

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.08.003

两种线性自修复聚氨酯合成及修复性能

周密^{1,2}, 罗继永^{1,2}, 张道海^{1,3}, 秦舒浩^{1,2}, 向力^{1,2}, 孙鑫^{1,2}

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术中心, 贵阳 550014;

3. 贵州民族大学化学工程学院, 贵阳 550025)

摘要: 基于 Diels-Alder 反应分别利用甲苯二异氰酸酯、异氟尔酮二异氰酸酯与聚丙二醇、糠胺、双马来酰亚胺制备了两种不同硬段类型的线性自修复聚氨酯 T-PUR-DA 与 I-PUR-DA。通过热重分析、差示扫描量热分析、凝胶-溶液-凝胶测试、拉伸测试、偏光显微镜观察等系统研究了 T-PUR-DA 与 I-PUR-DA 的热稳定性、热可逆性能和自修复行为。结果表明, T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 组分浓度均在 40~150℃ 范围内不发生变化, 两种合成材料的软段玻璃化转变温度均低于室温, 有利于分子链中动态热可逆共价键 DA 键的反应。I-PUR-DA 的热处理循环能力(4 次) 优于 T-PUR-DA 的热处理循环能力(2 次)。当呋喃基团与马来酰亚胺基团比值(F/M) 增大时, T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 的强度和硬度呈下降趋势, 其中 F/M 为 1/1 时自修复效率最佳。在 80℃ 热处理 6 h 后自修复效率分别达到 62% 和 71%, 此外, 两种聚氨酯均可在 100℃ 恒温 100 min 完成材料自我修复。

关键词: Diels-Alder 反应; 线性聚氨酯; 自修复行为

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)08-0016-07

Synthesis and Repairing Properties of Two Linear Self-healing Polyurethanes

Zhou Mi^{1,2}, Luo Jiyong^{1,2}, Zhang Daohai^{1,3}, Qin Shuhao^{1,2}, Xiang Li^{1,2}, Sun Xin^{1,2}

(1. College of Material and Metallurgy of Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China;

3. College of Chemical Engineering, Guizhou University for Nationalities, Guiyang 550025, China)

Abstract: Two kinds of linear self-healing polyurethane T-PUR-DA and I-PUR-DA with different hard segment types were prepared by Diels-Alder reaction using toluene diisocyanate, isophorone diisocyanate with polypropylene glycol, furfuryl amine, bismaleimide respectively. The thermal stability, thermal reversibility and self-healing behavior of T-PUR-DA and I-PUR-DA were systematically studied by thermogravimetric analyzer, differential scanning calorimeter, gel-solution-gel test, tensile test, polarized microscope, etc. The results show that species concentrations of T-PUR-DA and I-PUR-DA are constant within 40~150℃. Moreover, the soft segment glass transition temperature of the two synthetic materials is lower than room temperature, which is conducive to the dynamic reversible DA bond reaction in the molecular chain. Heat treatment cycle ability of I-PUR-DA (4 times) is better than that of T-PUR-DA (2 times). When the ratio of furan group to maleimide group (F/M) value increases, the strength and hardness of T-PUR-DA and I-PUR-DA show a downward trend, where F/M is 1/1, and the repair efficiency is the best. After heat treatment at 80℃ for 6 h, the repair rates reached 62% and 71% respectively. In addition, the materials can be repaired at 100℃ for 100 min.

Keywords: Diels-Alder; linear polyurethane; self-healing behavior

聚氨酯由于特殊的微相分离结构, 软段与硬段优异的力学性能^[1-3]。目前, 聚氨酯被广泛应用于存在相互补强和物理交联作用, 在物理学上表现为汽车、医疗、航天、食品包装等领域^[4-7]。而在聚氨

基金项目: 国家自然科学基金项目(51863004), 贵州省科技计划项目(黔科合基础[2020]1Y211), 贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2017]139), 白科合同[2019]21 号

通讯作者: 秦舒浩, 博士, 研究员, 主要研究方向为聚合物结构与性能 E-mail: qinshgz@163.com

收稿日期: 2020-06-02

引用格式: 周密, 罗继永, 张道海, 等. 两种线性自修复聚氨酯合成及修复性能[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(8):16-22, 27.

Zhou Mi, Luo Jiyong, Zhang Daohai, et al. Synthesis and repairing properties of two linear self-healing polyurethanes[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8):16-22, 27.

酯使用过程中难免会受到外力的作用,使材料中存在裂纹或微裂纹,如果这种物理缺陷长期存在,轻则会影响材料的使用寿命,重则威胁人们的生命安全。由此,人们受到人体皮肤、树木重生自愈的启发,把生物机制与材料中的化学键结合在一起,提出了“自修复”、“自诊断”的新颖性话题^[8-12]。如今,自修复材料成为研究的热点。自修复类型可按照是否添加修复剂和是否采用光、热等外部刺激作用分为本征型和外援型。其中,本征型利用热可逆机制对材料进行修复,成为了重点之一^[13-17]。

聚氨酯由含多元醇的软段和氨基甲酸酯的硬段组成,分子链设计灵活。异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体能够与呋喃基团化合物反应生成呋喃封端的聚氨酯预聚体,而马来酰亚胺官能团和呋喃基团能发生 Diels-Alder (DA) 反应,可以使聚氨酯中存在热可逆共价键 (DA 键),赋予其一定的热可逆自修复性能。与传统的微胶囊和液芯纤维自修复方法相比,使用 DA 键能够在不影响材料使用性能的前提下,还能保持多次有效的自我修复。而且这种方法反应条件温和、反应设计灵活、不需要任何催化剂辅助^[18-21]。

