

含双硫键的自修复交联聚氨酯弹性体的合成与性能

黄晓文,张士玉,赵凯锋,白亚朋,魏燕彦*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院,青岛 266042)

摘要:采用预聚法,以多官能度聚醚多元醇和异佛尔酮二异氰酸酯为原料, β -巯基乙醇为封端剂制备多官能度巯基封端聚氨酯低聚物,利用 NaI/H₂O₂ 将巯基氧化为双硫键,获得含双硫键的交联型聚氨酯。通过 FT-IR 研究了产物的化学结构及组成,采用拉伸测试和对比试验等测试方法对自修复条件、自修复效率以及双硫键和氢键在自修复过程中的作用进行了分析。结果表明,制得的含脂肪族双硫键的交联聚氨酯可以在室温下实现高效自修复,而且不需要额外的催化剂和外界刺激条件。用刀片将试样切成两半后对接紧密在自然光线下放置 48h 后拉伸强度可恢复到原来的 95%,断裂伸长率恢复到原来的 100%。其中,聚氨酯的氨基甲酸酯键之间形成的氢键提供 30%左右的自修复效率。

关键词:交联型聚氨酯;巯基;双硫键;自修复;动态可逆共价键

双硫键的低键能以及可逆交换动态平衡反应为温和条件下实现聚合物材料的自修复提供了可能,含双硫键的聚合物可以在室温^[3]或外界刺激下(如可见光^[6],紫外光^[7,11],催化剂^[8],碱性环境^[9],氧化还原条件^[10],加热^[12])对出现的裂纹进行自修复。聚氨酯具有的微相分离结构使得聚氨酯材料的力学性能,特别是拉伸强度,硬度,耐撕裂强度和柔韧性度都很高,因此聚氨酯成为近年来自修复材料的研究热点。Odriozola 等^[3]合成了含芳香族双硫键的交联型聚脲-聚氨酯,双硫键和氢键的协同作用使它能够在室温下自修复,修复效率高达 97%,而且再加工后机械性能不变^[4]。为进一步提高该材料的力学强度,在 150℃下将其与含有动态性硼酸酯键的交联型有机硅共混,设计了互穿的双网络结构(DN),通过调整共混配比,聚脲-聚氨酯的力学强度可由原来的 0.8MPa 提高到 1.9MPa^[5]。Matyjaszewski 等^[6]以二羟基二硫化二乙基秋兰姆(TDS)为扩链剂合成了一种交联聚氨酯,它可以在室温下实现自修复,在可见光下照射 24h 即可达到 87%的自修复效率。TDS 中的双硫键在可见光照射下均裂为硫自由基,在硫自由基重新生成双硫键的过程中实现链段的重组,进而实现对聚合物裂纹的修复。

我们注意到 Odriozola 等^[3]合成的交联型聚脲-聚氨酯可在室温且无催化剂条件实现自修复,但对于双硫键的研究集中在芳香族双硫键上,其中芳香族双硫键提供了约 46%的修复效率。为使含双硫键的聚氨酯材料在更宽泛温和的条件下实现自修复,我们将脂肪族双硫键引入到聚氨酯体系中,在室温且无催化剂条件下同样实现了交联聚氨酯的高效自修复,研究表明该双硫键贡献了约 65%的修复效率,自修复效率可达 95%。市场上含双硫键的单体化合物大都价格昂贵,本文利用价格相对低廉的 β -巯基乙醇经过氧化反应生成脂肪族双硫键,比较经济合理,可以降低成本,为实用化奠定基础。

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

聚环氧丙烷醚二醇(TMN),工业级,天津西玛科技有限公司, $M_n=700$,使用前 120℃真空干燥 2h;聚环氧丙烷醚二醇(PPG),工业级,江苏海安石油化工公司, $M_n=1000$,使用前 120℃真空干燥 2h;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业级,德国拜耳公司;1,6-己二醇(HDO),分析纯,国药试剂化工有限公司; β -

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.05.009

收稿:2017-08-25;修回:2018-03-22;

基金项目:国家自然科学基金资助(51103078);

作者简介:黄晓文(1992—),男,山东烟台人,硕士研究生,主要研究方向为自修复聚氨酯弹性体;

* 通讯联系人,E-mail:yywei@qust.edu.cn.

