

基于多重氢键的自修复超分子聚氨酯弹性体

何宇飞, 游正伟

(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 中国纺织工程学会柔性电子生物医用纺织材料
科研基地 上海纳米生物材料与再生医学工程技术研究中心, 上海 201600)

摘要: 多重氢键是一类具有较高结合强度及动态可逆性质的超分子作用, 在线型聚合物中可形成物理交联网络, 提高材料机械强度的同时赋予材料良好的自修复能力。以聚四氢呋喃、六亚甲基二异氰酸酯、2,4-二氨基-6-羟基嘧啶为原料, 合成了具有多重氢键物理交联结构的聚氨酯。当聚四氢呋喃与扩链剂 2,4-二氨基-6-羟基嘧啶的物质的量的比为 7:3 及 5:5 时, 可得到兼具力学强度与自愈能力的超分子聚氨酯弹性体。利用核磁共振氢谱、红外光谱、凝胶渗透色谱、差示扫描量热分析、流变测试表征了弹性体的结构和基本性质。通过对 2 组弹性体力学性能及自愈性能的比较发现, 不同的组成比例改变了多重氢键形成的物理交联强度及分子链的运动能力, 聚四氢呋喃与扩链剂物质的量的比为 7:3 时, 材料具有较高的断裂伸长率 (1280%); 物质的量的比为 5:5 时, 材料在循环拉伸中具有更好的形变回复能力, 应力松弛更慢; 两组弹性体在 60 °C 环境下均表现出一定的自修复能力。

关键词: 多重氢键; 聚氨酯; 自修复; 超分子; 弹性体

中图分类号: TQ334.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)02-0136-06

引用格式: 何宇飞, 游正伟. 基于多重氢键的自修复超分子聚氨酯弹性体[J]. 中国材料进展, 2024, 43(2): 136-141.

HE Y F, YOU Z W. Self-Healing Supramolecular Polyurethane Elastomers Based on Multiple Hydrogen Bonds[J]. Materials China, 2024, 43(2): 136-141.

Self-Healing Supramolecular Polyurethane Elastomers Based on Multiple Hydrogen Bonds

HE Yufei, YOU Zhengwei

(Shanghai Engineering Research Center of Nano-Biomaterials and Regenerative Medicine, Research Base
of Textile Materials for Flexible Electronics and Biomedical Applications of China Textile Engineering Society,
State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science
and Engineering, Donghua University, Shanghai 201600, China)

Abstract: Multiple hydrogen bonds are a kind of supramolecular interactions with high bonding strength and dynamic reversibility, which can form physical cross-linking networks in linear polymers to improve the mechanical strength of materials and endow them with good self-healing ability. Polyurethane with multiple hydrogen bond physical crosslinking structure was synthesized from polytetrahydrofuran, hexamethylene diisocyanate and 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine. When the molar ratios of polytetrahydrofuran and chain extender 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine were 7:3 and 5:5, supramolecular polyurethane elastomers with mechanical strength and self-healing ability were obtained. The chemical structure and basic properties were characterized by ¹H-NMR, IR, gel permeation chromatography, differential scanning calorimetry and rheological test. Comparison of the mechanical and self-healing properties of two groups of elastomers revealed that the different composition altered the physical crosslinking density of multiple

hydrogen bonds and the mobility of the molecular chain. When the mole ratio of polytetrahydrofuran and chain extender was 7:3, material had higher elongation at break (1280%); when the molar ratio was 5:5, the material had better deformation recovery ability during cyclic stretching, and the stress relaxation was slower; both groups of elastomers showed definite self-healing ability at 60 °C.

Key words: multiple hydrogen bond; polyurethane; self-healing; supramolecule elastomer; elastomer

收稿日期: 2021-12-30 修回日期: 2022-02-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52173117); 上海市自然科学基金项目 (20ZR1402500)

