

精细化工®

FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

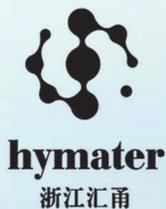
报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



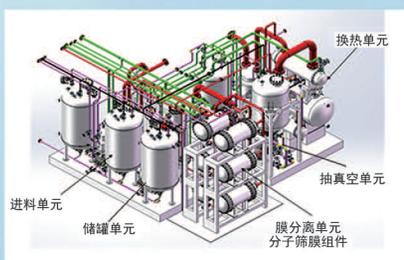
扫描二维码关注我们

《精细化工®》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

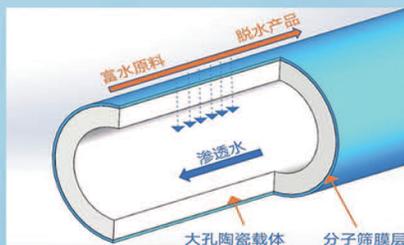


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：www.hymater.com

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

综述

基于超分子相互作用的自愈合聚氨酯材料

王陈亮, 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: 聚氨酯材料由于其固有的氢键结构被认为是一种理想的自愈合材料。将超分子化学体系引入到聚氨酯中, 可以获得性能更加出色的自愈合材料。这些基于超分子相互作用的自愈合聚氨酯材料在受损后能够恢复其大部分物理和化学性质, 具有优异的性能。该文首先从不同类型的愈合机理出发, 综述了近年来基于超分子相互作用的自愈合聚氨酯材料, 包括氢键结合体系、基于芳香基的 π - π 堆积体系、链段侧链中含有离子基团并彼此形成交联点的离子交联聚合物体系、金属离子与配体进行配位引起材料交联的金属配体相互作用体系、大环分子与特定大小的分子形成包合物的主客互动体系。然后展望了自愈合聚氨酯未来发展优势。

关键词: 自愈合; 聚氨酯; 超分子作用; 动态键; 氢键; 配位键

中图分类号: TQ323.8 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 03-0499-10

Self-healing polyurethane materials based on supramolecular interactions

WANG Chenliang, YANG Jianjun*, WU Qingyun, WU Mingyuan, ZHANG Jian'an, LIU Jiuyi

(Anhui High Performance Engineering Laboratory of Water-based Polymer Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China)

Abstract: Polyurethane materials are considered ideal self-healing materials due to their inherent hydrogen bonding structure. It has been found that introduction of supramolecular chemistry into polyurethane can achieve even better performance in self-healing, with most of their physical and chemical properties recovered after damage. Herein, the recent advances in supramolecule-based self-healing polyurethane materials with different healing mechanisms were reviewed, including widely used hydrogen bonding systems, aromatic π - π stacking systems, ion-crosslinked polymer systems with ionic side chains that formed interlocking points, metal-ligand interaction systems that crosslinked materials through coordination of metal ions and ligands, and host-guest interaction systems where macrocyclic molecules interacted with specific sized molecules. Finally, the future development directions of self-healing polyurethane were discussed.

Key words: self-healing; polyurethane; supramolecular interactions; dynamic bonds; hydrogen bonds; coordination bonds

聚氨酯 (PU) 作为一种多嵌段聚合物, 是构建金属防护涂层的重要选择, 可通过调节二异氰酸酯与多元醇的比例以及化学结构来赋予其优异的力学性能, 也可通过聚氨酯交联改变其相结构来增强体系的致密性, 提高体系的物理屏蔽和腐蚀防护能力^[1]。但涂层在使用过程中易受到外界损伤产生缺陷, 若这些缺陷没有及时修复, 将导致涂层的防护能力显著降低。常用的修补破损涂层的手段是人

