

功能材料

# 基于亚胺键和二硫键室温自愈合 水性聚氨酯的制备及性能

袁 野, 杨建军\*, 吴庆云, 吴明元, 张建安, 刘久逸

(安徽大学 化学化工学院 安徽省水基高分子材料高性能化工程实验室, 安徽 合肥 230601)

**摘要:** 以水杨醛和 2,2-二氨基二苯二硫醚为原料, 合成了含有芳香二硫键的水杨醛缩 2,2-二氨基二苯二硫醚双席夫碱 (简称席夫碱), 将合成的席夫碱和聚四氢呋喃醚二醇、异佛尔酮二异氰酸酯、2,2-二羟甲基丁酸和 1,4-丁二醇反应, 制备了一系列席夫碱自愈合水性聚氨酯 (SWPU)。通过 <sup>1</sup>HNMR、FTIR 对合成的席夫碱和 SWPU 胶膜进行了表征, 采用划痕自愈合测试和自愈合测试对 SWPU 胶膜自愈合能力进行了评价。结果表明, 合成了具有芳香亚胺键和芳香二硫键的水性聚氨酯。SWPU-2 (其中, 希夫碱为反应单体物质的量的 8.1%) 胶膜的划痕自愈合效果和自愈合率最佳, 室温下愈合 12 h 后, 划痕消失; 室温下愈合 24 h 后, 愈合率可以达到 95.8%。

**关键词:** 二硫键; 席夫碱; 水性聚氨酯; 室温; 自愈合; 功能材料

**中图分类号:** TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 12-2449-08

## Preparation and properties of room temperature self-healing waterborne polyurethane based on imine bond and disulfide bond

YUAN Ye, YANG Jianjun\*, WU Qingyun, WU Mingyuan, ZHANG Jian'an, LIU Jiuyi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Engineering Laboratory of High Performance Waterborne Polymer Materials of Anhui Province, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China)

**Abstract:** A series of Schiff base self-healing waterborne polyurethanes (SWPU) were synthesized via reaction of aromatic disulfide bond containing salicylaldehyde 2,2-diaminodiphenyl disulfide double Schiff base (Schiff base for short), which was prepared from salicylaldehyde and 2,2-diaminodiphenyl disulfide, with polytetrahydrofuranediol, isophorone diisocyanate, 2,2-dimethyl-butyrac acid and 1,4-butanediol. The Schiff base and SWPU films obtained were then characterized by <sup>1</sup>HNMR and FTIR, followed by evaluation on the self-healing ability of SWPU films by scratch self-healing and self-healing tests. The results showed that waterborne polyurethane with aromatic imine and disulfide bonds was successfully synthesized, and SWPU-2 (Schiff base dosage is 8.1% of molar of reaction monomers) film exhibiting the best scratch self-healing effect and self-healing rate. The scratch on SWPU-2 disappeared after self-healing at room temperature for 12 h, while the self-healing rate could reach 95.8% after healing at room temperature for 24 h.

**Key words:** disulfide bonds; Schiff base; waterborne polyurethane; room temperature; self-healing; functional materials

自 2020 年中国提出碳达峰, 碳中和的目标, 到 2022 年的全国两会上, “双碳” 成为关注度最高的话题之一, 节能减排、绿色发展越来越受到重视, 聚氨酯作为一类使用广泛的产品, 也逐渐从溶剂型向更加环保的水性聚氨酯 (WPU) 转变。在外界环境的影响下, 聚氨酯会产生微裂纹, 进而影响其性

能。制备具有自愈功能的聚氨酯是解决问题的有效手段。

自愈合材料根据其愈合机理可以分为外援型自愈合材料和本征型自愈合材料<sup>[1]</sup>, 外援型自愈合是将中空纤维、微胶囊或微血管嵌入到聚氨酯中, 当聚氨酯受到损伤, 胶囊内的愈合物质释放, 愈合损

收稿日期: 2022-04-22; 定用日期: 2022-06-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220381

基金项目: 2020 年度安徽省重大科技成果工程化研发项目 (202003c08020015)

作者简介: 袁 野 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: yuanye1066@163.com。联系人: 杨建军 (1960—), 男, 教授, E-mail: andayjj@163.com。

伤部位<sup>[2-5]</sup>；而本征型自愈合是通过可逆结构的变化实现自愈合，包括氢键<sup>[6]</sup>、金属配位键<sup>[7]</sup>、主客体相互作用<sup>[8]</sup>等可逆非共价键及 Diels-Alder 反应<sup>[9]</sup>、硼酸酯键<sup>[10]</sup>、二硫键<sup>[11-13]</sup>、席夫碱键<sup>[14-17]</sup>等可逆共价键。一般情况下，受到损伤的聚氨酯在光、热、微波等作用下可进行愈合，但是近年来，无需任何刺激的室温自修复聚氨酯越来越受到研究人员的关注。LEI 等<sup>[18]</sup>将二氨基二苯基甲烷和对羟基苯甲醛反应，探究了亚胺键的交换和愈合机理，发现芳香席夫碱较脂肪族席夫碱更加稳定，能在室温下快速交换、愈合。CHANG 等<sup>[19]</sup>将 4,4'-二氨基二苯硫醚与六亚甲基二异氰酸酯反应，然后加入聚乙二醇和聚四氢呋喃醚二醇 (PTMG) 制得了具有自愈效果的热塑性聚氨酯，该聚氨酯在 80 °C 下愈合 24 h 后可恢复 93% 的原有强度。HUANG 等<sup>[20]</sup>将 2,2'-二氨基二苯硫醚和 4,4'-二氨基二苯硫醚单独加入或混合加入到聚氨酯中，制成了不同类型的芳香二硫键自愈合聚氨酯，测试发现，单独加入 2,2'-二氨基二苯硫醚的聚氨酯综合性能最好，室温下愈合 48 h 后，愈合率可达 83%。但引入单一的动态二硫键，要么修复温度需要达到 80 °C，要么愈合时间要达 48 h。

