

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.03.002

生物基自修复聚氨酯的制备及其性能表征

张诚诚¹, 杨涛², 许伟春³, 叶晓兰¹, 任军¹, 王凯¹, 罗军¹, 刘渊¹

(1. 贵阳学院材料磨损与腐蚀防护贵州省教育厅特色重点工程中心, 贵阳 550005; 2. 四川中财管道有限公司, 成都 610100;
3. 上海航天技术研究院, 上海 201109)

摘要: 选用三种不同的基于木质素的生物基扩链剂邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚分别制备了三种自修复聚氨酯(PUR)。并利用核磁共振氢谱(¹H-NMR)、核磁共振碳谱(¹³C-NMR)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)对其结构进行了表征,在对三者化学结构确认的基础上,进一步利用凝胶渗透色谱(GPC)对三种自修复聚氨酯的分子量及其分布进行了表征。在此基础上,利用热重(TG)、动态力学性能分析(DMA)、万能力学试验机、光学显微镜对三种PUR材料的热力学性能和自修复性能进行了分析表征。结果表明,使用间苯二酚和对苯二酚作为扩链剂的自修复PUR则表现出最佳的物理力学性能和热性能,其拉伸强度分别可达3.79, 4.85 MPa,其在60℃处理12 h后,自修复效率达到88.9%和98.9%。

关键词: 自修复; 聚氨酯; 生物基; 动态化学键; 性能

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)03-0007-08

Synthesis and Property Characterizations of Bio-based Self-Healing PUR

Zhang Chengcheng¹, Yang Tao², Xu Weichun³, Ye Xiaolan¹, Ren Jun¹, Wang Kai¹, Luo Jun¹, Liu Yuan¹

(1. Guizhou Provincial College Special Engineering center for Materials Protection of Wear and Corrosion, Guiyang University, Guiyang 550005, China; 2. Sichuan Zhongcai Pipeline Co., Ltd., Chengdu 610100, China;
3. Shanghai Academy of Spaceflight Technology, Shanghai 201109, China)

Abstract : Three kinds of lignin derived bio-based chain extenders, catechol, resorcinol and hydroquinone, were chosen to synthesize three kinds of self-healing polyurethanes (PUR). The chemical structures were affirmed by H nuclear magnetic resonance (¹H-NMR), C nuclear magnetic resonance (¹³C-NMR), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), after the confirmation of the chemical structures, the molecular weights and its distributions of the self-healing polyurethanes were also confirmed by gel permeation chromatography (GPC). Furthermore, the thermos-mechanical properties and the self-healing properties of the three self-healing PUR were characterized by thermogravimetry analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA), universal competence testing machine, and optical microscope. The results show that the self-healing polyurethanes with resorcinol and hydroquinone as chain extenders exhibit acceptable tensile strength which are 3.79 MPa and 4.85 MPa, respectively. Moreover, the self-healing efficiencies of the PURM and PURP are 88.9% and 98.9% after self-healing 12 h at 60 °C.

Keywords : self-healing ; polyurethane ; bio-based ; dynamic bonds ; property

日常生活中应用到的高分子材料,在很大程度上需要依赖石油,据估计2016年全球因生产高分子材料消耗的原油占原油总产量的8%,而2020年尽

管原油开采量不断增大,但该比例仍然上升了1%,上升至9%^[1]。然而石油是典型的不可再生资源,而且石油的开采同样会对环境造成不可估量的破坏。

基金项目: 贵州省教育厅拔尖人才项目(黔教合KY字[2020]036),贵州省自然科学基金重点项目(黔科合基础-ZK[2022]重点002),贵州省高等学校先进绿色低维储能材料重点实验室(黔教技[2022]056),国家级大学生创新创业项目(202110976012),贵阳学院博士科研启动经费项目(GYU-KY-[2021])

通信作者: 刘渊,教授,主要从事自修复聚氨酯材料的研究

收稿日期: 2023-01-13

引用格式: 张诚诚,杨涛,许伟春,等.生物基自修复聚氨酯的制备及其性能表征[J].工程塑料应用,2023,51(3):7-14.

Zhang Chengcheng, Yang Tao, Xu Weichun, et al. Synthesis and property characterizations of bio-based self-healing PUR[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(3): 7-14.