工修补或更换, 操作繁琐且造价昂贵。

部分生物体在自然界中展现出了自愈能力, 例如: 一些水生生物如海星和海胆可再生失去的肢体; 一些爬行动物如蜥蜴和鳄鱼, 当它们的尾巴或肢体受损时, 可通过自身细胞再生来修复受损处。此外, 人类身体的某些组织和器官也拥有一定的自修复能力, 如皮肤、骨骼和肝脏等^[2], 这种能力有效阻止了生物体伤口的进一步恶化, 这启发了研究人员对

收稿日期: 2023-03-07; 定用日期: 2023-07-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230180

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51973001); 安徽省科技计划重点项目 (1704a0902018)

作者简介: 王陈亮 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 1353838779@qq.com. 联系人: 杨建军 (1960—), 男, 教授, E-mail: andayjj@163.com.

仿生自愈合材料的研究。WHITE 等^[3]将 Grubbs 催化剂和由二环戊二烯形成的微胶囊引入环氧树脂中,制备了第 1 个自愈合体系,当环氧树脂受到损伤开裂时,其中的微胶囊也会破裂,使二环戊二烯流入裂缝中,并在 Grubbs 催化剂的作用下自我交联形成聚二环戊二烯并填充裂缝,从而实现自愈合的效果。自愈能力有效延长了材料的使用寿命,降低了材料的维护成本,提高了运行安全性。自愈合聚合物展现出的优异性能使其在航空航天、机器人和防护涂层等领域显示出巨大的应用前景。

自愈合材料的研发过程中仍面临一些技术难题。其中一个主要挑战是如何在机械强度和自愈合能力之间取得平衡。因为在高分子材料中,增加自愈合能力可能会降低材料的机械强度,而过于关注机械强度则可能会影响材料的自愈合能力。因此,研究人员需要在这 2 个因素之间找到平衡点,以实现材料的最佳性能。此外,这些材料在各种环境条件下的长期耐久性和可靠性仍需研究。虽然这些材料在实验室中表现出较强的自愈合能力,但是它们还需要在不同环境条件下进行更长时间和更多种类的测试评估,以确定它们在实际应用中的长期耐久性和可靠性。1987 年, PEDERSEN、LEHN 和 CRAM 3 位化学家因对超分子化学理论的开创性工作获得了诺贝尔化学奖^[4]。LEHN 在获奖演说中解释到,超分子化学是研究 2 种以上化学物种之间通过分子间力的相互作用而形成具有特定结构和功能的超分子体系的科学^[5]。为进一步完善自愈合材料的应用价值,国内外学者尝试将超分子化学体系引入到聚氨酯中,以诱导聚合物材料的动态愈合行为^[6-8],从而开发出一系列性能更出色的自愈合材料。

本文介绍了几种超分子相互作用体系在自愈合 PU 中的应用,包括氢键结合体系、基于芳香基的 π - π 堆积体系、链段侧链中含有离子基团并彼此形成交联点的离子交联聚合物体系、金属离子与配体进行配位引起材料交联的金属配体相互作用体系、大环分子与特定大小的分子形成包合物的主客互动体系等。最后展望了未来自愈合 PU 的发展方向。

1 基于超分子相互作用的自愈合聚氨酯材料

1.1 氢键结合体系

氢键结合体系示意图见图 1a,图中浅色表示的是氢键接受体,具有较强的电负性(如 O、N、F 等原子),深色表示与氢键受体连接的氢键供体(H 原子)。开发超分子自愈合 PU 材料多数以材料的氢键相互作用为基础,PU 本身固有的氢键允许聚合物链自组装成相分离结构,在某些特殊情况下,PU 内

部的氢键相互作用能够自行给予一定程度的修复^[9-14]。贾桓等^[15]以二聚酸二异氰酸酯和聚碳酸亚丙酯二醇为基础反应原料,通过调整扩链剂异佛尔酮二胺和聚醚胺物质的量比,制备了拉伸强度为 4.32 MPa,在 50 °C 时修复效率可达 85% 的氢键自愈合 PU 弹性体,并在此基础上进行疏水改性。

