

引用格式: 童永仲, 潘绍武, 朱美芳. 氢键/二硫键协同的室温修复聚氨酯的制备及性能研究[J]. 中国材料进展, 2024, 43(7): 658-665.

TONG Y Z, PAN S W, ZHU M F. Preparation of Room-Temperature Healable Polyurethanes Based on Synergistic Hydrogen Bonds/Disulfide Bonds and Study on Their Properties[J]. Materials China, 2024, 43(7): 658-665.

氢键/二硫键协同的室温修复聚氨酯 的制备及性能研究

童永仲, 潘绍武, 朱美芳

(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 201620)

摘要: 自修复材料作为一类新兴的智能材料, 具有广泛的应用前景, 然而此类材料难以兼具良好的力学性能与自修复能力。以聚四氢呋喃 (PTMEG) 为软段、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 和双(4-羟苯基)二硫醚 (4-HD) 为扩链剂共同构成硬段, 通过两步扩链反应制备了室温自修复聚氨酯 (PUHD), 并分别研究了单体配比与扩链剂的分子结构对 PUHD 的力学与自修复性能的影响。结果表明: 当 R 值 ($R = [\text{IPDI}]/[\text{PTMEG}]$) 为 1.5 时, PUHD 的综合性能最佳, 拉伸强度、断裂伸长率与韧性分别为 7.53 MPa、1447.80% 与 31.98 MJ/m³。PUHD-1.5 具有良好的流变性能, 在 25 与 60 °C 下的特征弛豫时间分别为 23.45 与 7.10 min, 在 25 °C 下修复 6 h, 断裂伸长率与拉伸强度的修复效率分别为 95.29% 和 89.95%。扩链剂的分子结构对 PUHD 的自修复性能有显著影响, 弱氢键作用与松散堆积的硬段有利于提高 PUHD 的自修复性能。

关键词: 室温自修复; 聚氨酯; 硬段; 力学性能; 氢键; 二硫键

中图分类号: TQ317 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2024)07-0658-08

Preparation of Room-Temperature Healable Polyurethanes Based on Synergistic Hydrogen Bonds/Disulfide Bonds and Study on Their Properties

TONG Yongzhong, PAN Shaowu, ZHU Meifang

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of
Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: As a new kind of intelligent material, self-healing materials have a widespread application prospect. However, it is difficult to have both good mechanical properties and self-healing ability. Here, using polytetrahydrofuran (PTMEG) as soft segments, isophorone diisocyanate (IPDI) and bis(4-hydroxyphenyl) disulfide (4-HD) as chain extenders constructing hard segments together, a room-temperature self-healing polyurethane (PUHD) was prepared by two-step chain extension reaction. The effects of monomer ratio and molecular structures of chain extenders on the mechanical and self-healing properties of PUHD were studied. The results showed that PUHD had the best comprehensive performance when the R value ($R = [\text{IPDI}]/[\text{PTMEG}]$) is 1.5. The tensile strength, elongation at break and toughness reached 7.53 MPa, 1447.80% and 31.98 MJ/m³, respectively. PUHD-1.5 had good rheological properties with characteristic relaxation time of 23.45 and 7.10 min at 25 and 60 °C, respectively. The self-healing efficiency of elongation at break and tensile strength were 95.29% and 89.95% at 25 °C for 6 h, respectively. The molecular structures of chain extenders have a significant effect on the self-healing ability of PUHD. Weak interaction of hydrogen bonds and loosely-packed hard segments are beneficial to improve the self-healing properties of PUHD.

Key words: room-temperature self-healing; polyurethanes; hard segments; mechanical properties; hydrogen bonds; disulfide bonds

收稿日期: 2023-03-20 修回日期: 2023-05-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52103252, 52090033)

第一作者: 童永仲, 男, 1996 年生, 硕士研究生

通讯作者: 潘绍武, 男, 1987 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: pansw@dhu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202303011

1 前言

模仿人体皮肤伤口自发愈合过程而开发的自修复材

料,能够在意外损伤后通过外界刺激自发恢复力学性能,具有广阔的应用前景。基于氢键^[1]、配位键^[2]、硼酸酯键^[3]、亚胺键^[4]与二硫键^[5]等动态键构筑的本征型自修复材料能够通过可逆的成键与断键过程实现多次修复,近年来得到了广泛关注。然而此类材料大多力学性能不佳,在许多场景下难以应用。Zhang等^[6]开发了一种在室温下修复5h即可完全恢复力学性能的聚氨酯弹性体。然而,其拉伸强度与韧性只有4.7 MPa与19.5 MJ/m³。Haick等^[7]制备了一种耐水的室温自修复聚氨酯,该聚氨酯具有6.5 MPa的拉伸强度与1100%的断裂伸长率。然而,即使在室温下修复24h,其力学性能仍然难以完全恢复。基于动态键修复的材料通常需要较高的分子链流动性以达到理想的修复性能。然而,优良的力学性能依赖强分子间作用力、高结晶度与交联结构,这些因素都会显著降低分子链的运动能力。力学性能优良的自修复材料通常需要在高温刺激下才能提高自修复效率与速度^[8-10],能够在室温下修复的材料(水凝胶、离子凝胶等)往往力学性能不佳^[1,3,11],制备高性能的自修复材料是极具挑战性的。

