

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.08.008

胱胺基自修复聚酰亚胺的合成与性能

李歆, 王玉龙, 翟燕, 赵玉立, 贾帅, 贺茂勇

(太原工业学院材料工程系, 太原 030008)

摘要: 自修复透明聚酰亚胺的分子结构设计和开发, 对于提升柔性光电器件的耐久性和使用寿命有着重要的现实意义。以胱胺、双酚A型二醚二酐和1,4-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯为原料, 采用化学亚胺化法制备了一系列含有脂肪族双硫键的共聚聚酰亚胺(SPI)。研究了胱胺单体含量对SPI薄膜化学结构、透明性、热性能、力学性能以及自修复性能的影响。结果表明, 合成的SPI与预期结构一致, 其分子量随着胱胺含量的增加而逐渐下降, 但胱胺物质的量分数较低时($\leq 50\%$)仍能获得相对较高数均分子量($M_n \geq 8 \times 10^4$ g/mol)的薄膜; 胱胺的加入保持了SPI良好的光学性能, 但在一定程度上降低了SPI的热稳定性和力学性能。当胱胺物质的量分数为50%时, SPI5薄膜在500 nm处的透光率为84.1%, 黄度指数为7.7, 起始分解温度为415 °C, 拉伸强度为85.08 MPa。通过划痕愈合试验和拉伸测试评估了SPI薄膜的自修复性能, SPI5在185 °C下热处理24 h可使划痕完全愈合, 基于拉伸强度测算的修复效率高达92.37%。应力松弛实验表明, SPI5在玻璃化转变温度区间具有更短的松弛时间和较低的松弛活化能, 预示着双硫键的快速交换反应和聚合物网络高效率的拓扑重排, 为实现其自愈合提供了基础。

关键词: 聚酰亚胺; 胱胺; 共聚; 自修复; 应力松弛

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)08-0058-10

Synthesis and properties of cystamine-based self-healing polyimide

LI Xin, WANG Yulong, ZHAI Yan, ZHAO Yuli, JIA Shuai, HE Maoyong

(Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract : The molecular structure design and development of self-healing transparent polyimides have important practical significance for improving the durability and service life of flexible optoelectronic devices. Using cystamine, bisphenol A diethyl dianhydride and 1,4-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy) benzene as raw materials, a series of copolymerized polyimides (SPI) containing aliphatic disulfide bonds were prepared through chemical imidization method. The effects of cystamine content on the chemical structure, transparency, thermal properties, mechanical properties and self-healing properties of SPI films were investigated. The results show that the chemical structures of copolymerized polyimides are consistent with the predetermined structures. The molecular weights of SPI decreases gradually with raising the contents of cystamine, and the films with relatively high number-average molecular weight ($M_n \geq 8 \times 10^4$ g/mol) can be still achieved when the mole fraction of cystamine is not more than 50%. The introduction of cystamine effectively remains the excellent optical properties of SPI films, while their thermal and mechanical properties are deteriorated to a certain extent. When the mole fraction of cystamine is 50%, the transmittance at 500 nm, yellowness index, onset temperature of thermal decomposition and tensile strength are 84.1%, 7.7, 415 °C and 85.08 MPa for SPI5 film, respectively. Additionally, the self-healing performance of these films were also evaluated via scratch healing experiments and tensile tests. Impressively, these scratches on the SPI5 surface can be completely healed under 185 °C for 24 h, and it also reveals the high self-healing efficiency of 92.37% based on tensile strength. According to the results of stress relaxation tests, it is found that the SPI5 film has the shorter relaxation time and lower activation energy in the glass transition temperature range, presenting the accelerated exchange reactions of disulfide bonds and efficient topological rearrangement in the polymer network, which contributes to its self-healing.

基金项目: 山西省基础研究计划项目(202203021212330, 202203021211211), 山西省高等学校科技创新项目(2022L521)

通信作者: 李歆, 副教授, 博士, 主要研究方向为功能高分子材料

收稿日期: 2025-06-06

引用格式: 李歆, 王玉龙, 翟燕, 等. 胱胺基自修复聚酰亚胺的合成与性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(8): 58-67.

LI Xin, WANG Yulong, ZHAI Yan, et al. Synthesis and properties of cystamine-based self-healing polyimide[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(8): 58-67.

Keywords : polyimide ; cystamine ; copolymerization ; self-healing ; stress relaxation

光学透明聚酰亚胺(PI)由于具有优异的耐热性、良好的透光性以及可弯折的特点,因而在未来光电设备制造技术领域中具有潜在的应用价值,尤其是在柔性显示器、柔性薄膜太阳能电池和可穿戴设备等方面^[1]。然而,柔性设备在运输和使用过程中的重复拉伸、折叠和摩擦易造成微观损伤和变形,所产生的微裂纹会影响材料的耐久性和使用寿命^[2]。因此,许多研究人员正致力于开发有效的方法,赋予PI自愈功能以自发修复此类机械损伤^[3-7]。自修复聚合物由于能够使用外部刺激源(光、紫外线、热等)恢复损伤,提高能源利用效率,因而在可持续制造领域备受关注^[8]。通常,聚合物的自修复性能可以通过内在或外在方法来实现^[9]。内在自愈性能可以通过物理相互作用或在聚合物链中引入可逆共价键来实现修复,而外在自愈性能则更多依赖于额外自愈剂的含量和分布情况^[10]。值得注意的是,作为一类重要的动态可逆共价键,二硫键因结合能低、易于发生交换反应以及可对多种刺激做出响应等特点,在自修复高分子材料合成领域引起了广泛关注^[11-12]。研究显示,借助双硫键之间的交换反应可以实现分子链的重组从而赋予聚合物自修复功能,甚至可使一些软质聚合物(如聚氨酯、橡胶、水凝胶等)在室温下实现完美修复^[13]。然而,对于硬质PI材料,由于其强刚性的结构特征,在自愈合功能性结构设计中仍面临诸多挑战。

全芳香族PI由电子给体(芳香二胺链节)和电子受体(芳香二酐链节)交替组成,易于形成电荷转移络合物(CTC),从而影响PI的耐热性和透光性^[14-15]。这种强分子内和分子间相互作用会阻碍分子链的流动性,使得PI显示出较高的玻璃化转变温度($T_g \geq 200\text{ }^\circ\text{C}$)^[16]。然而,对于自修复材料来讲,其修复温度与聚合物的 T_g 密切相关,低 T_g 意味着更温和且易于实现的修复条件^[17]。因此,与软质材料不同,具有高 T_g 的PI材料极难在低温下表现出自修复性能。当前,一种常见的合成策略是在分子链中设计柔性结构单元以增加分子链移动性从而获得修复特性。例如,采用长链的脂肪族二胺制备出半芳香族PI,其在室温下即可实现自修复,然而却表现出了类似于弹性体的力学性能特质,拉伸强度显著降低^[18]。随后,研究人员将动态共价键嵌入PI分子链结构以提升修复效率。利用芳香族二硫化物和含醚键的