正是因为石油资源的日益枯竭以及环保意识的日益增加,促使人类不断地寻找石油基高分子材料的替代品,目前主流的方法为利用非粮类的农业肥料提取生物基单体,并进一步合成生物基高分子材料^[2-3]。木质素、纤维素以及半纤维素是最重要的三种生物质材料,其中木质素的化学结构中富含苯环结构,有潜质成为天然芳环的来源^[4-5],目前对木质素进行资源化再利用的最常用的方法为在一定温度和压力的条件下对其进行裂解^[6],而邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚三种物质作为木质素裂解典型的模型化合物^[7],并常被用于分析木质素的裂解机理。

聚氨酯(PUR)作为一种合成高分子材料,一般由柔性较大的软段和刚性较大的硬段通过逐步聚合反应制备^[8],其具有组成、结构和性能易于调控的优点,并且还具备力学性能和加工性能优异的特点,因而近年来备受科研工作者的关注^[9]。然而,PUR作为一种高分子材料,其在使用过程中难免受到损伤,从而导致其使用寿命缩短,为了延长PUR的使用寿命,大量具有仿生命体、可自行修复伤口、自行修复裂纹的自修复PUR被报道出来^[10]。根据自修复的机理,自修复PUR常被分为外援型和本征型两大类^[11],由于外援型自修复PUR的自修复功能依赖于包埋于基体内部的未反应的原料,当原料耗尽,其也就失去了自行修复损伤的功能;与此相对,本征型自修复PUR,则是通过将动态化学键(二硫键、酚-氨基甲酸酯键、D-A键等)或超分子作用力(氢键、 π - π 堆叠作用、主客体配位作用)引入本征型自修复PUR的化学结构而赋予本征型自修复PUR自修复的能力^[12],因此,本征型自修复PUR在理论上可以无限次地自行修复损伤,因而更受广大科研工作者的重视。

基于此,笔者尝试采用木质素的三种模型物—邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚作为扩链剂与聚四氢呋喃(PTMG)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)进行聚合制备生物基自修复PUR,分别记为PURO, PURM和PURP,研究生物基二酚对自修复PUR力学性能、热性能、自修复能的影响,以期制备兼具良好自修复性能和优异力学性能的生物基自修复PUR。

1 实验部分

1.1 主要原材料

邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚:99%,上海阿拉

丁生化科技股份有限公司;

IPDI:99%,上海麦克林生化科技有限公司;

PTMG:PTMEG-1000,数均分子量(M_n)=1 000,98%,上海麦克林生化科技有限公司;

二月桂酸二丁基锡(DBTDL):96%,上海麦克林生化科技有限公司;

四氢呋喃(THF):99.5%,上海麦克林生化科技有限公司;

石油醚:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 设备及仪器

核磁共振谱(NMR)仪:AVANCE III 600MHz型,德国Bruker公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:iS-50型,美国Thermo Fisher科技公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:1515型,美国Waters公司;

热重(TG)分析仪:TG209 F1型,德国NETZSCH公司;

X射线衍射(XRD)仪:Ultima IV型,日本理学公司;

万能力学试验机:3365型,美国Instron公司;

动态力学性能分析(DMA)仪:Q800型,美国TA仪器公司;

光学显微镜:MP41型,广州明美光电技术有限公司。

1.3 试验样品制备

(1)生物基自修复PUR的制备。

三种生物基自修复PUR的制备方法一致,以PURO为例,说明其制备方法,具体如下:将20.0 g (0.02 mol)的PTMEG-1000于120 °C条件下,真空干燥2 h,备用,随后将其同17.76 g (0.08 mol)的IPDI和1滴DBTDL于80 °C条件下搅拌反应2 h。随后,将6.60 g (0.06 mol)的邻苯二酚溶解于20 mL的THF,并将溶液加入反应体系,继续搅拌反应2 h,得PURO,反应方程式如图1所示。

(2)生物基自修复PUR样条的制备。

将一定量的生物基自修复PUR倒入聚四氟乙烯模具中,于真空条件下,采用阶梯升温的方式,将温度从60 °C升温至100 °C以彻底除去溶剂,待温度自然冷却至室温,得均匀透明的生物基自修复PUR薄膜,并用裁刀将其裁剪出标准样条后进行性能测试和表征。