巯基乙醇(ME),分析纯,成都艾科达化学试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTL),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

1.2 合成含双硫键的交联聚氨酯(TMN-PPG-ME)

整个反应过程在干燥和 N₂ 保护下的圆底烧瓶中进行。称取适当配比的 TMN/PPG/IPDI,加入 0.5%(wt)DBTL,混溶于适量的乙酸乙酯中(质量分数约为预聚体系的 50%),70℃反应 2h,得到端异氰酸酯基聚氨酯预聚体溶液(PU-TP)。向 PU-TP 中加入 β-巯基乙醇,75℃下高速机械搅拌反应。利用傅里叶变换红外光谱仪监测 2260cm⁻¹~2270cm⁻¹ 处异氰酸酯基团的特征峰,反应进行 7h 后检测到该特征峰几近消失,得到多官能度巯基封端聚氨酯低聚物溶液(PU-SH)。将 PU-SH 倒入烧杯中,加入与 β-巯基乙醇等摩尔的 30%过氧化氢溶液,及 1%(mol)的碘化钠,生成交联的黄色弹性体。加入饱和硫代硫酸钠水溶液,搅拌至黄色消失,过滤。用去离子水洗涤三次,得到 TMN-PPG-ME/乙酸乙酯凝胶。放入 110℃真空烘箱中干燥 12h,得到产物 TMN-PPG-ME。

通过调整 TMN 和 PPG 的含量,合成以 PPG 和 TMN 为软段的交联聚氨酯(TMN50-PPG50-ME, TMN100-ME)。设置相应的对比试样 TMN50-PPG50-HDO(将 β-巯基乙醇换为 0.5 当量比的 1,6-己二醇),具体配方如表 1 所示。

表 1 TMN-PPG-ME 和对照试样的组成以及比例
Table 1 The composition and molar ratio of TMN-PPG-ME and control sample

试样	组成和摩尔比(TMN:PPG:ME:IPDI:HDO)	硬段比例/%(wt)	S-S 质量比/%(wt)
TMN50-PPG50-ME	0.02:0.03:0.13:0.125:0	46.3	5.1
TMN50-PPG50-HDO	0.02:0.03:0:0.125:0.065	44.6	0
TMN100-ME	0.04:0:0.13:0.125:0	57.5	6.3

1.3 制样

将 TMN50-PPG50-ME、TMN100-ME 放入平板硫化机中,在 10MPa、150℃条件下放置 20min,然后冷压制成浅黄色、透明片状聚氨酯材料。

将合成的 TMN50-PPG50-HDO 浇注在玻璃模具上,60℃固化 16h 后,放入 80℃真空烘箱中干燥 12h。

1.4 测试与表征

(1)FT-IR 测试采用 VERTEX70 型傅立叶变换红外-拉曼光谱仪(德国 Bruker 公司)。扫描次数 32 次,分辨率为 4cm⁻¹,扫描范围 4000cm⁻¹~400cm⁻¹。将端异氰酸酯基聚氨酯预聚物(PU-TP)、端巯基聚氨酯低聚物(PU-SH)涂于 KBr 晶片上测试。TMN50-PPG50-ME、TMN100-ME 采用全反射法测试。

(2)拉伸性能测试采用型号为 Zwick/Roell/005 的电子万能材料试验机(德国 Zwick/Roell 公司),自修复试验中,每组拉伸样条做好标记,用刀片从中间部位切断,对接紧密。测试温度为 25℃,拉伸速率为 500mm/min,每一组至少测试 5 个样条,取每组测试样条拉伸强度的中值。用自修复前后拉伸强度比值

来表征相应的自修复效率计算公式:修复效率 $R(\sigma) = \frac{\sigma_{\text{healed}}}{\sigma_{\text{initial}}} \times 100\%$, σ_{initial} 、 σ_{healed} 分别为自修复前后的拉伸强度。

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯预聚体制备过程及交联聚氨酯的 FT-IR 分析

如图 1 所示,从端异氰酸酯基聚氨酯预聚物(PU-TP)的红外谱图可以看到,在 3335cm⁻¹处为反应生成的氨基甲酸酯中的 N—H 键的伸缩振动吸收峰,1706cm⁻¹处为氨基甲酸酯上的羰基(C=O)吸收峰,2264cm⁻¹处出现—NCO 的特征吸收峰。同时在 3500cm⁻¹处没有发现 PPG 和 TMN 中—OH 的特征吸

