

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.11.004

基于双硫键和 DA 键的自修复聚氨酯制备及性能

李钰,万里鹰,晏文康,薄遵皓月,占锐,姚昕婧,张晓鹏,郑晓轩

(南昌航空大学材料科学与工程学院,南昌 330063)

摘要:为使聚氨酯既具有对微裂纹的自修复功能,又可以再加工使用,减少对资源的浪费和环境的污染,以 β -巯基乙醇为原料,首先合成了含有双硫键的脂肪族二醇双(2-羟基乙基)二硫醚(DTBO),将该 DTBO 引入到端基为呋喃基团的聚氨酯分子链上,再和双马来酰亚胺发生扩链反应,制备了既有双硫键又有 Diels-Alder (DA) 键的两种动态共价键的自修复线性聚氨酯(PUR-SSDA)。该 PUR-SSDA 具有良好的自修复性能,在经过 132℃ 热处理 0.5 h + 80℃ 热处理 4 h 修复后,断裂试样可达到 86.0% 的修复效率,且可多次自修复,第二次修复效率为 76.7%,第三次修复效率仍可达 56.1%。同时,在热可逆过程中,双硫键与 DA 键容易发生正反应,生成新的双硫键和 DA 键,重新形成线性长链大分子,该材料拥有良好的再加工性能。

关键词: 聚氨酯; 双硫键; Diels-Alder 反应; 修复率; 自修复

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)11-0021-06

Preparation and Properties of Self-healing Polyurethane Based on Disulfide Bond and Diels-Alder Bond

Li Yu, Wan Liying, Yan Wenkang, Bo Zunhaoyue, Zhan Rui, Yao Xinjing, Zhang Xiaopeng, Zheng Xiaoxuan

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract : In order to make polyurethane have the self repair function of microcracks, and it can be reprocessed to reduce the waste of resources and environmental pollution, the diol monomer DTBO with disulfide bonds was synthesized base on aliphatic diol bis (2-hydroxyethyl) disulfide as reactive monomer, and then it was introduced into the furan group-terminated polyurethane molecular chain, and the bismaleimide was added to the chain extension reaction to synthesize a self-repairing linear polyurethane (PUR-SSDA) with reversible disulfide bonds and dynamic Diels-Alder (DA) bonds. The polyurethane has good self-healing properties. After heat treatment at 132 °C for 30 min and 80 °C for 4 hours in sequence, the first repair efficiency of the fractured specimen can reach 86.0%, the second repair rate is 76.7%. After the sample is repaired three times, the repair efficiency can still reach 56.1%. In the process of thermal reversibility, the disulfide bond and DA bond are prone to positive reaction, and the linear long-chain macromolecules will be restructured because of the new disulfide bond and DA bond, therefore the material also has good reprocessing properties.

Keywords : polyurethane ; disulfide bond ; Diels-Alder reaction ; repair efficiency ; self-healing

双硫键^[1-2]是一种动态弱共价键,具有比其它可逆共价键更低的热效应响应条件,为实现聚合物材料的低温自修复提供了可能。其修复机理^[3-4]是基于双硫键的不稳定性,容易发生断裂形成硫阴离子/硫自由基,通过不同硫阴离子/硫自由基之间的重组过程或双硫键与巯基之间的可逆反应来实现自修复。Diels-Alder (DA) 键^[5-6]也是一种重要的

动态可逆共价键,因其无需催化剂和副产物少的优点,常被应用在制备热响应自修复材料^[7-8]上。

依据自修复原理,将双硫键和 DA 键两种动态共价键,同时引入聚氨酯(PUR)体系开发高自修复率的自修复 PUR 弹性体,既可以使得 PUR 材料具备对微裂纹损伤的自主修复功能,又解决了材料因加工使用造成的使用寿命下降问题^[9-11],减少了资

基金项目: 上海航天科技创新基金项目 (SAST2016053)

通信作者: 万里鹰,副教授,主要研究方向为自修复功能高分子材料

收稿日期: 2021-08-29

引用格式: 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.