四重氢键体系具有可调控的键合强度、优良的可逆性和响应性,能同时提高材料的自愈合率和机械强度,是制备自愈合材料的理想作用体系。BEIJER 等^[16]首次提出将脲基三嗪(UTr)作为一个典型的 ADAD-DADA(A: 质子接受体;D: 质子供体)自组装四重氢键体系。BRUNSVELD 等^[17]发现,通过合理设计 UTr 的分子结构,利用分子内氢键将 ADAD 氢键阵列固定为平面构型,可以实现材料的高度预组织化,获得可观的二聚体常数($K_{dim} > 2 \times 10^5$)。EMBRECHTS 等^[18]在自组装四重氢键体系的基础上进行了深入探索,研究了溶液内部和表面的自互补四重 UTr 基氢键阵列,¹HNMR 谱图证明,UTr 的分子内氢键维持了二聚体复合物的结构稳定。单分子力谱(AFM-SMFS)的测试结果指出,UTr 二聚体常数(K_{dim})为 $2 \times 10^6 \sim 2 \times 10^7$,键的寿命(τ_{off})为 (100 ± 80) ms。尿素衍生物简单的合成工艺、价格低廉的原料和可观的二聚体常数,使 UTr 单元成为超分子自愈合结构常用的自组装构件。

LIU 等^[19]以双氰胺、十二脒和氢氧化钾为原料合成了 2,4-二氨基-6-十一烷基-1,3,5-三嗪(DAUTA)(结构式见图 1b),然后 DAUTA 与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)反应,将 UTr 结构引入到 PU 分子的主链中,合成了具有四重氢键的超分子水性聚氨酯(SWPU),四重氢键的示意图和 SWPU 分子的结构式如图 1c 和 d 所示。与不含 UTr 结构的空白样品相比,SWPU 材料的拉伸强度最高可达 33.85 MPa,在 90 °C 下自愈 10 h 后其拉伸强度可恢复至 30.64 MPa,自愈率超过 90%,表现出优异的力学性能和自愈合性能。

LI 等^[20]设计了一种新颖的弹性体材料,在聚四亚甲基醚二醇中加入硬性单元 IPDI 和交联单元 2,6-吡啶二甲醇,合成具有三嵌段结构的 PDMS-MPU-IU(如图 1e 所示)。这种材料表现出优异的力学性能(29.0 MPa)以及室温自愈合性能,其优异的自愈合及力学性能可能源于软段部分的合理优化以及硬段中分层氢键的相互作用。PU 中形成的氢键主要有 2 种(见图 1f),这 2 种氢键通过堆叠形成分层结构。分层氢键对自愈合 PU 的设计有着深远的影响,极大地提升了自愈合 PU 的应用前景。