氢键键能较低,在室温下即可进行动态解离,因具备易于设计、动态可逆的特点,被广泛用于构筑自修复聚合物。部分研究人员通过在分子结构中引入脲基或脲基吡啶酮等能够形成强氢键的基团来改善其力学性能^[12-15],但此类自修复材料大多需要在光、热等外界刺激下才能修复。例如,Fu等^[10]开发了一种力学性能优良的室温自修复聚氨酯(拉伸强度 \approx 4.8 MPa,断裂伸长率 $>$ 2000%),然而超过48h的修复过程限制了该材料在大多数环境中的应用。同时在分子结构中引入强/弱动态键以协调力学与自修复性能是一种可行的策略^[16-19]。例如,You等^[19]开发了一种具有优异韧性的自修复弹性体,其拉伸强度与韧性分别达到14.8 MPa与87.0 MJ/m³,且能够在室温下自发修复。然而,由于无法调控体系中3种动态键的含量,其修复速率仍然不太理想($>$ 140h)。因此,在提高自修复材料综合性能的基础上,还需要调控动态键的含量以协调其自修复能力。

二硫键在室温下即可进行动态解离,相比于其他动态键,二硫键的稳定性高、活化温度较低。此外,芳香族二硫醚单体中的二硫键具有较高的动态交换效率,而刚性的苯环结构能同时改善材料的力学性能。因此,通过扩链反应引入二硫键作为动态修复单元是构筑室温自修复聚合物的有效策略^[16,20-22]。

热塑性聚氨酯独特的微相分离结构使之具有良好的力学性能,且分子结构易于设计^[23-25]。基于上述研究,本文以聚四氢呋喃(PTMEG)为软段,异佛尔酮二异氰酸

酯(IPDI)与双(4-羟苯基)二硫醚(4-HD)为扩链剂共同构成硬段,通过两步扩链反应,开发了一种兼具力学与自修复性能的聚氨酯(PUHD)弹性体。通过改变IPDI、PTMEG与4-HD的当量比来调节分子结构中硬段与短硬段的比例,进而协调产物的力学与自修复性能。此外,研究了扩链剂的分子结构对PUHD自修复性能的影响,通过XRD与动态力学分析(dynamic mechanical analysis, DMA)探究了PUHD的微观结构与宏观性能间的关系。

2 实验

2.1 实验试剂与仪器

聚四氢呋喃(PTMEG, 1000 g/mol, 98%)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI, 99%)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL, 95%)、双(4-羟苯基)二硫醚(4-HD, 98%)均购买自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氯仿(CHCl₃, 99%)、二氯甲烷(CH₂Cl₂, 99.5%)、氢氧化钾(KOH, 85%)、胱胺二盐酸盐(98%)、无水硫酸钠(Na₂SO₄, 99%)均购买自上海泰坦科技股份有限公司;无水二甲基乙酰胺(DMAc, 99.8%)购自上海百灵威化学技术有限公司。

仪器有电子分析天平(BSA22CS-CW, 赛多利斯科学仪器有限公司)、真空干燥箱(DZF-6030, 上海精宏实验设备有限公司)和鼓风干燥箱(DHG-9030A, 上海精宏实验设备有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 胱胺单体的合成

称取3.00 g(13 mmol)胱胺二盐酸盐并加入至50 mL烧杯中,随后加入40 mL蒸馏水并搅拌5~10 min使固体完全溶解。加入2.50 g(44 mmol)KOH并搅拌20 min使反应进行完全。将反应溶液用25 mL CH₂Cl₂萃取4次后,用Na₂SO₄干燥并分离得到有机相,静置约10 min后用布氏漏斗抽滤,蒸馏后得到浅黄色液体(1.41 g,产率为68.64%)。产物胱胺(cystamine, Cy)不稳定,需现配现用。

2.2.2 自修复聚氨酯(PUHD)的合成

通过两步法合成一系列样品,样品记为PUHD-*X*(其中*X*为IPDI与PTMEG中官能团的当量比,即*R*值,此处*R*=[IPDI]/[PTMEG]),*X*分别为1.3, 1.5, 1.7和1.9。以PUHD-1.7的聚合过程为例,选取分子量为1000 g/mol的低聚物PTMEG作为反应原料。首先,称取3 g(3 mmol)PTMEG加入三口烧瓶,随后置于真空干燥箱中抽真空,在80 °C下保温2 h以完全去除水分。取1.132 g(5.1 mmol)IPDI和10 mg DBTDL溶于10 mL无水DMAc中,并用滴液漏斗逐滴加入三口烧瓶中,这一过程需要10~15 min。随后,在N₂气氛和80 °C下连续搅拌4 h(转

速为 150 r/min)以完成初步的扩链,最终得到粘稠状预聚物。随后将 0.53 g(2.1 mmol)4-HD 一次性加入三口烧瓶中并补加 10 mL 无水 DMAc。随着反应进行,反应溶液的粘度会逐渐增加,因此需及时补加溶剂。反应 12 h 后,加入适量 CHCl_3 稀释溶液以降低粘度。将反应溶液倒入聚四氟乙烯 (PTFE) 模具 (100 mm×100 mm×10 mm) 中,并先后于 60 °C 鼓风干燥箱和真空干燥箱中放置 12 h

