

基于可逆酰脲键的自修复聚氨酯的制备与性能研究

史传英,马小越,黄晓文,刘 杨,魏燕彦*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院,青岛 266042)

摘要:由双丙酮醇和对苯二甲酸二酰肼反应生成酰脲键得到羟基封端的功能性扩链剂(命名为AAD)。将亲水性良好且广泛应用于生物医用聚氨酯材料的二官能度多元醇(聚己内酯二元醇PCL-210)和三官能度聚醚多元醇(TEP-240)分别与MDI-50反应生成端异氰酸酯基团的聚氨酯预聚体,将二者按照一定比例混合,并加入AAD交联得到自修复聚氨酯。根据修复前后拉伸强度和断裂伸长率的恢复值表征其自修复性能,表明室温下修复24h后其拉伸强度恢复至94.6%,断裂伸长率恢复至原始试样的76.3%。

关键词:自修复; pH 敏感性; 可逆共价键; 交联型聚氨酯; 酰脲键

自然界中大部分生物在局部受到损伤后,能够自主修复并愈合,但是人工合成的高分子材料不具备这种“自修复(self-healing)”的性能。在材料长期的使用过程中,其内部会产生微裂缝,导致材料的性能和使用寿命降低,甚至完全丧失。研究者将自修复的概念引入到高分子材料中,模拟生物体自愈合过程,得到了寿命更长、性能更可靠、更经济的新型智能功能材料^[1]。在微电子、仿生医学、涂料等相关领域中都有广泛的应用前景^[2,3]。

自修复聚合物材料可分为两类:外植型和本征型。外植型是将含有液态修复剂的微胶囊或中空纤维包埋在聚合物材料中,常见的液态修复剂有双环戊二烯类^[4,5]、降冰片烯类^[6]、环氧/硫醇^[7]、聚二甲基硅烷^[8,9]等。高分子材料受到损伤时,破裂的微胶囊或中空纤维中的修复剂就会释放到损伤部位,对裂缝进行修复。但其释放修复剂后的微胶囊或中空纤维容易造成新的缺陷^[10]。本征型自修复高分子材料不需要事先包埋修复剂,它是通过将可逆共价键和可逆的动态非共价键引入到聚合物中,利用键的可逆转换实现自修复。可逆共价键包括酰脲键、Diels-Alder 反应^[11]、双硫键^[12]、可逆 N—O 键^[13]、芳香基苯并咪唑酮二聚体^[14]、三硫酯^[15,16]等,可逆非共价键包括氢键、离子相互作用、金属配体相互作用、疏水作用、静电作用^[17~20]等。可逆非共价键自修复高分子材料能在室温下进行快速、高效自主修复,但存在修复后的材料强度低、热稳定性和溶剂稳定性差^[21~23]等缺点。可逆共价键比可逆非共价键键能强,稳定性更好,并可进行多次自主修复,因此,可以用来做稳定性好且强度高的自修复材料。

酰脲键是由醛基与酰肼经缩合反应而得到的一种动态共价键。Furlani 等^[24]通过原子转移自由基聚合,得到在分子链中心含有一个酰脲键的均聚物,发现此类均聚物的分子链在酸性或高温下会部分裂解成原来链长的一半,表明在酸性或高温下酰脲键的生成与断裂反应会达到平衡。Deng 等^[25]合成了基于酰脲键的自愈合凝胶,该凝胶在室温下,不需施加任何外界的刺激,只需将两片切开的凝胶相互接触放置在一起即可实现自修复,修复后的凝胶经过剧烈的变形也不会被破坏,并且沿融合部位重新切开后它仍能实现自愈合。此外,还可通过 pH 的改变实现溶胶-凝胶的转变。

1 实验部分

1.1 实验原料

对苯二甲酸二甲酯,国药集团化学试剂;水合肼(80%),天津富宇精细化工;双丙酮醇,上海试剂公

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.09.005

收稿:2018-10-08;修回:2019-07-15;

基金项目:国家自然科学基金资助(51103078);

作者简介:史传英(1994-),女,山东济南人,硕士研究生,研究方向为功能与特种高分子材料;

* 通讯联系人:魏燕彦,E-mail:yywei@qust.edu.cn.

司;冰乙酸,天津富宇精细化工;二甲基亚砜,恒兴试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡,天津大茂化学试剂厂;聚己内酯二元醇 PCL-210,羟值 107.6mg KOH/g,深圳易生股份有限公司;弹性体聚醚 TEP-240,羟值 23mg KOH/g,其不饱和度小于等于 0.10,天津石化三厂。除上述主要原料外,还用去离子水、无水乙醇。

1.2 含芳香族酰肼键的端羟基小分子扩链剂(AAD)的合成

取 11.65g($M=194.18, 0.06\text{mol}$)对苯二甲酸二甲酯于三口烧瓶中,加入 60.00g 无水乙醇,加热至 80°C ,在回流并搅拌的条件下,直至白色粉末完全溶解;然后,逐滴加入 12.00g 水合肼($M=50.06, 0.24\text{mol}$),整个滴加过程控制在 5min 左右,以便水合肼能将对苯二甲酸二甲酯充分肼解且不至于在高温下过多挥发,继续以 250rpm 搅拌反应 2h;减压过滤干燥得淡黄色固体粉末,产率约为 80%。产物用热的无水乙醇洗涤、提纯。反应式如图 1 所示。

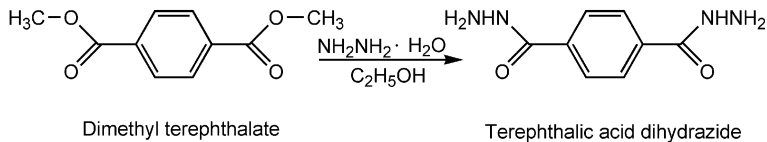


图 1 对苯二甲酸二酰肼的合成示意图

Figure 1 Synthesis route of terephthalic acid dihydrazide

将 19.42g($M=194.19, 0.1\text{mol}$)对苯二甲酸二酰肼溶解在 70.00g 冰乙酸中,可见淡黄色粉末在冰乙酸中逐渐溶解,变成浅黄色透明液体,再向三口烧瓶中滴加 23.23g($M=116.16, 0.2\text{mol}$)双丙酮醇,机械搅拌速度 250rpm,在温度不超过室温的低温条件下,搅拌反应 2h。减压过滤,干燥得白色固体粉末,产率约为 70%,命名为 AAD($M=390.51$)。反应式如图 2 所示。