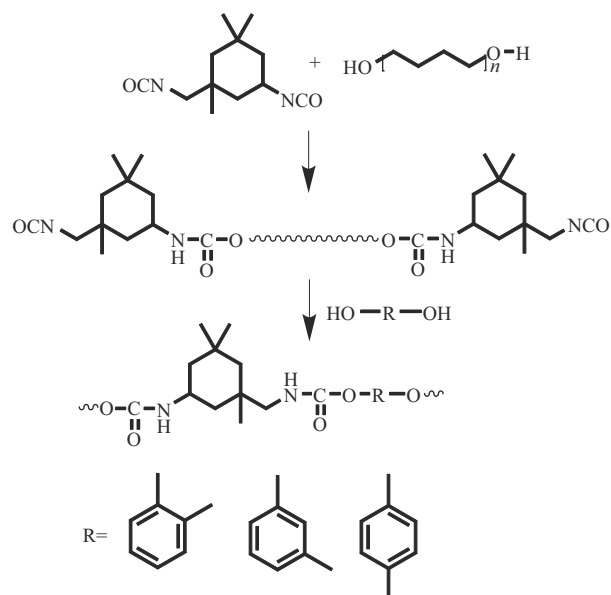


图1 生物基自修复PUR制备方程式

以同样的方法以间苯二酚和对苯二酚作为扩链剂,制得自修复PUR,分别记为PURM,PURP。

1.4 性能测试和表征

(1)核磁共振氢谱(^1H -NMR)分析。

以氘代四氢呋喃(THF- d_8)为溶剂,在NMR仪上进行测试,室温,扫描32次。

(2)核磁共振碳谱(^{13}C -NMR)分析。

以THF- d_8 为溶剂,在NMR仪上进行测试,室温,扫描1 024次。

(3)GPC分析。

在GPC仪上进行测试,冲洗剂为四氢呋喃;冲淋速度为0.35 mL/min,柱温为40℃,泵温为40℃。

(4)FTIR分析。

取均匀透明的生物基自修复PUR薄膜,采用衰减全反射(ATR)模式进行测试,扫描范围400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,扫描次数为32次。

(5)TG分析。

取约5 mg样品,在TG分析仪上测试,氮气流速为60 mL/min,升温范围为50~800℃,升温速率为20 K/min。

(6)力学性能分析。

将裁切为标准样条的生物基自修复PUR按GB/T 1040.1-2018进行测试,每次测试5个样品,拉伸强度取平均值。

(7)XRD分析。

将脱溶剂成膜后的样品用裁刀切割成1 cm × 1 cm × 0.5 cm的样块,在XRD仪上进行拉伸性能测

试,电压36 kV,Cu靶,波长为0.154 nm,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。

(8)自修复性能分析。

将样条用剪刀剪断后,再将断口对齐并压紧保持10 min,随后放入60℃的烘箱热处理12 h,再利用万能力学试验机对修复后的样条进行测试,然后按照以下公式计算自修复效率(η)^[13]:

$$\eta = \frac{\sigma_{\text{修复}}}{\sigma_{\text{初始}}}$$

式中: $\sigma_{\text{修复}}$ ——修复后的拉伸强度;

$\sigma_{\text{初始}}$ ——初始的拉伸强度。

取尺寸为10 cm × 10 cm的透明生物基自修复PUR薄膜,并用手术刀轻轻割出肉眼可见的划痕,在配备热台的光学显微镜上,观察划痕自修复的过程。

2 结果与讨论

2.1 生物基自修复PUR的FTIR分析

图2是三种生物基自修复PUR的FTIR谱图,从图2可以看出,三种PUR在3 350 cm^{-1} 附近均出现了归属于N—H伸缩振动的特征吸收峰;在2 850和2 950 cm^{-1} 处出现的特征吸收峰归属于PUR分子链中饱和C—H伸缩振动;在1 720 cm^{-1} 处出现了归属于C=O的特征吸收峰;在1 100 cm^{-1} 处出现了归属于C—O—C的伸缩振动的特征吸收峰^[14]。此外,从图2中指纹区不难看出PURO在740 cm^{-1} 出现了归属于邻位二取代苯的特征吸收峰,PURP在820 cm^{-1} 出现了归属于对二取代苯的特征吸收峰,而在PURM的红外光谱中,在690,790,880 cm^{-1} 处出现了典型的1,3间位二取代苯的特征吸收峰,从FTIR谱图可以初步确定三种生物基扩链剂已经通过逐步聚合引入了PUR的分子链之中。

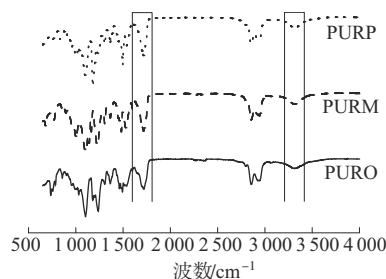


图2 生物基自修复PUR的FTIR谱图

为了进一步研究三种扩链剂对PUR氢键的影响,对归属于N—H和C=O区域的特征峰进行了分峰拟合,拟合后峰面积结果列于表1。

从表1可以看出,三种生物基自修复PUR的N

表1 生物基自修复聚氨酯N—H区域和C=O区域分峰拟合结果

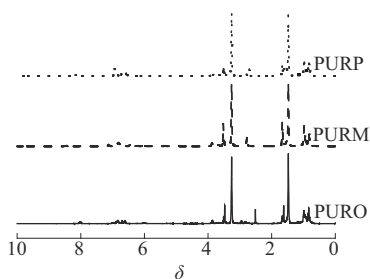
样品	N—H区域峰面积		C=O区域峰面积	
	游离胺基 (3 400 cm ⁻¹)	缔合胺基 (3 300 cm ⁻¹)	游离羰基 (1 720 cm ⁻¹)	缔合羰基 (1 690 cm ⁻¹)
PURO	580.98	1 025.15	561.92	1 304.05
PURM	359.13	1 150.85	485.68	1 418.26
PURP	89.39	1 347.83	398.88	1 467.88