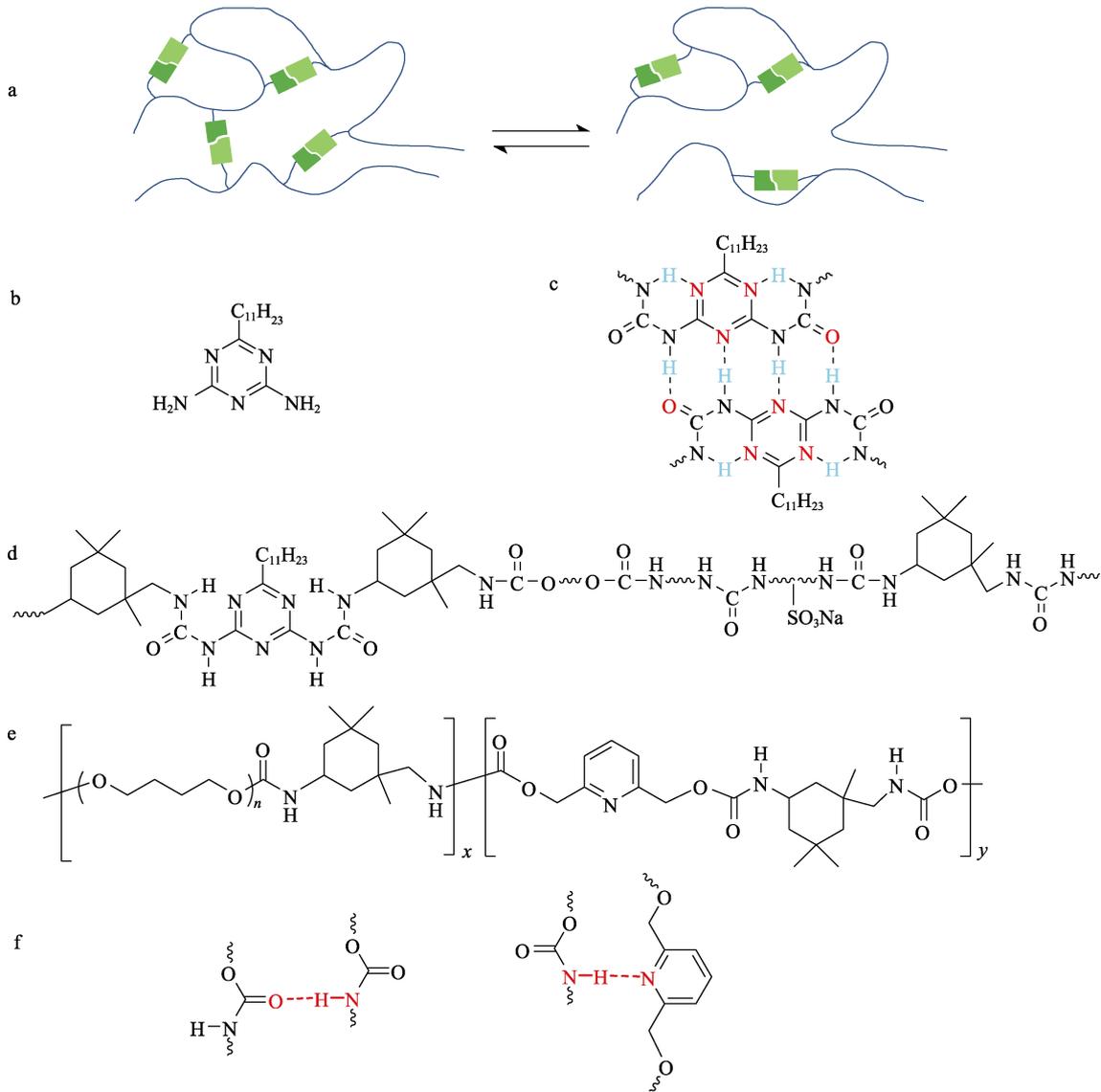


图 1 氢键结合体系示意图 (a)^[8]; DAUTA 的化学结构式 (b)、四重氢键示意图 (c) 以及 SWPU 化学结构式 (d)^[19]; PDMS-MPU-IU 的化学结构式 (e) 以及 2 种氢键的示意图 (f)^[20]

Fig. 1 Hydrogen bonding based systems (a)^[8]; Chemical structure of DAUTA (b); Schematic diagram of quadruple hydrogen bonds (c); Chemical structure of SWPU (d); Chemical structure of PDMS-MPU-IU (e); Schematic diagram of two types of hydrogen bonds (f)^[20]

1.2 基于芳香基的 π - π 堆积体系

基于芳香基的 π - π 堆积体系示意图如图 2a 所示, 芳香基团上 π 电子之间的相互吸引导致了 π - π 堆积。 π - π 堆积在自愈合体系中也发挥着很重要的作用。目前, 已开发出基于 π 电子丰富 (图 2a 中浅色六边形, 如茈单元) 和 π 电子贫乏 (图 2a 中深色六边形, 如萘二亚胺单元) 之间的供体-受体 π - π 堆积材料, 这种材料表现出良好的自愈合性质^[21-22]。但 π - π 堆积体系在 PU 材料上的应用较为局限, 大部分是为了增加材料韧性, 并未提及其对材料自愈合能力的提升。