为解决上述自愈合聚氨酯存在的问题，本文拟采用水杨醛和 2,2'-二氨基二苯硫醚反应来制备同时含有芳香二硫键和芳香席夫碱键的双重动态共价键，将其作为扩链剂引入到聚氨酯中，并用 2,2'-二氨基二苯硫醚代替合成的席夫碱作为对比，考察含有双重动态共价键的聚氨酯胶膜在室温下的自愈合行为。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)，工业级，科思创聚合物(中国)有限公司；PTMG〔数均相对分子质量 ( $M_n$ )=2000〕，工业级，济宁百川化工有限公司；2,2-二羟甲基丁酸 (DMBA)、水杨醛、乙酸 (HAC)，化学纯，阿拉丁试剂(上海)有限公司；三乙胺 (TEA)、1,4-丁二醇 (BDO)、丁酮、无水乙醇 (EtOH)，化学纯，上海国药集团化学试剂有限公司；2,2'-二氨基二苯硫醚、二丁基二月桂酸锡 (DBTDL)，化学纯，上海阿达玛斯试剂有限公司；去离子水，自制。

Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪，美国 Thermo Fisher Scientific 公司；Avance 500 MHz 超导核磁共振波谱仪，德国 Bruker 公司；MS2000 马尔文激光粒度仪，美国 PE 公司；Q200 差示扫描量热仪，美国 TA 仪器有限公司；TGL-16G 高速离心机，北京佳源兴业科技有限公司；DWD-2 型智能电子拉

力试验机，扬州峰源检测设备有限公司；Motic-BA210 光学显微镜，麦克奥迪实业集团有限公司；RYJ-600C 双平热压机，上海新诺仪器设备有限公司。

### 1.2 席夫碱自愈合水性聚氨酯的制备

#### 1.2.1 水杨醛缩 2,2'-二氨基二苯硫醚双席夫碱的合成

根据张桥<sup>[21]</sup>的方法合成水杨醛缩 2,2'-二氨基二苯硫醚双席夫碱 (简称席夫碱)，如图 1 所示。将 5.00 g (0.02 mol) 2,2'-二氨基二苯硫醚和 50 mL 无水乙醇加入 250 mL 三颈烧瓶中，加热到 40 °C 直至完全溶解，得到溶液 A；将 5.00 g (0.04 mol) 水杨醛和 50 mL 无水乙醇加入恒压滴液漏斗中，并加入 5 滴乙酸作催化剂，将含乙酸的水杨醛乙醇溶液缓慢滴入溶液 A 中，磁力搅拌，采用油浴加热至 80 °C 回流 6 h。所得溶液在室温冷却 2 h 后，析出黄色物质，减压抽滤，并用无水乙醇润洗 3~4 次，取出滤饼，80 °C 真空干燥 6 h，得到粗产品。得到的粗产品经无水乙醇重结晶后，室温下冷却，析出大量淡黄色晶体，减压抽滤，用无水乙醇润洗 3~4 次，取出滤饼，80 °C 真空干燥 8 h，得到 8.23 g 金黄色的水杨醛缩 2,2'-二氨基二苯硫醚双席夫碱，产率 82.3%。

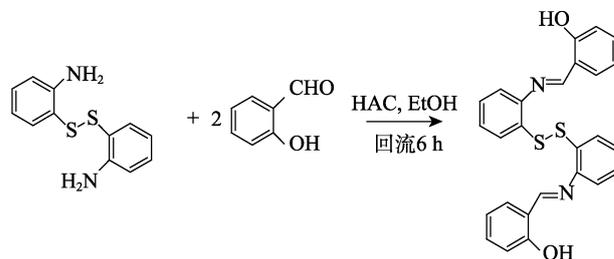


图 1 水杨醛缩 2,2'-二氨基二苯硫醚双席夫碱的合成  
Fig. 1 Synthesis of salicylic 2,2'-diaminodiphenyl disulfide double Schiff base

#### 1.2.2 席夫碱自愈合水性聚氨酯 (SWPU) 的制备

以 SWPU-2 为例，反应路线如图 2 所示。将 PTMG 预先在 120 °C 下真空脱水 2 h 后备用。在  $N_2$  保护下将 20.0 g (10 mmol) 脱水后的 PTMG、8.00 g (36 mmol) IPDI 加入 250 mL 三颈烧瓶中，95 °C 预聚 1 h，降温后加入 1.50 g (10 mmol) DMBA，85 °C 下反应 2 h，降温并加入 2.44 g (5.4 mmol) 水杨醛缩 2,2'-二氨基二苯硫醚双席夫碱、0.486 g (5.4 mmol) BDO 以及 1 滴 DBTDL，80 °C 下反应 6 h，并加入 25 mL 丁酮，期间加入少量丁酮调节黏度。采用二正丁胺法<sup>[22]</sup>测定剩余—NCO 基团含量，当—NCO 的实际剩余含量达到理论剩余量时，降温至 35 °C，加入 1.04 g (10 mmol) TEA 反应 10 min，加入 97.27 g 去离子水乳化 30 min。旋蒸脱除丁酮，