第一作者: 何宇飞, 男, 1996 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

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202112023

1 前言

聚氨酯弹性体材料因具有较高的强度及形变能力, 广泛应用于制造轮胎、鞋材、密封器件等工业化产品, 在智能传感、生物医用等新兴领域也开始蓬勃发展。随着人们使用需求的提升, 材料的自我愈合能力越来越受关注, 而材料的力学性能与自愈合性一直以来都是难以调和的矛盾。目前提高弹性体材料愈合性能的方法主要包括添加促愈合填料^[1]、引入超分子作用^[2, 3]、引入动态共价键^[4, 5]。多重氢键是一种具有较高结合力的非共价作用^[6], 在线型聚合物中可以形成物理交联网络^[7], 赋予材料弹性性质, 且这种结合是动态可逆的, 对促进材料自愈合具有重要作用^[8, 9], 同时也避免了化学交联体系难以二次加工的问题^[10]。

本文以能生成脲基嘧啶酮(UPy)结构的2,4-二氨基-6-羟基嘧啶为扩链剂^[11, 12], 与聚四氢呋喃(PTMG)及六亚甲基二异氰酸酯(HDI)进行一步法反应得到超分子聚氨酯(supramolecular polyurethane, SPU)弹性体, UPy上的四重氢键位点通过超分子作用使分子链相互间牢固结合, 提升材料力学性能, 并可通过加热促进氢键网络的解离与重组实现材料的高效自愈^[13-15]。本文设计3种不同PTMG与扩链剂的比例, 探究其对弹性体热学、力学等性能的影响规律。

2 实验

2.1 原料与试剂

聚四氢呋喃(PTMG, $M_n = 1000$ g/mol, 阿拉丁生化科技股份有限公司), 六亚甲基二异氰酸酯(HDI, 99%, 阿拉丁生化科技股份有限公司), 2,4-二氨基-6-羟基嘧啶(98%, 阿拉丁生化科技股份有限公司), 二月桂酸二丁基锡(DBTDL, 95%, 阿拉丁生化科技股份有限公司), 二甲基亚砜(99.7%, 超干试剂, 百灵威科技有限公司), 乙醚(99.7%, 国药集团化学试剂有限公司), 六氟异丙醇(99.5%, 阿拉丁生化科技股份有限公司)。

2.2 超分子聚氨酯弹性体(SPU)的合成

聚四氢呋喃(PTMG, $M_n = 1000$ g/mol, m_1)在110 °C下真空除水2 h, 降至室温后按设计比例分别与2,4-二氨基-6-羟基嘧啶(m_2)混合溶解于10 mL二甲基亚砜中, 具

体用量如表1所示。固体彻底溶解后加入1.7661 g六亚甲基二异氰酸酯(R 值为1.05), 并加入0.03 g二月桂酸二丁基锡, 开启磁力搅拌, 插氮气球隔绝空气中的水分, 反应在85 °C下进行20 h。反应结束后将产物倒入过量乙醚中沉淀, 除去大部分溶剂及未反应单体, 再加入去离子水洗涤2~3次, 将产物放入真空烘箱中50 °C干燥得到聚氨酯产物, 并分别命名为SPU-S3, SPU-S5, SPU-S7, 反应方程式如图1所示。

表1 SPU反应投料比

Table 1 Materials ratio of SPU synthesis

Sample name	Molar ratio	m_1/g	m_2/g
SPU-S3	3 : 7	3.0000	0.8828
SPU-S5	5 : 5	5.0000	0.6306
SPU-S7	7 : 3	7.0000	0.3784

2.3 SPU薄膜材料的制备

配制50% (w/v)的SPU六氟异丙醇溶液, 倒入6 cm×6 cm的聚四氟乙烯模具中, 室温下挥发大部分溶剂后转移至真空烘箱中50 °C除去剩余溶剂, 得到厚度约0.5 mm的均质薄膜。

2.4 结构与基本性能表征

通过核磁共振波谱仪(¹H-NMR, AVANCE3DH-600MHz, 瑞士布鲁克公司), 及傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, NicoletIn10MX, 赛默飞世尔科技公司)表征超分子聚氨酯弹性体(SPU)的化学结构。凝胶渗透色谱仪(GPC-50, Polymer Laboratories公司)用于测定SPU的分子量及分布, 溶剂为六氟异丙醇, 洗脱流速为0.3 mL/min。通过差示扫描量热仪(Q20, 美国TA公司)表征SPU的热学性能, 变温速率为10 °C/min, 温度扫描范围为-70~150 °C。通过旋转流变仪(MARS60, 赛默飞世尔科技公司)表征SPU的流变性能随温度的变化, 振荡频率为1 Hz, 应变为1%。通过万能材料试验机(E242, MTS公司)对SPU进行力学性能测试, 拉伸及回复速率为50 mm/min。