笔者分别采用了含苯环结构的甲苯二异氰酸酯 (TDI) 和含脂肪环的异氟尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 与聚丙二醇 (PPG)、糠胺 (2-呋喃甲胺, FM)、双马来酰亚胺 (BMI) 反应制备了不同硬段结构的线性自修复聚氨酯材料,研究了两种材料的热稳定性、热可逆性,并探索了不同呋喃基团与马来酰亚胺基团比值 (F/M) 对聚氨酯自修复行为的影响,为通过改变聚氨酯的硬段结构制备不同自修复材料提供了参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

TDI: 化学纯,上海阿拉丁试剂有限公司;

IPDI: 化学纯,上海麦克林生化科技有限公司;

FM: 化学纯,上海阿拉丁试剂有限公司;

二月桂酸二丁基锡 (DBTL): 化学纯,上海阿拉丁试剂有限公司;

BMI: 化学纯,上海贤鼎生物科技有限公司;

PPG: 化学纯,数均分子量 2000 上海麦克林生化科技有限公司;

甲苯: 化学纯,重庆川东化工有限公司;

盐酸: 化学纯,重庆川东化工有限公司;

N, N 二甲基酰亚胺 (DMF): 化学纯,成都西亚化工股份有限公司;

二正丁胺: 化学纯,成都西亚化工股份有限公司。

1.2 主要仪器

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet 1N10MX 型,美国赛默飞世尔科技公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q10 型,美国 TA 公司;

热重 (TG) 分析仪: Q50 型,美国 TA 公司;

偏光显微镜仪器 (POM): dm2500p 型,上海豫光仪器有限公司;

万能试验机: CMT 6104 型,美特斯工业系统有限公司;

硬度测试: LX-A 型,河北德科机械科技有限公司。

1.3 T-PUR-DA 与 I-PUR-DA 的制备

实验前,将 PPG 在 110℃ 真空干燥箱中干燥 2 h; DMF 用 4A 分子筛进行除水处理。

首先,分别将 17.4 g 的 TDI 和 22.2 g 的 IPDI 放入 2 个不同的通入氮气的四口烧瓶中,并加入 5 mL DMF 溶剂,在 60℃ 搅拌 15 min。当混合均匀后,按—NCO 与—OH 物质的量比 2 : 1 的比例称取 PPG 100 g,并加入微量 DBTL。将温度升至 75℃,生成—NCO 封端的聚氨酯预聚物 (T-PUR-NCO, I-PUR-NCO),并利用甲苯-二正丁胺法^[22]计算—NCO 的理论含量来确定反应终点。

然后,将反应温度降至 40℃ 左右,按照—NCO 与—OH 物质的量比 1 : 1 的投料比例称取 9.7 g FM,利用恒压滴液漏斗缓慢滴入到四口烧瓶中,滴完并反应 1 h 后,将反应体系升至 60℃ 继续反应,生成呋喃基团封端的聚氨酯预聚物 (T-PUR-MPF, I-PUR-MPF)。

最后,按呋喃与马来酰亚胺基团物质的量比 1 : 1 的比例称取 BMI,分别与 T-PUR-MPF 和 I-PUR-MPF 混合均匀,浇注到聚四氟乙烯模具中,放入 80℃ 的恒温干燥箱保温固化 24 h。最后取出得含 DA 键的热可逆线性自修复聚氨酯 T-PUR-DA 和 I-PUR-DA,合成路线见图 1。

根据上述合成路线,改变呋喃基团 / 马来酰亚胺基团比例即 F/M 值分别为 1 / 1, 1.5 / 1, 2 / 1, 2.5 / 1, 合成线性自修复聚氨酯。不同 F/M 时的投料见表 1。

1.4 测试与表征

FTIR 分析: 将样品放入红外仪中进行扫描测试,扫描范围为 400 ~ 4000 cm⁻¹,扫描次数 32 次,

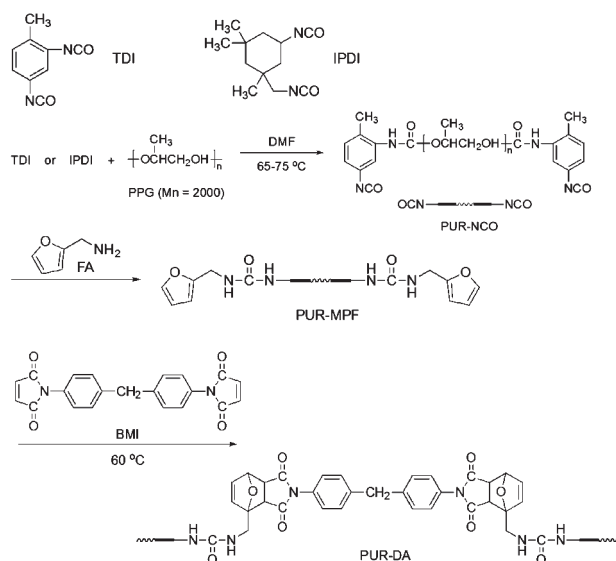


图1 自修复聚氨酯合成路线

表1 不同F/M时线性聚氨酯的投料

样品	TDI	IPDI	PPG	FM	BMI
T-PUR-DA(1/1)	17.4		100	9.7	17.9
T-PUR-DA(1.5/1)	17.4		100	9.7	13.4
T-PUR-DA(2/1)	17.4		100	9.7	8.9
T-PUR-DA(2.5/1)	17.4		100	9.7	4.4
I-PUR-DA(1/1)		22.2	100	9.7	17.9
I-PUR-DA(1.5/1)		22.2	100	9.7	13.4
I-PUR-DA(2/1)		22.2	100	9.7	8.9
I-PUR-DA(2.5/1)		22.2	100	9.7	4.4