得到聚氨酯乳液, 记为 SWPU-2, 固含量 25%, 其中, 希夫碱用量为反应单体 (PTMG、IPDI、DMBA、席夫碱、BDO) 物质的量的 8.1%。为了进行对比, 用 2,2-二氨基二苯硫醚代替水杨醛缩 2,2-二氨基二

苯二硫醚双席夫碱, 其他条件不变, 合成的样品记为 DWPU。

其余产物的制备方法同上, 各个产物的原料组成及用量见表 1。

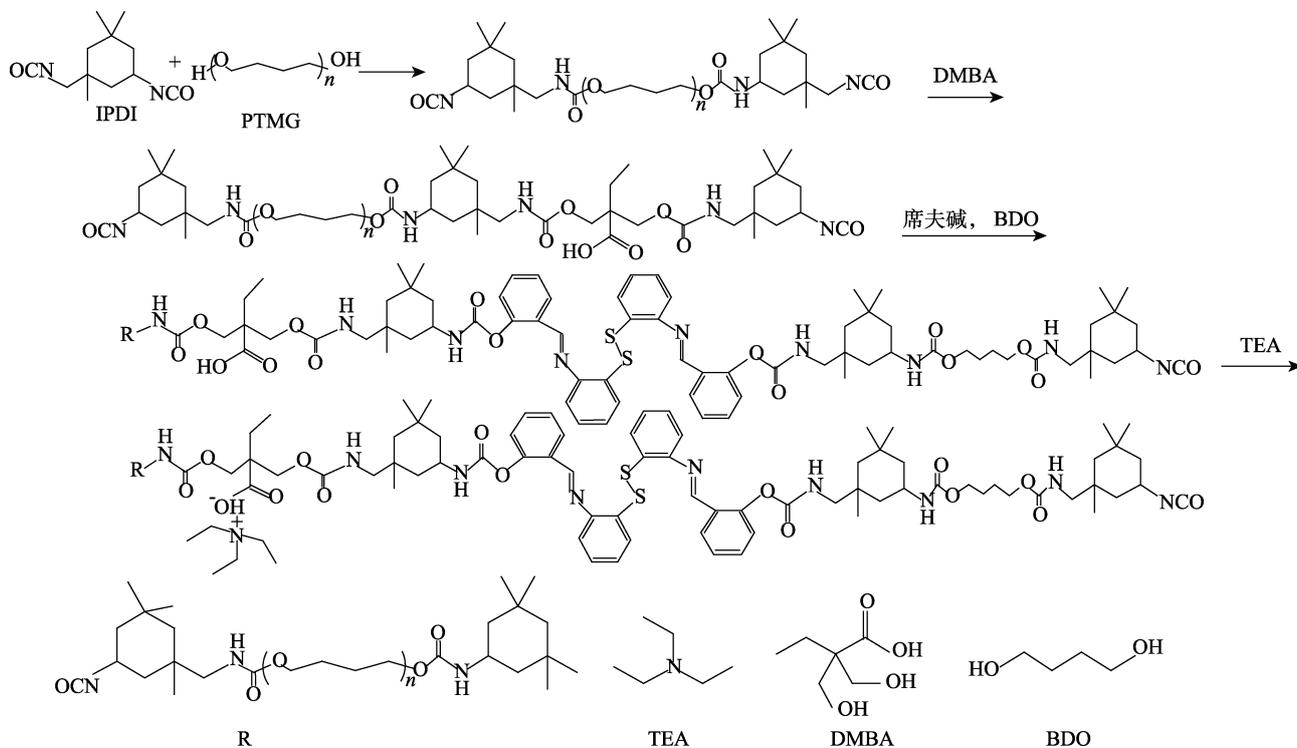


图 2 含席夫碱自愈合水性聚氨酯的制备路线

Fig. 2 Preparation route of Schiff base self-healing waterborne polyurethane

表 1 SWPU 的合成配方  
Table 1 Synthetic formula of SWPU

| 样品     | PTMG /mmol | IPDI /mmol | DMBA /mmol | 席夫碱 /mmol | BDO /mmol |
|--------|------------|------------|------------|-----------|-----------|
| SWPU-0 | 10         | 36         | 10         | 0         | 10.8      |
| SWPU-1 | 10         | 36         | 10         | 2.7       | 8.1       |
| SWPU-2 | 10         | 36         | 10         | 5.4       | 5.4       |
| SWPU-3 | 10         | 36         | 10         | 8.1       | 2.7       |
| SWPU-4 | 10         | 36         | 10         | 10.8      | 0         |

### 1.2.3 WPU 胶膜的制备

取 10.00 g 聚氨酯乳液倒入聚四氟乙烯板上, 在室温下干燥 1 d 后, 再放在 60 °C 真空干燥箱中干燥 1 d, 制得 0.6~0.8 mm 厚度的 WPU 胶膜。

## 1.3 性能测试与表征

### 1.3.1 FTIR 测试

采用 KBr 压片法在傅里叶变换红外光谱仪上对席夫碱进行透射测试; 对制得的聚氨酯胶膜进行全反射测试, 分辨率 2 cm<sup>-1</sup>, 波数范围为 4000~400 cm<sup>-1</sup>。