源的浪费和对环境的污染,因此拥有良好的应用前景^[12-14]。如田丽蓉等^[15]制备出了一种同时含有双硫键和DA键的二元醇,并将其引入到PUR基体材料中,合成出一种双重响应的自修复交联型PUR材料。由于两种动态可逆共价键的导入,该PUR材料既拥有良好的重塑加工性能,又具备优异的高效室温自修复性能,其中,室温修复1 h即可完成93%的修复强度,且经过4次自修复,还能达到90%的修复效率。

为了降低可重塑加工PUR材料的开发成本,笔者使用价格低廉的 β -巯基乙醇(ME),氧化得到含有双硫键的脂肪族二醇双(2-羟乙基)二硫醚(DTBO)。通过分步聚合方法,将合成的DTBO引入到以聚四氢呋喃(PTMG)为软链的PUR分子链上,依次用糠醇(FA)封端,双马来酰亚胺(BMI)进行端基官能团扩链反应,制备出同时含有双硫键和DA键这两种动态共价键的线性自修复PUR(PUR-SSDA)。通过宏观和微观方式定性分析PUR-SSDA材料自修复能力的强弱,并经拉伸测试定量分析修复时间长短对材料修复性能的影响。此外,还对PUR-SSDA材料的热可逆性能、重塑性能和多次自修复能力等进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ME,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),PTMG,二月桂酸二丁基锡(DBTDL),FA,BMI,*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,上海萨恩化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:IRPrestige-21型,日本岛津公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-6220型,日本精工公司;

电子万能试验机:MDEL型,深圳三思纵横科技股份有限公司。

1.3 试样制备

(1) DTBO 制备。

在氮气保护下进行,在250 mL三口烧瓶中加入20 g ME,以1滴/5 s的速度滴加20 g过氧化氢,在50℃搅拌回流6 h。然后加入30 mL乙酸乙酯溶剂,继续反应1 h后,倒入250 mL分液漏斗中体系分层,取上层清液,用无水硫酸镁充分干燥后过滤,真空旋转蒸发除去多余的乙酸乙酯溶剂,得到无色透明液体DTBO。

(2) PUR-SSDA 制备。

在250 mL三口烧瓶中加入4 g PTMG与3.56 g IPDI,机械搅拌,依次加入6 mL DMF和0.05 g 催化剂DBTDL,搅拌速率为250 r/min,在70℃下反应3 h后,再加入1.23 g DTBO,继续搅拌反应3 h,得到—NCO端基的聚氨酯预聚物,记为PUR-NCO。升温至75℃,滴加0.78 g FA,再搅拌反应5 h,得到呋喃基团封端的聚氨酯预聚物,记为PUR-FA。

将1.43 g BMI充分溶解于2 mL DMF中,再滴加到上述反应容器中,并降温至70℃,在搅拌速率为250 r/min的条件下反应24 h。将反应后的溶液倒入模具中,并放置在80℃鼓风干燥箱中干燥固化48 h,除去杂质溶剂,得到含有DA键和双硫键的线性聚氨酯,记为PUR-SSDA,其合成路线如图1所示。

1.4 性能测试

FTIR测试:分辨率为 2 cm^{-1} ,测试范围为 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,采用KBr滴涂法测试。

DSC测试:氮气保护,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,测量温度范围 $20\sim 150^\circ\text{C}$ 。

拉伸强度测试:执行标准为GB/T 1042.2-2006,试样为长条型,试样宽度10 mm、厚度4 mm,拉伸速率为 $40\text{ mm}/\text{min}$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 DTBO 与 PUR-SSDA 的红外分析

图2为合成DTBO的红外光谱图。从图2可以看出, $2874\sim 2936\text{ cm}^{-1}$ 和 $2873\sim 2929\text{ cm}^{-1}$ 处分别为ME和DTBO中C—H伸缩振动吸收峰, 3356 cm^{-1} 处对应ME上的—OH伸缩振动峰, 2554 cm^{-1} 处为ME上的—SH特征峰。随着ME在过氧化氢的作用下发生氧化反应合成产物DTBO,在产物DTBO的红外曲线中, 3370 cm^{-1} 处的特征峰没有发生变化,依旧对应—OH的伸缩振动峰,而在 2554 cm^{-1} 处对应的—SH特征峰却基本上消失不见,同时在 641 cm^{-1} 处出现了较宽的吸收带,表明—SH成功被氧化形成了双硫键,合成了双(2-羟乙基)二硫醚DTBO。