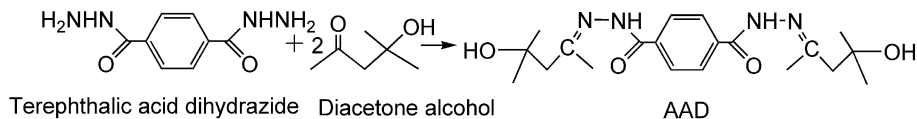


图 2 酰肼化合物 AAD 的合成反应路径示意图

Figure 2 Synthesis route of acylhydrazone compound AAD

1.3 端异氰酸酯基聚氨酯预聚物 pre-PU1 和 pre-PU2 的合成

取 20.02g(0.08mol)二苯基甲烷二异氰酸酯 MDI-50 于三口烧瓶中,将 40.00g(0.04mol)聚己内酯二元醇 PCL-210 滴加到 MDI-50 中,整个滴加过程控制在 5min 之内,此时,体系中羟基与异氰酸酯基摩尔数之比为 1:2;然后,向体系中加入 0.27g 催化剂二月桂酸二丁基锡(DBTDL),在 65°C ,250rpm 搅拌下抽真空反应 2h,得到异氰酸酯基团封端的预聚物($-\text{NCO}\%(\text{wt})=5.59\%$),该预聚物命名为 pre-PU1。反应过程如图 3 所示。

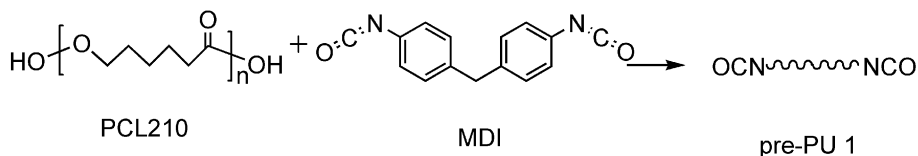


图 3 端异氰酸酯基聚氨酯预聚物 pre-PU1 的合成反应示意图

Figure 3 Synthesis of isocyanate-terminated polyurethane prepolymer pre-PU1

取 7.50g(0.03mol)二苯基甲烷二异氰酸酯 MDI-50 于三口烧瓶中,将 73.00g(0.01mol)弹性体聚醚 TEP-240 滴加到 MDI-50 中,整个滴加过程控制在 5min 之内,此时,体系中羟基与异氰酸酯基摩尔数之比为 1:2;然后,向体系中加入 0.40g 催化剂二月桂酸二丁基锡(DBTDL)于三口烧瓶中,在 65°C ,250rpm 搅拌下抽真空反应 2h,得到异氰酸酯基团封端的预聚物($-\text{NCO}\%(\text{wt})=1.56\%$),该预聚物命

名为 pre-PU2。反应过程如图 4 所示。

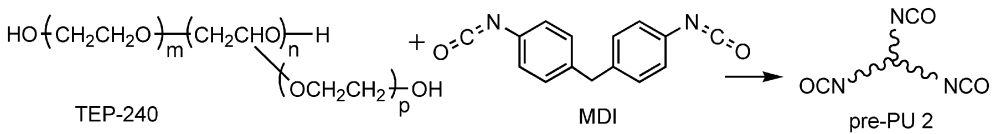


图 4 端异氰酸酯基聚氨酯预聚物 pre-PU2 的合成反应示意图
Figure 4 Synthesis of isocyanate-based polyurethane prepolymer pre-PU2

1.4 基于芳香酰肼键自修复聚氨酯的制备

将 5.36g AAD 溶于 10.00g DMSO 中,与 15.00g 端异氰酸酯基聚氨酯预聚物 pre-PU1(—NCO% (wt)=5.59%)、20.12g 端异氰酸酯基聚氨酯预聚物 pre-PU2(—NCO% (wt)=1.56%)一并加入到三口烧瓶中,此时体系中羟基与异氰酸酯基团的摩尔比为 1:1;在 65℃下高速搅拌,进行扩链反应 30min 后,抽真空脱除气泡,并涂于敞口模具中,在 60℃下固化 24h 得到黄色聚氨酯弹性体(命名为 PU-0)。反应式示意如图 5 所示。

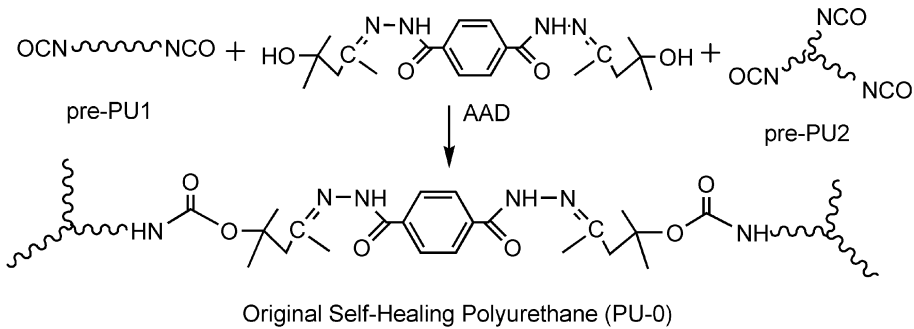


图 5 自修复聚氨酯 PU-0 的合成反应示意图
Figure 5 Synthesis of self-healing polyurethane PU-0

1.5 测试与表征

为验证考察所合成聚氨酯的每一步反应是否按照设定的合成路线进行,对目标产物进行表征并对该聚氨酯的自修复性能进行测试,具体的表征手段及测试方法如下。

1.5.1 反应中间体、预聚物及产物的分子结构表征 红外谱图测试采用德国布鲁克公司的 VERTEX70 型傅立叶变换红外-拉曼光谱仪对合成的树脂进行红外测试。采用 KBr 压片法对对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二酐、酰肼化合物 AAD 的分子结构进行红外表征;采用衰减全反射模式对双丙酮醇、聚氨酯预聚体 pre-PU1、pre-PU2 以及自修复聚氨酯弹性体,采用 KBr 涂片法对 MDI-50、PCL-210、TEP-240 的分子结构进行红外表征。