### 1.3.2 <sup>1</sup>HNMR 测试

采用超导核磁共振波谱仪对合成的席夫碱进行

测试, 所用溶剂为氘代二甲基亚砷 (DMSO-*d*<sub>6</sub>), 四甲基硅烷 (TMS) 为内标。

### 1.3.3 DSC 测试

采用差示扫描量热仪对聚氨酯胶膜进行测试, 升温速率为 20 °C/min, 温度范围为 -80~75 °C, N<sub>2</sub> 气氛。

### 1.3.4 乳液性能测试

#### (1) 乳液粒径测试

将乳液用去离子水稀释至固含量 0.1%, 超声分散至透明, 采用马尔文激光粒度仪测试乳液粒径。

#### (2) 乳液离心稳定性测试

乳液稳定性测试按照 GB/T 6753.3—1986 进行, 在离心机中以 3000 r/min 的转速离心 15 min, 如无沉淀则可认为具有 6 个月以上的储存期。

### 1.3.5 吸水率测试

将胶膜裁剪成 2 cm×2 cm 的试样在 60 °C 下干燥至恒重, 称其质量, 记为 *M*<sub>1</sub> (g), 将其放入去离子水中浸泡 24 h 后取出, 用滤纸吸干胶膜表面水分, 称其质量, 记为 *M*<sub>2</sub> (g)。按式 (1) 计算吸水率:

$$\text{吸水率}/\% = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100 \quad (1)$$

1.3.6 自愈合性能测试

1.3.6.1 划痕自愈合测试

用干净的刮胡刀片在样品表面划出一道划痕，使用光学显微镜观察愈合过程。

1.3.6.2 自愈合测试

将样品剪成 4 mm×25 mm 的哑铃状，用刮胡刀片将其从中间一分为二，迅速将断裂面贴合，在室温下进行愈合，截断前的拉伸强度记为  $S_0$  (MPa)，愈合后的拉伸强度记为  $S_1$  (MPa)，按式 (2) 计算愈合率：

$$\text{愈合率}/\% = \frac{S_1}{S_0} \times 100 \quad (2)$$

1.3.6.3 再加工性能

将 10 g 胶膜剪碎后放置于 8 cm×8 cm×0.5 cm 的模具中，用热压机在 60 °C、5 MPa 下热压 10 min，观察胶膜的再加工性能。

2 结果与讨论

2.1 席夫碱和 SWPU 胶膜的 FTIR 分析

图 3 为席夫碱以及 SWPU 胶膜的 FTIR 谱图。

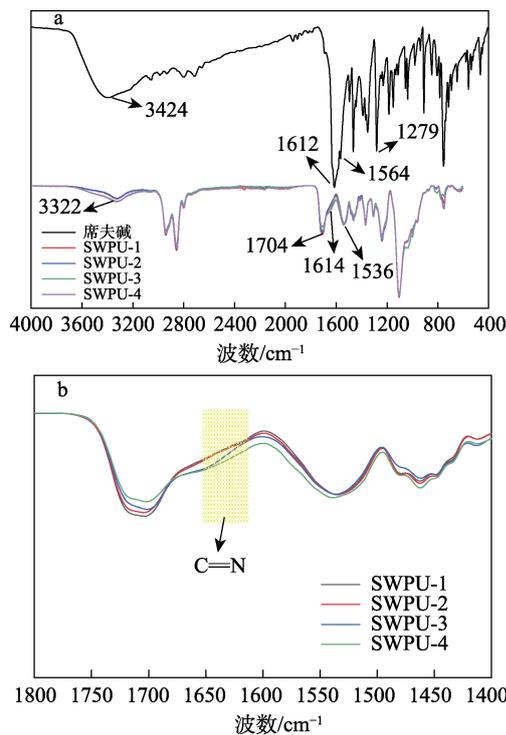


图 3 席夫碱及 SWPU 胶膜的 FTIR 谱图  
Fig. 3 FTIR spectra of Schiff base and SWPU films

由图 3a 可知，在席夫碱的 FTIR 谱图中，3424  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为酚羟基伸缩振动产生的，1612  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰归属于 C=N 键的伸缩振动，而 1564 和 1279  $\text{cm}^{-1}$  为苯环骨架的伸缩振动吸收峰，这些峰的存在表明成功合成了席夫碱。在 SWPU 胶膜的 FTIR 中，3424  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰消失，说明—OH 已经反

应完全，3322  $\text{cm}^{-1}$  处为 N—H 键的伸缩振动吸收峰，1704  $\text{cm}^{-1}$  处为 C=O 键的伸缩振动吸收峰，1536  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是由 N—H 键的弯曲振动产生的，1614  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C=N 键的伸缩振动，而 2855~2941  $\text{cm}^{-1}$  是由 C—H 键的伸缩振动产生的。结果表明，含有席夫碱的 SWPU 合成成功。图 3b 为图 3a 中 SWPU 部分的局部放大图，随着聚氨酯中席夫碱含量的增加，C=N 键的吸收峰透过率逐渐增加，伸缩振动产生的吸收峰的波数从 SWPU-1 的 1612  $\text{cm}^{-1}$  蓝移至 SWPU-4 的 1642  $\text{cm}^{-1}$ ，这是因为，亚胺键之间彼此形成了氢键，导致了吸收峰透过率和波数的变化。