图3为合成PUR-SSDA的红外光谱图。从图3可以看出,在PUR-SSDA红外曲线中, 770 cm^{-1} 和 1034 cm^{-1} 处所对应的呋喃基团特征峰基本消失不见,转而在 1385 cm^{-1} 和 1775 cm^{-1} 处出现了新的峰,前者为马来酸酐亚胺中C—N—C键的特征

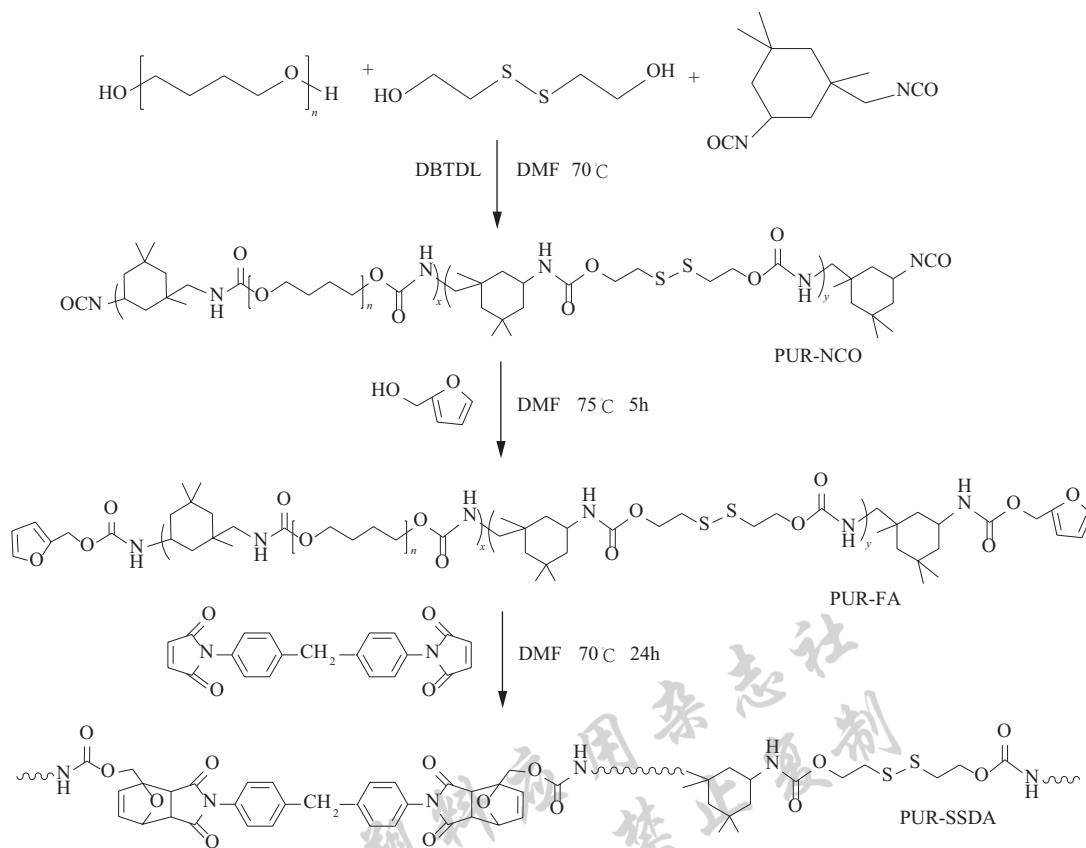


图1 含双硫键和DA键的线性聚氨酯PUR-SSDA的合成路线

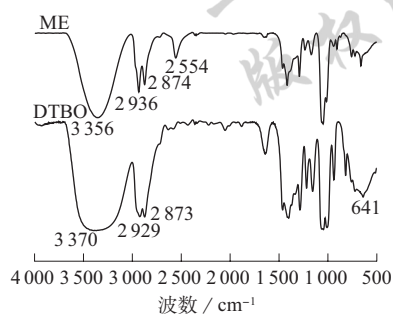


图2 DTBO的红外光谱图

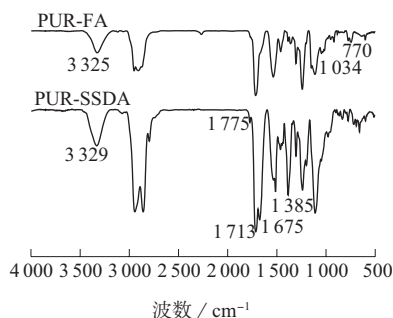


图3 PUR-SSDA的红外光谱图

吸收峰,后者为DA键的特征吸收峰。同时, PUR-SSDA在 1700 cm^{-1} 处出现了双峰,是因为 $\text{C}=\text{O}$ 所处化学环境不同所导致的, 1675 cm^{-1} 处为一

NHCOO基团中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1713 cm^{-1} 处为反应生成的DA键中 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰。从红外光谱分析结果可以得出, PUR-FA与BMI在 70°C 反应24 h的条件下反应完全,成功合成了含有DA键和双硫键的线性聚氨酯PUR-SSDA。

2.2 PUR-SSDA的热可逆性能

对PUR-SSDA试样进行DSC扫描测试,结果见图4。从图4可以看出,试样在 $20\sim 150^\circ\text{C}$ 的升温过程中,存在三个较明显的吸放热峰。其一是在 60.1°C 处存在一个较大的放热峰,是由于材料结构中断裂的DA键重新形成放热所造成的;其次是在 91.4°C 和 132.2°C 处附近分别出现了吸热峰,其中峰