核磁氢谱测试采用德国布鲁克公司的 Bruker-AC500(500MHz)型核磁共振仪对合成的对苯二甲酸二酐和酰肼化合物 AAD 进行核磁结构分析,分别以氘代 DMSO 和氘代水作为溶剂。

1.5.2 自修复聚氨酯交联结构表征 为了证明所合成的自修复聚氨酯具有交联结构,采用差示扫描量热法,测定其玻璃化转变温度,其在使用温度下(即室温)分子链段的运动状态。同时,宏观上观测其在室温下的溶胀情况,并通过测定凝胶率,定量分析其交联结构。具体测试条件如下。

DSC 测试采用美国 TA 公司的 Q20 型 DSC,升温速度 10℃/min,氮气氛围下进行。温度范围 -60℃~120℃。以测得的聚氨酯弹性体的玻璃化转变温度,反映室温下材料在使用过程中分子链段的运动状态。

平衡溶胀率及凝胶率测试在 25℃下,取一定质量的聚氨酯弹性体浸没在适量的溶剂 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中。每隔一定时间(本文时间间隔为 10min),取出弹性体,用滤纸吸去弹性体表面的溶剂,用

精密天平称重并记录,直至弹性体重量不再变化为止,测定每个聚氨酯反应体系的 3 个样品,计算平均值,并比较不同聚氨酯的平衡溶胀率大小。

平衡溶胀率(ESR)计算公式如下:

$$ESR = \frac{(w_1 - w_0)}{w_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, w_0 、 w_1 分别为溶胀前后弹性体的重量。

将上述溶胀后的聚氨酯弹性体浸没在 50 倍质量的去离子水中,40℃下浸没 2h,将溶剂 DMF 置换出来,如此重复两次后在 80℃下真空干燥,直至弹性体质量不再变化为止,记录弹性体的质量变化。

凝胶率(GR)计算公式如下:

$$GR = \frac{w_2}{w_0} \quad (2)$$

式中, w_0 、 w_2 分别为弹性体原始质量以及溶胀浸洗烘干后弹性体的重量。

1.5.3 力学性能表征 材料的强度和破坏多与其力学性能有关,常被用来考察其使用价值及寿命。因此,为评价所合成的自修复聚氨酯的使用价值,现采用在单轴拉伸应力作用下的应力-应变特性的方式来考察,具体测试方法如下。

拉伸性能测试聚氨酯使用橡胶气动切片机制备拉伸样条(样条尺寸按照 GB/T 528—2009 制备)。采用 Z005 型电子万能材料试验机(德国 Zwick/Roell 公司)对试样进行拉伸性能测试,拉伸速度 100mm/min,每组试样为 10 个,取其平均值。

1.5.4 自修复性能表征 自修复性能的表征主要考察其裂纹的修复情况,首先可根据直观修复状况来定性表征,本论文采用偏光显微镜观察其裂纹修复情况;进一步可根据拉伸测试所得到的两个重要力学物理量的恢复情况来定量计算。在室温下,将聚氨酯弹性体拉伸样条从中间部位切断,切开的弹性体沿切开的横断面接触在一起,在切开的刀口处滴加 1 滴冰乙酸后在样条上方施加 5N 的力以使切断的样条在切口处紧密接触,在 25℃条件下分别修复 6h、12h、24h、48h。拉伸速率 100 mm/min,分别测试同一修复时间下的 5 个测试样品,然后取中间值计算。该自修复聚氨酯的自修复效率由拉伸测试中两个重要物理量的比值来表征,计算公式如下:

$$R(\sigma) = \frac{\sigma_1}{\sigma_0} \quad (3)$$

$$R(\epsilon) = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_0} \quad (4)$$

式中, σ_0 、 σ_1 分别为自修复前、后的拉伸强度; ϵ_0 、 ϵ_1 分别为自修复前、后的断裂伸长率, $R(\sigma)$ 和 $R(\epsilon)$ 分别表示基于拉伸强度和断裂伸长率的自修复效率(%)。

2 结果与讨论

2.1 反应物及产物的分子结构分析

为证明合成产物即为目标产物,对合成的对苯二甲酸二酰肼和酰肼化合物 AAD 进行分子式结构表征,分别采用红外谱图分析和核磁氢谱分析两种方法,测试的结果和分析过程如下。

图 6 为合成反应图 1 的原料对苯二甲酸二甲酯和产物对苯二甲酸二酰肼的红外对比谱图,标出相应特征基团的峰值并分析如下。

对苯二甲酸二甲酯分子中 C=O 的伸缩振动吸收峰在 1730cm⁻¹处,酯基中 C—O—C 的反对称伸缩振动吸收峰在 1100cm⁻¹处,—CH₃ 中 C—H 的伸缩振动吸收峰在 2956cm⁻¹处,1278cm⁻¹与 1109cm⁻¹处分别为—CH₃ 中 C—H 的不对称与对称面内弯曲振动吸收峰;对苯二甲酸二酰肼分子中 C=O 的伸缩振动吸收峰在 1665~1630cm⁻¹处,—NH₂ 中 N—H 的对称与反对称伸缩振动吸收峰分别

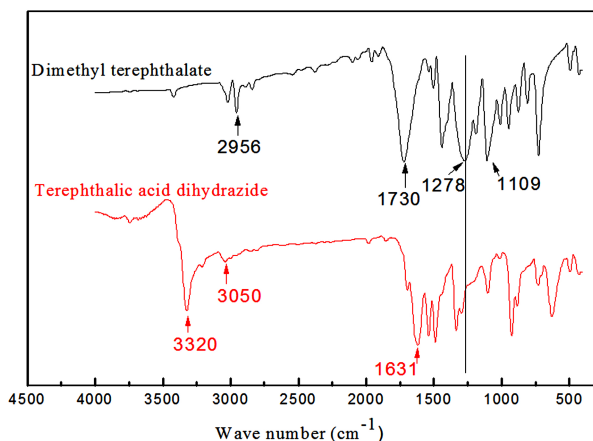


图 6 对苯二甲酸二甲酯和对苯二甲酸二酰肼的红外图谱

Figure 6 Infrared spectra of dimethyl terephthalate and terephthalic acid dihydrazide