2.2  $^1\text{H}$ NMR 分析

图 4 为合成席夫碱的  $^1\text{H}$ NMR 谱图。

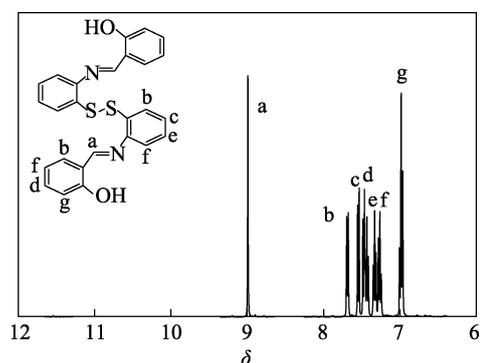


图 4 席夫碱的  $^1\text{H}$ NMR 谱图  
Fig. 4  $^1\text{H}$ NMR spectrum of Schiff base

由图 4 可知，合成的水杨醛缩 2,2-二氨基二苯二硫醚双席夫碱有 7 种不同类型的氢。δ 8.99 归属于与亚胺键相连的  $\text{H}_a$  的信号峰，δ 7.68、7.53、7.47、7.35、7.26 归属于苯环上  $\text{H}_b$ 、 $\text{H}_c$ 、 $\text{H}_d$ 、 $\text{H}_e$ 、 $\text{H}_f$  的信号峰，δ 6.97 归属于与酚羟基相邻位置  $\text{H}_g$  的信号峰，苯环上的酚羟基可能由于形成了氢键，所以  $^1\text{H}$ NMR 谱图中不能看到明显的信号峰，但是结合 FTIR 谱图 3424  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰，可以证明含有亚胺键的席夫碱已被成功合成。

2.3 DSC 分析

图 5 为 SWPU-1、SWPU-2、SWPU-3、SWPU-4 胶膜的 DSC 曲线。

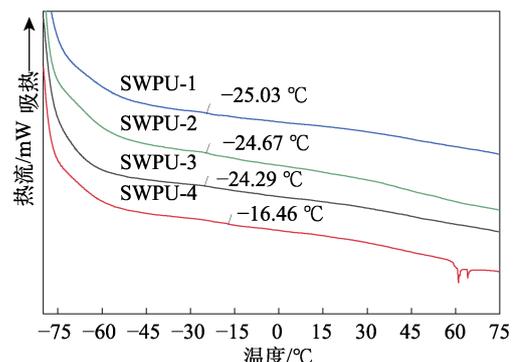


图 5 SWPU 胶膜的 DSC 曲线  
Fig. 5 DSC curves of SWPU films

从图 5 可以看出, 随着席夫碱含量的升高, SWPU 胶膜的玻璃化转变温度从  $-25.03\text{ }^{\circ}\text{C}$  逐渐升高到  $-16.46\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 这是因为, 席夫碱中含有刚性的苯环结构, 且随着其含量增加, 亚胺键彼此形成的氢键作用也越来越强, 表现为聚氨酯玻璃化转变温度的上升。

## 2.4 SWPU 乳液的性能

图 6 和表 2 为 SWPU 乳液的粒径分布、平均粒径和乳液的稳定性。

表 2 乳液的粒径及离心稳定性

Table 2 Particle size and centrifugal stability of emulsions

| 样品     | 粒径/nm | 离心稳定性 | 外观     |
|--------|-------|-------|--------|
| SWPU-0 | 28.4  | 稳定    | 淡蓝色半透明 |
| SWPU-1 | 38.7  | 稳定    | 淡黄色半透明 |
| SWPU-2 | 42.9  | 稳定    | 淡黄色半透明 |
| SWPU-3 | 45.4  | 稳定    | 淡黄色半透明 |
| SWPU-4 | 51.3  | 稳定    | 淡黄色半透明 |

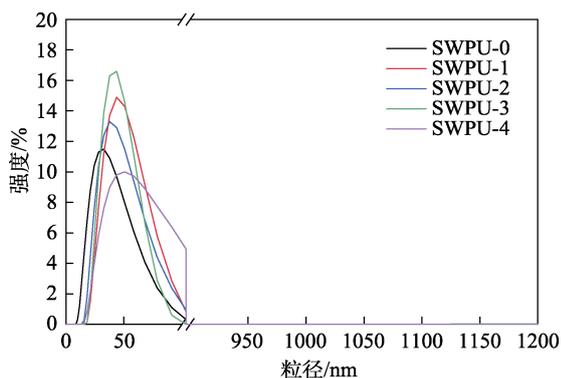


图 6 SWPU 乳液的粒径分布图

Fig. 6 Particle size distribution of SWPU emulsions

从图 6 可以看出, 乳液的粒径分布较均匀, 说明席夫碱的添加并未影响乳液的品质和稳定性。从表 2 可以看出, 乳液的粒径分布较均匀, 在  $30\sim 50\text{ nm}$  之间, 随着席夫碱含量的增加, 乳液的平均粒径也逐渐增加。这是因为, 随着席夫碱含量的增加, 苯环的含量有所提高, 苯环的刚性结构对聚氨酯链段的亲水性产生了一定的影响, 表现为乳液粒径有所上升, 所有乳液经过  $3000\text{ r/min}$ 、 $15\text{ min}$  离心后并无沉淀, 说明乳液性能良好。

## 2.5 SWPU 胶膜的吸水率

图 7 为 SWPU 胶膜吸水率的柱状图。由图 7 可以看出, SWPU-0 胶膜的吸水率为  $12.4\%$ , 席夫碱的加入使 SWPU 胶膜的吸水率均  $< 10\%$ 。这是因为, 苯环的刚性结构赋予了胶膜一定的疏水效果。随着席夫碱加入量的增加, 胶膜的吸水率呈现先增加后减小的趋势, 从 SWPU-1 的  $7.9\%$  增加至 SWPU-2 的  $9.3\%$ , 这是因为, 随着亚胺键含量的增加, 部分亚

胺键可能发生了水解, 亚胺键数量的增加, 吸水率也同样增加。但随着亚胺键含量的继续增加, 亚胺键之间的稳定性大大提高, 形成了螯合效应, 同时, 亚胺键之间的氢键作用使得聚氨酯链段间形成交联结构, 胶膜之间更加紧密, 这水分子难以进入聚氨酯的内部, 表现为吸水率的下降。