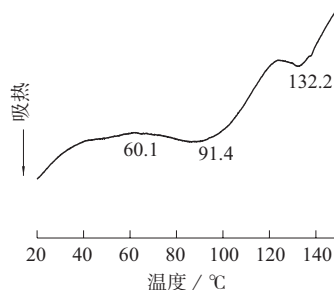
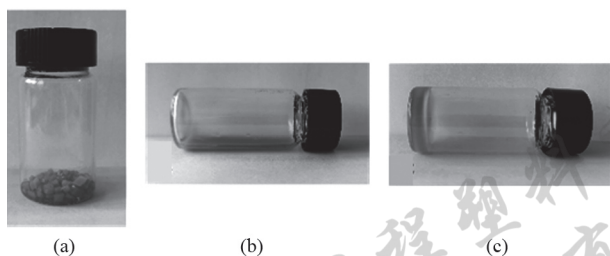


图4 PUR-SSDA的DSC曲线

值在 91.4℃ 的较小吸热峰可能是 BMI 的熔融峰,峰值在 132.2℃ 处的吸热峰则是 DA 键吸热发生断裂导致的。

取热稳定性较好的 PUR-SSDA 进行自修复测试,在不同温度下的相态如图 5 所示。对 PUR-SSDA 试样进行热可逆测试,用剪刀将试样剪成小块,放置于样品瓶中,并加入一定的 DMF 溶剂 (50%),如图 5a 所示。然后将该装有试样的样品瓶放置于 132℃ 的真空干燥箱中,热处理 15 min,发现试样溶于 DMF 中,具有较好的流动性,如图 5b 所示。再将在 132℃ 热处理完后的试样置于 80℃ 条件下热处理 4 h,室温条件下散热 5 min,发现瓶中试样黏度增大,且不具有流动性了,如图 5c 所示。其中,图 5b 和图 5c 之间的热可逆过程可以多次重复实施。



a—初始试样; b—试样在 132℃ 热处理; c—试样在 80℃ 热处理

图 5 PUR-SSDA 在不同温度下的相态

这是因为 PUR-SSDA 试样中不但含有 DA 键结构,而且含有 S—S 键结构,在 132℃ 条件下热处理 15 min,破坏了试样不稳定的 S—S 键,同时会使得试样中的 DA 键发生逆向反应,形成小分子或短链,降低了试样的黏度,从而导致试样具有一定的流动性。当试样在 80℃ 条件下处理时,会加剧这些短链或小分子的热运动,导致双硫键相互重组的几率增大,形成新的双硫键,同时断裂的 DA 键也会重新发生 DA 反应,生成新的 DA 键而形成新的长链,使得试样的黏度增大而失去流动性。