在 3050cm^{-1} 和 3320cm^{-1} 处。

对苯二甲酸二酰肼红外谱图中未出现 $-\text{CH}_3$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的吸收峰以及 $\text{N}-\text{H}$ 吸收峰的出现,表明对苯二甲酸二甲酯完全转化为对苯二甲酸二酰肼。

图 7 为合成反应图 2 中的原料双丙酮醇、对苯二甲酸二酰肼和产物酰肼化合物 AAD 的红外对比谱图,标出了相应特征基团的峰值,并将 $2000\text{cm}^{-1} \sim 1300\text{cm}^{-1}$ 波数段的谱线详细分析。

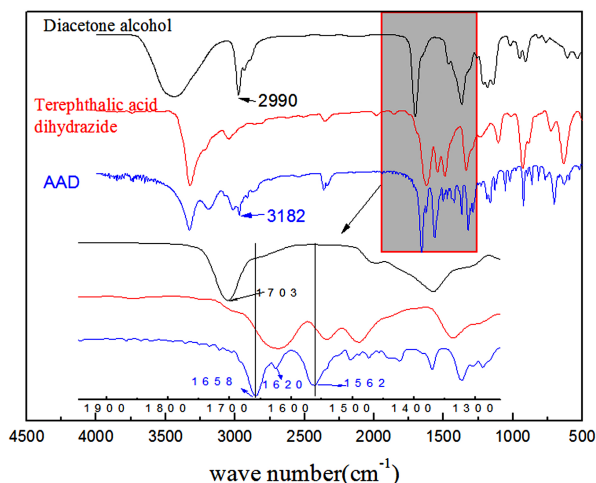


图 7 酰肼化合物 AAD 及其反应物的红外图谱

Figure 7 Infrared spectra of acylhydrazone compound AAD and its reactants

双丙酮醇分子中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰在 1703cm^{-1} 处, $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰在 3500cm^{-1} 处,甲基和亚甲基的吸收峰在 2990cm^{-1} 处。

芳香族酰肼键是由羰基与酰肼基团反应而得,且反应后酮羰基消失,形成芳香族酰肼键。由红外谱图可知,AAD 红外谱图中不存在酮羰基,且在 1620cm^{-1} 处出现了 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰,芳香族酰肼键中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰在 $1607 \sim 1579\text{cm}^{-1}$ 处,表明形成了芳香族酰肼键。AAD 分子中 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰在 3182cm^{-1} 处。

图 8 为 MDI-50、PCL-210、TEP-240 以及由 PCL-210 和 TEP-240 分别与 MDI-50 反应生成的端异氰酸酯基聚氨酯预聚物 pre-PU1 和 pre-PU2 的红外图谱。

MDI-50 分子中 $-\text{NCO}$ 的特征吸收峰在 2258cm^{-1} 处;因此由 MDI-50 分别和聚己内酯多元醇 PCL-

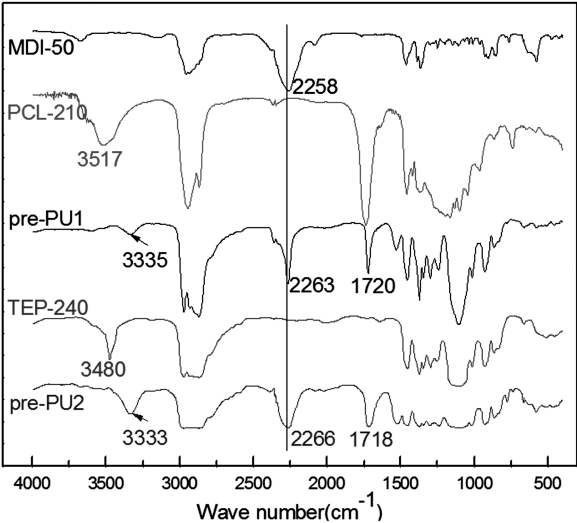


图 8 聚氨酯预聚物 pre-PU1 和 pre-PU2 及其反应物的红外图谱
Figure 8 Infrared spectra of polyurethane prepolymers pre-PU1, pre-PU2 and their reactants

210 及弹性体聚醚 TEP-240 生成的端异氰酸酯基聚氨酯预聚物 pre-PU1 和 pre-PU2 中也含有一NCO 基团的特征吸收峰,其分别在 2263cm^{-1} 和 2266cm^{-1} 处。同时,PCL-210 分子中 O—H 的伸缩振动吸收峰在 3480cm^{-1} 处,而产物 pre-PU1 分子中 O—H 吸收峰的消失,表明 PCL-210 与 MDI-50 已反应完全,全部转化为 pre-PU1;同理,TEP-240 分子中 O—H 的伸缩振动吸收峰在 3471cm^{-1} 处,而产物 pre-PU2 分子中 O—H 吸收峰的消失,也表明 TEP-240 与 MDI-50 已反应完全,全部转化为 pre-PU2。

此外,pre-PU1 的红外曲线上, 1720cm^{-1} 处为合成的端异氰酸酯基聚氨酯预聚物中氨基甲酸酯基团中 C=O 的伸缩振动吸收峰,而氨基甲酸酯基团中 N—H 的伸缩振动吸收峰在 3335cm^{-1} 处;pre-PU2 的红外曲线上, 1721cm^{-1} 处为合成的氨基甲酸酯基团中 C=O 的伸缩振动吸收峰,而氨基甲酸酯基团中 N—H 的伸缩振动吸收峰在 3332cm^{-1} 处。

图 9 为在 60°C 固化 16h 的自修复聚氨酯的红外图谱。

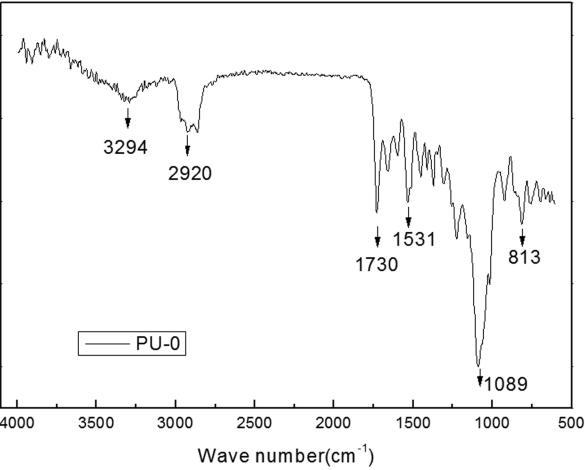


图 9 基于芳香酰肼键的生物相容自修复聚氨酯的红外图谱
Figure 9 Infrared spectra of biocompatible self-repairing polyurethanes based on aromatic acylhydrazone bonds