—H区域具有两个峰,一个位于3 300 cm⁻¹处,另一特征峰位于3 400 cm⁻¹处,这是因为在PUR的分子链中存在两类胺基,一类是缔合胺基,另一类是游离胺基^[15]。此外,从分峰拟合的结果还可以看出PURO中游离胺基的峰面积远比PURM和PURP的峰面积大,这意味着在PURO中存在更多的游离胺基。从表1还可以看出,在PURM和PURP中在3 300 cm⁻¹处归属于缔合胺基的峰面积远大于3 400 cm⁻¹处游离胺基的峰面积,这意味着在PURM和PURP中,更多的胺基都形成了氢键,而这也意味着后两者可能表现出更优异的力学性能。

同胺基一样,三种PUR分子链中的C=O同样有两类,一类是同分子内或分子间氨基缔合形成氢键的碳基,其红外特征峰位于1 690 cm⁻¹处;另一类是游离羰基,其红外特征峰位于1 720 cm⁻¹附近。从表1的数据可以看出,在PURM和PURP中缔合羰基的面积明显大于游离羰基区域的峰面积,这也说明该两者中的羰基大部分以分子内或分子间缔合氢键的形式存在。

2.2 生物基自修复PUR的¹H-NMR分析

图3是PURO, PURM和PURP的¹H-NMR图,其中化学位移 δ 为1.73和3.58两个强特征峰归属于THF-*d*8的溶剂峰, δ 位于2.4~2.5处的特征峰是THF-*d*8中微量HOD的特征峰。此外, δ 位于7.35~7.65处的峰归属于苯环上氢原子的特征峰,这也说明三种生物基扩链剂已经通过逐步聚合成功引入了PUR的分子链之中。 δ 位于0.95~1.05和3.59处的特征峰归属于PEMEG-1000中—CH₂的特征峰,通过¹H-NMR的分析也可以再次说明三种生物基自

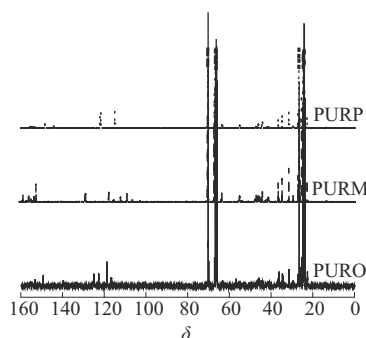
图3 生物基自修复PUR的¹H-NMR谱图

修复PUR已被成功制备。

PURO胺基的特征峰在 δ 为8.02处,而在PURM和PURP中同样归属于胺基中氢原子的 δ 则分别位于8.48和8.17处^[16],这也再一次说明,后两者形成了更多的氢键,因为氢键的作用,会使氢原子进一步质子化,从而使其在¹H-NMR中的特征峰向高化学位移方向移动。

2.3 生物基自修复PUR的¹³C-NMR分析

图4是PURO, PURM和PURP的¹³C-NMR图,其中 δ 为25.37和67.57两组强特征峰归属于THF-*d*8的溶剂峰, δ 为120~160的多组峰归属于三种生物基扩链剂中的芳香碳原子, δ 为27和70两处的强特征峰归属于聚醚二元醇PTMEG-1000中的碳原子。

图4 生物基自修复PUR的¹³C-NMR谱图

结合FTIR, ¹H-NMR和¹³C-NMR的结果可以确认以PTMEG-1000为软段,以IPDI为硬段,以三种生物基二酚为扩链剂的目标聚合物PURO, PURM和PURP已被成功制备。

2.4 生物基自修复PUR的XRD分析

图5是三种生物基自修复PUR的XRD图。从图5可以看出,三种PUR材料在 2θ 为21.8°处出现了明显的结晶衍射峰,这说明PURO, PURM和PURP三者分子链均有规整的部分,可以有效地排入晶格,从而在XRD谱图上形成明显的结晶衍射峰。

从图5不难看出,三者虽然都在21.8°处出现了

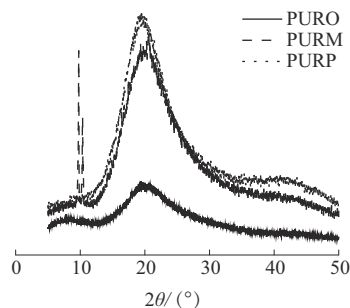


图5 生物基自修复PUR的XRD曲线

衍射峰,但是归属于PURM和PURP的衍射峰强度却远大于PURO在此处的衍射峰强度。这也说明以间苯二酚和对苯二酚为扩链剂的PURM和PURP结晶性能远高于以邻苯二酚为扩链剂的PURO,而更强的结晶性能也会赋予材料更好的力学性能,因为结晶可以起到物理交联的作用,从而使PUR的强度增大。此外,PURM在11.5°处同样出现了尖锐的衍射峰,这是因为形成PUR分子链中的软段结构中的 $-\text{CH}_2-$ 排入晶格方式出现多样化,从而出现了不同的晶型^[8,17]。