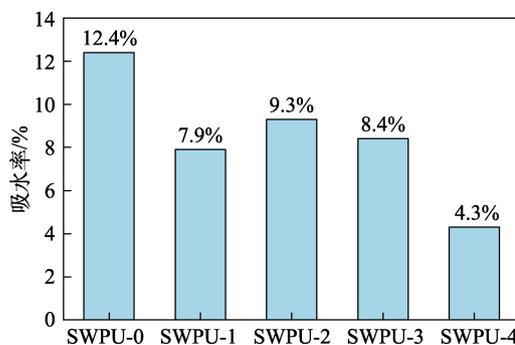


图 7 SWPU 胶膜的吸水率

Fig. 7 Water absorption of SWPU films

## 2.6 SWPU 胶膜的自愈合性能

当传统的 WPU 受到损伤时, 很难进行愈合, 而含有亚胺键和二硫键的聚氨酯受到损伤时, 因为亚胺键和二硫键的协同作用和彼此间的快速交换 (图 8), 即使在室温下受损也能很快愈合。当愈合时间增加时, 不同聚氨酯链段上的亚胺键和二硫键交换的效率也得到了提升, 同时随着愈合时间的增加, 不同链段上亚胺键和氨基甲酸酯键互相产生的氢键也开始解离、重排, 从而加快被损伤聚氨酯的愈合。

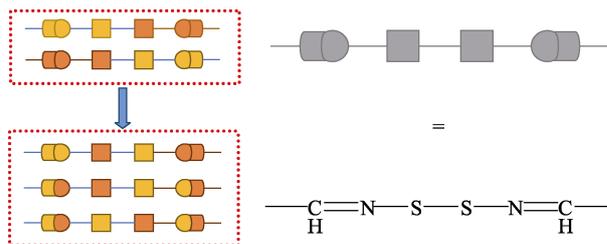


图 8 亚胺键和二硫键交换示意图

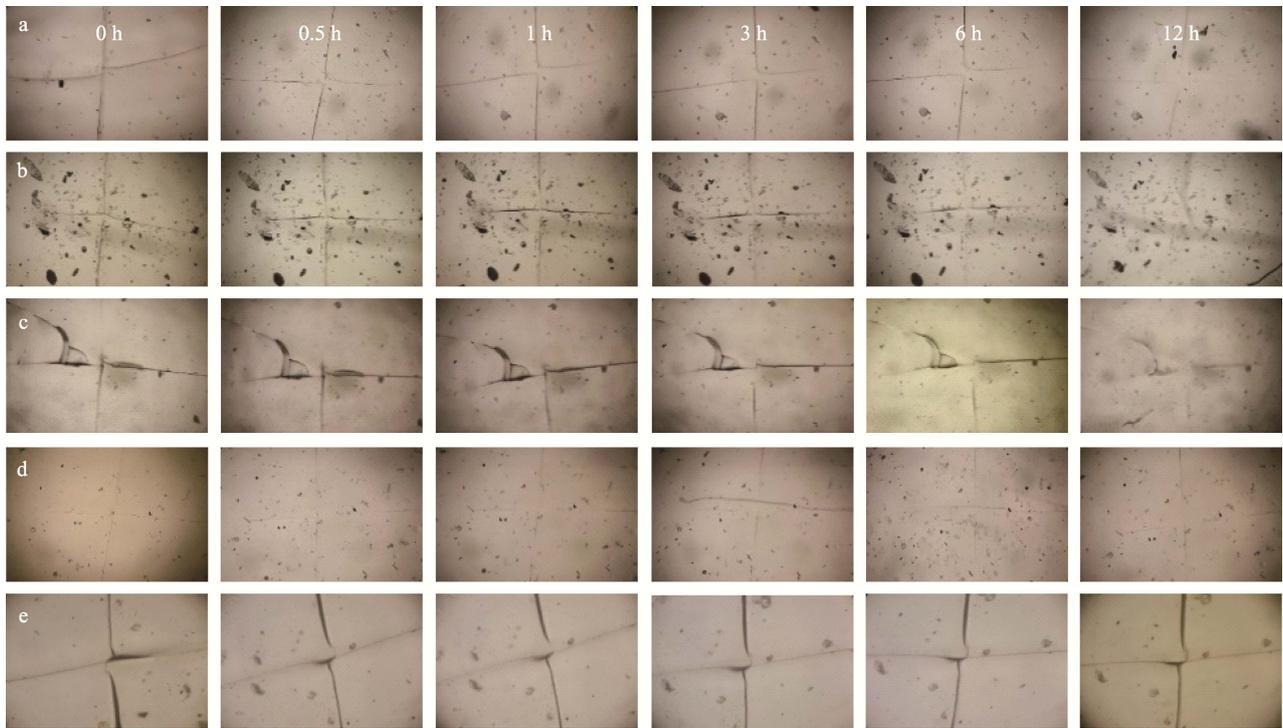
Fig. 8 Schematic diagram of imine bond and disulfide bond exchange

图 9 为 SWPU 和 DWPU 胶膜被刮胡刀片划成十字刀口, 并在平均环境温度为  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$  下愈合  $0.5$ 、 $1$ 、 $3$ 、 $6$ 、 $12\text{ h}$  时的光学显微镜图像。由于 SWPU-0 几乎没有任何变化, 不再展示。图 9a 中的 SWPU-1 经过  $6\text{ h}$  的愈合, 划痕明显变浅, 愈合  $12\text{ h}$  后划痕已完全消失; 而图 9b 中的 SWPU-2 愈合  $1\text{ h}$  后, 划痕变浅,  $6\text{ h}$  时已经基本看不见划痕,  $12\text{ h}$  时完全愈合; 图 9c、d 中 SWPU-3 和 SWPU-4 经过  $6\text{ h}$  的愈合, 划痕也基本消失,  $12\text{ h}$  同样完全消失, 而单独添加二