以完全去除溶剂,制备出无气泡的 PUHD 薄膜样品并用于后续测试。通过调节 R 值合成了一系列样品,分别记为 PUHD-1.3、PUHD-1.5、PUHD-1.7 与 PUHD-1.9。聚合反应方程如图 1a 所示,合成工艺参数与配料比如表 1 所示。基于上述合成工艺,选取 $R = 1.5$,以 Cy 取代 4-HD 为扩链剂合成产物 PUCy-1.5。

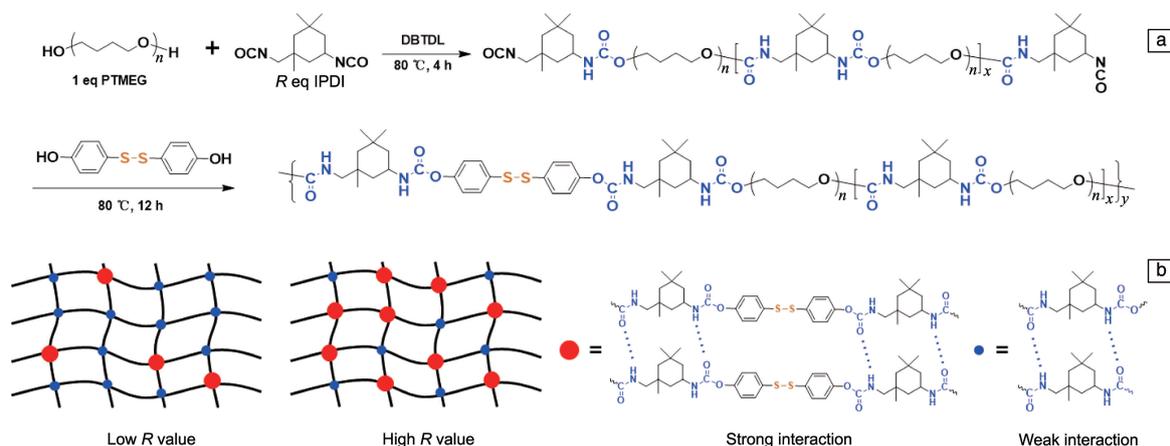


图 1 PUHD 的合成路线(a)以及在不同 R 值下,由软相和硬相构成的理想网络结构(b)

Fig. 1 The synthesis route(a) and ideal network structures(b) of PUHD composed of soft and hard phase with different R values

表 1 用于合成自修复聚氨酯的单体及其用量

Table 1 Monomers and dosage used for synthesizing self-healing polyurethanes

Sample	PTMEG/mol	IPDI/mol	4-HD/mol
PUHD-1.3	3.0	3.9	0.9
PUHD-1.5	3.0	4.5	1.5
PUHD-1.7	3.0	5.1	2.1
PUHD-1.9	3.0	5.7	2.7

2.3 样品表征

采用傅里叶红外光谱仪 (Nicolet iS50, 美国 Perkin Elmer 公司) 表征样品的分子结构,采用衰减全反射 (ATR) 模式,扫描范围 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,分辨率 2 cm^{-1} ,扫描 32 次。采用动态力学分析仪 (DMA1, 瑞士 Mettler Toledo 公司) 测试样品的流变性能,样品的尺寸为 $10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ (长×宽×厚),采用拉伸模式测试样品的储能模量与损耗模量,测试动态力为 1 N,升温速率为 5 °C/min ,温度范围为 $-80 \sim 100 \text{ °C}$,最大振幅为 $10 \text{ }\mu\text{m}$;通过应力松弛模式测试样品的分子链流动性,测试温度为 25 与 60 °C,达到指定温度后保温 10 min,1%应变下测试 30 min。采用 X 射线衍射仪 (D8 Advance, 德国 Bruker 公司) 分析样品的结构 (Cu , $\text{K}\alpha$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$,步长为 0.02° ,停留时间 24 s),在 $5.00^\circ \sim 60.00^\circ$ 范围内

扫描。采用电子万能试验机 (UTM2103, 深圳三思纵横有限公司),基于 ASTM D412 标准测试样品的力学性能,单轴拉伸样条为标准哑铃型 (中心宽度 2 mm,两端宽度 5 mm,标准长度 10 mm),厚度以实际测试为准,拉伸速率为 100 mm/min ,采用 50 N 的力传感器,实验至少测试 3 组样品取平均值;自修复测试是用刀片将哑铃型样品从中部完全切断,并将断面对接以使切口尽可能吻合。将样品放入 25 °C 烘箱中进行修复后测试其力学性能,并分别计算样品的断裂伸长率与拉伸强度的修复效率。

3 结果与讨论

3.1 PUHD 分子结构设计

本文通过两步法合成自修复聚氨酯 (PUHD),预聚反应中 R 值在 1.3~1.9 之间变化,通过这种方式实现了初步的链延伸并形成了短硬段。含有二硫键的 4-HD 作为第二种扩链剂在后续聚合反应中消耗剩余的异氰酸根基团 ($-\text{NCO}$),同时形成长硬段。改变 R 值会改变聚合产物分子式中 x 和 y 的比值,如图 1a 所示,进而调整长/短硬段的比例,从而对产物的力学与自修复性能进行优化。