2.5 自修复性能测试

将规则的哑铃形SPU样条(长度×最窄处宽度×厚度=30 mm×2 mm×0.5 mm)从中间部分切断后, 立即将断裂面拼接在一起, 在无外加应力的条件下将材料于60 °C

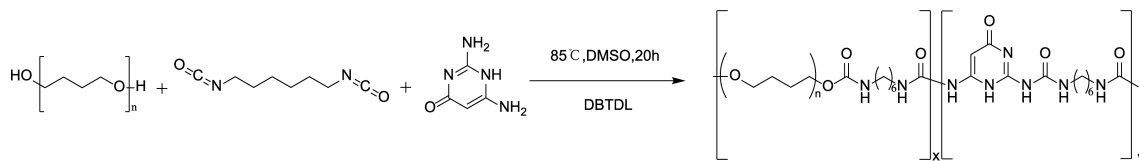


图1 超分子聚氨酯弹性体SPU合成反应方程式

Fig. 1 Reaction equation of SPU synthesis

环境中愈合 48 h, 愈合后的材料通过电子万能试验机进行拉伸断裂试验, 并与同一材质完整样条进行对比。

3 结果与讨论

3.1 超分子聚氨酯弹性体的化学结构与基本性能表征

超分子聚氨酯弹性体 SPU 的核磁分析结果如图 2a 所示。 $\delta=5.73$ 处的峰对应扩链单元嘧啶六元环上的氢原子, 对应图 2a 中化学结构式中的 e, 这表明该实验已成功通过氨基与异氰酸酯基团的反应将具有多重氢键位点的结构引入聚氨酯主链中。

红外光谱显示了超分子聚氨酯弹性体 SPU 中的基团信息(图 2c), 由于化学结构的相似性, 仅在此列出 SPU-S5 样品的谱图信息。3329 与 1550 cm^{-1} 处分别对应氨基甲酸酯及脲键中 N—H 键的伸缩振动与弯曲振动, 2864 cm^{-1} 对应聚四氢呋喃软段上 C—H 键的伸缩振动, 1645 cm^{-1}

对应 C=O 键的伸缩振动。在 2270 cm^{-1} 附近未发现—NCO 基团的特征峰, 表明异氰酸酯已完全反应, 该结果进一步验证了该反应制备超分子聚氨酯弹性体 SPU 的可行性。

凝胶渗透色谱的测试结果显示, 软段含量最高的 SPU-S7 具有最高的数均分子量及最窄的分子量分布(表 2)。由于软段主要由长链的聚四氢呋喃组成, 在相同聚合度的情况下会具有比以硬段为主的聚氨酯更高的分子量。

表 2 SPU 分子量及多分散系数

Table 2 Molecular weight and polydispersity index of SPU

Sample name	$M_n / (\text{g/mol})$	PDI
SPU-S3	1.01×10^5	2.48
SPU-S5	1.72×10^5	3.29
SPU-S7	2.58×10^5	1.60