2.3 PUR-SSDA 的重塑加工性能

将 PUR-SSDA 试样剪成小块,并将其放入模压器具,在 132℃ 的条件下模压处理 0.5 h 后,降温至 80℃ 继续模压处理 4 h,接着冷却至室温,脱模得到完整试样,操作过程如图 6 所示,说明 PUR-SSDA 具有再加工性能。这是由于双硫键的不稳定性以及 132℃ 高温下,试样容易发生 DA 逆反应,从而使得分子链断裂形成短链,更易加剧短链的热运动,同时在模压条件下,使得试样小块之间的间隙减小。当

降低温度至 80℃ 时,双硫键与 DA 键容易发生正反应,生成新的双硫键和 DA 键,重新形成线性长链大分子。因此, PUR-SSDA 试样具有重复加工性能,可以实现多次回收利用。

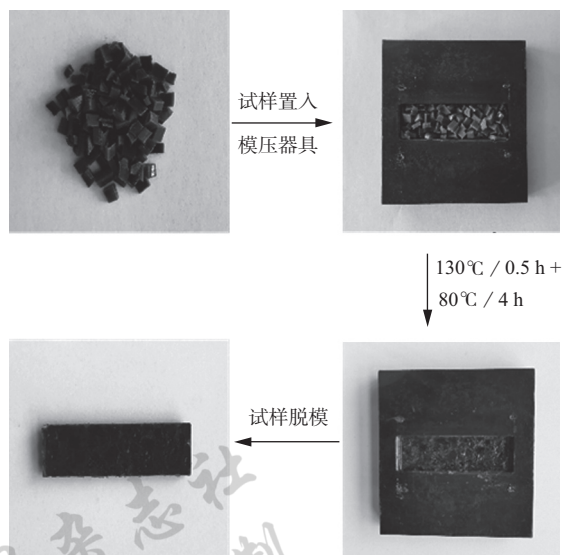


图 6 PUR-SSDA 的再加工性能

2.4 PUR-SSDA 修复前后的力学性能

材料的自修复效率高不仅与材料本身的结构有关,而且和外界条件同样有关联,表 1 展示了 PUR-SSDA 试样先在 132℃ 处理 0.5 h,然后在 80℃ 热处理不同时间的拉伸强度变化,及依据修复试样的拉伸强度与初始试样的拉伸强度之比计算的修复率。从表 1 可知, PUR-SSDA 初始试样的拉伸强度为 4.56 MPa,热处理时间在 1 h 和 4 h,修复后试样的拉伸强度分别是 1.34 MPa 和 3.92 MPa,修复效率也从 29.4% 增大到 86.0%,说明随着热处理时间的增加,试样的力学性能和自修复能力都随之呈现上升的趋势。热处理 6 h 的试样,其拉伸强度为 4.06 MPa,修复率达到了 89.0%,相比较热处理 4 h 的试样,修复效率上升了 3%,说明随着修复时间的增加, PUR-SSDA 试样的修复率提高。但热处理 6 h 后试样相比于试样热处理 4 h 后试样,拉伸强度仅增加了 0.14 MPa,表明试样在 80℃ 条件下修复时间为 4 h 时,就基本上修复完全。

表 1 80℃ 下修复不同时间 PUR-SSDA 的拉伸强度和修复效率

项目	原试样	修复时间 / h			
		1	2	4	6
拉伸强度 / MPa	4.56	1.34	2.49	3.92	4.06
修复效率 / %		29.4	54.6	86.0	89.0

2.5 PUR-SSDA 的自修复性能

图 7 为 PUR-SSDA 试样经 132℃ 热处理 0.5 h

+ 80℃热处理 4 h 前后在光学显微镜下的划痕表面形貌。可以看出,热处理后原试样表面存在的深约 4 mm 的划痕基本上消失不见,表明试样能够进行自我修复,具有良好的自修复性能。