分辨率 4 cm^{-1} 。

TG 分析: 气氛为氮气, 氮气流量 60 mL/min , 温度范围从室温到 750°C , 升温速率 20°C/min 。

DSC 测试: 用分析天平称取约 6 mg 样品放入密封的铝坩埚中, 开启冷却系统, 在氮气保护下进行实验。样品测试温度从 -65°C 升温至 215°C , 升温速率 10°C/min 。

凝胶-溶液-凝胶测试: 将制备得到的自修复聚氨酯剪碎, 称取 1 g 左右的试样和 0.5 g DMF 溶液 (50%) 放入小瓶子中, 在 120°C 的恒温干燥箱中放置 10 min , 取出观察相态变化; 然后转至 60°C 的恒温干燥箱放置 180 min , 取出观察相态变化; 如此循环实验, 并记录可循环次数。

POM 测试: 首先, 将试样制成约 1 mm 厚度的薄片放在洁净的载玻片上。其次, 在样品表面用小刀片划出划痕。最后, 将试样放置在 100°C 的热台下, 观察并拍照记录不同修复时间的断面变化。

拉伸性能测试: 样条为厚度 2 mm 、标距 20 mm 、宽度 6 mm 的标准哑铃型试样, 按照 GB/T 528-2009 测试, 每组测试 5 根样条, 速率为

25 mm/min 。

硬度测试: 按照 GB/T 531.1-2008 标准, 将 I-PUR-DA 和 T-PUR-DA 放入载物台上进行邵氏 A 硬度测试, 厚度为 6 mm 。

自修复效率测试: 将拉伸强度测试原样条切断后, 在 80°C 恒温干燥箱中热处理修复 24 h , 测量修复后的拉伸强度, 自修复效率 = 自修复后拉伸强度 / 原始试样拉伸强度。

2 结果与讨论

2.1 分子结构表征

图2为利用TDI制备的呋喃基团封端的聚氨酯预聚体(T-PUR-MPF)和含DA键的自修复聚氨酯(T-PUR-DA)的红外光谱图。从图2可以看出, 3385 cm^{-1} 处的吸收峰是聚氨酯中氨基甲酸酯的 N—H 键伸缩, $2971, 2931, 2928, 2870\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为聚氨酯分子链中 PPG 软段上亚甲基—CH₂—的反对称和对称伸缩振动峰; 1017 cm^{-1} 处为呋喃环上的呼吸振动; 在 1783 cm^{-1} 出现了 DA 加成反应的特征吸收峰, $1533, 1455\text{ cm}^{-1}$ 为苯环上碳碳双键的特征吸收峰, 1100 cm^{-1} 处为—C—O—C—的特征吸收峰。同时 $1017, 770\text{ cm}^{-1}$ 处呋喃环的吸收峰明显下降, 而且无 2270 cm^{-1} 处—NCO 峰, 由此说明成功合成了 T-PUR-DA。

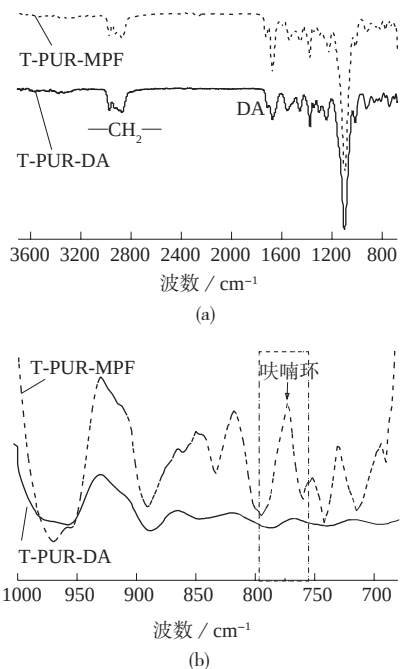
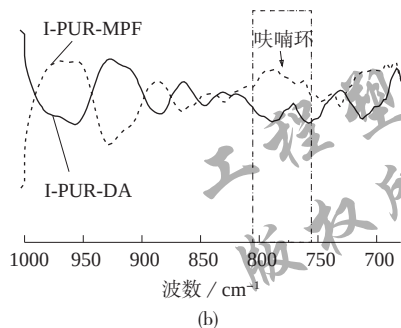
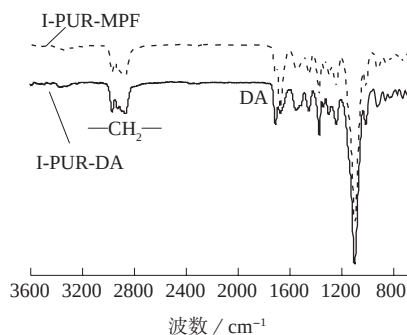
a—波长为 $600 \sim 3600\text{ cm}^{-1}$; b—波长为 $600 \sim 1000\text{ cm}^{-1}$