长链脂肪二胺共聚得到PI,显示出极佳的修复效率(98%),而相对较低的耐热性($T_g < 100\text{ }^\circ\text{C}$)限制了其在高温领域的应用^[16]。此外,芳香二硫化物的引入通常会导致材料发黄,进而损伤材料的透光性^[19]。

为了克服上述问题,设计了一种基于脂肪族二硫键的自修复PI,即将脘胺(CY)结构单元嵌入由双酚A型二酐二酐(BPADA)和1,4-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯(6FAPB)构成的芳香族PI分子链中。在该体系中,CY作为修复功能性单体,一方面赋予了PI能够恢复损伤区域的活性单元(动态S—S键),另一方面通过柔性亚甲基的引入增加了分子链的运动能力。同时,BPADA中的柔性二酐基头将进一步增强CY链节的活动性,为PI实现快速的自修复提供基础^[18]。此外,6FAPB中庞大的三氟甲基(—CF₃)可以增加分子间自由体积并抑制分子间CTC的生成,从而赋予PI薄膜良好的透光性^[20]。通过合理调整单体比例,开发出一种兼具优异的自修复特性和透光性的PI薄膜,为制备基于可逆共价键的自修复PI提供新的策略。

1 实验部分

1.1 主要原材料

BPADA,6FAPB:纯度均为99%,天津众泰材料科技有限公司;

N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP):纯度为99.8%,上海阿达玛斯试剂有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):纯度为99.8%,上海麦克林生物化学技术有限公司;

乙酸酐:纯度为97%,成都市科龙化工试剂厂;

吡啶:纯度为99.5%,北京伊诺凯科技有限公司;

CY:实验室自制^[21]。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: NICOLET iS50,美国赛默飞世尔科技公司;

核磁共振波谱(NMR)仪: DRX 400,德国布鲁克有限公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪: K-Alpha XPS,美国赛默飞世尔科技公司;

凝胶色谱(GPC)仪: 1260 Infinity II LC,美国安捷伦科技公司;

紫外-可见光谱(UV-Vis)仪: U-3900,日本日立公司;

热重(TG)分析仪:STA 449 F3 Jupiter,德国耐驰仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20,美国TA公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800,美国TA公司;

划痕测试仪:DHZ,天津市精科联材料试验机有限公司;

偏光显微镜:ABX41,日本奥林巴斯公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7200 F型,日本电子株式会社;

拉伸试验机:TCS-2000型,高铁检测仪器(东莞)有限公司。

1.3 共聚聚酰亚胺(SPI)的合成

采用两步聚合工艺,以BPADA作为二酐,控制

二酐和二胺的总物质的量比为1:1,通过改变两种二胺(6FAPB/CY)的物质的量分数合成了7种PI,反应式如图1所示。在氮气保护下,将BPADA (2.602 g, 5 mmol)溶解于NMP (15 mL)中,向上述溶液中先加入一定量的6FAPB,待6FAPB完全溶解后,逐滴加入对应物质的量分数CY的NMP溶液,保持体系固含量为20%。在室温下连续搅拌24 h,得到黏稠的聚酰胺酸(PAA)溶液。随后将乙酸酐(1.17 mL, 12.5 mmol)和无水吡啶(1.00 mL, 12.5 mmol)加入上述PAA溶液,在50 °C下继续搅拌10 h。最后,将反应液缓慢倒入甲醇/水(二者体积比为1:1)混合液并快速搅拌,收集沉淀物再经甲醇洗涤3次,得到白色纤维状产物SPI。

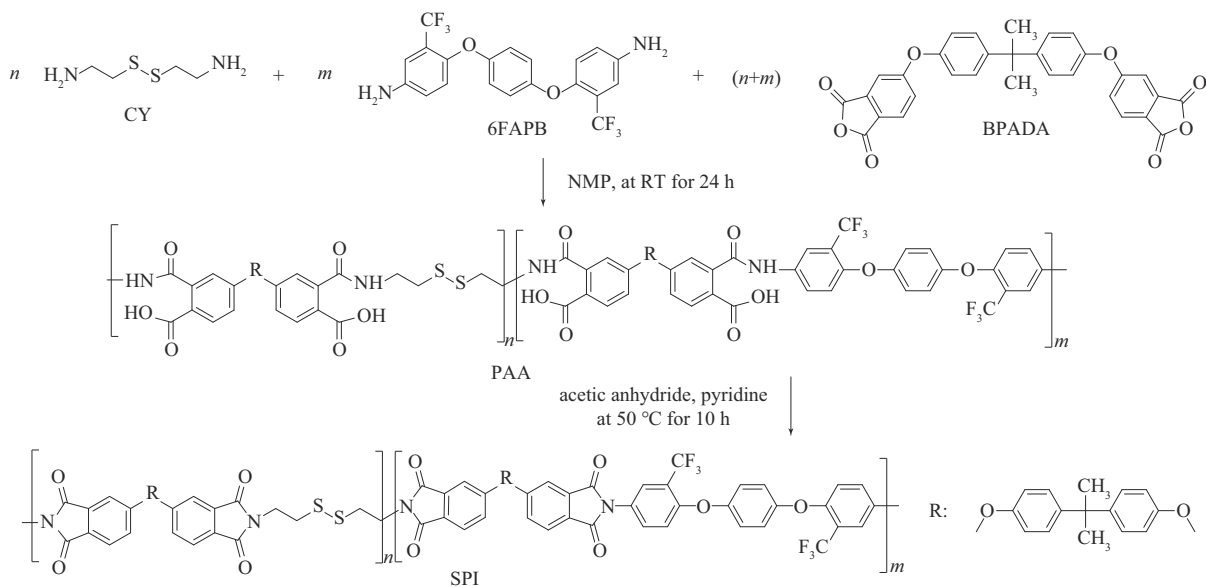


图1 SPI的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of SPI

1.4 SPI薄膜的制备

以DMAc为溶剂配制固含量为20%的SPI溶液。在室温下连续搅拌至SPI完全溶解后抽真空脱除溶液中的气泡,然后涂覆在玻璃底板上。按照程序逐步升温脱除溶剂:70 °C/3 h, 120 °C/3 h, 170 °C/2 h, 220 °C/1 h。冷却至室温后将玻璃板置于热水中等待SPI膜脱落,随后放入鼓风干燥箱70 °C下干燥6 h。