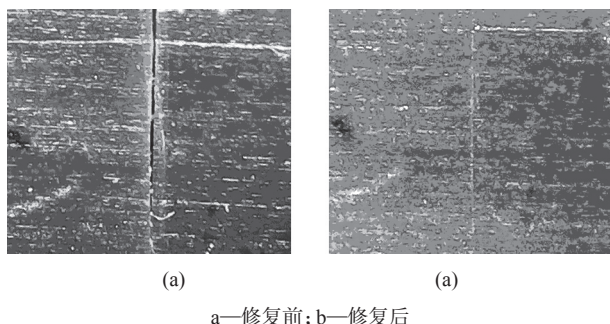


图 7 PUR-SSDA 试样修复前后的微观形貌

对原试样 PUR-SSDA 进行外力破坏后经 132℃热处理 0.5 h + 80℃热处理 4 h,得到第一次修复试样,记为 1[#];然后重复这一操作过程,再次破坏,同样经 132℃热处理 0.5 h + 80℃热处理 4 h,得到第二次修复试样,记为 2[#]。用简易砝码载重验证两次修复后试样,验证过程如图 8 所示。结果发现 1[#], 2[#] 试样都没有断裂,说明 PUR-SSDA 具有多次修复的能力。其修复机理是先通过 132℃高温将 PUR-SSDA 结构中的双硫键以及 DA 键完全打开,使得分子链发生断裂,形成小分子或短链。由于小分子或短链在加热条件下更易发生热运动,降低温度至 80℃,断裂的双硫键与 DA 键均可以重新自由组合,不断形成新的双硫键与 DA 键实现对试样的修复。且由于双硫键和 DA 键是可逆动态共价键,能够重复多次利用,实现对材料的多次修复。

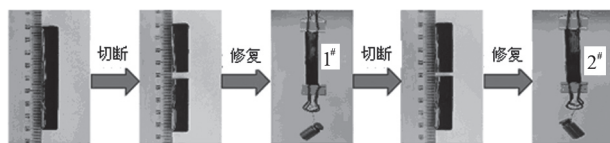


图 8 PUR-SSDA 的多次自修复过程

图 9 为同一试样 PUR-SSDA 在 132℃热处理 0.5 h + 80℃热处理 4 h 的条件下,经历三次自修复过程的应力-应变曲线,表 2 列出了拉伸测试结果和三次自修复的修复率。从图 9、表 2 可知,初始试样的拉伸强度和断裂伸长率分别为 4.56 MPa 和 667.5%。当 PUR-SSDA 试样经过一次修复后,拉伸强度和断裂伸长率均有相应降低,分别为 3.92 MPa 和 561.8%,拉伸强度第一次修复率为 86.0%。对试样进行第二、三次修复时,拉伸强度分

别为 3.50 MPa 和 2.75 MPa,修复率分别为 76.7% 和 56.1%,表明试样具有多次修复的能力。

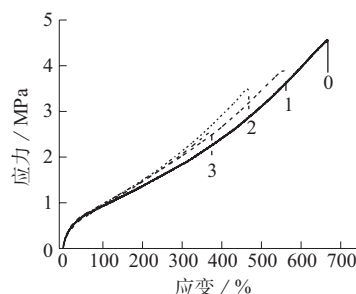


图 9 PUR-SSDA 不同修复次数下的应力-应变曲线

表 2 PUR-SSDA 在不同修复次数下的拉伸强度和修复率

修复次数 / 次	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	拉伸强度 修复效率 / %
0(初始试样)	4.56	667.5	
1	3.92	561.8	86.0
2	3.5	468.1	76.7
3	2.75	374.7	56.1

3 结论

(1) 以 β -巯基乙醇为原料,制备了含有双硫键的脂肪族二醇 DTBO,将其引入以 PTMG 为软链的聚氨酯预聚物中,再依次与 FA 和 BMI 进行反应,得到了同时含有双硫键和 DA 键的两种动态共价键的线性自修复聚氨酯 PUR-SSDA。