当 R 值较低时,分子结构中短硬段的含量较高,随着 R 值提高,长硬段的含量会逐渐增加。大量的氨基甲酸酯基团 ($-\text{NHCOO}-$) 通过氢键作用自发驱动硬段组装

形成硬相, 作为分子网络中的动态交联点, 如图 1b 所示。其中长硬段之间的氢键作用较强, 能够作为强节点改善聚氨酯的断裂强度。短硬段之间以及短硬段与长硬段之间的氢键易于断裂, 这有助于改善弹性体的自修复性能。通过引入大量氢键并设计特殊的硬段结构, 制备了兼具力学性能的室温自修复聚氨酯。

采用红外光谱表征脍胺与产物的分子结构, 图 2a 是几种聚合产物的红外光谱。3308 cm^{-1} 处是—NH—的特征吸收峰。2250~2260 cm^{-1} 处没有出峰, 表明反应物中的—NCO 已完全参与反应。1600~1750 cm^{-1} 处的宽峰属于羰基(—C=O)的特征吸收峰。1100 cm^{-1} 处是 PTMEG 中醚键(—O—)的特征吸收峰。综上所述, 成功合成了 PUHD 弹性体。

图 2b 是脍胺的红外光谱, 3356 和 3267 cm^{-1} 处是氨基(—NH₂)的伸缩振动吸收峰。1588 cm^{-1} 处的峰为—NH₂的弯曲振动吸收峰。633 cm^{-1} 处的弱吸收峰归属于 C—S 键的伸缩振动, 通过红外测试初步说明了脍胺的成功合成。

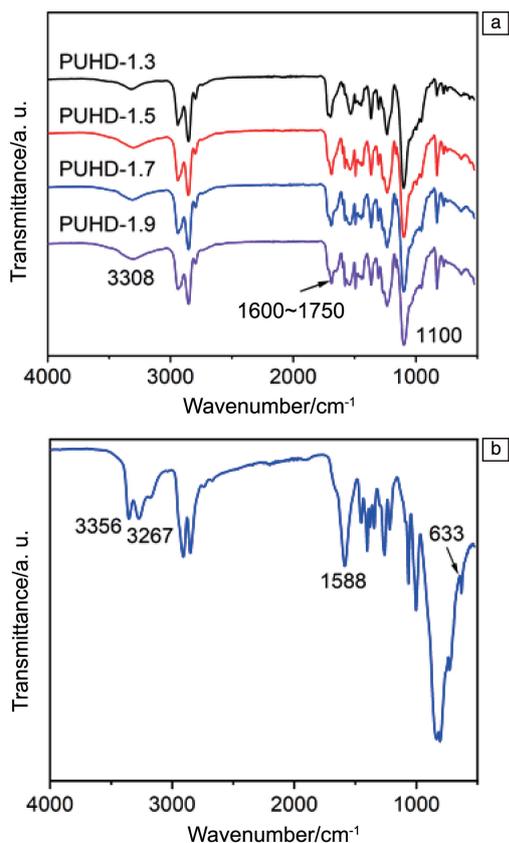


图 2 PUHD(a)与脍胺(b)产物的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of PUHD (a) and cystamine (b) products

由 PUHD 的 XRD 图谱(图 3)可以看出, 4 组样品的衍射曲线仅在 20.46° 处有一个明显的宽衍射峰, 这一结

果充分说明了合成的自修复聚氨酯为非结晶的无定形结构, 奠定了 PUHD 在室温下良好的自修复能力。

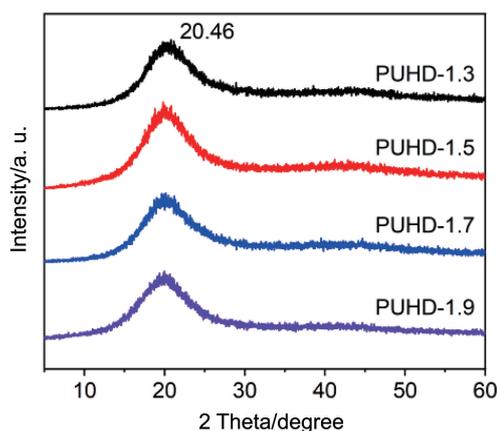


图 3 PUHD 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectra of PUHD

3.2 力学与自修复性能表征

PUHD 自修复前后的力学性能如图 4 和表 2 所示。可以看出, PUHD 的应力-应变曲线可划分为明显的 3 个部分。在第一阶段, PUHD 的强度始终较低, 弹性模量不断减小。在第二阶段, 强度随着应变的提升而缓慢升高, 应力-应变曲线近似线性。最后, PUHD 的强度在较