收峰。由此得出,异佛尔酮二异氰酸酯已成功引入到到聚醚多元醇上,合成了所需的端异氰酸酯基聚氨酯预聚物(PU-TP)。加入 β -巯基乙醇反应生成多官能度巯基封端聚氨酯低聚物(PU-SH)后的红外谱图变化,主要反映在 2264cm^{-1} 处—NCO 特征峰的几近消失以及 2562cm^{-1} 处—SH 的特征峰的出现,消失的—NCO 基团与 β -巯基乙醇中的一—OH 生成氨基甲酸酯,合成的低聚物基本达到了预期的实验目标。由 TMN50-PPG50-ME 的红外谱图可以看出,—SH 特征峰完全消失了,可以推断巯基经过氧化反应后全部生成双硫键^[7]。

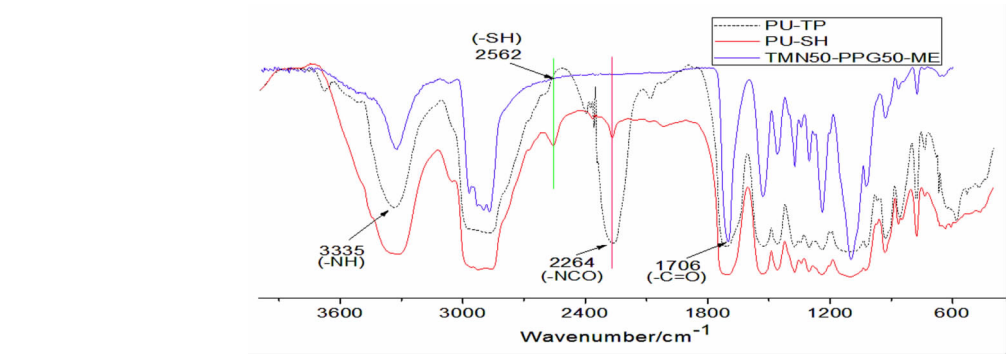


图 1 PU-TP、PU-SH 和 TMN50-PPG50-ME 的红外谱图
Figure 1 FTIR spectra of PU-TP,PU-SH and TMN50-PPG50-ME

2.2 交联聚氨酯的溶胀行为

溶胀率是定性表征凝胶结构一个有效参数,通过溶胀测试可以发现合成的交联聚氨酯均能溶胀在乙酸乙酯中但不溶解,这说明合成的聚氨酯均为化学交联结构。交联密度的测试结果说明,不同的 TMN 和 PPG 含量影响了合成的聚氨酯的交联情况,随着 TMN 含量增加,PPG 含量下降,交联点增加,分子链段长度减小,合成的聚氨酯交联密度增大。TMN50-PPG50-ME 在乙酸乙酯中的交联密度是 0.198, TMN50-PPG50-HDO 的交联密度是 0.183,它们的交联密度接近,说明它们有相近的化学交联程度。

表 2 交联型聚氨酯在乙酸乙酯中的溶胀率、凝胶含量、交联密度

Table 2 The swelling ratio, gel content, and crosslinking density of cross-linked polyurethanes in ethylacetat			
交联聚氨酯弹性体	膨胀速率(Sr)	凝胶含量(η)/%	交联密度
TMN50-PPG50-ME	4.06	67.2	0.198
TMN50-PPG50-HDO	5.47	81.9	0.183
TMN100-ME	1.24	97.1	0.448

2.3 双硫键对交联聚氨酯的自修复性

将 TMN50-PPG50-ME, TMN100-ME 矩形样条从中间切断后对接紧密,室温自然光线下放置 2h,用 200g 砝码和书夹验证自修复性。发现只有 TMN50-PPG50-ME 矩形样条(9.65mm×1.55mm)产生了自修复效果,如图 2—2 所示。经计算,拉伸强度大于 0.13MPa。而 TMN100-ME 样条放置 12h 后仍然没有明显的自修复效果。鉴于 TMN50-PPG50-ME 呈现出明显的室温下自修复效果,我们以 TMN50-PPG50-ME 为研究对象,进一步研究含双硫键交联聚氨酯的自修复行为。

用刀片将 TMN50-PPG50-ME 哑铃型样条从中间部位切断,对接紧密,放在 25℃ 的室内,在自然光线下分别放置 24h,48h 后进行拉伸测试。拉伸测试显示,自修复效率随时间的增加而增加,放置 24h 后,拉伸强度恢复到原来的 85%;放置 48h 后,拉伸强度达到原来的 95%,如图 3(a)所示。