(2) 将 PUR-SSDA 试样剪碎后放入模压机中,在压力为 5.00 MPa 的条件下,132℃热处理 0.5 h + 80℃热处理 4 h,可以得到形状规整的试样,表明 PUR-SSDA 材料具有重塑加工性能。

(3) 对 PUR-SSDA 试样的力学性能和自修复性能测试结果表明,在经过 132℃热处理 0.5 h + 80℃热处理 4 h 修复后,双硫键和 DA 键基本重组完全,断裂试样可达到 86.0% 的修复效率,且经过三次修复后,修复效率仍可达到 56.1%。

参考文献

- [1] Ling L, Li J, Zhang G, et al. Self-healing and shape memory linear polyurethane based on disulfide linkages with excellent mechanical property[J]. Macromolecular Research, 2018, 26(4):365-373.
- [2] 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(2):109 475-109 499.
- [3] Nevejans S, Ballard N, Miranda J I, et al. The underlying mechanisms for self-healing of poly(disulfide)s[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(39):27 577-27 583.
- [4] Chujo Y, Sada K, Naka A, et al. Synthesis and redox gelation of disulfide-modified polyoxazoline[J]. Macromolecules, 1993,

- 26(5):883-887.
- [5] Liu Y L, Hsieh C Y. Crosslinked epoxy materials exhibiting thermal remendability and removability from multifunctional maleimide and furan compounds[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010, 44(2):905-913.
- [6] 何霞,王飞,赵翰文,等. 基于 Diels-Alder 反应的自修复环氧树脂的制备和修复行为 [J]. 材料研究学报, 2019, 33(8):77-82.
He Xia, Wang Fei, Zhao Hanwen, et al. Preparation and healing behavior of self-healing epoxy resins based on Diels-Alder reaction[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2019, 33(8):77-82.
- [7] Feng L B, Yu Z Y, Bian Y H, et al. Self-healing behavior of polyurethanes based on dual actions of thermo-reversible Diels-Alder reaction and thermal movement of molecular chains[J]. Polymer, 2017, 124(15):48-59.
- [8] Wang B, Li Z Y, Liu F Y, et al. Eco-friendly, self-repairing polymer materials based on reversible Diels-Alder chemistry[J]. Journal of Macromolecular Science, 2020, 57(12):888-895.
- [9] Bekas D G, Tsirka K, Baltzis D, et al. Self-healing materials: a review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques[J]. Composites Part B, 2016, 87(5):92-119.
- [10] Paolo T, Marianella H S, Javier C G, et al. Thermo-reversible crosslinked natural rubber: a Diels-Alder route for reuse and self-healing properties in elastomers[J]. Polymer, 2019, 175:15-24.
- [11] An S Y, Noh S M, Nam J H, et al. Dual sulfide-disulfide crosslinked networks with rapid and room temperature self-healability[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2015, 36(13):1255-1260.
- [12] Li M Y, Liu N, Chen J H, et al. Development of reprocessable novel sulfurcontaining epoxy based on thermal treatment[J]. RSC Advances, 2018, 8(50):28386-28394.
- [13] Lei Z Q, Xiang H P, Yuan Y J, et al. Room-temperature self-healable and remoldable cross-linked polymer based on the dynamic exchange of disulfide bonds[J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(6):2038-2046.
- [14] Xu Y R, Chen D J. A novel self-healing polyurethane based on disulfide bonds[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2016, 217(10):1191-1196.
- [15] 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):108-115.
Tian Lirong, Yang Li, Wang Zhanhua, et al. Room-temperature self-healable and reprocessable polyurethane elastomers combined Diels-Alder bond and disulfide bond[J]. Acta Polymerica Sinica, 2019, 50(5):108-115.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2019 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 20 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2004~2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 400 元/套。

2. 2000~2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2019 年 20 本《论文集》的全部内容外,还包括历次会议的代表通讯录。

邮局汇款

收款地址:山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮 编:250031

电 话:(0531)85878223 85878057 85878278

传 真:(0531)85947355

银行汇款

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐 号:1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>