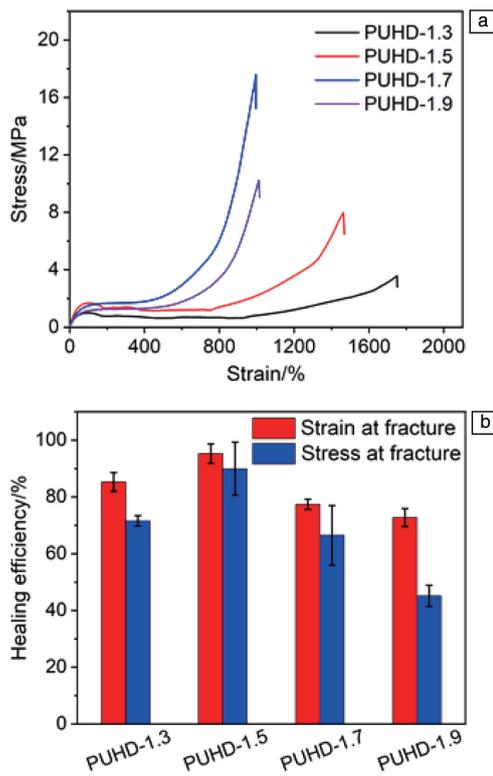


图 4 PUHD 的应力-应变曲线(a)与自修复效率(b)

Fig. 4 The stress-strain curves (a) and self-healing efficiency (b) of PUHD

表 2 原始 PUHD 样品的力学性能

Table 2 Mechanical properties of original PUHD samples

Sample	UTS/ MPa	Elongation at break/%	Toughness/ (MJ/m ³)
PUHD-1.3	3.30±0.57	1672.04±67.57	20.12±1.98
PUHD-1.5	7.53±1.01	1447.80±15.87	31.98±2.28
PUHD-1.7	16.11±1.66	1011.20±36.22	38.98±2.73
PUHD-1.9	12.02±0.46	979.89±29.59	29.90±1.97

小的应变范围内急剧升高,随后迅速发生断裂。应变硬化效应赋予了 PUHD 优异的强度^[26, 27]。

通过调节 R 值对 PUHD 的力学性能进行调节,同时其自修复性能也会发生变化。结果表明,当 R 值为 1.5 时,样品 PUHD-1.5 的综合性能最佳,拉伸强度、断裂伸长率与韧性分别为 7.53 MPa、1447.80%与 31.98 MJ/m³。

此外,较低的弹性模量(4.53 MPa)与良好的室温自修复能力(25 °C下修复 6 h,应力与应变分别达到初始水平的 89.95%与 95.29%)使得 PUHD-1.5 成为一种性能优良的自修复弹性体材料,在柔性电子器件、可拉伸导体与软机器人等领域具有广泛的应用前景。

通过应力-应变曲线进一步评估了 PUHD 的自修复能力。将标准的哑铃型样品从中部完全切断,随后手动拼接切口并放置于 25 °C 鼓风干燥箱中使其自发修复,分别

测试了修复 1, 2, 4 与 6 h 后的样品的应力-应变曲线,结果如图 5 所示。由于分子结构中含有大量的氢键,且硬段的含量较低,如表 3 所示,PUHD-1.3 的自修复速率最快,修复 4 h 后其力学曲线与初始状态相当,然而其拉伸强度并不理想,并且在拉伸过程中产生了严重的蠕变,如图 5a 所示。PUHD-1.7 与 PUHD-1.9 的自修复性能较差,如图 5c 与 5d 所示,分子结构中的长硬段含量较高,限制了分子链的流动性。一方面,随着 R 值增加,二硫键的含量提高,这有利于改善自修复性能;另一方面,由于 IPDI 与 4-HD 的引入,硬段含量的提高增加了链段的刚性,降低了分子链的流动性,因此,PUHD-1.5 的整体性能最为平衡,具有良好的力学性能与修复速率,断裂伸长率在修复 4 h 后基本恢复,修复 6 h 后其应力-应变曲线与初始状态接近,如图 5b 所示。

为了更直观地说明 PUHD 的自修复性能,以 PUHD-1.5 为例,将切断的样条重新拼接,并定性评估其在室温下的修复能力,如图 6 所示,测试方法如下:将尺寸为 45 mm×10 mm×0.5 mm 的矩形样条完全切断并将中间部分染色以便于观察,随后将样条手动拼接。由于断面处链段的运动和动态键的重组,样品的力学性能逐渐恢复,室温下修复 15 min 后即可吊起 500 g 的砝码,修复 6 h 后能够进行高倍拉伸而不发生断裂,表明 PUHD-1.5 具有良好的力学性能与快速修复的能力。