为了证实是由于双硫键的动态交换反应使 TMN50-PPG50-ME 产生自修复效果,采用 1,6-己二醇代替 β -巯基乙醇合成 TMN50-PPG50-HDO 进行对比试验。TMN50-PPG50-HDO 在自然光线下放置 24h

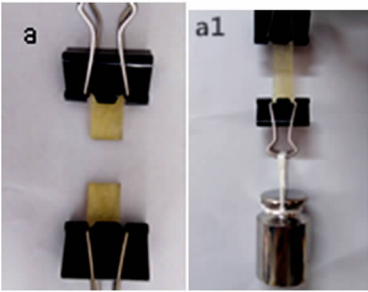


图 2 a. 切断后的 TMN50-PPG50-ME 样条;a1. 自修复 2h 后的 TMN50-PPG50-ME 样条

Figure 2 a. TMN50-PPG50-ME specimenafter cut off; a1. TMN50-PPG50-ME specimenafter 2 hours' self-healing

和 48h 后,自修复效率都只有 30%左右,如图 3(b)所示,其中自修复性主要是由于聚氨酯的一部分大分子链物理缠结在一起,同时反应生成的氨基甲酸酯基团之间形成大量氢键,使得分子间相互作用力增强^[4]。

由此可粗估,双硫键的动态交换反应贡献了 65%左右的自修复效率。在自修复过程中,氢键使切面咬合紧密,提供了最初的自修复能力,使双硫键动态交换反应能够更充分的在切面进行。

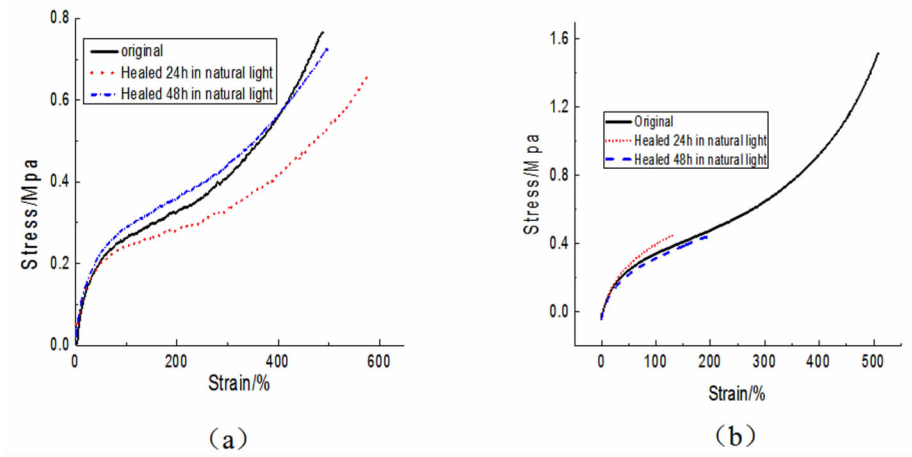


图 3 (a)TMN50-PPG50-ME 的应力应变曲线;(b)对比试样 TMN50-PPG50-HDO 的应力应变曲线

Figure 3 (a)Strain-stress curves of (a)TMN50-PPG50-ME; (b)contrast sample TMN50-PPG50-HDO

由于 TMN100-ME 自修复效率太低,即使在自修复实验给予 72h 的可见光照射也无法测到自修复后的拉伸强度及断裂伸长率。综上所述分析,TMN100-ME 中 TMN 含量较高,软段的分子链较短,而且由表 2—1 可知它的交联密度远大于 TMN50-PPG50-ME 的交联密度,使得分子链的运动受到限制。它的玻璃化转变温度为 36.04℃。因而室温下切面很难紧密接触,分子链上的双硫键不能轻易发生动态交换反应。TMN100-ME 中双硫键的含量虽然高于 TMN50-PPG50-ME,但也不能产生理想的自修复效果。