图2 T-PUR-DA 和 T-PUR-MPF 的红外光谱

图3为利用IPDI制备的呋喃基团封端的聚

氨酯预聚体 (I-PUR-MPF) 和含 DA 键的自修复聚氨酯 (I-PUR-DA) 的红外光谱图。同样,从图 3 可以看出,1017 cm^{-1} 处为呋喃环上的呼吸振动;在 1783 cm^{-1} 处出现了 DA 加成反应的特征吸收峰,同时 1017,770 cm^{-1} 处呋喃环的吸收峰明显下降,且无 2270 cm^{-1} 处的 —NCO 峰,由此证明了 I-PUR-MPF 与双马来酰亚胺反应生成 DA 键,得到 I-PUR-DA。



a—波长为 600 ~ 3600 cm^{-1} ; b—波长为 600 ~ 1000 cm^{-1}

图 3 I-PUR-DA 和 I-PUR-DA-MPF 的红外光谱

2.2 TG 分析

在自修复系统中,样品的自愈合温度不高于其呋喃封端的聚氨酯预聚体和马来酰亚胺的热稳定性是自修复发生的必要条件,图 4 和表 2 为 T-PUR-DA, I-PUR-DA 和 BMI 的 TG 谱图和相关数据。分析可知,在 40 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ 的自愈合温度范围内 T-PUR-DA 的质量损失为 0.4592%, I-PUR-DA 的质量损失为 0.1461%, BMI 的质量损失为 0.1208%,在误差允许的范围内可以认为 T-PUR-DA, I-PUR-DA 和 BMI 在 40 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ 不存在质量损失。而 T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 的初始分解温度分别为 279.79 $^{\circ}\text{C}$ 和 285.04 $^{\circ}\text{C}$,自愈合温度不高于初始分解温度为 DA 的多次修复提供了必要条件。同时,由图 4 和表 2 还可知, T-PUR-DA 的最大分解速率温度和残炭率均高于 I-PUR-DA。

是因为 TDI 制备的聚氨酯中硬段含刚性芳环,使其硬段内聚强度大,在高温下,芳香环上的氢比较难被氧化,因此,芳香族异氰酸酯制备的聚氨酯比脂肪族异氰酸酯制备的聚氨酯耐热氧化性能好^[23]。

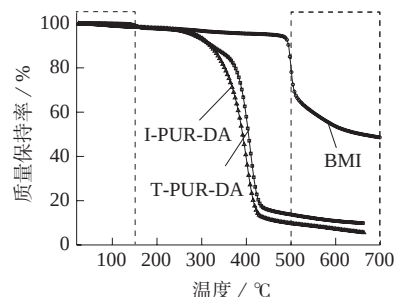


图 4 I-PUR-DA 和 T-PUR-DA 的 TG 曲线

表 2 I-PUR-DA 和 T-PUR-DA 的 TG 数据

样品	初始分解温度 / $^{\circ}\text{C}$	最大分解速率温度 / $^{\circ}\text{C}$	残炭率 / %	150 $^{\circ}\text{C}$ 时质量损失率 / %
BMI	455.95	498.63	50.36	0.1208
T-PUR-DA	279.79	408.06	10.01	0.4592
I-PUR-DA	285.04	401.16	5.898	0.1461

2.3 DSC 分析

采用 DSC 测试方法,在温度范围 $-65 \sim 215$ $^{\circ}\text{C}$ 对 T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 的热可逆温度进行研究,结果见图 5。从图 5 可以看出,在受热流动过程中, T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 曲线都显示出两个台阶,这两个台阶分别代表聚氨酯软段和硬段的玻璃化转变温度 (T_g)。T-PUR-DA 的软段和硬段 T_g 分别为 -51.19 $^{\circ}\text{C}$ 和 63.5 $^{\circ}\text{C}$; I-PUR-DA 的软段和硬段 T_g 分别为 -52.46 $^{\circ}\text{C}$ 和 61.2 $^{\circ}\text{C}$;其中,软段的 T_g 取决于聚氨酯体系中多元醇,而硬段的 T_g 取决于异氰酸酯类型和氢键作用。软段的 T_g 决定了聚氨酯的热性能,从图中可知两种聚氨酯的软段 T_g 均低于室温,表明这两种聚氨酯在室温下表现为一定的弹性,在高弹态时,这两种聚氨酯的链段运动能力较强,有利于分子链中动态可逆 DA 键的反应。100 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ 的高温区中,有一明显较宽的吸热峰。T-PUR-DA

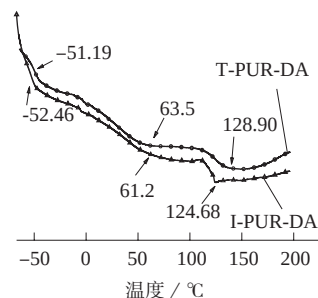
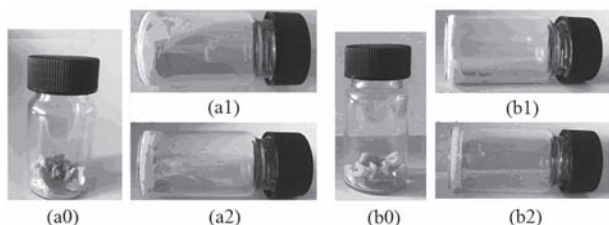


图 5 I-PUR-DA 和 T-PUR-DA 的 DSC 曲线

和 I-PUR-DA 的峰值分别为 128.9, 124.68 °C, 这是因为 DA 键中发生逆反应, 生成小分子链的呋喃基团和马来酰亚胺基团而造成体系吸热的效果。此外, 在 -65 ~ 215 °C 范围内未发现结晶峰及熔融峰, 这与 TDI 和 IPDI 合成的聚氨酯中异氰酸酯的不对称结构会提供非结晶 PUR 有关^[24]。