硫键的 DWPU (图 9e) 室温下愈合 12 h 后, 胶膜没有变化, 划痕没有消失。由此可知, 随着愈合时间的增加, 不同聚氨酯链段的芳香二硫键和芳香亚胺键彼

此交换, 从而实现了对划痕的愈合。

图 10 为 SWPU 胶膜原样及室温下愈合 24 h 后的力学性能。



a—SWPU-1; b—SWPU-2; c—SWPU-3; d—SWPU-4; e—DWPU

图 9 SWPU 和 DWPU 胶膜的自愈合性能

Fig. 9 Self-healing properties of SWPU and DWPU films

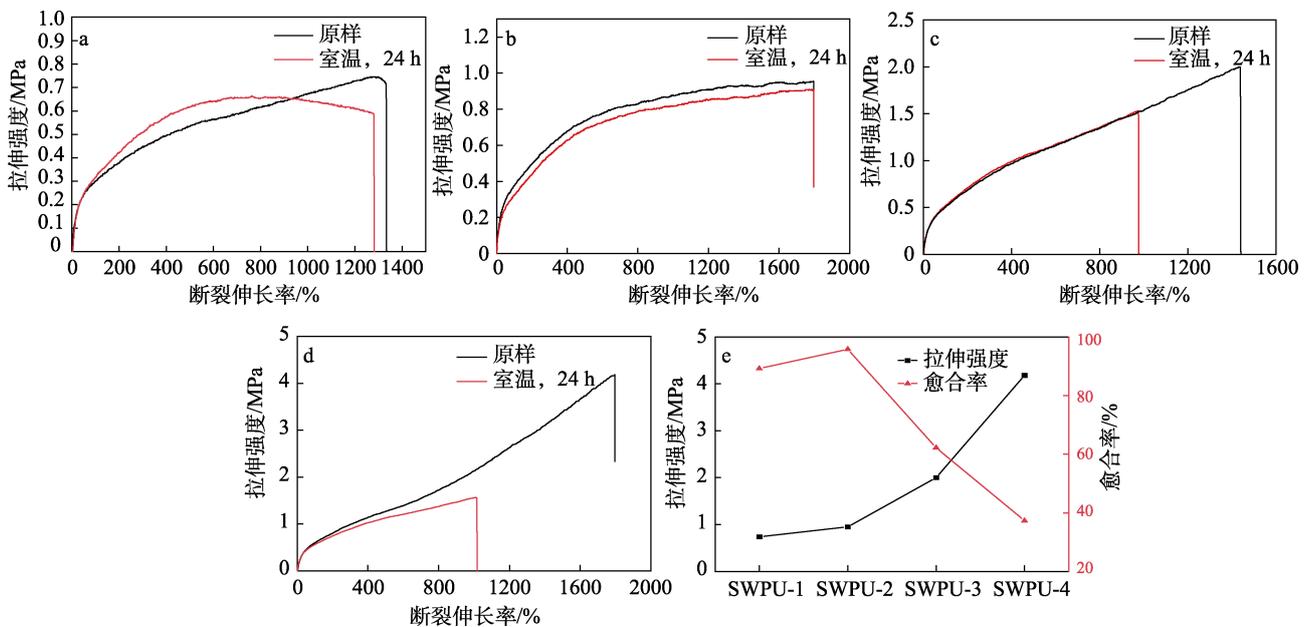


图 10 SWPU 胶膜原样及愈合 24 h 后的力学性能

Fig. 10 Mechanical properties of SWPU films and SWPU films after 24 h healing

SWPU-0 在室温下愈合 24 h 后几乎没有任何自愈性能, 而 DWPU 在室温下愈合 24 h 后, 愈合率仅恢复到 15.9%, 所以在此不进行讨论。图 10a~d

分别为 SWPU-1、SWPU-2、SWPU-3、SWPU-4 胶膜的拉伸强度和断裂伸长率。从图 10e 可以看出, 随着席夫碱含量的增加, SWPU 胶膜的拉伸强度一

直增加,愈合率呈先增加后减小的趋势,这是因为,不同聚氨酯线性链段之间亚胺键彼此形成了弱氢键,增加了聚氨酯的力学性能,而二硫键键能较低,比 C—C 键和 C—H 键弱 40%左右,使得聚氨酯胶膜在室温下更容易愈合,随着亚胺键含量的增加,胶膜的拉伸强度不断增加,同时更多的氢键限制了链的移动,胶膜的愈合率表现为先增加后减小的趋势。SWPU-1 胶膜有较弱的机械性能,较高的链迁移率,经过 24 h 的愈合后,愈合率能达到 89.2%;随着亚胺键和二硫键含量的增加,SWPU-2 的愈合率提高到了 95.8%;当亚胺键的含量继续提高,亚胺键之间形成的氢键增加了链与链之间的交联,增强了力学性能,同时使得链段在室温下的迁移率下降,表现为聚氨酯的愈合率逐渐下降。因此,SWPU-2 在力学性能和愈合率之间取得了较好的平衡,在室温下愈合 24 h 后愈合率可达到 95.8%。