由图 9 可知,固化 16h 后—NCO 吸收峰(2258cm^{-1} 处)消失,可知体系中不存在未反应的异氰酸酯基团,即表明 pre-PU1、pre-PU2 与酰肼化合物 AAD 反应完全。氨基甲酸酯基团中 N—H 的伸缩振动吸收

峰在 3294cm^{-1} 处, 2920cm^{-1} 有较强的吸收峰, 为体系中不饱和碳上的 C—H 伸缩振动, 鉴于 ADD 分子链中含有苯环结构, 因此可能为苯环上碳的 C—H 伸缩振动; 1730cm^{-1} 处为合成的氨基甲酸酯基团中 C=O 的伸缩振动吸收峰; 1531cm^{-1} 处的吸收峰处于双键伸缩振动区 $1690\text{cm}^{-1} \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 内, 该区主要包括 C=C、C=N、N=N、N=O 等的伸缩振动以及苯环的骨架振动 ($\sigma\text{C}=\text{C}$)。而本章中合成的自修复聚氨酯含有可逆酰胺键和苯环, 酰胺键中含有 C=N 双键, 因此, 与测量的吸收峰相吻合; 此外, 1089cm^{-1} 及附近的峰代表体系中单键, 如 C—C、C—N 和 C—O, 因为单键在体系中的含量较多, 所以红外吸收峰较宽较大, 与实际相符; 813cm^{-1} 处的吸收峰可代表苯环上对二取代的取代基对称弯曲振动峰或苯环上 =C—H 的面外弯曲振动峰。

采用德国布鲁克公司的 Bruker-AC500 (500 MHz) 型核磁共振仪对合成的对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二酰肼进行核磁结构分析, 分别以氘代 DMSO 和氘代水作为溶剂。

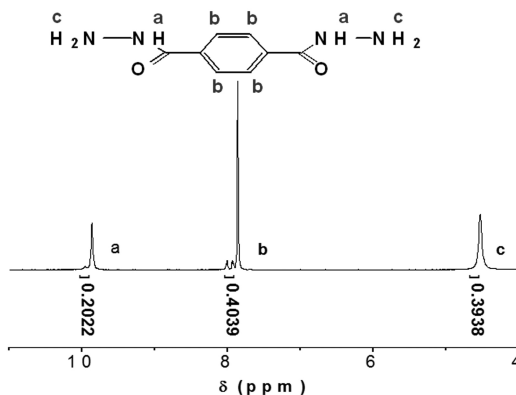


图 10 对苯二甲酸二酰肼的核磁氢谱

Figure 10 Nuclear magnetic resonance (NMR) figure of DMT

对苯二甲酸二甲酰肼中各质子的化学位移如图 10 所示, 化学位移在 $\delta = 9.87\text{ppm}$ 、 $\delta = 7.87\text{ppm}$ 、 $\delta = 4.51\text{ppm}$ 处分别为 —NH— 基团中两个质子氢 (“a” 所示) 的特征峰、苯环上四个氢 (“b” 所示) 的特征峰、—NH₂— 基团中的四个氢 (“c” 所示) 的特征峰。表明制备过程中合成了对苯二甲酸二甲酰肼。

AAD 中各质子的化学位移如图 11 所示, 化学位移在 $\delta = 11.98\text{ppm}$ 、 $\delta = 8.00\text{ppm}$ 、 $\delta = 6.05\text{ppm}$ 、 $\delta = 3.35\text{ppm}$ 、 $\delta = 2.45\text{ppm}$ 、 $\delta = 2.02\text{ppm}$ 、 $\delta = 1.25\text{ppm}$ 处分别为 —NH— 基团中两个质子氢 (“a” 所示) 特征峰、苯环上四个氢 (“b” 所示) 的特征峰、—OH— 基团中的两个氢 (“c” 所示) 的特征峰、—C—CH₂— 中的四个氢 (“d” 所示) 的特征峰、—(N=C)—CH 中的六个氢 (“e” 所示) 的特征峰、—C—CH 基团中的十二个氢 (“f” 所示) 的特征峰, 表明制备过程中合成了 AAD。

2.2 自修复聚氨酯交联结构分析

对所合成自修复交联聚氨酯的微观分子链交联结构所反映出的玻璃化转变温度进行测定, 并从其宏观溶胀过程和凝胶率来定量分析交联结构, 分析过程如下。

2.2.1 DSC 测试分析 从图 12 中 DSC 曲线可以看出, 自修复聚氨酯在受热变形流动过程中, 显示出两个台阶, 可分别概括为聚氨酯软段的玻璃化转变温度 (-39.6°C) 和聚氨酯硬段的玻璃化转变温度 (62.3°C)。其中, 软段来自于聚氨酯体系中的多元醇, 硬段来自于体系中的氨基键极性链段部分及其氢键作用。

聚氨酯软段的玻璃化转变温度 -39.6°C , 低于室温, 因此在室温条件下, 交联聚氨酯处于高弹态, 表现出弹性体的性能, 链段运动能力较强, 有利于可逆酰胺键的动态反应, 即在室温下实现高效自我修复, 并且在低温条件下仍然具有较好的力学性能。同时, 从曲线可以看出形成的状态转变的台阶较宽, 曲线趋势平缓, 说明在微观上聚氨酯软硬段的微相分离程度适中, 且结构交联度较大。