1.5 测试与表征

1.5.1 结构与分子量表征

FTIR测试:在衰减全反射模式下,扫描次数为32,测试范围为4 000~500 cm⁻¹。

核磁共振氢谱(¹H NMR)测试:溶于氘代二甲基

亚砷中进行测试。

XPS测试:激发源为Al K α 射线(1 486.6 eV),工作电压12 kV。

GPC测试:30 °C下,使用DMAc作为洗脱剂进行测试。

1.5.2 光学和热学性能表征

UV-Vis测试:采用颜色计算扫描模式,波长范围为200~800 nm,扫描速度为600 nm/min。

TG测试:氮气气氛下,温度范围35~800 °C,升温速率为10 °C/min,氮气流速50 mL/min。

DSC测试:氮气气氛下,温度范围35~300 °C,升温速率为10 °C/min。

DMA测试:在拉伸模式下,振幅为10 μ m,频率

为1 Hz,温度范围35~300 °C,升温速率为5 °C/min。在应力松弛实验中,施加0.001 N的预加载力,当达到预设温度时,施加2%的应变,并记录松弛模量随时间的变化。

1.5.3 自修复性能表征

通过定性和定量方法评估SPI薄膜的自愈合性能。首先,使用带有DN-52型刀片的划痕测试仪,在恒定负载(100 g)下制备损伤样品,划痕深度设置为薄膜厚度的一半。随后,将划伤薄膜在不同条件下置于烘箱中进行热处理,使用偏光显微镜和SEM观察SPI薄膜的划痕愈合情况。根据拉伸测试结果定量评估划痕SPI薄膜的自愈合效率。根据GB/T 1040.3-2006进行测试,样品被切割为50 mm×10 mm的矩形样条,拉伸速率为5 mm/min。每个样品进行3次独立测试。根据公式(1)计算自愈合效率(η)^[22]。

$$\eta = \frac{\sigma_h}{\sigma_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: σ_0 和 σ_h 分别为原始和愈合后薄膜的平均拉伸强度。

2 结果与讨论

2.1 SPI的分子结构

具有不同6FAPB和CY物质的量比的SPI及其分子量相关参数列于表1。由表1可见,随着CY物质的量比的增加,SPI的分子量逐渐下降,这一变化趋势与文献报道的含脂肪族二胺结构单元的PI分子量变化趋势相一致^[23]。事实上,由于高碱性的胺基容易与聚合过程中产生的PAA形成“盐桥”,从而干扰聚合反应的进行。值得注意的是,当CY的物质的量分数小于50% ($n_{6FAPB}:n_{CY} \geq 5:5$)时,样品仍具有相对较高的数均分子量($M_n \geq 8 \times 10^4$ g/mol)和较窄的分子量分布($PDI \leq 1.76$)。这是由于SPI的主链结构中含有—O—, —S—, —CH₂—等柔性键以及大体积侧基—CF₃,它们可以使得分子间自由体积增加,

进而有效抑制异质盐的形成,从而获得相对较高分子量的薄膜^[14]。然而,随着CY物质的量分数的增加及6FAPB物质的量分数的减少,反应体系碱性增加且—CF₃数量减少,进而导致了分子量显著降低。

采用FTIR表征SPI的化学结构(图2),不同6FAPB和CY物质的量比的SPI具有相似的特征吸收峰。其中,1 718 cm⁻¹和1 773 cm⁻¹处分别为C=O的对称伸缩振动和不对称伸缩振动,1 382 cm⁻¹处为C—N—C的伸缩振动峰。此外,在1 660 cm⁻¹和1 550 cm⁻¹处没有出现PAA结构中C=O伸缩振动和C—NH弯曲振动的吸收峰,表明通过当前的制备工艺可使SPI完全亚胺化。

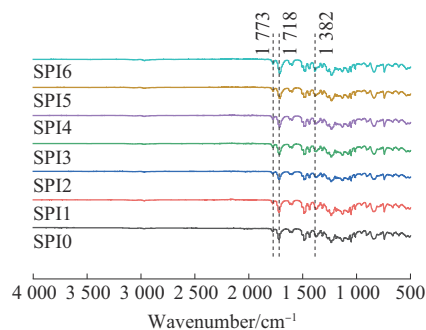


图2 不同SPI的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of different SPI

进一步采用¹H NMR和XPS对SPI的结构进行表征,以证实SPI分子链中CY结构单元的存在。以SPI5的¹H NMR谱图(图3)为例,2.95和3.81处的化学位移分别归属于CY结构单元中—CH₂—S—和—N—CH₂—中的两种不同的氢质子。在低场区域7~8处的峰则对应各种芳香氢质子的化学位移^[20]。图4为SPI5的高分辨率S 2p XPS谱图,由图4可见,163.65 eV和164.90 eV处的结合能峰分别归属于C—S和S—S键^[24]。上述结果表明源自CY的双硫基团已成功嵌入PI的结构中。

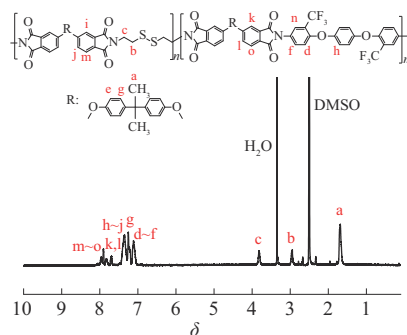


图3 SPI5的¹H NMR谱图

Fig. 3 ¹H NMR spectra of SPI5

表1 不同6FAPB和CY物质的量比的SPI及其分子量

Tab. 1 SPI with different molar ratio of 6FAPB to CY and its molecular weight

Samples	$n_{6FAPB}:n_{CY}$	$M_n/(10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_w/(10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$	PDI
SPI0	10:0	17.59	28.54	1.62
SPI1	9:1	14.92	23.78	1.59
SPI2	8:2	12.14	20.81	1.71
SPI3	7:3	9.69	15.86	1.64
SPI4	6:4	8.36	14.72	1.76
SPI5	5:5	8.10	14.08	1.73
SPI6	4:6	6.84	12.41	1.81

Note: PDI is polymer dispersity index.