聚氨酯经过固化成膜后一般很难进行再加工,而具有自愈合能力的胶膜兼具再加工的能力。胶膜剪碎后,在 60 °C 下经 5 MPa 压力热压 10 min 后,SWPU-1 和 SWPU-2 紧紧黏附于热压模具上,不易完整取下,无法测量其拉伸强度。因此,选择 SWPU-3 作为研究对象。图 11a 为 SWPU-3 破碎的胶膜重新成为一块均一的胶膜。经热压处理后的胶膜拉伸强度和断裂伸长率分别为 1.84 MPa 和 1309.1%,胶膜在 60 °C 下,链段的迁移率升高,二硫键和亚胺键加快交换,胶膜自愈合。在 60 °C 下热压处理 10 min,SWPU-3 胶膜愈合率达到 92.8%,间接反映了胶膜较强的自愈合能力。

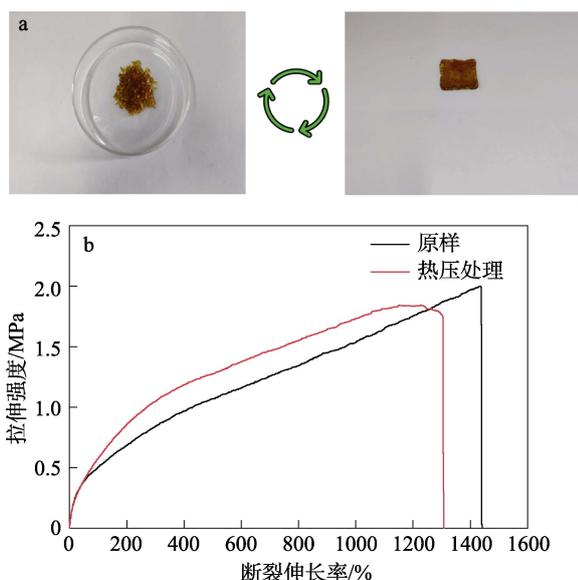


图 11 SWPU-3 的再加工性能 (a) 及其胶膜热压后的力学性能 (b)

Fig. 11 Reprocessing properties of SWPU-3 (a) and mechanical properties of SWPU-3 film after hot pressing (b)

### 3 结论

以水杨醛和 2,2-二氨基二苯二硫醚合成了含有芳香二硫键的席夫碱,通过改变席夫碱的含量,制备了一系列 SWPU 乳液。经过自愈合测试和乳液性能测试发现,SWPU-2 的综合性能最好,乳液性能稳定;被划伤的聚氨酯胶膜在室温下愈合 12 h 后,划痕完全消失;当聚氨酯胶膜被完全切断后,在室温下放置 24 h 后,SWPU-2 自愈率可达到 95.8%。除 SWPU-0 和 DWPU 之外,SWPU-1 和 SWPU-3 也表现出较优的自愈合效果。SWPU-3 胶膜经破碎处理后,在 60 °C、5 MPa 热压处理 10 min 后,胶膜重新变得均一,拉伸强度恢复到原样的 92.8%。二硫键和亚胺键的双重动态共价键的引入显著提高了 SWPU 胶膜的自愈合能力,该工艺简单环保,具有一定的应用前景。

### 参考文献:

- [1] LIU C (刘超), XUE X (薛新), YIN Q (殷青), *et al.* Research progress of self-repairing polyurethane based on reversible covalent bond[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 454-460, 547.
- [2] XU X M, ZHOU Z Q, QIN L R, *et al.* Preparation of PVA/PU/PUA microcapsules and application in self-healing two-component waterborne polyurethane coatings[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2022, 19(3): 977-988.
- [3] BEGLARIGALE A, EYICE D, SEKI Y, *et al.* Sodium silicate/polyurethane microcapsules synthesized for enhancing self-healing ability of cementitious materials: Optimization of stirring speeds and evaluation of self-healing efficiency[J]. *Journal of Building Engineering*, 2021, 39: 102279.
- [4] FATHI F H, JAVIDI M. Self-healing and corrosion performance of polyurethane coating containing polyurethane microcapsules[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2021, 18(5): 1365-1378.
- [5] MAHAJAN M S, GITE V V. Self-healing polyurethane coatings of eugenol-based polyol incorporated with linseed oil encapsulated cardanol-formaldehyde microcapsules: A sustainable approach[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 162: 106534.
- [6] XIA L L, ZHOU M, TU H J, *et al.* A room-temperature self-healing elastomer with ultra-high strength and toughness fabricated via optimal hierarchical hydrogen-bonding interactions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(8): 4344-4354.
- [7] SHENG Y M, WANG M H, ZHANG K P, *et al.* An "inner soft external hard", scratch-resistant, self-healing waterborne poly(urethane-urea) coating based on gradient metal coordination structure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131883.
- [8] XIAO L Q, SHI J, WU K, *et al.* Self-healing supramolecular waterborne polyurethane based on host-guest interactions and multiple hydrogen bonds[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 148: 104482.
- [9] YU J R, GAO N, XIE X W, *et al.* Thermally driven self-healing PEDOT conductive films relying on reversible and multiple Diels-Alder interaction[J]. *Journal of Polymer Science*, 2022, 60(5): 794-802.
- [10] LI J W, NING Z, YANG W M, *et al.* Hydroxyl-terminated polybutadiene-based polyurethane with self-healing and reprocessing capabilities[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(12): 10156-10166.
- [11] DONG F H, YANG X X, GUO L Z, *et al.* Self-healing polyurethane with high strength and toughness based on a dynamic chemical strategy[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(18): 10139-10149.

(下转第 2466 页)