2.4 凝胶-溶液-凝胶分析

为了证实 T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 的热可逆性能, 采用凝胶-溶液-凝胶测试验证, 观察两种自修复聚氨酯在 60 °C 和 120 °C 热处理温度下相态的变化, 结果如图 6 所示。观察发现, 在 120 °C 热处理 10 min 后, T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 均变为黏流态, 具有较好的流动性; 而在 60 °C 恒温保存 3 h 后, 溶液呈凝胶状, 体系黏度变大。由记录可得这种热可逆循环 T-PUR-DA 可重复 2 次, 而 I-PUR-DA 可重复 4 次。由凝胶渗透色谱 (GPC) 测试可知, 当 120 °C 时, 自修复聚氨酯中的 DA 键断裂成较短的马来酰亚胺基团和端呋喃基聚氨酯预聚体, 使得分子量不断减少, 黏度降低, 溶液呈流动性。而当样品处于 60 °C 时, 自修复聚氨酯中的 DA 键向逆反应方向进行, 较短的马来酰亚胺基团和端呋喃基聚氨酯预聚体生成分子链较长的 T-PUR-DA 和 I-PUR-DA, 使得分子量不断增大黏度增高。此外, 由可循环次数可知, I-PUR-DA 的热可逆性能优于 T-PUR-DA。



a0, a1, a2 为 T-PUR-DA, 分别对应室温状态, 120 °C 处理 10 min, 60 °C 处理 3 h; b0, b1, b2 为 I-PUR-DA, 分别对应室温状态, 120 °C 处理 10 min, 60 °C 处理 3 h

图 6 T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 在不同温度下的相态图

2.5 自修复行为测试

(1) 不同 F/M 比对自修复效率的影响。

表 3 为不同 F/M 的 T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 聚合物的拉伸性能和硬度及 80 °C 热处理 24 h 的修复性能。从表 3 可知, T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 的拉伸强度和硬度随着 F/M 值增大而减小, 这是因为所含 DA 键的含量减少, 分子间可产生作用力变小的原因。当 F/M 为 1/1 时, T-PUR-DA

和 I-PUR-DA 的自修复效率最高, 这是因为自修复效率是由动态的 DA 键和分子中热运动的双重修复机理共同决定的, 当 DA 键含量增多时, 体系中可断裂成较短分子链越多, 在分子热运动下, 较短的分子链重组成较长的分子链, 而这一基数影响了其修复性能^[25]。

表 3 不同 F/M 的 T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 的力学性能及修复性能

样品	拉伸强度 / MPa		自修复效率 / %	断裂伸长率 / %		硬度
	原始值	修复后		原始值	修复后	
T-PUR-DA(1 / 1)	5.28	3.29	62	339	221	48
T-PUR-DA(1.5 / 1)	3.65	2.10	58	345	217	35
T-PUR-DA(2 / 1)	1.96	1.06	54	352	211	28
T-PUR-DA(2.5 / 1)	0.91	0.48	53	358	207	21
I-PUR-DA(1 / 1)	4.68	3.32	71	392	288	45
I-PUR-DA(1.5 / 1)	3.23	2.16	67	405	273	32
I-PUR-DA(2 / 1)	1.84	1.16	63	412	272	28
I-PUR-DA(2.5 / 1)	0.88	0.54	61	421	268	19

(2) 热处理时间对自修复效率的影响。

修复时间是影响材料自修复效率一个重要因素, 将 T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 样品放置在 80 °C 的恒温箱中, 分别热处理 0.5, 1, 3, 8, 12, 24 h, 自修复效率数据见表 4。从表 4 可以得出, 在 0 ~ 8 h 内, 随着热处理时间增加, 自修复效率呈增长趋势, 在达到热处理时间 8 h 时, T-PUR-DA 的自修复效率为 62.35%, I-PUR-DA 的自修复效率为 71.03%。而在 8 ~ 24 h 时, 随着热处理时间的增加, 自修复效率逐渐趋于平缓, 不再明显提高, 达到最大自修复效率。I-PUR-DA 的最大自修复效率高于 T-PUR-DA, 这与 GPC 和凝胶-溶液-凝胶测试一致。

表 4 T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 经不同热处理时间的自修复效率 %

样品	热处理时间 / h						
	0	0.5	1	3	8	12	24
T-PUR-DA	0	4.86	14.66	37.28	62.35	62.48	62.48
I-PUR-DA	0	5.32	18.76	40.82	71.03	71.17	71.17

(3) 热处理温度对自修复效率的影响。

热处理温度对自修复效率有影响, 表 5 为 T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 在不同温度下达到最大自修复效率 (分别选择 62% 和 71%) 所耗时长。由表 5 可知, 随着热处理温度升高, 修复所耗时长越短, 这是因为升高温度对材料的物理和化学热可逆均具有促进作用, 体系内分子链运动更充分, 呋喃基团与马来酰亚胺基团得到充分接触, 当 I-PUR-DA