2.5 生物基自修复PUR的GPC分析

以THF作为洗脱相对制备的三种生物基自修复PUR的分子量及分子量分布进行了表征,结果列于表2。

表2 生物基自修复PUR的分子量及分子量分布

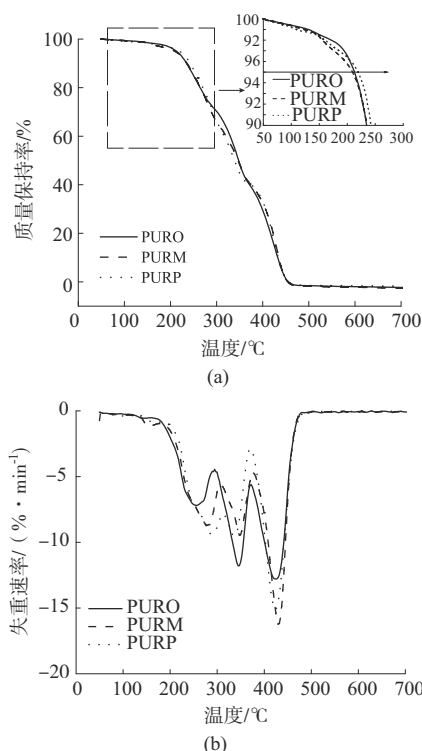
样品	M_n	M_w	$PI(M_w/M_n)$
PURO	4 008	6 883	1.71
PURM	2 696	12 268	4.55
PURP	2 122	8 181	3.86

注: M_w 为重均分子量,PI为多分散性指数。

从表2可以看出,在投料量和制备工艺完全一致的条件下,PURO的数均分子量为4 008,高于PURM和PURP的数均分子量,后两者的数均分子量分别为2 696和2 122;此外,相较于PURM和PURP,以邻苯二酚为扩链剂制备的生物基PURO,其分子量分布更窄。这同三种生物基扩链剂的化学结构有关,间苯二酚和对苯二酚两个酚羟基的位置较远,故而空间位阻要小于邻苯二酚,而随着扩链反应的进行,预聚物中未反应的异氰酸酯基被分子链缠绕或包埋,扩链反应逐渐困难,因此,酚羟基空间位阻较大的邻苯二酚在反应后期更难反应,这也是PURO的分子量分布较窄的原因;与此相对,间苯二酚和对苯二酚因为两者的酚羟基位阻较小,因而更容易通过扩链反应进入PUR的分子链中,从而使PURM和PURP的重均分子量大于PURO的重均分子量,同时也使前两者的分子量分布变宽。

2.6 生物基自修复PUR的TG分析

图6是三种生物基自修复PUR的TG分析曲线,表3为相应特征温度数据。从图6和表3可以看出,三种生物基自修复PUR的热失重过程均表现为三阶段失重,其中PURO,PURM和PURP的初始分解温度分别为213.5,208.9℃和219.6℃,三种PUR的初始分解温度均高于200℃,这也表明三种生物



a—TG曲线;b—DTG曲线

图6 生物基自修复PUR的TG曲线

表3 生物基自修复PUR的热分析数据

样品	初始分解温度/℃	失重峰值温度/℃		
		第一阶段	第二阶段	第三阶段
PURO	213.5	253.1	347.4	424.6
PURM	208.9	281.3	349.2	429.2
PURP	219.6	291.1	339.6	422.5

基自修复PUR都表现出优异的耐热性。需要特别指出的是,一般PUR的热降解历程包括两个阶段,笔者制备的生物基自修复PUR出现了三阶段的失重是因为在第一阶段主要是分子量较小的PUR齐聚物在较低的温度下发生了热解失重。此外,虽然PURO的初始分解温度较高,但从图6b可见,其第一阶段的失重峰值温度(253.1℃)却远低于PURM和PURP的峰值温度(281.3℃和291.1℃),这是因为,PURO的分子量总体较小且分布较窄,导致其一旦开始发生热降解,则会快速的发生降解。

2.7 生物基自修复PUR的力学性能分析

PUR分子链的化学结构、分子链的堆积状态以及在分子链内和分子链间形成的氢键作用对PUR最终的力学性能有重要影响,图7是PURO,PURM和PURP的拉伸应力-应变曲线图。