FEULA 等^[23]将 π - π 堆积体系应用于自愈合 PU, 通过 π - π 堆积和氢键作用自组装, 合成了一种具有良好结构的超分子弹性体。利用聚丁二烯树脂与亚

甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI) 反应生成具有异氰酸酯端基的预聚体, 将合成的 *N*-(4-甲氧基苄基)-1-(4-硝基苄基)甲胺添加到预聚体中, 制备出新型自愈合 PU (其结构式见图 2b)。性能测试结果表明, 在 45 °C 下, PU 材料的大部分损伤愈合, 物理和机械性能得到恢复。这种 PU 材料并不具备传统材料的热塑性特征, 而是随着非共价网络结构被破坏表现出流动能力的增强。在微观和宏观 2 个层面上仔细观察了愈合过程的动态变化, 发现在 45 °C 下, 受损的界面在 15 min 后就可以完全愈合。最后, 比较愈合前后聚合物的机械性能和属性模量等性能的恢复情况, 发现这些性能都得到了完全恢复, 材料的自愈率约为 99%, 表明该聚合物网络结构具有良好的自愈合能力。

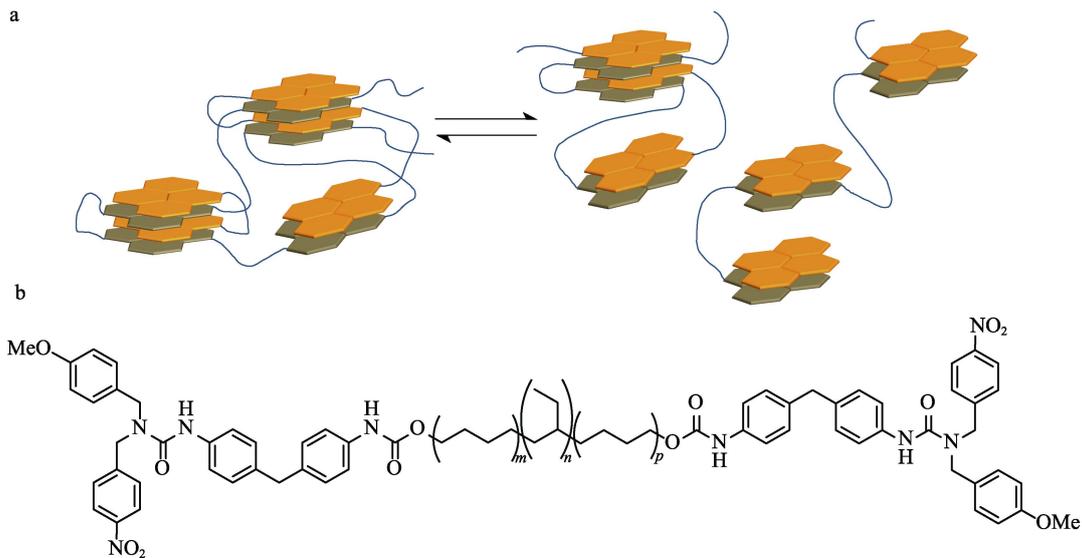