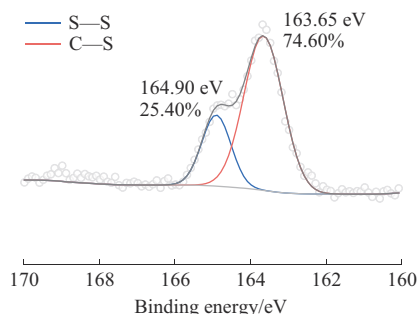


图4 SPI5的高分辨率S 2p XPS谱图

Fig. 4 High-resolution S 2p XPS spectra of SPI5

2.2 光学、热学和力学性能

通过UV-Vis评估了SPI的光学透明度和黄度

指数。由于6FAPB中高电负性的 $-\text{CF}_3$ 能够降低分子内和分子间外的电荷作用,抑制CTC的形成^[20],从而保证了SPI0优异的光学性能。图5为SPI薄膜的光学、热学和力学性能,表2为相应的SPI薄膜的光学、热学和力学性能参数。结合图5a和表2来看,对于厚度为80 μm 的SPI薄膜,其500 nm处的透光率均为高于83%,截止波长均小于380 nm,黄度指数均低于8.3。这说明CY单体的加入对于薄膜透光性的影响并不显著。事实上,通过在分子链中引入含氟基团和脂肪族的结构均可以减少或切断共轭单元,降低电荷转移作用,从而提升PI薄膜的透

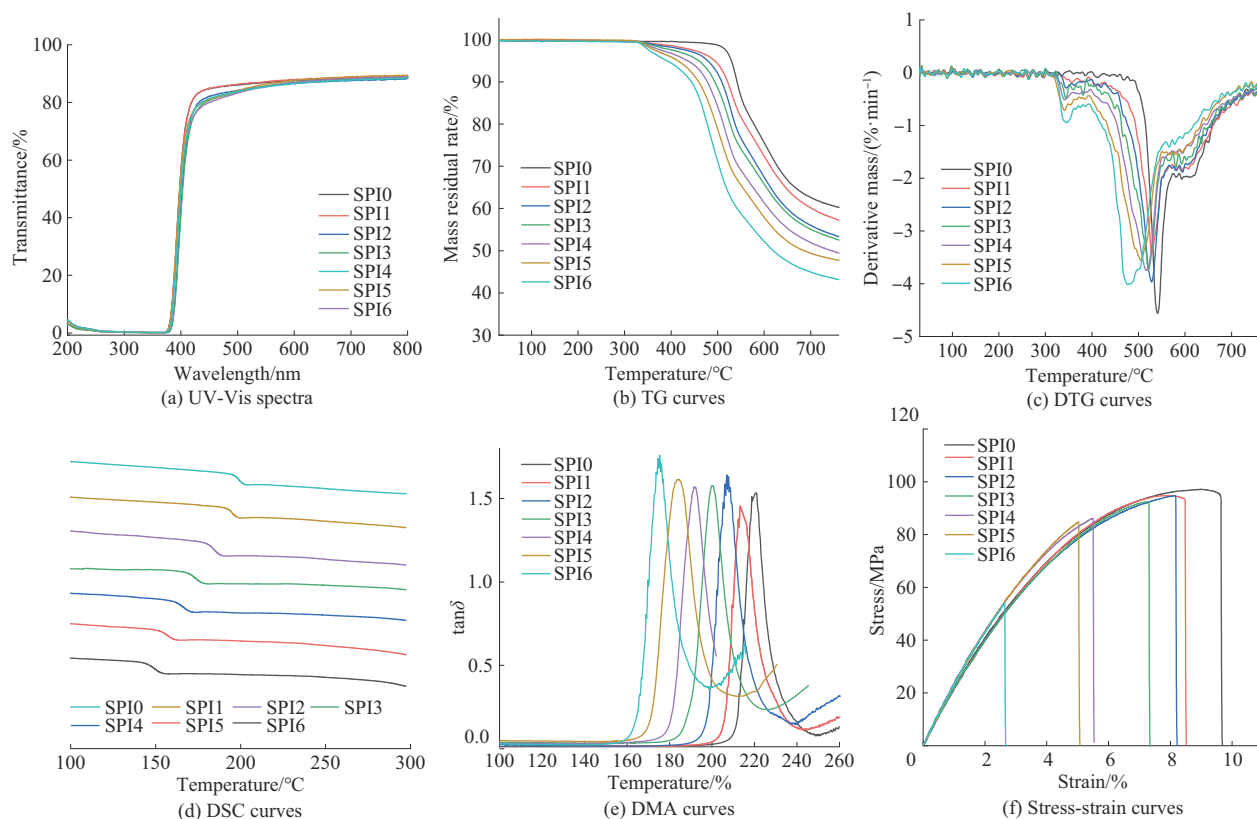


图5 不同SPI薄膜的光学、热学和力学性能

Fig. 5 Optical, thermal and mechanical properties of different SPI films

表2 不同SPI薄膜的光学、热学和力学性能参数

Tab. 2 Optical, thermal and mechanical parameters of different SPI films

Samples	$\lambda_{\text{cut}}/\text{nm}$	$T_{500\text{nm}}/\%$	YI	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{g,DSC}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{g,DMA}}/^{\circ}\text{C}$	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/GPa	Elongation at break/%
SPI0	369	86.09	3.8	530	200	220	97.24	2.32	9.72
SPI1	368	86.36	4.0	494	195	214	94.91	2.28	8.57
SPI2	373	84.20	5.9	478	185	207	94.20	2.27	8.21
SPI3	374	84.06	6.4	460	174	200	92.94	2.23	7.30
SPI4	372	83.83	7.2	436	167	192	87.74	2.24	5.63
SPI5	370	84.10	7.7	415	155	182	85.08	2.26	5.08
SPI6	372	83.31	8.3	391	150	175	52.61	2.15	2.57

Notes: λ_{cut} is cut-off wavelengths; $T_{500\text{nm}}$ is transmittance at 500 nm; YI is yellowness index; $T_{5\%}$ is onset decomposition temperature at a mass loss of 5%; $T_{\text{g,DSC}}$ and $T_{\text{g,DMA}}$ is glass transition temperatures determined using DSC and DMA, respectively.