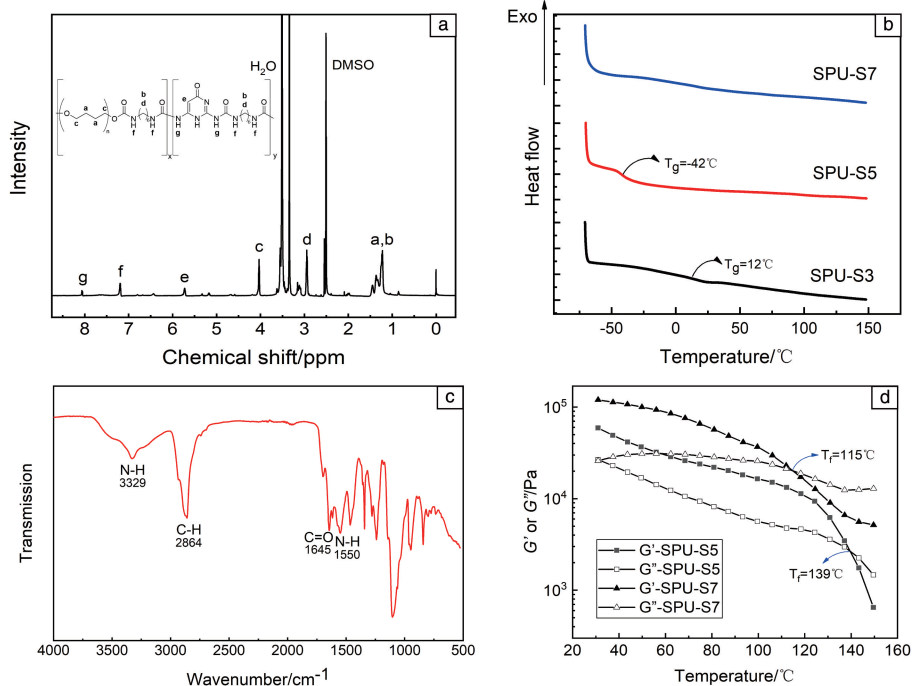


图 2 SPU 基本结构及性能表征: (a) ^1H -NMR 谱图, (b) 差示扫描量热分析, (c) 傅里叶变换红外光谱, (d) 流变测试

Fig. 2 Basic structure and performance characterization: (a) ^1H -NMR spectrum, (b) DSC calorimetry, (c) FT-IR spectra, (d) Rheology test

差示量热扫描(differential scanning calorimetry, DSC)测试结果表明, 上述 3 组 SPU 材料在室温下均为无定形态的非晶聚合物(图 2b)。其中 SPU-S3 与 SPU-S5 的玻璃化转变温度 T_g 分别为 12 和 $-42\text{ }^\circ\text{C}$ 。而 SPU-S7 在测试温度范围内未见明显玻璃化转变, 其 T_g 可能低于 $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 。结果表明随扩链剂含量提高, 四重氢键分布密度增加, 链间相互作用增强, 玻璃化转变温度升高。

由于 SPU-S3 在室温下模量较高, 通过流变仪难以获得准确的测试结果, 因此仅列出 SPU-S5 及 SPU-S7 的流

变学测试结果。SPU-S5 与 SPU-S7 在室温下储能模量 G' > 损耗模量 G'' , 宏观上表现为高弹性质。根据图 2d 结果所示, SPU-S5 与 SPU-S7 的 G' 、 G'' 交叉点对应温度分别在 139 及 $115\text{ }^\circ\text{C}$ 附近, 这种差异一方面与材料硬段含量有关, 通常硬段含量越高其粘流温度越高; 另一方面, 由于硬段上含有多重氢键作用, 其强结合作用也限制了分子链间的相互运动。结合玻璃化转变温度来看, SPU-S5 与 SPU-S7 这 2 种超分子聚氨酯弹性体可以满足 $-50\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围的使用需求。对于材料加工而言,

SPU-S5 与 SPU-S7 分别在 145 及 120 °C 以上具有较好的黏流性质, 可以在此温度附近进行 SPU 的热塑加工。

3.2 聚酯超分子弹性体的力学性能

SPU 各系列中, SPU-S3 模量最高, 原因在于其内部软段含量少, 链的活动性较差, 变形能力较为有限。SPU-S5 与 SPU-S7 具有良好的强度及韧性(图 3a), 满足弹性体特点。下面将围绕这 2 种体系进一步探索。相比 SPU-S5, SPU-S7 形变能力更好, 可以拉伸至原长的近 13 倍, 具有较高的断裂韧性, 这主要源于 SPU-S7 体系

较高的分子量及软段赋予的柔性性质。

循环拉伸试验中, 控制 SPU-S5 及 SPU-S7 的循环拉伸倍数为 100%(图 3b 和 3c)。20 次循环拉伸结束后, SPU-S5 与 SPU-S7 的最大拉伸应力分别下降 $34.9\% \pm 1.2\%$ 和 $35.6\% \pm 1.9\%$, 拉伸结束时样条相对于初始的形变分别为 $21.8\% \pm 1.7\%$ 和 $35.9\% \pm 4.8\%$, 在循环测试中 SPU-S5 表现出相对更好的形变回复能力, 这主要是由于 SPU-S5 中具有更多的氢键交联, 使得其网络结构更加稳定。