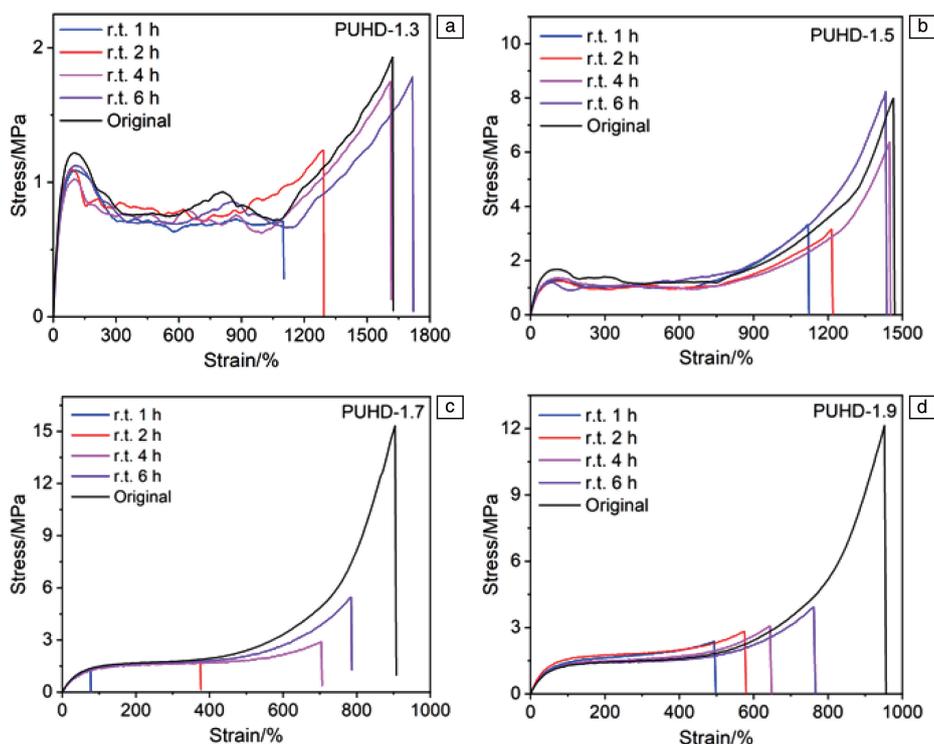


图 5 在 25 °C 下修复不同时间的 PUHD-1.3(a)、PUHD-1.5(b)、PUHD-1.7(c) 与 PUHD-1.9(d) 的应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves of PUHD-1.3(a), PUHD-1.5(b), PUHD-1.7(c) and PUHD-1.9(d) with different self-healing time at 25 °C

表 3 PUHD 中长硬段与短硬段的含量

Table 3 Content of long and short hard segments in PUHD

Sample	Content of long hard segments/mol	Content of short hard segments/mol
PUHD-1.3	0.9	2.1
PUHD-1.5	1.5	1.5
PUHD-1.7	2.1	0.9
PUHD-1.9	2.7	0.3

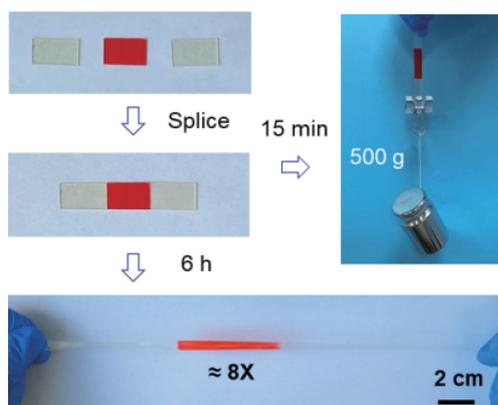
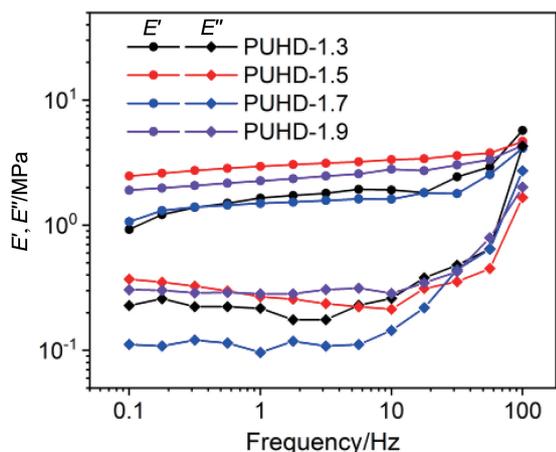


图 6 PUHD-1.5 修复后吊起重物与拉伸的光学照片

Fig. 6 Optical images of PUHD-1.5 for lifting a heavy weight and stretching after healing

采用动态力学分析表征 PUHD 的流变性能, 在 25 °C 条件下测试了 0.1 ~ 100 Hz 范围内样品的储能模量(E')与损耗模量(E'')的变化趋势, 由图 7 可以看出, 在该频率范围内 4 组样品的 E' 始终大于 E'' , 表明弹性形变占据主导^[7], 可知 PUHD 主要表现为弹性固体而不是类流体材料, 这对于防止材料在使用过程中的结构变形是非常重要的。

图 7 PUHD 的储能模量(E')与损耗模量(E'')Fig. 7 Storage modulus(E') and loss modulus(E'') of PUHD

综上所述, PUHD-1.5 的综合性能最优, 后续进一步分析了 PUHD-1.5 在 -80 ~ 100 °C 范围内 E' 与 E'' 的变化规律, 如图 8 所示。 E' 与 E'' 在升温过程中迅速降低, 在整个温度范围(-80 ~ 100 °C)内, E'' 始终低于 E' , 表明即使在 100 °C 的高温下 PUHD-1.5 仍未发生粘流转变, 热力学稳定性良好。在损耗角正切($\tan \delta$)曲线中仅观察到一个玻璃化转变的特征峰, 表明 PUHD-1.5 并未产生明显的相分离结构, 其玻璃化转变温度为 -40.8 °C。