光性。在该体系中, CY 物质的量分数的增加伴随着 6FAPB 物质的量分数的降低。尽管 $-\text{CF}_3$ 数量的减少不利于 SPI 薄膜透明性的提升, 但增加的来源于 CY 的脂肪链结构可以平衡这一弊端, 使得 SPI 薄膜保持了良好的光学透光性^[14]。

通过 TG 测试评估了 SPI 薄膜的热稳定性。CY 的引入改变了 SPI 的热分解途径, 且随着 CY 物质的量分数的增加, PI 的起始分解温度($T_{5\%}$)有所下降(如图 5b 和图 4c 所示)。在 400 °C 以下发生了第一阶段的分解, 这可能是由于分子链中稳定性相对较差的 S—S 和 S—C 键断裂所致^[25]。在 400 °C 以后高温阶段的分解主要是由于 PI 主链的断裂, 包括酰亚胺环的裂解和脱羧、芳香环以及连接芳环的醚键的断裂等热解过程^[26]。

PI 的耐热性通常可采用 T_g 作为物理量度, T_g 值越高, PI 的耐热性就越好。相对地, T_g 值越低意味着聚合物的分子链更容易运动, 进而有利于促进自愈合的进行^[17]。因此, 在聚合物的耐热性和修复性能之间存在着一定的权衡关系。分别采用 DSC 和 DMA 测试了 SPI 薄膜的 T_g 。在 DSC 曲线中(图 5d), SPI 呈现出典型的玻璃化转变行为, 且随着 CY 物质的量分数的增加, T_g 向低温方向移动。在 DMA 曲线中显示出一致的变化趋势(图 5e)。这主要是由于引入了来自于 CY 中脂肪链结构和双硫键, 提高了分子链的柔性, 使得分子链的运动能力提升, 进而为 PI 实现自修复提供了基础。

通过拉伸试验评估了 SPI 薄膜的力学性能。随着 CY 的加入, SPI 薄膜的拉伸强度有所下降(图 5f)。从分子链的结构来看, 6FAPB 的物质的量分数随着 CY 物质的量分数的增加而降低, 从而使得 SPI 分子结构中的刚性苯环和 $-\text{CF}_3$ 数量减少, 分子动态 S—S 键和柔性基团亚甲基数量增加, 这会导致材料力学性能和热性能的下降。此外, 这一变化与 SPI 分子量的变化趋势一致, 说明分子量的降低也会弱化薄膜力学性能。值得注意的是, 当 CY 含物质的量分数 $\leq 50\%$ 时, SPI5 拉伸强度可以保持在 85 MPa 以上(表 2), 相比大多数自修复 PI 材料表现出更佳的力学性能^[16,18,24]。

2.3 自修复性能

经过对 SPI 薄膜综合性能评估后, 筛选 SPI0, SPI1, SPI3 和 SPI5 作为研究对象, 通过偏光显微镜和 SEM 对其自修复行为进行定性评估。通过划痕

实验机在原始薄膜表面施加恒定载荷产生一字型划痕, 将损伤的薄膜在 $T_{g, \text{DSC}} + 30$ °C 温度下进行热处理, 并通过偏光显微镜观察划痕愈合的情况。热处理 6 h 后所有样品的划痕均有变窄, 如图 6 所示, 这是因为在温度的刺激下, 分子链运动逐渐被激活^[27]。值得注意的是, 随着时间延长至 24 h, SPI5 的划痕几乎消失, 显示出最佳的愈合能力。按划痕可见度递增顺序排列: SPI5 < SPI3 < SPI1 $\approx$ SPI0, 这说明源自 CY 中二硫键在自愈过程中发挥了重要作用。

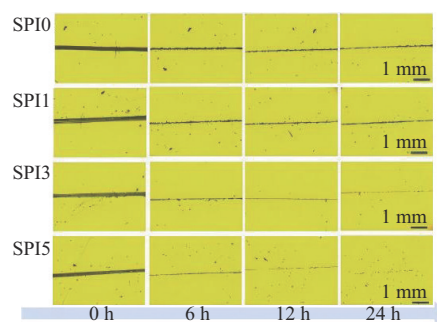


图6 不同SPI薄膜的划痕愈合过程

Fig. 6 Self-healing processes of scratched different SPI films

使用 SEM 观察修复前后的划伤 SPI5 薄膜的表面和断面的微观形貌。原始薄膜厚度为 80.2 μm , 划痕深度为 41.5 μm , 如图 7a 所示。在 185 °C 下热处理 24 h 后, 薄膜划痕几乎完全消失, 如图 7b 和图 7d 所示。结合 XPS (图 8) 的测试结果, 损伤和愈合的薄膜表面硫元素结合能峰位基本相同, 表明在愈合前后硫元素没有键合方式的改变。推测其修复机理为划伤的薄膜在动态二硫键的相互交换作用下完成了自修复过程, 而没有发生其他化学变化^[28]。

采用拉伸测试仪对上述样品的自修复性能进行定量评价, 依据划伤薄膜修复前后的拉伸强度计算出样品在不同条件下的修复效率, 见表 3。结果显示, 在 $T_{g, \text{DSC}} + 30$ °C 分别热处理不同的时间后(6 h, 12 h, 24 h), SPI5 的愈合效率最高, 随后依次是 SPI3, SPI1 和 SPI0。这与在偏光显微镜下观测的划痕愈合变化趋势相一致。值得注意的是, SPI5 在 185 °C 下愈合 24 h 后, 愈合效率达到 92.37%, 显示出最佳的愈合能力, 如图 9 所示。事实上, 划痕愈合的机理包括链片的重排、表面接触、润湿、扩散和随机化等过程^[13], 其中扩散和随机化是决定最终愈合能力的关键步骤^[27]。这些过程不仅与分子链的运动能力密切相关, 且扩散过程还伴随着双硫键的交换反应^[28]。从 SPI 的构效关系出发, 随着 CY 物质的