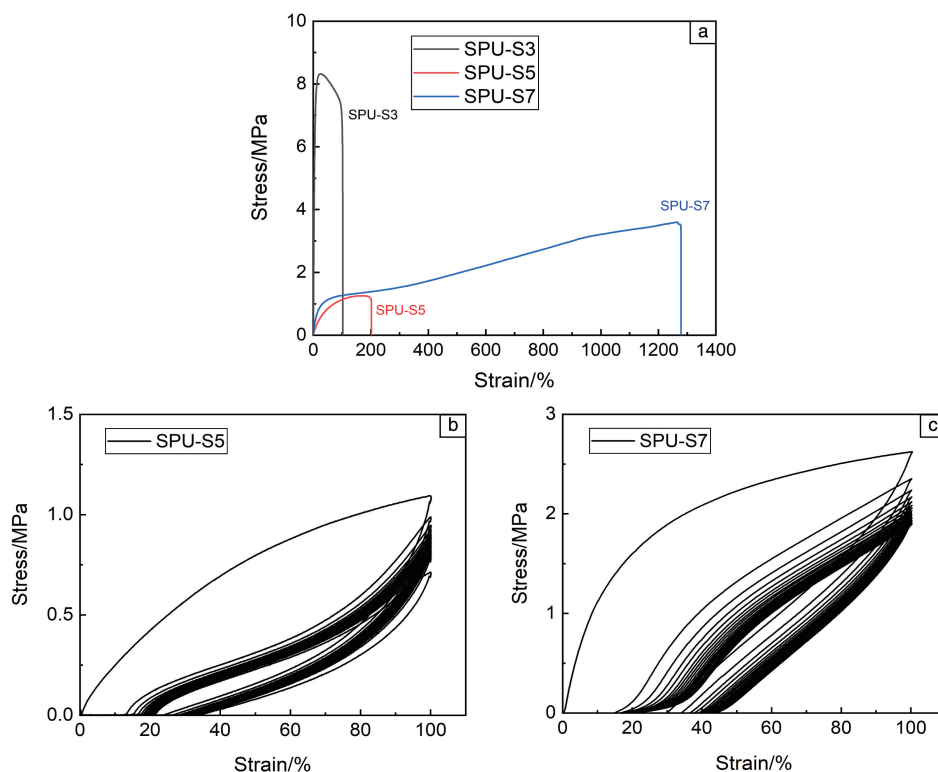


图3 SPU 的应力-应变曲线: (a)单轴拉伸断裂试验, (b)SPU-S5 循环拉伸, (c)SPU-S7 循环拉伸

Fig. 3 Stress-strain curves of SPU: (a)simple tensile test, (b)cyclic tensile test of SPU-S5, (c)cyclic tensile test of SPU-S7

应力松弛试验是表征材料蠕变行为及黏弹性质的重要手段, 实验分别设置 25% 与 100% 作为应变变量, 以模拟材料不同程度的受力情况(图 4)。可以看出, 在相同的松弛时间内(600 s), 无论是 25% 还是 100% 的应变情况下, SPU-S5 的应力保持率均高于 SPU-S7, 表明 SPU-S5 的弹性性质更明显, 体现出提高氢键交联密度对弹性增强所发挥的重要作用。

根据 Maxwell 模型对应力松弛行为的解释, 理想线型聚合物的松弛过程是弹性行为和黏性行为的共同作用结果, 其内部应力 σ 与持续时间 t 满足公式(1):