2.4 光照对自修复效率的影响

双硫键的可逆交换动态平衡反应具有光响应性^[6,7,11]。我们进行了可见光和黑暗条件下的自修复对比试验,室温下将 TMN50-PPG50-ME 样条切断后在可见光下和黑暗环境中放置 24h,48h 后进行拉伸测试,其中在可见光下放置 48h 后进行拉伸测试发现大部分哑铃样条并不在原先切口处断裂。从图 4 可知,在可见光下放置 24h 后拉伸强度恢复到原来的 94.8%,放置 48h 后,拉伸强度达到原来的 100%;在黑暗环境中放置 24h 后拉伸强度恢复到原来的 74%,放置 48h 后拉伸强度达到原来的 94.8%;而在自然光线下放置 24h 拉伸强度恢复到原来的 85%,48h 后恢复到原来的 95%,由此可知,修复效率随时间的增加而增加,而且光照对自修复效率有积极影响,在 9W 的台灯光源下放置 48h 后自修复效率比自然光

线放置 48h 提高 5%左右。

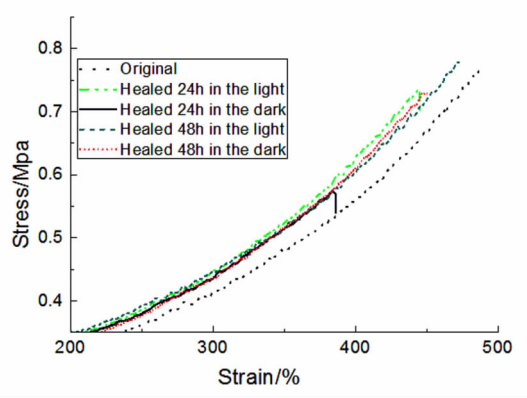


图 4 不同修复时间和条件后 TMN50-PPG50-ME 试样的应力应变曲线

Figure 4 Strain-stress curves at different healing times and conditions obtained for TMN50-PPG50-ME

TMN50-PPG50-HDO 原样的拉伸强度为 1.51MPa,比 TMN50-PPG50-ME 原样的拉伸强度高 0.74MPa,这是因为硫硫键是动态可逆化学键,其键能比普通不可逆的碳碳键键能要低,所以含碳碳键的弹性体的分子结构比含硫硫键的弹性体的结构更加稳定,即破坏碳碳键需要更高的能量,所以 TMN50-PPG50-HDO 有更高的拉伸强度。

2.5 空气对含双硫键交联聚氨酯弹性体自修复性的影响

将 TMN50-PPG50-ME 哑铃样条切开后,将切面暴露在空气中 72h 后对接紧密,在自然光线下放置 48h 后的自修复效率为 70%,如图 2—5 所示。而切断后立即对接紧密的哑铃样条在自然光线中放置 48h 后自修复效率为 95%,由计算可知自修复效率下降 25%,与 TMN50-PPG50-HDO 依靠氢键及大分子缠结得到的 30%的自修复效率相近。为了进一步确定是由于双硫键对空气的敏感性,还是氢键对空气的敏感性^[8]导致了自修复效率下降,接下来将 TMN50-PPG50-HDO 哑铃样条从中间切断,切面暴露在空气中 72h 后对接紧密,在自然光线中放置 48h 后进行拉伸测试,自修复效率为 29%,这与 TMN50-PPG50-HDO 切断后立即对接紧密放置 48h 后产生 30%的自修复效率相比,修复效率没有明显变化,如图 5(b)所示。由此可以说明,TMN50-PPG50-ME 中的双硫键对空气有敏感性,暴露在空气中 72h 可使含双硫键的交联聚氨酯失去约 25%的自修复效率。