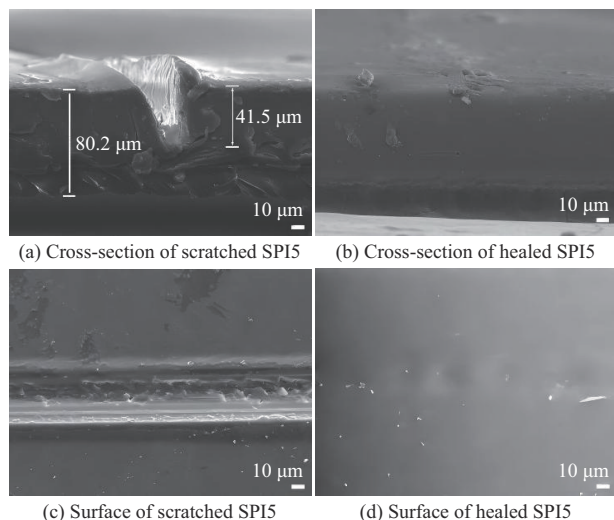


图7 划伤和愈合的SPI5的微观形貌图

Fig. 7 Micrograph of scratched and healed SPI5

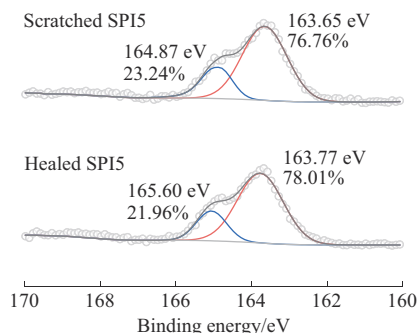


图8 划伤和愈合的SPI5的高分辨率S 2p XPS谱图

Fig. 8 High-resolution S 2p XPS spectra of scratched and healed SPI5

表3 SPI薄膜的拉伸强度和自修复效率

Tab. 3 Tensile strength and self-healing efficiency of SPI films

Samples	Tensile strength/MPa	Self-healing efficiency/%
Pristine	97.24±1.92	
SPI0	Healed 6 h	46.42±3.37
	Healed 12 h	48.48±4.21
	Healed 24 h	53.61±3.52
	Healed 24 h	55.13
Pristine	94.91±2.53	
SPI1	Healed 6 h	47.92±3.90
	Healed 12 h	53.52±4.22
	Healed 24 h	58.32±4.04
	Healed 24 h	61.45
Pristine	92.94±2.95	
SPI3	Healed 6 h	52.96±4.13
	Healed 12 h	63.77±3.45
	Healed 24 h	72.15±3.52
	Healed 24 h	77.63
Pristine	85.08±2.45	
SPI5	Healed 6 h	53.11±4.31
	Healed 12 h	68.33±4.88
	Healed 24 h	78.59±4.11
	Healed 24 h	92.37

量分数的增加和6FAPB物质的量分数的减少,分子链中柔性亚甲基含量增加,刚性苯环和 $-\text{CF}_3$ 含量减少。这一结构的改变使得分子链的柔性增加,链段更容易运动以促进愈合的进行。此外,在SPH5

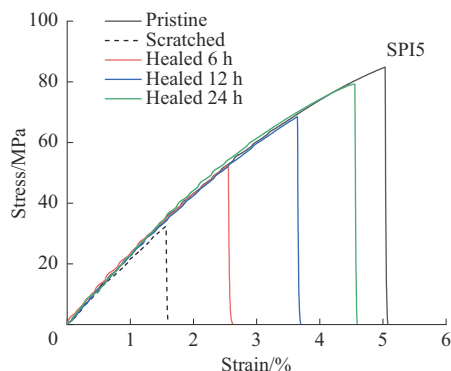


图9 SPI5在185 °C下愈合不同时间的应力-应变曲线

Fig. 9 Stress-strain curves of healed SP5 at 185 °C for different times

中由CY提供了足够数量的动态双硫键,在热的刺激作用下可以通过交换重组来实现完全愈合^[20]。

2.4 应力松弛行为

应力松弛行为与高分子链的运动密切相关,而高分子的自愈合行为的实质是分子链运动和相互扩散的结果,因而可以通过应力松弛时间来描述高分子自修复的快慢。松弛时间越短,分子链运动越快,有助于自修复效率的提升^[29]。考察了SPI在不同温度下的松弛行为,以便进一步揭示可逆双硫键所带来的影响。图10a-图10d分别为SP0, SPI1, SPI3和SPI5的应力松弛曲线。根据应力衰减到初始应力的37%得到不同温度下的松弛时间^[30]。相比其他的SPI薄膜, SPI5在玻璃化温度区间具有更短的松弛时间。在180 °C的松弛时间为66 s,并随着温度的升高至210 °C而快速降低至7 s。这一变化趋势与已报道的含有可逆共价键的自愈合体系的应力松弛特性相一致^[31]。说明在热的刺激下,双硫键的快速交换反应和聚合物分子网络结构的高效率拓扑重排是SPI5能够快速应力松弛的关键因素,为其实现高效自愈合提供基础^[32]。

为了进一步阐明材料微观流动所需要的能量,通过Arrhenius方程计算了SPI薄膜的松弛活化能^[31],见式(2)。

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: τ_0 为无限温度下的特征松弛时间; E_a 为松弛活化能; R 为通用气体常数; T 为实验温度。

图11为基于Arrhenius方程的 $\ln\tau$ 与 $1000/T$ 的关系曲线,由图11可以看出,松弛时间随温度的变化符合Arrhenius规律。根据拟合直线的斜率计算得到的活化能排序为:SPI0 (192 kJ/mol)>SPI1 (159 kJ/mol)>SPI3 (137 kJ/mol)>SPI5 (132 kJ/mol)。通

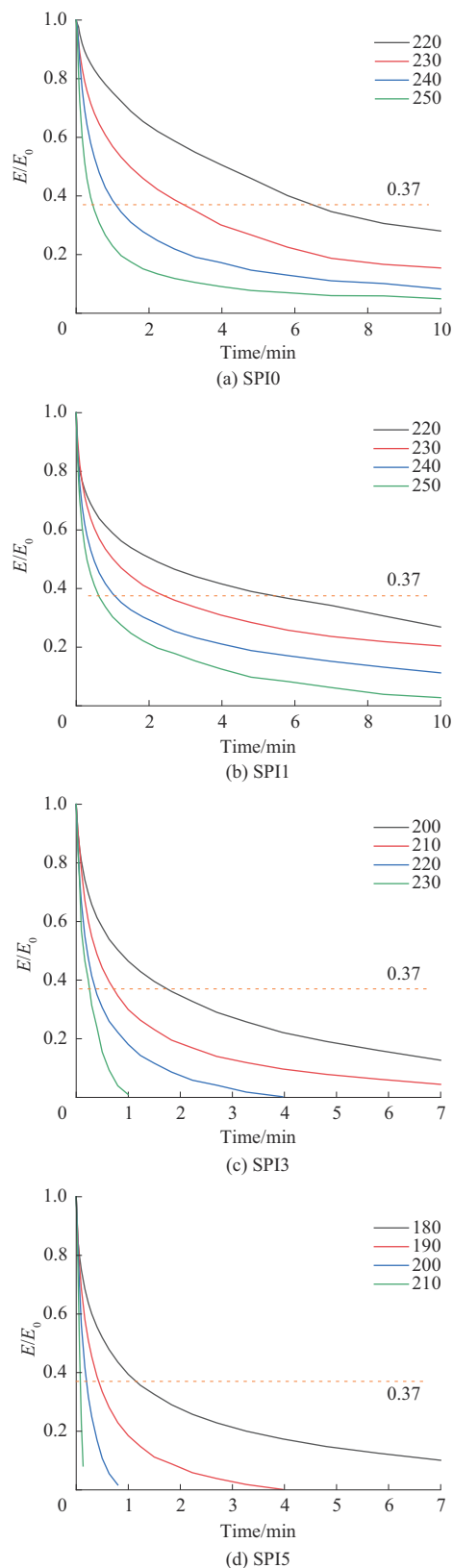
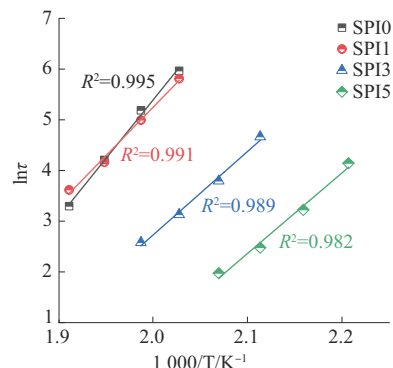