从图7可以看出,PURO,PURM和PURP三者的拉伸强度依次增大,分别为0.75,3.79,4.85 MPa;断裂伸长率却逐渐减小,分别为2 391.53%,

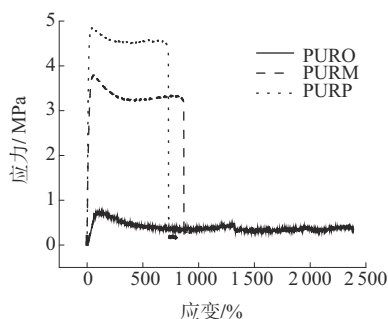


图7 生物基自修复聚氨酯的拉伸应力-应变曲线

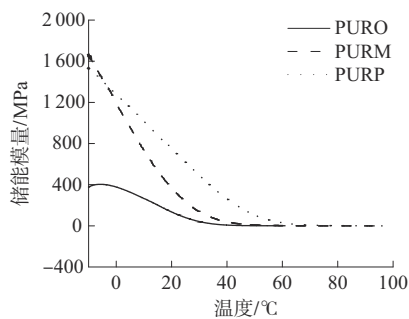
864.79%, 739.39%, 需要指出的是, PURO 达到测试设备的最大工作极限时, 仍未断裂。从上述的数据可以看出, 制备生物基自修复 PUR, 尤其是 PURM 和 PURP 在表现出较好的拉伸强度的同时, 也表现出较为理想的断裂伸长率, 是兼具优异强度和韧性的 PUR 材料。其中 PURM 和 PURP 的拉伸强度远大于 PURO 的拉伸强度原因有两个方面: 首先, PURM 和 PURP 中无论是羰基还是胺基大部分均已缔合形成氢键, 而与此相对, PURO 中的大部分羰基和胺基则是处于游离状态; 其次, 邻苯二酚的两个酚羟基取代位置很近, 空间位阻较大, 这样也会导致最后制备的 PUR 分子链难以排入晶格, 从而导致 PURO 的结晶性能也不及 PURM 和 PURP, 这也会削弱 PURO 的拉伸强度。

2.8 生物基自修复 PUR 的 DMA 分析

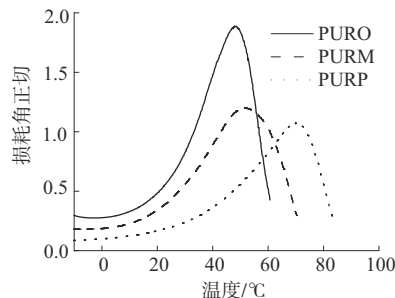
玻璃化转变温度(T_g)对 PUR 的使用有重要价值, 利用 DMA 仪可以表征材料的 T_g , 图8是表征三种生物基自修复 PUR 的 DMA 图。

图8a是三种生物基自修复 PUR 的储能模量-温度曲线, 从图8a可以看出, 当温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, PURM 的储能模量最大, 为 1.6 GPa, PURP 的储能模量为 1.5 GPa, PURO 的储能模量最低, 仅为 0.4 GPa。这说明扩链剂的化学结构对生物基自修复 PUR 的刚性有重要影响, 具体而言影响主要通过以下两个方面体现: 第一, 以邻苯二酚为扩链剂的生物基自修复 PUR 的分子量较小, 从而导致 PURO 的刚性偏小; 第二, PURO 中氢键含量同样远少于 PURM 和 PURP 中的氢键。

图8b是三种生物基自修复 PUR 的温度-损耗角正切的曲线。从图中可以看出, 三种生物基自修复 PUR 均只有一个主转变, 三者的 T_g 分别为 48.2, 51.9 $^{\circ}\text{C}$ 和 70.4 $^{\circ}\text{C}$, 说明三者室温条件下均成玻璃态。



(a)



(b)

a—储能模量; b—损耗角正切

图8 生物基自修复聚氨酯自修复前后的DMA曲线

2.9 生物基自修复 PUR 的自修复特性分析

为了具体量化 PURO, PURM 和 PURP 的自修复性能, 将自修复后的样条再次利用万能力学试验机对其拉伸性能进行测试, 结果列于表4。

表4 生物基自修复 PUR 自修复前后的拉伸性能

样品	自修复前		自修复后		自修复效率/%
	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	
PURO	0.75	2 391.53	0.46	2 375.85	61.3
PURM	3.79	864.79	3.37	697.38	88.9
PURP	4.85	739.39	4.80	403.33	98.9