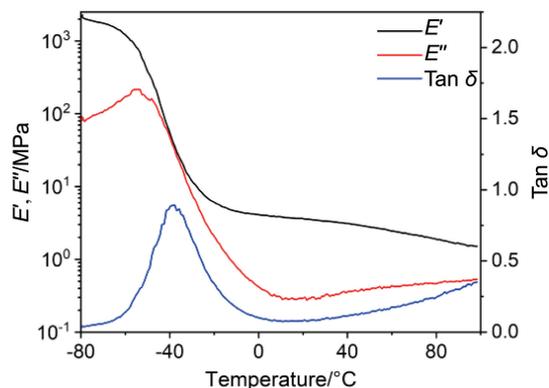


图 8 PUHD-1.5 在 -80 ~ 100 °C 下的动态力学分析曲线

Fig. 8 Dynamic mechanical analysis (DMA) curves of PUHD-1.5 at -80 ~ 100 °C

3.3 分子结构对 PUHD 自修复性能的影响

研究了扩链剂的分子结构对 PUHD 整体性能的影响, 以 Cy 替代 4-HD 为扩链剂合成 PUCy-1.5, PUHD-1.5 与 PUCy-1.5 的分子结构如图 9 所示。通过单轴拉伸测试评估了两者的力学与自修复性能, 结果如图 10a 所示。可以看出, PUCy-1.5 的拉伸强度与断裂伸长率分别为 (48.93 ± 1.83) MPa 与 $(577.54 \pm 17.34)\%$, 远高于 PUHD-1.5。Cy 属于脂肪族小分子单体, 其分子结构体积小, 空间位阻较低, 此外, Cy 中的 $-\text{NH}_2$ 与 $-\text{NCO}$ 反应生成的脲基之间的强氢键作用使得 PUCy-1.5 的分子间作用力较强, 对其拉伸强度有显著提升。相比之下, 基于 4-HD 的 PUHD 的分子结构中仅有弱氢键存在, 且苯环结构的体积较大, 有效降低了分子间作用力, 这有利于改善聚氨酯的分子链流动性。后续的自修复测试与应力松弛测试进一步说明了上述结论。PUCy-1.5 的室温修复性能差, 修复 24 h 后, 其拉伸强度与断裂伸长率的修复效率仅有 46.30% 与 17.20%, 如图 10b 所示。

为了探究 PUHD-1.5 自修复性能的来源, 通过动态力学分析测试了 PUHD-1.5 的应力松弛曲线, 以研究其粘弹性行为。在 1% 的固定应变下, 监测松弛模量在不同温度下随时间的变化, 结果如图 10c 所示。随着温度从 25 转变到 60 °C, 松弛速率加快, 这表明随着温度升高, 应力松弛过程加剧。特征弛豫时间表示松弛模量(G)达

到初始模量(G_0)的 $1/e$ (37%)所需的时间。PUHD-1.5 在 25 和 60 °C 下的特征弛豫时间分别为 23.45 与 7.01 min, 在室温下 PUHD-1.5 表现出明显的应力松弛现象, 且这

一过程在 60 °C 下大大加快。最终结果表明, 由弱氢键主导的松散堆积的聚集态结构显著改善了 PUHD-1.5 的室温修复能力。

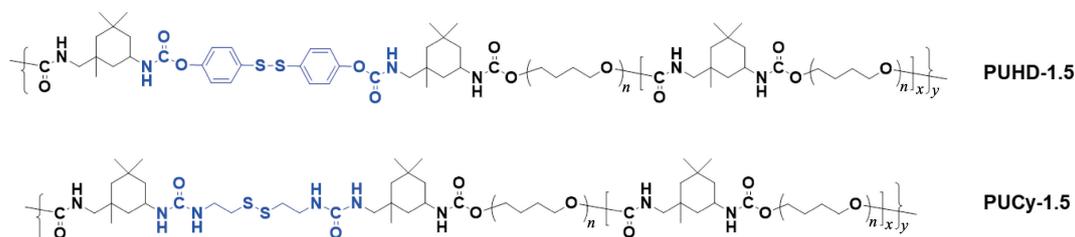


图 9 PUHD-1.5 与 PUCy-1.5 的化学结构

Fig. 9 Chemical structures of PUHD-1.5 and PUCy-1.5

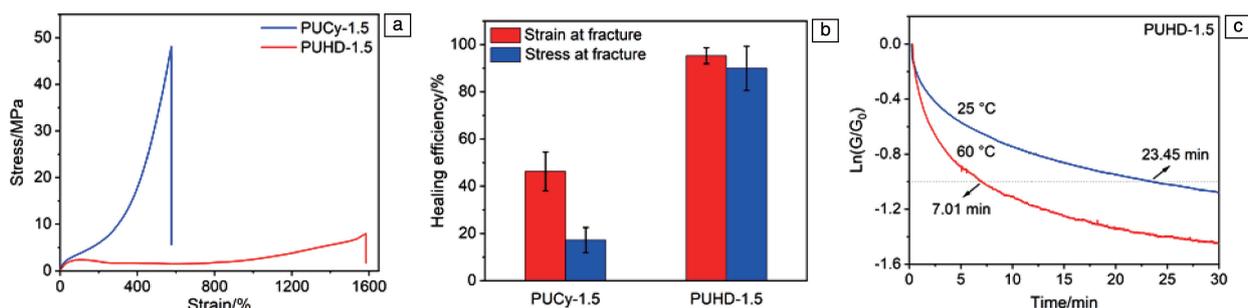


图 10 PUHD-1.5 与 PUCy-1.5 的应力-应变曲线(a)、自修复效率(b)以及 PUHD-1.5 的应力松弛曲线(c)