图10 不同温度下SPI的应力松弛曲线

Fig. 10 Stress relaxation curves of SPI at different temperature

常,活化能越低,在聚合物网络中链段的运动就越灵活,能极大地提供拓扑重排,从而使材料产生良

好的愈合性能^[33]。

图11 基于 Arrhenius 方程的 $\ln\tau$ 与 $1000/T$ 的关系曲线Fig. 11 Arrhenius analysis of $\ln\tau$ versus $1000/T$

3 结论

(1)提供了一种将CY引入常规聚合体系(BPADA/6FAPB)制备新型自修复透明PI薄膜的技术方法。FTIR, ^1H NMR 和 XPS 分析表明 CY 结构单元已成功嵌入PI结构中。GPC分析显示SPI的分子量随着CY物质的量分数的增加而逐渐下降,但CY物质的量分数较低($\leq 50\%$)时,仍能获得相对较高分子量($M_n \geq 8 \times 10^4$ g/mol)的薄膜。

(2) UV-Vis 分析表明,CY 的加入可以保持SPI良好的光学性能,其 500 nm 处的透光率均为高于 83%,截止波长均小于 380 nm,黄度指数均低于 8.3。热分析(TG, DSC, DMA)和拉伸试验结果表明,CY 的引入在一定程度上降低了SPI耐热性和力学性能,但与已报道的自修复PI材料相比,在综合性能方面仍具有一定优势。

(3)自修复性能测试表明,当CY物质的量分数为 50%时,SPI5 在 185 °C 下热处理 24 h 后,薄膜划痕几乎完全消失,修复效率高达 92.37%,显示出最佳的修复效能。应力松弛实验表明,SPI5 在 T_g 区间具有更短的松弛时间和较低的松弛活化能,预示着双硫键的快速交换反应和聚合物网络高效率的拓扑重排,为实现高效自愈合提供了基础。

参考文献

- [1] LIU Y Y, WANG Y K, WU D Y. Synthetic strategies for highly transparent and colorless polyimide film[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(28). DOI:10.1002/app.52604.
- [2] KIM Y, NAM K H, JUNG Y C, et al. Interfacial adhesion and self-healing kinetics of multi-stimuli responsive colorless polymer bilayers[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 203. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108451.
- [3] 雷星峰,连如贺,薛书宇,等. 基于动态亚胺键的热固性聚酰亚胺的构建及自修复特性研究[J]. 高分子通报, 2019(10):86-92.