表 5 在不同温度下达到最大自修复效率耗时 min

样品	修复温度 / °C			
	70	80	90	100
T-PUR-DA	750	360	180	100
I-PUR-DA	720	360	180	100

的热处理温度达到 100℃时,修复时间为 100 min。

(4) 不同修复次数的自修复行为。

将原样条切断后,在 80℃恒温干燥箱中放置 24 h,得到一次修复样条并测试拉伸强度后,又将其切断放置相同修复条件中,如此循环得到二、三次修复样条,并进行数据比较。T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 多次修复热处理后的相关数据见表 6。从表 6 可以看出, T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 的拉伸强度随着修复次数的增多呈递减趋势, T-PUR-DA 样条第一次修复后拉伸强度为 5.28 MPa,自修复效率为 62%;第二次修复后拉伸强度为 1.64 MPa,自修复效率为 31%,第三次修复后的强度为 0.27 MPa,自修复效率变为 12%。I-PUR-DA 样条第一次修复后拉伸强度为 3.32 MPa,自修复效率为 71%;第二次修复后拉伸强度为 2.01 MPa,自修复效率为 43%,第三次修复后的强度为 0.98 MPa,自修复效率变为 21%。T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 在经过三次修复后,样条仍具有一定的修复能力。修复能力随着修复次数下降主要是由于在相同位置多次的破坏下,动态可逆的 DA 键和本身分子链的结构遭到破坏, DA 键会造成一定的损耗^[26],导致聚氨酯中 DA 键的数量减少,使聚氨酯分子量降低,从而影响了 T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 的力学性能。

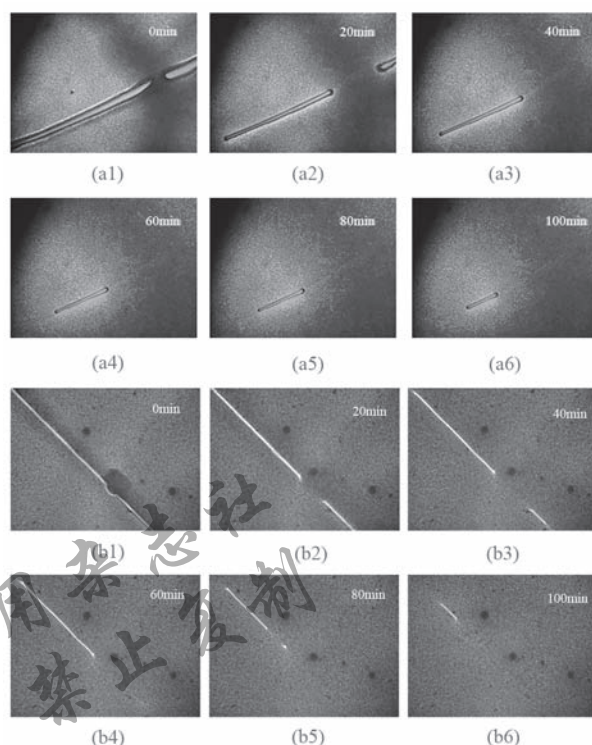
表 6 T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 自修复性能与修复次数的关系

样品	项目	修复次数		
		一次	二次	三次
T-PUR-DA	原始强度 /MPa	5.28	5.28	5.28
	修复后强度 /MPa	3.29	1.64	0.27
	自修复效率 /%	62	31	12
I-PUR-DA	原始强度 /MPa	4.68	4.68	4.68
	修复后强度 /MPa	3.32	2.01	0.98
	自修复效率 %	71	43	21

2.6 微观修复行为

将 T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 制成薄片后用手术刀片在样品表面刻划一条约 100 μm 的刀痕,用 POM 在 100℃恒温条件下观察裂纹随时间的变化,如图 7 所示。可以看出,随着热处理时间延长,划痕的宽度逐渐变窄,划痕呈现逐渐愈合的趋势。在 0~100 min 时划痕从中部多点断开向双向进行修复,这也说明了自修复过程是一个由点到面,从局部到整体的一个过程。当热处理时间达到 100 min 时,划痕基本消失,材料表面变得平整,这与材料中存在的 DA 键密切相关。I-PUR-DA 和 T-PUR-DA 具有热可逆性,当温度升高时, DA 反应的逆方向占据主导,体系中长分子链裂解为较短的分子链,而较短

的分子链在分子热运动的作用下,向裂纹方向进行填补,使呋喃环和马来酰亚胺基团充分紧密接触,从而材料获得自修复功能。



a1, a2, a3, a4, a5, a6—T-PUR-DA, 分别处理 0, 20, 40, 60, 80, 100 min ;
b1, b2, b3, b4, b5, b6—I-PUR-DA, 分别处理 0, 20, 40, 60, 80, 100 min
图 7 T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 在 100℃热处理不同时间 POM 照片

3 结论

(1) TG 测试表明, T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 在 40~150℃不发生任何组分浓度变化,为自修复多次发生提供了必要条件,由于 TDI 所制备的聚氨酯中含有刚性苯环, T-PUR-DA 的耐热氧化性能优于 I-PUR-DA。DSC 测试表明, T-PUR-DA 和 I-PUR-DA 的软段玻璃化转变温度低于室温,链段运动能力较强,有利于分子链中动态可逆 DA 键的反应。

(2) 力学性能测试结果表明,随着 F/M 的增大, T-PUR-DA 与 I-PUR-DA 的强度和硬度呈下降趋势,当 F/M 为 1/1 时,自修复效率最佳,在 80℃热处理 6 h 后自修复效率分别达到 62% 和 71%。此外,由于动态可逆的 DA 键和本身分子链的结构遭到破坏,在同一位置多次修复后,修复能力逐次下降。

(3) 根据 POM 观察可知,在 100℃热处理时划痕从中部多点断开双向进行修复,当热处理时间达到 100 min 时,划痕基本消失,材料表面变得平整,这与材料中存在的 DA 键断裂重组密切相关。