Fig. 10 Stress-strain curves(a) and self-healing efficiency(b) of PUHD-1.5 and PUCy-1.5, and stress relaxation curves of PUHD-1.5(c)

4 结论

(1) 本文通过两步扩链反应合成了具有长/短硬段结构的室温自修复弹性体(PUHD), 引入了二硫键与大量的弱氢键作为动态键以提高室温下弹性体力学性能的修复效率。以 PTMEG 为软段, IPDI 与 4-HD 为扩链剂共同构成硬段, 通过改变单体的物质的量的比(R 值)调控分子结构中硬段的结构, 以优化 PUHD 的性能。重点探究了 PUHD 自修复前后力学性能的变化规律以及微观结构对聚氨酯宏观自修复性能的影响。

(2) PUHD-1.5 的玻璃化转变温度为 -40.8 °C, 在 $-80 \sim 100$ °C 范围内热稳定性良好, PUHD-1.5 的抗拉强度与韧性分别为 7.53 MPa 与 31.98 MJ/m³, 在 25 °C 下修复 6 h, 拉伸强度与断裂伸长率分别恢复至初始水平的 89.95% 与 95.29%。PUHD-1.5 综合性能优良, 可应用于柔性电子器件、软机器人等领域。

(3) 研究了硬段的分子结构对 PUHD 自修复性能的影响, 以胱胺为扩链剂合成 PUCy-1.5 并测试了它在室温下的力学性能与自修复效率。结果表明, PUCy-1.5 的拉伸强度远高于 PUHD-1.5, 但难以在室温下自发修复, 修复 24 h 后, 其拉伸强度与断裂伸长率仅恢复至初始

值的 46.30% 与 17.20%, 松散堆积的聚集态结构改善了 PUHD-1.5 的自修复能力。

参考文献 References

- [1] XU Z, CHEN L, LU L, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2021, 31(1): 2006432.
- [2] KRISADA A A, DANIEL C. Chemical Engineering Journal [J], 2023, 452: 139055.
- [3] ZHOU S, DENG K, XU Z, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2022, 442: 136083.
- [4] WANG J, LAI J, JIA X, *et al.* Journal of Materials Chemistry C [J], 2022, 10(30): 10895-10901.
- [5] XU W, WONG M C, GUO Q, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2019, 7(27): 16267-16276.
- [6] LI F, XU Z, HU H, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2021, 410: 128363.
- [7] KHATIB M, ZOHAR O, SALIBA W, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2020, 30(22): 1910196.
- [8] GUO Y, YANG L, ZHANG L, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2021, 31(50): 2106281.
- [9] LI Z, ZHU Y L, NIU W, *et al.* Advanced Materials [J], 2021, 33(27): 2101498.
- [10] WANG D, XU J, CHEN J, *et al.* Advanced Functional Materials

- [J], 2020, 30(3): 1907109.
- [11] LI J, NIU H, YU Y, *et al.* ACS Applied Polymer Materials[J], 2021, 3(7): 3373–3382.
- [12] SONG Y, LIU Y, QI T, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2018, 57(42): 13838–13842.
- [13] 张幼维, 朱文凡, 李闯, 等. 中国材料进展[J], 2023, 42(7): 566–574.
ZHANG Y W, ZHU W F, LI C, *et al.* Materials China[J], 2023, 42(7): 566–574.
- [14] YANG Z, SUN D. Journal of Applied Polymer Science[J], 2020, 137(45): 49413.
- [15] ZHANG J, ZHANG C, SONG F, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2022, 429: 131848.
- [16] GUO H, HAN Y, ZHAO W, *et al.* Nature Communications[J], 2020, 11(1): 2037.
- [17] KANG J, SON D, WANG G-J N, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(13): 1706846.
- [18] ZHANG L, LIU Z, WU X, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31(23): 2006432.
- [19] CAO P F, LI B, HONG T, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2018, 28(22): 1800741.
- [20] YE G, QIU J, FANG X, *et al.* Materials Horizons[J], 2021, 8(3): 1047–1057.
- [21] CHENG Y, CHAN K H, WANG X Q, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2021, 31(32): 2101825.
- [22] RONG J, ZHONG J, YAN W, *et al.* Polymer[J], 2021, 221: 123625.
- [23] QU Q, WANG H, HE J, *et al.* Soft Matter[J], 2020, 16(39): 9128–9139.
- [24] HU J, MO R, SHENG X, *et al.* Polymer Chemistry[J], 2020, 11(14): 2585–2594.
- [25] XIE J, FAN L, YAO D, *et al.* Materials Today Chemistry[J], 2022, 23(14): 100708.
- [26] LI Y, LI W, SUN A, *et al.* Materials Horizons[J], 2021, 8(1): 267–275.
- [27] PENG Y J, HE X, WU Q, *et al.* Polymer[J], 2018, 149: 154–163.

(编辑 吴锐)