[J], 2020, 11(1): 1107.
- [30] TANG Z, HUANG J, GUO B, *et al.* Macromolecules[J], 2016, 49(5): 1781–1789.
- [31] LV S, DUDEK D M, CAO Y, *et al.* Nature[J], 2010, 465(7294): 69–73.

(编辑 费蒙飞)



专栏特约编辑游正伟



特约撰稿人王秀梅



特约撰稿人李贵才



特约撰稿人李鹏



特约撰稿人朱波

**游正伟:** 男, 1978 年生, 东华大学教授、博士生导师、复合材料系主任, 纤维材料改性国家重点实验室生物材料方向学术带头人, 中国纺织工程学会柔性电子生物医用纺织材料科研基地主任。本科和博士分别毕业于上海交通大学化学化工学院和中国科学院上海有机化学研究所, 在美国佐治亚理工学院从事博士后研究。

主要从事生物医用弹性体、3D 打印及其在组织修复与生物电子领域的应用研究。在 *Nature Medicine*, *Nature Communications*, *National Science Review*, *Advanced Materials* 等期刊发表论文 57 篇(其中 IF > 10 的 35 篇), 心梗治疗论文被中国心脏大会评为“2021 年中国心血管病十大基础研究论文”。获授权中国发明专利 35 项, 转化

1 项, 申请 PCT 专利 1 项。担任 *Smart Materials in Medicine* 期刊副主编, *Bioactive Materials* 期刊编委, 《中国材料进展》和 *Advanced Fiber Materials* 青年编委。担任国际组织工程与再生医学学会亚太分会委员, 中国医药生物技术协会 3D 打印技术分会等 6 个全国性学术组织(常务)委员。获 2022 年度上海市十大青年科技杰出贡献奖。



特约撰稿人张幼维

**王秀梅:** 女, 1977 年生, 清华大学教授、博士生导师, 现任清华大学为先书院副院长。主



特约撰稿人刘润辉

要从事生物材料基础研究和生物医用材料产品开发, 包括骨、神经等组织再生修复材料的开发及