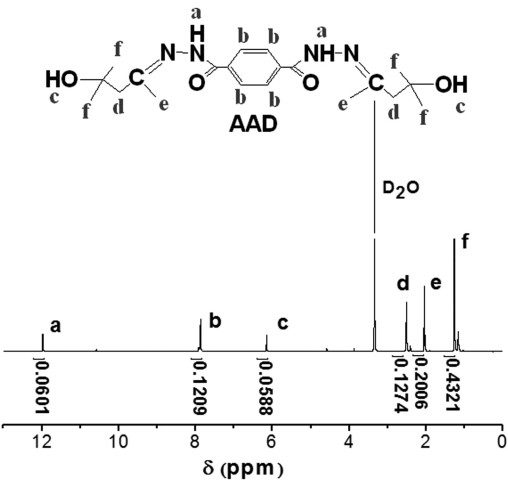


图 11 AAD 的核磁氢谱

Figure 11 Nuclear magnetic resonance (NMR) figure of AAD

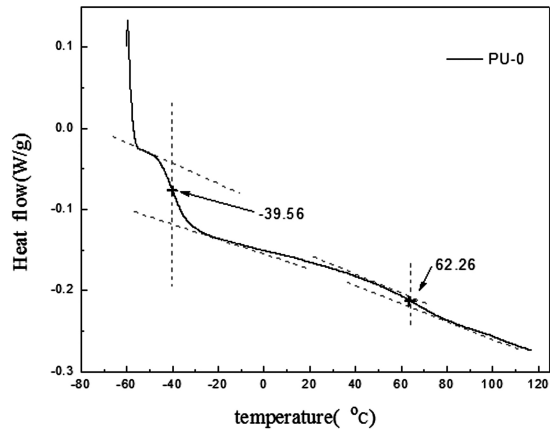


图 12 自修复聚氨酯的 DSC 曲线

Figure 12 DSC curve of self-healing polyurethane

以上对自修复聚氨酯微观分子链运动状态的分析,表明其在室温下处于高弹态,热流量曲线形成的平台趋势平缓,表明在受热条件下,聚氨酯试样没有较大的状态转变,从而可知聚氨酯具有较好的交联结构。下面通过对其进行溶胀实验来定量表征其交联结构。

2.2.2 平衡溶胀率及凝胶率测试结果分析 图 13 中,(a)、(b)分别为自修复聚氨酯试样在溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中溶胀前后的图片。从两张图片对比可以看出,溶胀后的试样体积明显变大,长度由 13cm 增大至 19cm,且试样变得透明,这与试样体系中高分子链段的排列有关,在溶剂中浸泡的过程中,高分子链段变得松散,较正常状态更易发生运动,且趋向于变得柔顺,因此,试样由原来的不透明变得透明;同时,可以看出,试样仍保持立体结构,体积变大,发生了溶胀,但未发生较大变化,说明合成的聚氨酯具有较好的交联结构,在室温溶剂浸泡下,不会发生链段的降解和破坏。同时,将溶胀过程中,聚氨酯试样的质量变化记录如下。

在图 14 中,左侧纵坐标代表溶胀过程中的样品质量,由此可发现在 25℃ 下,聚氨酯弹性体在 DMF 中浸泡 160min 后已达到溶胀平衡。溶胀过程的大致趋势为先快速溶胀后趋于平缓,前 30min 试样质量增加较快,溶胀率较大,到 100min 时溶胀趋于平缓,此时已接近溶胀平衡。该聚氨酯弹性体在溶胀过程中体积变大,但未被破坏、分解,结构保持完好。该聚氨酯弹性体的溶胀行为表明其为交联聚合物而非线

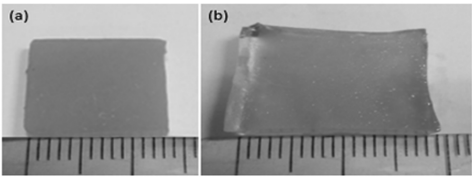


图 13 自修复聚氨酯试样溶胀前后图片
Figure 13 Swelling sample of self-healing polyurethane

性聚合物,具有交联结构。由平衡溶胀率(ESR)公式计算可得,该聚氨酯弹性体的平衡溶胀率为 220.07%。

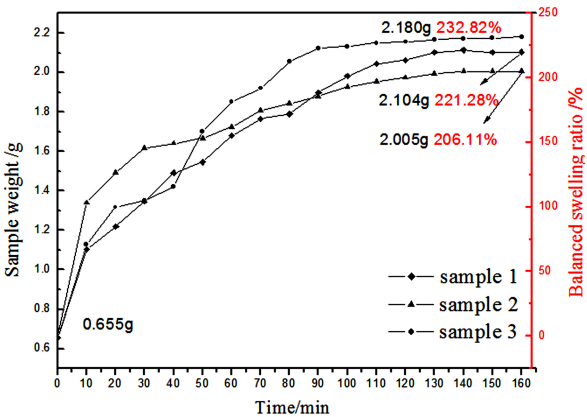


图 14 自修复聚氨酯平衡溶胀率
Figure 14 Equilibrium swelling rate of self-healing polyurethane

将溶胀后的聚氨酯弹性体中的溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)置换出来并烘干后,记录弹性体的质量变化,见表 1。

表 1 自修复聚氨酯凝胶质量记录表
Table 1 Gel mass record of self-healing polyurethane

	样品 1	样品 2	样品 3
原始质量/g	0.655	0.655	0.655
第一次干燥后的质量/g	0.526	0.539	0.529
第二次干燥后的质量/g	0.526	0.538	0.529
凝胶率/%	80.3	82.1	80.6
平均凝胶率/%		81.0	

表中凝胶率的计算按照公式(2)得到。得到最终干凝胶的质量并由凝胶率(GR)公式计算可得,该聚氨酯弹性体的平均凝胶率为 81.0%。溶胀后又烘干得到的凝胶率较大,充分说明所合成的自修复聚氨酯具有较好的交联结构。

2.3 力学性能测试分析

进行哑铃型标准样条的拉伸测试,得到了自修复聚氨酯材料的拉伸强度和断裂伸长率。
图 15 所示的自修复聚氨酯拉伸曲线呈拉伸后屈服现象,即曲线未呈一直上升趋势,根据高分子材料应力应变曲线及其类型分类,这符合软材料的拉伸特点,说明所合成的自修复聚氨酯属于典型的软而弹的材料。将图 15 中各个试样的断裂强度和断裂伸长率记录如表 2 所示。