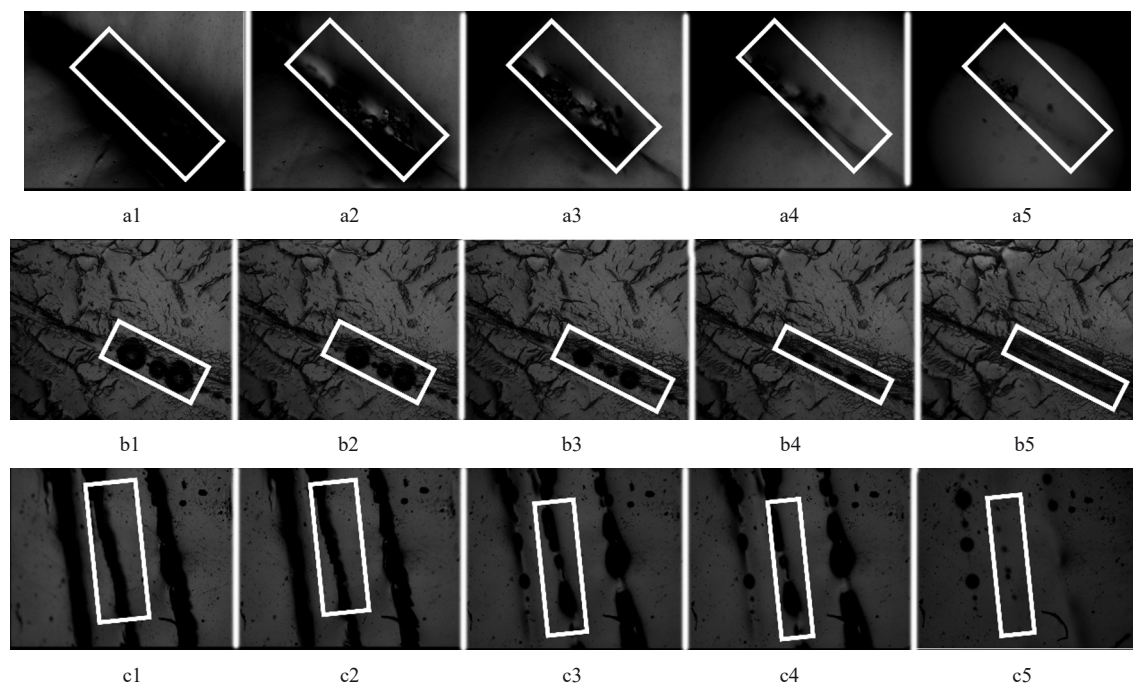
从表4可以看出, PURO, PURM 和 PURP 三者的自修复效率分别为 61.3%, 88.9% 和 98.9%。从自修复效率计算的结果可以看出, 聚氨酯的自修复效率同自身结构中的氢键含量密切相关, 大量的氢键的存在有助于提升 PUR 的自修复效率。

为了进一步直观地观察三种生物基 PUR 的自修复过程, 采用光学显微镜直接观察 PUR 的划痕自修复过程, 结果如图9所示。

从图9不难看出, 三种生物基自修复 PUR 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 经过 40 min 的受热后, 划痕明显变小或消失, 该现象也更为直观地表明三种 PUR 都表现出优异的自修复性能。

3 结论

(1) 以三种生物基二酚单体——邻苯二酚、间苯



PURO:a1—初始;a2—自修复时间 10 min;a3—自修复时间 20 min;a4—自修复时间 30 min;a5—自修复时间 40 min
PURM:b1—初始;b2—自修复时间 10 min;b3—自修复时间 20 min;b4—自修复时间 30 min;b5—自修复时间 40 min
PURP:c1—初始;c2—自修复时间 10 min;c3—自修复时间 20 min;c4—自修复时间 30 min;c5—自修复时间 40 min

图9 生物基自修复PUR自修复过程光学显微镜照片

二酚和对苯二酚为扩链剂制备了三种生物基自修复PUR分别为PURO,PURM和PURP。

(2)相较于PURO,PURM和PURP体系中存在更多的氢键,因而后两者表现出更加优异的力学性能和热性能。

(3)PURO,PURM和PURP均表现出优异的自修复性能,自修复效率分别为61.3%,88.9%和98.9%。

参考文献

- [1] 费璇,贾云清,杨茹琳,等.生物基酚类合成树脂的研究进展[J].高分子通报,2020(12):9-17.
Fei Xuan, Jia Yunqing, Yang Rulin, et al. Research progress of bio-based phenolic synthetic resins[J]. Polymer Bulletin, 2020(12): 9-17.
- [2] 赵依文,李冲,江慧,等.生物基阻燃剂的合成及应用研究进展[J].环境化学,2022(12):1-16.
Zhao Yiwen, Li Chong, Jiang Hui, et al. Research progress on synthesis and application of bio-based flame retardants[J]. Environmental Chemistry, 2022(12): 1-16.
- [3] 王硕,王永贵,肖泽芳,等.生物基水凝胶制备与应用研究进展[J].林产化学与工业,2022,42(5):122-136.
Wang Shuo, Wang Yonggui, Xiao Zefang, et al. Recent progress in preparation and application of bio-based hydrogels[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2022, 42(5): 122-136.
- [4] 杨华美,堵锡华,李靖,等.木质素模化物苯二酚的裂解实验与芳

基开环机理分析[J].福州大学学报(自然科学版),2019,47(4):554-559.