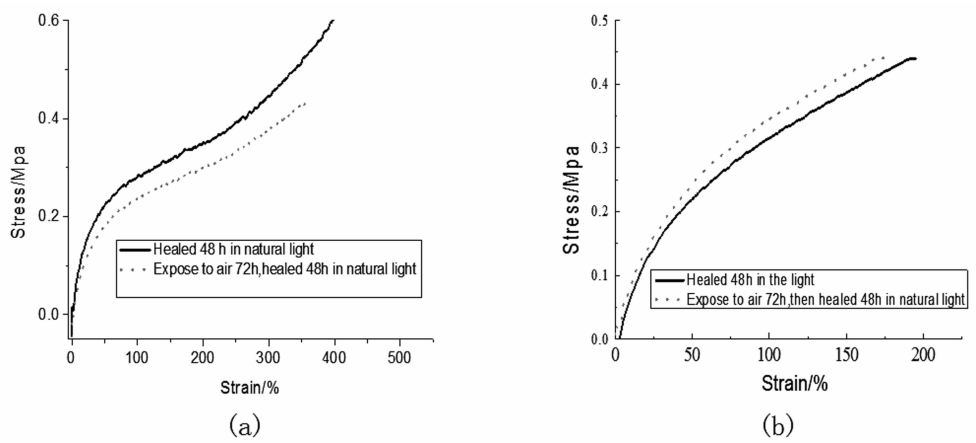


图 5 切断面在切面暴露在空气中 72h,置于可见光下放置 48h 后的应力应变曲线

(a) TMN50-PPG50-ME; (b) TMN50-PPG50-HDO

Figure 5 Strain-stress curves of (a) TMN50-PPG50-ME after cut surface exposed to air for 72h and healed 48h in natural light; (b) TMN50-PPG50-HDO after cut surface exposed to air for 72h andhealed 48h in naturallight

3 结 论

(1)在合适的配比下,自然光线中,含双硫键的交联聚氨酯即可展现出室温下高效自修复性,修复效率达 95%,可见光条件下自修复效率为 100%,均不需要催化剂和额外的外界刺激条件;

(2)在自修复过程中双硫键的动态交换反应贡献了 65%左右的自修复效率,而且对空气有敏感性;在反应生成的氨基甲酸酯基团之间形成氢键,提供了 30%左右自修复效率,氢键使切面咬合紧密从而双硫键动态交换反应能够更充分的在切面处进行。

参考文献:

- [1] Zhu D Y, Rong M Z, Zhang M Q. Prog. Polym. Sci, 2015, 49~50:175~220.
- [2] Toohey K S, Sottos N R, Lewis J A, et al. Nat Mater, 2007, 6(8):581~585.
- [3] Rekondo A, Martin R, Ruizdeluzuriaga A, et al. Mater Horizons, 2013, 1(2):237~240.
- [4] Martin R, Rekondo A, Luzuriaga A R D, et al. J Mater Chem A, 2014, 2(16):5710~5715.
- [5] Martin R, Rekondo A, Ruizdeluzuriaga A, et al. Rsc Adv, 2015, 5(23):17514~17518.
- [6] Amamoto Y, Otsuka H, Takahara A, et al. Adv Mater, 2012, 24(29):3975~3980.
- [7] Michal B T, Jaye C A, Spencer E J, et al. Acs Macro Lett, 2013, 2(8):694~699.
- [8] Zhou Q L, Hong P X, Yong J Y, et al. Chem Mater, 2014, 26(6):2038~2046.
- [9] Den G H, Li F Y, Yu H X, et al. Acs Macro Lett, 2012, 1(2):275~279.
- [10] Kamada J, Koykov K, Corten C, et al. Macromolecules, 2010, 43(2010):4133~4139.
- [11] Ling J, Rong M Z, Zhang M Q. Chinese J Polym Sci, 2014, 32(10):1286~1297.
- [12] Lafont U, Van Z H, Van d Z S. Acs Appl Mater Interfaces, 2012, 4(11):6280~6288.

Synthesis and Characterization of Cross-linked Self-healable Polyurethane Elastomer Containing Disulfide Bonds

HUANG Xiao-wen, ZHANG Shi-yu, ZHAO Kai-feng, BAI Ya-peng, WEI Yan-yan*

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: By Prepolymer Process, the polyfunctional thiol terminated polyurethane oligomer was prepared with polyfunctional polyether polyols, isophorone diisocyanate (IPDI), and by adding an end-capping reagent-mercaptoethanol. The crosslinked polyurethane containing disulfide bonds was then polymerized by oxidative coupling of the thiol moieties using sodium iodide/hydrogen peroxide. The resultant polymers were characterized by FT-IR. The effect of self-healing condition, self-healing efficiency, the function of disulfide bond and hydrogen bond in self-healing process were analyzed by means of tensile test and contrast test, etc. The results showed that the crosslinked polyurethane containing aliphatic disulfide bonds can achieve efficient self-healing at room temperature, and does not require additional catalyst and external stimulus. After being cut in half with a razor blade and simple contact, the samples were exposed to natural light for 48 hours, the tensile strength can be restored to 95% of the original, and the elongation at break can be restored to 100% of original. which hydrogen bonds among urethane moieties contributed up to about 30% of the healing efficiency.

Key words: Crosslinked polyurethanes; Thiol; Disulfide; Self-healing; Dynamic reversible covalent bond