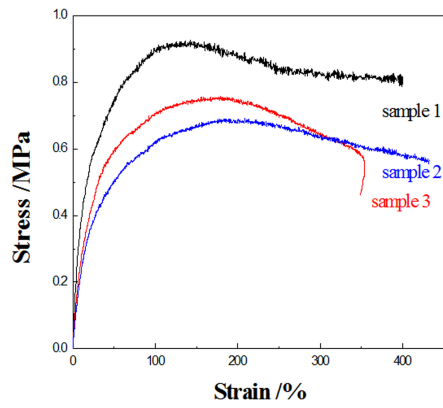


图 15 自修复聚氨酯拉伸曲线

Figure 15 Tensile curves of self-healing polyurethane

表 2 自修复聚氨酯的机械性能

Table 2 Mechanical properties of self-healing polyurethane

测试项目	样品 1	样品 2	样品 3	平均值
拉伸强度/MPa	0.88	0.76	0.79	0.81
断裂伸长率/%	405.9	399.3	410.4	405.4

从拉伸曲线得到的数据也可反映出上述特征,其拉伸强度为 0.75MPa,数值较低,说明力学强度较低,这将在一定程度上限制其应用,而拉断伸长率为 397.4%,数值较大,说明弹性较好。

2.4 自修复性能分析

2.4.1 自修复过程观察分析 在室温下,拉断的哑铃型样条及同一样条在裂纹修复后的拉伸示意图如下图 16 所示。

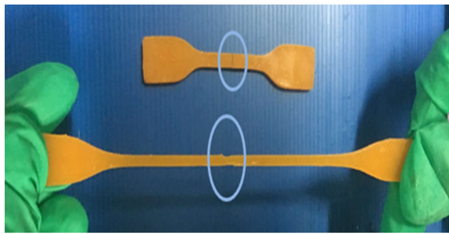


图 16 自修复聚氨酯拉伸曲线

Figure 16 Schematic diagram of self-healing polyurethane PU-0

在室温下自修复性能测试中,首先将聚氨酯弹性体拉伸样条从中间部位切断或经拉伸试验机拉断,可从图 16 自修复聚氨酯拉伸示意图中看出,样条中间有明显裂痕。再将断裂的自修复聚氨酯沿横断面接触在一起,在切开的刀口处滴加 1 滴冰乙酸后,在样条上方施加 5N 的力,以使切断的样条在切口处紧密接触,修复后的样条在拉伸条件下,可明显看出,之前断裂处已自愈合,能承受住一定的拉力而不断开。

2.4.2 自修复效率结果分析

从以上直观自愈过程的观察可以看出,最少需要 24h 才能获得最佳的修复效果。因此,在 25℃ 的条件下分别测试将原始样品和修复 6h、12h、24h 后样品的拉伸强度和断裂伸长率,而后由公式(3)和(4)计算出 $R(\sigma)$ 和 $R(\epsilon)$ 的值,来定量分析 PU-0 准确的自修复效率如下。

图 17 是试样经修复后的拉伸情况,自我修复后的试样均未能达到原始试样的拉伸强度和断裂伸长

率。但随着修复时间的延长,其拉伸情况逐渐增强。试样在修复 12h 后,随拉伸强度比修复 6h 时有很大提高,但未能使拉伸强度提升,而断裂伸长率却有较强的增长,分析可能是由所合成自修复聚氨酯弹性体材料的高弹态状态有关。图 17 中各个时间段的断裂强度和断裂伸长率数据见表 3。表 3 中自修复效率根据公式(3)和公式(4)计算求得。

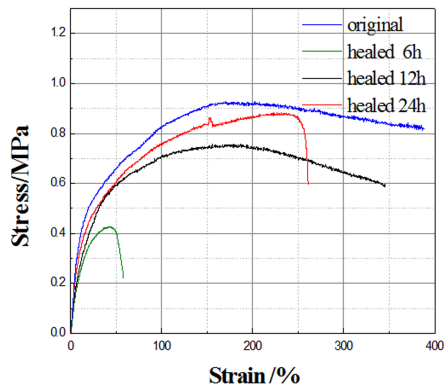


图 17 自修复聚氨酯 PU-0 在修复不同时间的拉伸测试曲线图
Figure 17 Tensile curves of PU-0 of self-healing for different time

表 3 不同时间自修复聚氨酯拉伸测试记录
Table 3 Tensile test records for self-healing polyurethane at different times

	原始试样	修复 6h	修复 12h	修复 24h
拉伸强度/MPa	0.92	0.43	0.75	0.87
R(σ)	1.00	46.7%	81.5%	94.5%
断裂伸长率/%	380	59	344	290
R(ϵ)	1.00	15.5%	90.5%	76.3%

结合图 17 和表 3 分析,自修复聚氨酯 PU-0 原始试样(Original PU)的断裂伸长率为 380%。拉断后,在冰乙酸条件下样条修复 6h 后断裂伸长率为 59%,仅恢复至原始样条的 15.5%,断裂强度恢复至原始试样的 46.7%;修复 12h 后断裂伸长率为 344%,恢复至原始样条的 90.5%,断裂强度恢复至原始试样的 81.5%;修复 24h 后断裂伸长率为 290%,恢复至原始样条的 76.3%,此时,断裂强度恢复至原始试样的 94.6%。因此,本章所合成的自修复聚氨酯具有较高的自修复效率。

2.4.3 自修复机理分析 自修复聚氨酯的自修复效率,一方面来源于分子链段中芳香族酰脲键的动态交换反应,另一方面来源于聚氨酯弹性体分子间的氢键作用。

从图 18 可以看出,AAD 分子链中酰脲键的动态交换反应可以实现宏观裂纹的修复。另外,由于聚氨酯链段之间的氢键的作用,也有助于微裂纹的愈合。

3 结论

合成的新型的含酰脲键的端羟基扩链剂 AAD;通过聚氨酯预聚体法,合成了两种不同软硬段配比的异氰酸酯基团封端的聚氨酯预聚体;将两种聚氨酯预聚体按一定比例与 AAD 扩链反应,得到具有交联结构的自修复聚氨酯。对于自修复聚氨酯合成过程中所用到的原料和产物,分别采用 FTIR 和 H-NMR 表征其结构,利用 DSC 法和溶胀测试表征其交联结构,而且,DSC 分析表明,室温下体系中的软段处于高弹态,运动能力强,有利于可逆酰脲键的价键可逆反应的进行;同时,热流量曲线形成的平台宽且趋势平缓,表明聚氨酯软硬段的微相分离程度适中且结构交联度较大。采用哑铃型试样测试,其拉伸强度为