Yang Huamei, Du Xihua, Li Jing, et al. Pyrolysis of benzenediol as lignin molds compounds and mechanism analysis of aryl ring-opening reactions[J]. Journal of Fuzhou University (Natural Science Edition), 2019, 47(4): 554-559.

- [5] 杨晓慧,周永红,胡丽红,等.木质素制备香草醛的研究进展[J].纤维素科学与技术,2010,18(4):49-54.
Yang Xiaohui, Zhou Yonghong, Hu Lihong, et al. Research advances in preparation of vanillin from lignin[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2010, 18(4): 49-54.
- [6] 李伟莹,易西南,许环军,等.木质素及其模型化合物氧化裂解催化剂的研究进展[J].当代化工,2019,48(1):115-118.
Li Yiyang, Yi Xinan, Xu Huanjun, et al. Research progress in the oxidation cracking catalyst of lignin and lignin model compounds [J]. Contemporary Chemical Industry, 2019, 48(1): 115-118.
- [7] 杨华美,李靖,堵锡华.木质素单体模化物的热解与产物分析[J].浙江大学学报(工学版),2021,55(5):976-983,1 018.
Yang Huamei, Li Jing, Du Xihua. Pyrolysis and product analysis of lignin monomer model compounds[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2021, 55(5): 976-983, 1 018.
- [8] 韩飞龙,陶灿,王若鹏,等.端羟基聚丁二烯丙烯酸酯改性水性聚氨酯的制备及性能[J].精细化工,2015,32(6):606-610.
Han Feilong, Tao Can, Wang Ruopeng, et al. Synthesis and properties of waterborne polyurethane modified by hydroxyl-terminated poly(butadiene acrylonitrile)[J]. Fine Chemicals, 2015, 32(6):

- 606–610.
- [9] 谢昊圃,武浩浩,田新欣,等.高性能自修复水性聚氨酯制备及性能[J].工程塑料应用,2022,50(1):1–5,59.
Xie Haopu, Wu Haohao, Tian Xinxin, et al. Preparation and performances of high-performance self-healing waterborne polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(1):1–5, 59.
- [10] 窦柳皓,许睿,何磊,等.基于配位键的自修复聚氨酯制备与性能研究[J].南京大学学报(自然科学),2022,58(4):699–705.
Dou Lihao, Xu Rui, He Lei, et al. Preparation and properties of self-healing polyurethane based on coordination bond[J]. Journal of Nanjing University (Natural Science), 2022, 58(4):699–705.
- [11] 罗军,黄宏升,叶晓兰,等.吡啶基聚氨酯的制备及其自修复性能研究[J].中国塑料,2022,36(5):47–52.
Luo Jun, Huang Hongsheng, Ye Xiaolan, et al. Preparation and self-healing performance of pyridine-containing polyurethane[J]. China Plastics, 2022, 36(5):47–52.
- [12] 李钰,万里鹰,晏文康,等.基于双硫键和DA键的自修复聚氨酯制备及性能[J].工程塑料应用,2021,49(11):21–26.
Li Yu, Wan Liying, Yan Wenkang, et al. Preparation and properties of self-healing polyurethane based on disulfide bond and diels-alder bond[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11): 21–26.
- [13] 方永勤,吕梦力,许亮.高效自修复聚硫-环氧材料的制备及修复性能[J].高分子材料科学与工程,2022,38(11):28–33.
Fang Yongqin, Lyu Mengli, Xu Liang. Preparation and repair performance of highly efficient self-healing polysulfide-epoxy materials[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2022, 38(11):28–33.
- [14] 曾志鹏,宋小艳,孙勇,等.聚氨酯/水玻璃注浆材料固化过程中的微观结构和力学性能[J].材料研究学报,2022,36(11): 855–861.
Zeng Zhipeng, Song Xiaoyan, Sun Yong, et al. Microstructure and mechanical property of polyurethane/water glass grouting materials during curing process[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2022, 36(11):855–861.
- [15] 易玉华,陈智兴.混合扩链剂对聚氨酯弹性体氢键和阻尼性能的影响[J].湖南大学学报(自然科学版),2022,49(12):142–147.
Yi Yuhua, Chen Zhixing. Effect of mixed chain extender on hydrogen bond and damping properties of polyurethane elastomer[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2022, 49(12): 142–147.
- [16] Tang Qiheng, Gao Kezheng. Structure analysis of polyether-based thermoplastic polyurethane elastomers by FTIR, ^1H NMR and ^{13}C NMR[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2017, 22(17):569–574.
- [17] 胡少坤,陈继明,孟凡宁,等.PTMEG聚氨酯弹性体的结构与性能研究[J].特种橡胶制品,2022,43(2):26–29.
Hu Shaokun, Chen Jiming, Meng Fanning, et al. Study on structure and properties of PTMEG polyurethane elastomer[J]. Special Purpose Rubber Products, 2022, 43(2):26–29.