参考文献

- [1] 易玉华. 聚氨酯弹性体的特点及应用开发[J]. 中国橡胶, 2005, 21(19):25-26.
Yi Yuhua. Characteristics and application development of polyurethane elastomer[J]. China Rubber, 2005, 21(19):25-26.
- [2] 颜俊, 涂伟萍, 杨卓如, 等. 水性聚氨酯研究进展[J]. 化工进展, 2001, 7(6):24-26.
Yan Jun, Tu Weiping, Yang Zhuoru, et al. Research progress of waterborne polyurethane[J]. Progress in Chemical Engineering, 2001, 7(6):24-26.
- [3] 赵孝彬, 杜磊, 张小平, 等. 聚氨酯弹性体及其微相分离[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2):16-20.
Zhao Xiaobin, Du Lei, Zhang Xiaoping, et al. Polyurethane elastomer and its microphase separation[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2002, 18(2):16-20.
- [4] 许君栋, 濮国尧, 王宏, 等. 高性能双组分聚氨酯汽车面漆的研制[J]. 涂料工业, 2004, 34(7):26-29.
Xu Jundong, Pu Guoyao, Wang Hong, et al. Development of high-performance two-component polyurethane automotive topcoat[J]. Coatings Industry, 2004, 34(7):26-29.
- [5] 缪建云, 练克俭, 刘晖, 等. 一种新型骨折急救外固定器——喷塑型葡聚糖型聚氨酯外固定夹板的研制[J]. 中国医疗器械杂志, 2012, 36(1):64-66.
Miao Jianyun, Lian Kejian, Liu Hui, et al. A new type of external emergency fixator for fractures—The development of spray-molded dextran polyurethane external fixation splint[J]. Chinese Journal of Medical Devices, 2012, 36(1):64-66.
- [6] 卢子兴, 邹波, 李忠明, 等. 玻璃纤维束增强聚氨酯泡沫的拉压力学性能[J]. 北京航空航天大学学报, 2009, 35(1):39-42.
Lu Zixing, Zou Bo, Li Zhongming, et al. Tensile and compression properties of glass fiber bundle reinforced polyurethane foam[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2009, 35(1):39-42.
- [7] 肖军. 水性聚氨酯复合粘合剂用于食品包装高效技能零污染[J]. 湖南包装, 2013, 1(4):21-25.
Xiao Jun. Waterborne polyurethane composite adhesive used in food packaging, high-efficiency skills and zero pollution[J]. Hunan Packaging, 2013, 1(4):21-25.
- [8] 沈安琪. 金属自修复材料在机械设备中的应用研究[J]. 南方农机, 2018, 49(23):209-214.
Shen Anqi. Application research of metal self-healing materials in mechanical equipment[J]. Southern Agricultural Machinery, 2018, 49(23):209-214.
- [9] 邢锋, 倪卓, 汤蛟宁, 等. 自修复混凝土系统的研究进展[J]. 深圳大学学报: 理工版, 2013, 30(5):486-494.
Xing Feng, Ni Zhuo, Tang Jiaoning, et al. Research progress of self-repairing concrete systems[J]. Journal of Shenzhen University: Science and Technology Edition, 2013, 30(5):486-494.
- [10] Brhu A, Craig S, Reichert W. Self-healing biomaterials[J]. Journal of Biomedical Materials Research, Part A, 2011, 96(2):492-506.
- [11] Liu Y, Hsu S. Synthesis and biomedical applications of self-healing hydrogels[J]. Frontiers in Chemistry, 2018, 6:1-10.
- [12] Yanagisawa Y, Nan Y, Okuro K, et al. Mechanically robust, readily repairable polymers via tailored noncovalent cross-linking[J]. Science, 2018, 359:72-76.
- [13] Zhang M, Zhao F, Luo Y. Self-healing mechanism of micracks on waterborne polyurethane with tunable disulfide bond contents[J]. ASC Omega, 2019, 4(1):1 703-1 714.
- [14] Kim S, Jeon H, Shin S, et al. Superior toughness and fast self-healing at room temperature engineered by transparent elastomers[J]. Advanced Materials, 2018, 30(1):1-8.
- [15] Mphahlele K, Ray S, Kolesnikov A. Self-healing polymeric composite material design, failure analysis and future outlook: A review[J]. Polymers 2017, 9(11):535-542.
- [16] Zhang Q, Niu S, Li W, et al. An elastic autonomous self-healing capacitive sensor based on a dynamic dual crosslinked chemical system[J]. Advanced Materials, 2018, 46(5):1 069-1 071.
- [17] Song F, Li Z, Jia P, et al. Tunable “soft and stiff”, self-healing, recyclable, thermadapt shape memory biomass polymers based on multiple hydrogen bonds and dynamic imine bonds[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7:13 400-13 410.
- [18] Du P, Liu X, Zheng Z, et al. Synthesis and characterization of linear self-healing polyurethane based on thermally reversible Diels-Alder reaction[J]. RSC Advances, 2013, 3(35):15 475.
- [19] Li J, Liu Q, Ho D, et al. Three-dimensional graphene structure for healable flexible electronics based on diels-alder chemistry[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(11):9 727-9 735.
- [20] Truong T, Thai S, Nguyen H, et al. Tailoring the hard-soft interface with dynamic Diels-Alder linkages in polyurethanes: Toward superior mechanical properties and healability at mild temperature[J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(8):2 347-2 357.
- [21] 田丽蓉, 杨莉, 王占华, 等. 含双动态键的可重加工及室温自修复聚氨酯弹性体[J]. 高分子学报, 2019, 50(5):527-534.
Tian Lirong, Yang Li, Wang Zhanhua, et al. Reworkable with double dynamic bonds and room-temperature self-repairing polyurethane elastomer[J]. Journal of Polymer Science, 2019, 50(5):527-534.