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/\tau} \quad (1)$$

其中 σ_0 为初始应力, τ 为材料松弛时间, e 为自然常数。

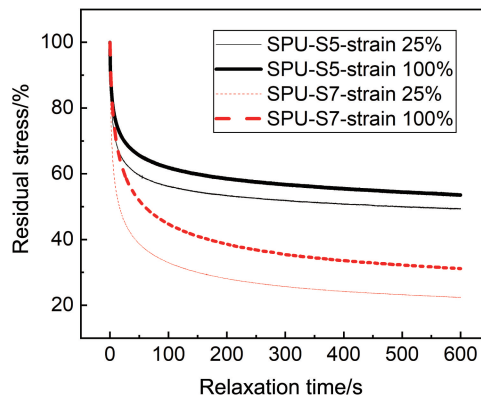


图4 SPU 样条应力松弛曲线

Fig. 4 Stress relaxation curves of SPU

本实验选择 600 s 以内的残余应力-时间变化曲线上的数据点,通过公式(1)拟合得到了 SPU-S5 及 SPU-S7 在 25%及 100%应变条件下对应的松弛时间 τ ,结果如表 3 所示,SPU-S7 相比 SPU-S5 松弛时间更短,可以更快地释放内部应力。表明 SPU-S5 中高密度的多重氢键分布阻碍了链段的松弛过程,使材料表现出更好的弹性性质。提高应变程度后,2 组超分子弹性体的松弛时间均有变长。

疲劳恢复能力试验中,SPU-S5 及 SPU-S7 在循环拉伸测试后,间隔 60 min,再次进行循环拉伸测试(图 5a 和 5b),两者的弹性均实现了一定程度的恢复,其力学

性能的恢复机制主要源于四重氢键单元的解离-重组作用,弹性体在受力过程中依靠氢键断裂耗散能量,在静态恢复过程中进行聚合物氢键网络的重排,这种自我调节的机制有助于延长材料在长期受力环境中的使用寿命。

表 3 SPU 样条在不同应变下的松弛时间

Table 3 The relaxation time of SPU under different strains		
Sample name	Relaxation time τ /s(25% strain)	Relaxation time τ /s(100% strain)
SPU-S5	509.6	605.5
SPU-S7	163.3	279.5

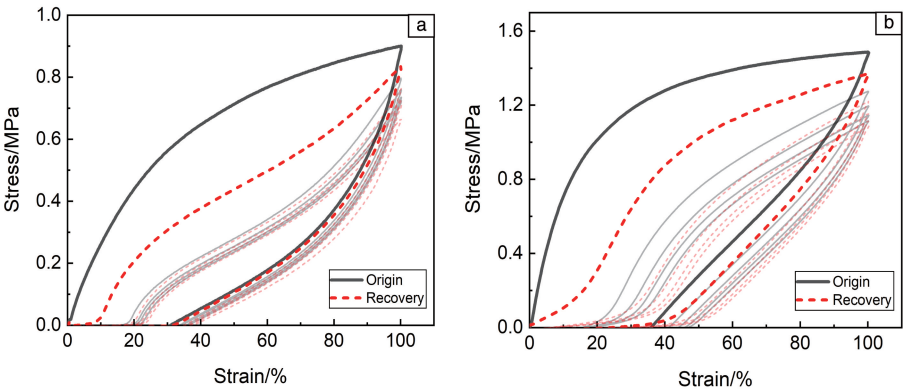


图 5 疲劳恢复能力试验应力-应变曲线: (a) SPU-S5, (b) SPU-S7

Fig. 5 Stress-strain curves in fatigue recovery ability test: (a) SPU-S5, (b) SPU-S7

3.3 超分子聚氨酯弹性体的自修复性

多重氢键网络的动态交换性质赋予材料可自修复的能力,SPU-S5 及 SPU-S7 在 60 ℃烘箱中加热愈合 48 h 后的拉伸断裂试验结果显示,SPU-S5 与 SPU-S7 的断裂伸长

率分别恢复到了初始的 $45.1\% \pm 3.2\%$ 和 $60.3\% \pm 4.1\%$,拉伸强度分别恢复到初始的 $84.0\% \pm 2.0\%$ 和 $52.9\% \pm 2.4\%$,均体现了一定的自愈合能力(图 6a 和 6b)。