- LEI Xingfeng, LIAN Ruhe, XUE Shuyu, et al. Thermosetting polyimide based on dynamic imine bonds: Fabrication and rehealable properties[J]. *Polymer Bulletin*, 2019(10):86–92.
- [4] DONG L J, ZHANG P, XIAO C, et al. Preparing efficient self-healing polyimide coating for enhancing stability of electromagnetic interference shielding film[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1010. DOI:10.1016/j.jallcom.2024.177045.
- [5] LEE S, HONG P H, KIM J, et al. Highly self-healable polymeric blend synthesized using polymeric glue with outstanding mechanical properties[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(6):2 279–2 286.
- [6] WAN B Q, ZHENG M S, YANG X, et al. Recyclability and self-healing of dynamic cross-linked polyimide with mechanical/electrical damage[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(1). DOI:10.1002/eem2.12427.
- [7] 万宝全, 查俊伟. 动态可持续聚酰亚胺电介质材料应用与进展[J]. *工程科学与技术*, 2023, 55(3):30–39.
WAN Baoquan, ZHA Junwei. Application and progress of dynamic sustainable polyimide dielectric materials[J]. *Advanced Engineering Sciences*, 2023, 55(3):30–39.
- [8] LEE D I, KIM S H, LEE D S. Synthesis and characterization of healable waterborne polyurethanes with cystamine chain extenders [J]. *Molecules*, 2019, 24(8). DOI:10.3390/molecules24081492.
- [9] ZHANG Z P, RONG M Z, ZHANG M Q. Self-healable functional polymers and polymer-based composites[J]. *Progress in Polymer Science*, 2023, 144. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2023.101724.
- [10] WU J X, LIU X C, CHEN L J, et al. Rapid self-healing and high-mechanical-strength epoxy resin coatings incorporating dynamic disulfide bonds[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(8): 4 778–4 788.
- [11] MA Y J, LU X, et al. Self-healing catechol-based polybenzoxazine vitrimers containing disulfide bonds[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2025, 7(10):6 384–6 392.
- [12] 吴艳玲, 周强, 罗清元, 等. 基于动态键的自修复聚氨酯弹性体材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2024, 38(72):548–567.
WU Yanling, ZHOU Qiang, LUO Qingyuan, et al. Research progress of self-healing polyurethane elastomer materials based on dynamic bonds[J]. *Materials reports*, 2024, 38(72):548–567.
- [13] CAI Y B, YAN L W, WANG Y, et al. A room temperature self-healing and thermally reprocessable cross-linked elastomer with unprecedented mechanical properties for ablation-resistant applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 436. DOI: 10.1016/j.cej.2022.135156.
- [14] ZHUANG Y B, SEONG J G, LEE Y M. Polyimides containing aliphatic/alicyclic segments in the main chains[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 92:35–88.
- [15] 李明慧, 代梦露, 刘凤萍, 等. 低介电常数聚酰亚胺研究进展: 结构与性能的关系[J]. *高分子通报*, 2023(8):1 042–1 075.
LI Minghui, DAI Menglu, LIU Fengping, et al. Research progress of low dielectric constant polyimides: The relationship between structure and dielectric properties[J]. *Polymer Bulletin*, 2023(8): 1 042–1 075.
- [16] KIM Y N, LEE J, KIM Y O, et al. Colorless polyimides with excellent optical transparency and self-healing properties based on multi-exchange dynamic network[J]. *Applied Materials Today*, 2021, 25. DOI:10.1021/am402957s.
- [17] KIM Y N, JO J Y, PARK J, et al. Challenge for trade-off relationship between the mechanical property and healing efficiency of self-healable polyimide[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(47):54 923–54 932.
- [18] SUSA A, MORDVINKIN A, SAALWÄCHTER K, et al. Identifying the role of primary and secondary interactions on the mechanical properties and healing of densely branched polyimides[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(21):8 333–8 345.
- [19] WANG X, ZHANG H J, YANG B, et al. A colorless, transparent and self-healing polyurethane elastomer modulated by dynamic disulfide and hydrogen bonds[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(15):5 746–5 754.
- [20] REN X, HE Z B, WANG Z Z, et al. Design, synthesis and properties of semi-alicyclic colorless and transparent polyimide films with high glass transition temperatures and low retardation for potential applications in flexible electronics[J]. *Polymers*, 2023, 15 (16). DOI:10.3390/polym15163408.
- [21] WANG Y L, LI Y Q, HE M Y, et al. Effect of chain extender on microphase structure and performance of self-healing polyurethane and poly(urethane-urea) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(46). DOI:10.1002/app.51371.
- [22] WU H H, LIU X D, SHENG D K, et al. High performance and near body temperature induced self-healing thermoplastic polyurethane based on dynamic disulfide and hydrogen bonds[J]. *Polymer*, 2021, 214. DOI:10.1016/j.polymer.2020.123261.
- [23] LOUKOTOVÁ L, DODDA J M, BĚLSKÝ P, et al. Structure-stability correlation of copolyimide membranes derived from aliphatic/alicyclic/aromatic diamine and aromatic dianhydrides[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(34). DOI:10.1002/app.45227.
- [24] WAN B Q, DONG X D, YANG X, et al. High strength, stable and self-healing copolyimide for defects induced by mechanical and electrical damages[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10 (31):11 307–11 315.
- [25] LIU M C, ZHONG J, LI Z J, et al. A high stiffness and self-healable polyurethane based on disulfide bonds and hydrogen bonding[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 124. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2020.109475.
- [26] LISA G, HAMCIUC C, HAMCIUC E, et al. Thermal and thermooxidative stability and probable degradation mechanism of some polyetherimides[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 118:144–154.
- [27] ZHANG M Y, ZHAO F Q, LUO Y J. Self-healing mechanism of

- microcracks on waterborne polyurethane with tunable disulfide bond contents[J]. ACS Omega, 2019, 4(1):1 703–1 714.
- [28] ZHANG H, SUN W, WANG L D, et al. Photothermal cyclic self-healing coating with long-term corrosion protection based on bifunctional graphene[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 473. DOI:10.1016/j.cej.2023.145164.
- [29] LI T, ZHENG T Z, HAN J R, et al. Effects of diisocyanate structure and disulfide chain extender on hard segmental packing and self-healing property of polyurea elastomers[J]. Polymers, 2019, 11(5). DOI:10.3390/polym11050838.
- [30] GUO X R, LIU F, LV M, et al. Self-healable covalently adaptable networks based on disulfide exchange[J]. Polymers, 2022, 14(19). DOI:10.3390/polym14193953.
- [31] LI T, XIE Z N, XU J, et al. Design of a self-healing cross-linked polyurea with dynamic cross-links based on disulfide bonds and hydrogen bonding[J]. European Polymer Journal, 2018, 107: 249–257.
- [32] CANADELL J, GOOSSENS H, KLUMPERMAN B. Self-healing materials based on disulfide links[J]. Macromolecules, 2011, 44 (8):2 536–2 541.
- [33] RONG J C, ZHONG J, YAN W L, et al. Study on waterborne self-healing polyurethane with dual dynamic units of quadruple hydrogen bonding and disulfide bonds[J]. Polymer, 2021, 221. DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123625.

上接第 48 页

- [18] 孔祥林, 刘佳琪, 赵雷, 等. 一种基于多机制协同设计的低频超宽带吸波体[J]. 中国科学: 信息科学, 2024, 54(12): 2 868–2 880.
- KONG Xianglin, LIU Jiaqi, ZHAO Lei, et al. A low-frequency ultra-wideband absorber based on multimechanism collaborative design[J]. Scientia Sinica (Informationis), 2024, 54(12): 2 868–2 880.
- [19] SMITH D R, VIER D C, KOSCHNY T, et al. Electromagnetic parameter retrieval from inhomogeneous metamaterials[J]. Physical Review E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics, 2005, 71. DOI:10.1103/PhysRevE.71.036617.
- [20] KIM S S. Microwave absorbing properties of magnetic composite sheets for oblique incidence angles[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2011, 47(10): 4 314–4 317.
- [21] PENG Z W, HWANG J Y, ANDRIESE M, et al. Absorption characteristics of single-layer ceramics under oblique incident microwave irradiation[J]. Ceramics International, 2014, 40(10): 16 563–16 568.
- [22] 佟丽莉, 梁军, 杜善义. 复合材料层板损伤后刚度衰退的实验研究[J]. 实验力学, 2005, 20(2): 259–264.
- TONG Lili, LIANG Jun, DU Shanyi. Experiment study of stiffness degradation for damaged composite laminates[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2005, 20(2): 259–264.
- [23] 蔡玄龙, 冯少博, 柯贤朝. 玻璃纤维增强环氧树脂复合材料的弯曲性能及破坏特征[J]. 理化检验-物理分册, 2021, 57(9): 16–19.
- CAI Xuanlong, FENG Shaobo, KE Xianchao. Bending properties and failure characteristics of glass fiber reinforced epoxy resin composites[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Physical Testing), 2021, 57(9): 16–19.