- [4] 王丽琴,张会轩,何大勇. PBA-PMMA 核-壳增韧剂改性聚碳酸酯的研究[J]. 高分子材料科学与工程,1998(1):98-100.
Wang Liqin, Zhang Huixuan, He Dayong. Study on PBA-PMMA core-shell particles modified polycarbonate[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 1998(1):98-100.
- [5] 陆波,李鹏,祁娇,等. 核壳结构丙烯酸酯共聚物的制备及对聚碳酸酯的增韧[J]. 高分子材料科学与工程,2014,30(7):24-30.
Lu Bo, Li Peng, Qi Jiao, et al. Preparation of acrylate copolymer with core-shell structure and toughening of polycarbonate[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(7):24-30.
- [6] 孙树林,童艳玲,邹德音,等. 核壳结构改性剂对 PBT/PC 共混物的增韧作用[J]. 高分子材料科学与工程,2011,27(12):52-55.
Sun Shulin, Tong Yanling, Zou Deyin, et al. Toughening of PBT/PC blends with core-shell modifier[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(12):52-55.
- [7] 于元章,张磊,付忠君,等. PBT/PC 工程塑料低温抗冲改性剂的研制[J]. 塑料工业,2007,35(6):46-49.
Yu Yuanzhang, Zhang Lei, Fu Zhongjun, et al. Preparation of low temperature impact modifier for PBT/PC blend[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(6):46-49.
- [8] 马玫雷,祖碧. PBT/PC 的低温冲击改性研究[J]. 合成材料老化与应用,2019,48(6):19-20,99.
Ma Meilei, Zu Bi. Study on modification of low temperature impact for PBT/PC[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2019, 48(6):19-20, 99.
- [9] 佟伟,赵体鹏,岑茵,等. 增韧 PC/聚酯合金研究[J]. 塑料工业,2020,48(1):36-40.
Tong Wei, Zhao Tipeng, Cen Yin, et al. Study on toughening PC/polyester blends[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(1):36-40.
- [10] 刘富栋,李燕敏,王海玲,等. 新型 PBT/PC 合金低温增韧剂的研制[J]. 塑料工业,2011,39(6):77-81.
Liu Fudong, Li Yanmin, Wang Hailing, et al. Preparation of low temperature toughening agent for PBT/PC blends[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(6):77-81.
- [11] 赵静,姚秀超,吕通建,等. 新型增韧剂对聚碳酸酯的增韧研究[J]. 中国塑料,2013,27(8):38-41.
Zhao Jing, Yao Xiuchao, Lyu Tongjian, et al. Study on toughening of a new flexibilizer on polycarbonate[J]. China Plastics, 2013, 27(8):38-41.
- [12] 闫荣江,陈宇,杨秉新,等. 弹性体改性聚碳酸酯研究[J]. 工程塑料应用,1995,23(3):7-11.
Yan Rongjiang, Chen Yu, Yang Bingxin, et al. Study on polycarbonate modified with elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 1995, 23(3):7-11.
- [13] 吴倩倩,程凤梅,罗义,等. 弹性体 MBS 增韧 PC/ABS 合金[J]. 弹性体,2019,29(6):7-11.
Wu Qianqian, Cheng Fengmei, Luo Yi, et al. PC/ABS alloy toughened by elastomer MBS[J]. China Elastomerics, 2019, 29(6):7-11.
- [14] 邵志新,韩业,张明耀,等. 纳米无机粒子/PC/ASA 复合材料的力学性能与微观结构[J]. 高分子材料科学与工程,2009,25(11):79-82.
Tai Zhixin, Han Ye, Zhang Mingyao, et al. Mechanical properties and morphology of the inorganic nano-particles/PC/ASA composite materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(11):79-82.
- [15] 王静,揣成智. 有机刚性粒子增韧改性 PC/PET 共混物[J]. 塑料,2015,44(1):7-9.
Wang Jing, Chuai Chengzhi. Toughening modification of PC/PET blend by organic rigid particles[J]. Plastics, 2015, 44(1):7-9.

(上接第 22 页)

- [22] 熊军,孙芳,杜洪光. 丙酮-二正丁胺滴定法测定聚氨酯中的异氰酸酯基[J]. 分析实验室,2007(8):78-81.
Xiong Jun, Sun Fang, Du Hongguang. Determination of isocyanate groups in polyurethane by acetone-di-n-butylamine titration[J]. Analysis Laboratory, 2007(8):78-81.
- [23] Jian X, Hu Y, Zhou W, et al. Self-healing polyurethane based on disulfide bond and hydrogen bond[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2017, 29(1):463-469.
- [24] Yuan H, Ge Z, Chen S, et al. Effect of Diisocyanate on pyridine containing shape memory polyurethanes based on N, N-bis(2-hydroxyethyl) isonicotinamide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(17):40 721.
- [25] Chattopadhyay D, Raju K. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications[J]. Prog Polym Sci, 2007, 32(4):352-418.
- [26] 伍梅银,杜鹏飞,郑震,等. 基于热可逆 Diels-Alder 反应的聚氨酯热熔胶的合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程,2015,31(11):1-5.
Wu Meiyin, Du Pengfei, Zheng Zhen, et al. Synthesis and properties of polyurethane hot melt adhesive based on thermally reversible Diels-Alder reaction[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(11):1-5.