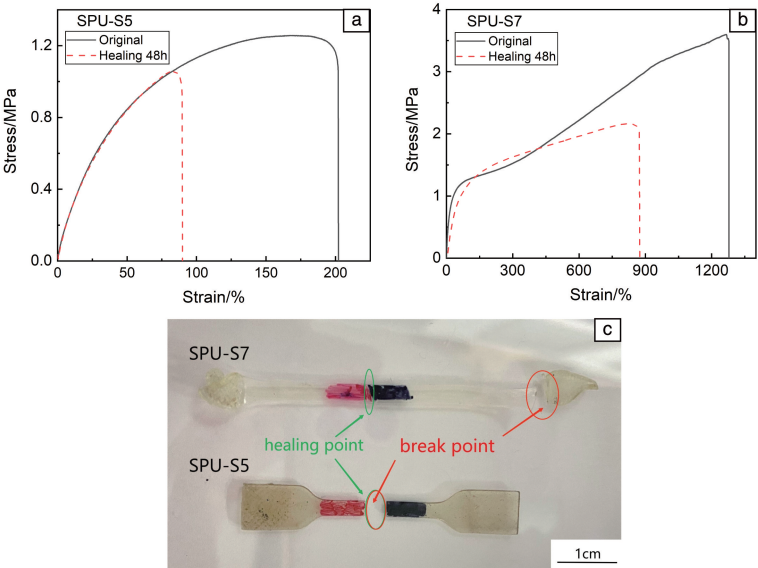


图 6 SPU 的热愈合性: (a, b) 初始样条与愈合后样条拉伸断裂应力-应变曲线; (c) 愈合位置与拉伸断裂位置标记

Fig. 6 Self-healing ability of SPU under the heat: (a, b) stress-strain curves of origin sample and sample after healing; (c) healing point and break point during tensile test

为了比较2组材料的愈合行为特点,在修复面周围进行了标记(图6c)。SPU-S5的拉伸破坏发生在之前的愈合位置,表明其断面的缺陷仍较明显,SPU-S7的拉伸破坏并没有发生在原来的愈合处,而是发生在夹具处,可能是由于夹具的挤压力削弱了对应位置的力学性能,而其断面缺陷已得到较好的修复,这是由于SPU-S7的链段整体运动能力更强,可以实现更快的自我愈合。

4 结 论

本研究设计了一种以2,4-二氨基-6-羟基嘧啶为扩链剂与聚四氢呋喃、六亚甲基二异氰酸酯反应得到的超分子聚氨酯弹性体,并得出以下结论:

(1)通过2,4-二氨基-6-羟基嘧啶扩链合成得到含脲基嘧啶酮(UPy)结构的聚氨酯弹性体,UPy间的多重氢键作用形成强韧的物理动态交联网络,使弹性体具有良好的力学性能及自修复性。

(2)材料性能测试结果表明不同扩链剂含量会对材料的力学性质、热学性质产生一定影响,可为相关材料设计提供参考。

参考文献 References

- [1] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, *et al.* *Nature* [J]. 2001, 409 (6822): 794–797.
- [2] WU Y B, WANG L, ZHAO X, *et al.* *Biomaterials* [J], 2016, 104: 18–31.
- [3] ZHANG L Z, LIANG J H, JIANG C Y, *et al.* *National Science Review* [J], 2021, 8(5): nwaa154.
- [4] ZHANG L Z, LIU Z H, WU X L, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2019, 31(23): 1901402.
- [5] PEPELS M, FILOT I, KLUMPERMAN B, *et al.* *Polymer Chemistry* [J], 2013, 4(18): 4955–4965.
- [6] 白炳莲, 李敏. *化学通报* [J], 2004(2): 124–131.
BAI B L, LI M. *Chemistry Bulletin* [J], 2004(2): 124–131.
- [7] SONG Y, LIU Y, QI T, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2018, 57(42): 13838–13842.
- [8] RONG J C, ZHONG J, YAN W L, *et al.* *Polymer* [J], 2021, 221: 123625.
- [9] WANG F F, YANG Z J, LI J, *et al.* *ACS Macro Letters* [J], 2021, 10: 510–517.
- [10] CHEN X, ZAWASKI C E, SPIERING G A, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2020, 12(28): 32006–32016.
- [11] BEIJER F H, SIJBESMA R P, KOOIJMAN H, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 1998, 120(27): 6761–6769.
- [12] CHENG C C, CHANG F C, CHEN J K, *et al.* *RSC Advances* [J], 2015, 5(122): 101148–101154.
- [13] YAN X Z, LIU Z Y, ZHANG Q H, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2018, 140(15): 5280–5289.
- [14] CHEN S, SUN L J, ZHOU X J, *et al.* *Nature Communications* [J], 2020, 11(1): 1107.
- [15] FAN C J, HUANG Z C, LI B, *et al.* *Science China-Materials* [J], 2019, 62 (8): 1188–1198.

(编辑 张雨明)