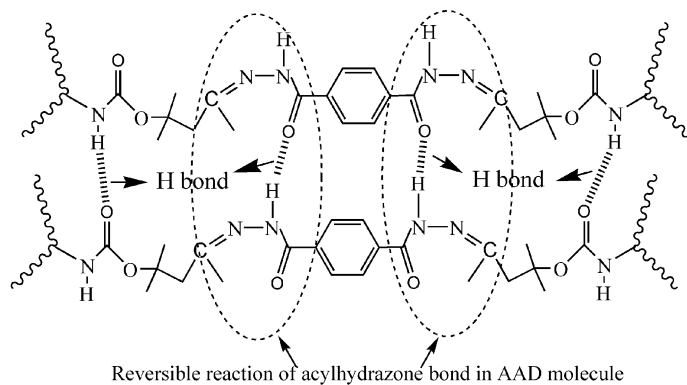


图 18 自修复机理分析

Figure 18 Analysis of self-healing mechanism

0.81MPa, 断裂伸长率为 397.4%。同时, 根据修复前后拉伸强度和断裂伸长率的恢复值表明, 室温下修复 24h 后其拉伸强度恢复至 94.6%, 断裂强度恢复至原始试样的 76.3%。因此, 本文所合成的自修复聚氨酯具有较高的自修复效率。

参考文献:

- [1] Odom S A, Chayanupatkul S, Blaiszik B J, Zhao O, Jackson A C, Braun P V, Sottos N R, White S R, Moore J S. *Adv Mater.*, 2012, 24: 2578~2581.
- [2] Klein J. *Science*, 2009, 323(5910): 47~48.
- [3] Kötteritzsch J, Stumpf S, Hoepfner S, Vitz J, Hager M D, Schubert U S. *Macromol Chem Phys*, 2013, 214(14): 1636~1649.
- [4] Brown E N, White S R, Sottos N R. *Compos Sci Technol*, 2005, 65: 2474~2480.
- [5] Wilson G O, Caruso M M, Reimer N T, White S R, Sottos N R, Moore J S. *Chem Mater*, 2008, 20(10): 3288~3297.
- [6] Du P F, Liu X X, Zheng Z, Wang X L, Joncheray T, Zhang Y F. *RSC Adv*, 2013, 3(35): 15475~15482.
- [7] Reutenauer P, Buhler E, Boul P J, Candau S J, Lehn J M. *Chem-Eur J*, 2009, 15(8): 1893~1900.
- [8] Deng G H, Tang C M, Li F Y, Jiang H F, Chen Y M. *Macromolecules*, 2010, 43(3): 1191~1194.
- [9] Kuhl N, Bode S, Bose R K, Vitz J, Seifert A, Hoepfner S, Garcia S J, Spange S, Zwaag S, Hager M D, Schubert U S. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(22): 152~161.
- [10] Mauldin T C, Leonard J, Earl K, Lee J K, Kessler M R. *ACS Appl Mater Inter*, 2012, 4: 1831~1837.
- [11] 吴伟, 汤周, 耿桥, 刘江辉, 张晓云. *功能材料*, 2017, 48(07): 7145~7148.
- [12] Jian X X, Hu Y W, Zhou W L, Xiao L Q. *Polym Adv Technol*, 2018, 29: 463~469.
- [13] Amamoto Y, Otsuka H, Takahara A, Matyjaszewski K. *Adv Mater*, 2012, 24(29): 3975~3980.
- [14] Imato K, Nishihara M, Kanehara T, Amamoto Y, Takahara A, Otsuka H. *Angew Chem Int Edit*, 2012, 51(5): 1138~1142.
- [15] Nicolay R, Kamada J, Van Wassen A, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2010, 43(9): 4355~4361.
- [16] Amamoto Y, Kamada J, Otsuka H, Takahara A, Matyjaszewski K. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1660~1663.
- [17] Xu J, Yang D G, Li W J, Gao Y, Chen H B, Li H M. *Polymer*, 2011, 52(19): 4268~4276.
- [18] Phadke A, Zhang C, Arman B, Hsu C C, Mashelkar R A, Lele A K, Tauber M J, Arya G, Varghese S. *P Natl Acad Sci USA*, 2012, 109(12): 4383~4388.
- [19] Cong H P, Wang P, Yu S H. *Chem Mater*, 2013, 25: 3357~3362.
- [20] Rahman M A, Sartore L, Bignotti F, Di L L. *ACS Appl Mater Inter*, 2013, 5(4): 1494~1502.
- [21] Wietor J L, Sijbesma R P. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 8161~8163.
- [22] Kalista S J, Pflug J R, Varley R J. *Polym Chem-UK*, 2013, 4: 4910~4926.
- [23] Chen Y L, Kushner A M, Williams G A, Guan Z B. *Nat Chem*, 2012, 4: 467~472.
- [24] Furlani T R, Gao J. *J Org Chem*, 1996, 61(16): 5492~5497.
- [25] Deng G H, Li F Y, Yu H X, Liu F Y, Liu C Y, Sun W X, Jiang H F, Chen Y M. *ACS Macro Lett*, 2012, 1(2): 275~279.

Research on Preparation and Properties of Self-healing Polyurethanes Based on Reversible Acylhydrazone Bonds

SHI Chuan-ying, MA Xiao-yue, HUANG Xiao-wen, LIU Yang, WEI Yan-yan*

*(School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and
Technology, Qingdao 266042, China)*

Abstract: The acylhydrazone compound (named AAD), which is a hydroxyl terminated chain extender in PU, was synthesized using terephthalic dihydrazide and diacetone alcohol. The difunctional polyol (polycaprolactone diol PCL-210) and the trifunctional polyether polyol (TEP-240) which are hydrophilic and widely used in biomedical polyurethane materials, react with MDI-50 to produce isocyanate group-terminated polyurethane prepolymer respectively. The two pre-PU prepolymer with —NCO groups are mixed in a certain proportion and cross-linked with AAD to obtain a self-healing polyurethane. The self-repairing property was characterized by the recovery value of the tensile strength and the elongation at break before and after repair. It showed that the tensile strength recovered to 94.6% after 24 hours of repair at room temperature, and the elongation at break recovered to 76.3% of the original sample.

Key words: Self-repair; pH sensitivity; Reversible covalent bond; Cross-linked polyurethane; Acylhydrazone bond