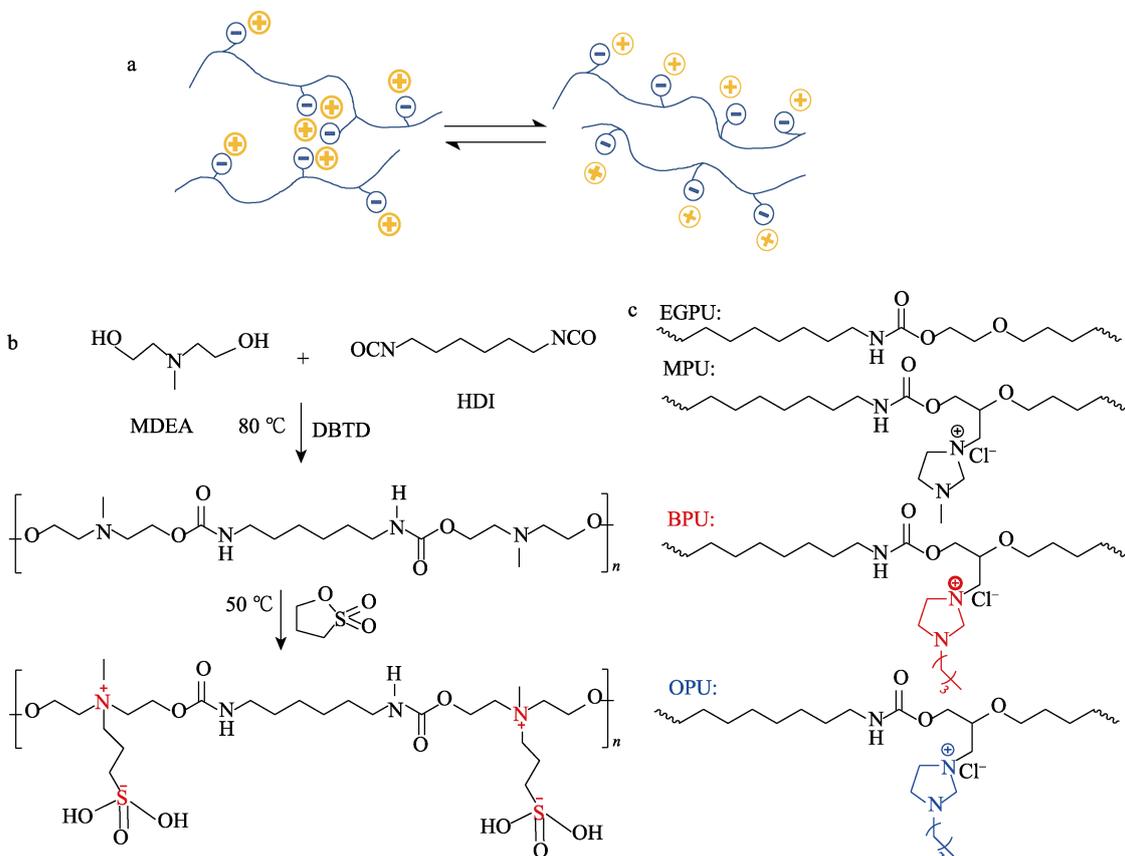


图 2 π - π 堆积体系示意图 (a)^[8]; 聚氨酯的化学结构式 (b)^[23]
 Fig. 2 π - π stacking based systems (a)^[8]; Chemical structure of polyurethane (b)^[23]

1.3 离子交联聚合物体系

离子交联聚合物体系示意图如图 3a 所示, 离子交联聚合物是侧链含有少量离子基团 (如图 3a 中负号所示, 主要为羧基、氨基等) 的聚合物, 可以与其他离子官能团 (如图 3a 中正号所示, 主要为金属离子、有机酸等) 形成离子交联作用。离子交联作用即离子基团聚集并在主体材料中物理交联, 形成

超分子交联点, 其弛豫时间取决于温度、离子基团浓度和聚合物的相对分子量^[24-28]。目前, 已报道的许多自愈合水性聚氨酯离聚物, 常添加离子基团到聚合物基体中以确保材料稳定性^[29]。COMÍ 等^[30]在聚合物结构中引入了叔胺, 并用二羧酸和三羧酸处理该聚合物, 通过离子键形成交联材料, 展示了一种在聚合物结构中引入离子基团的替代方案。



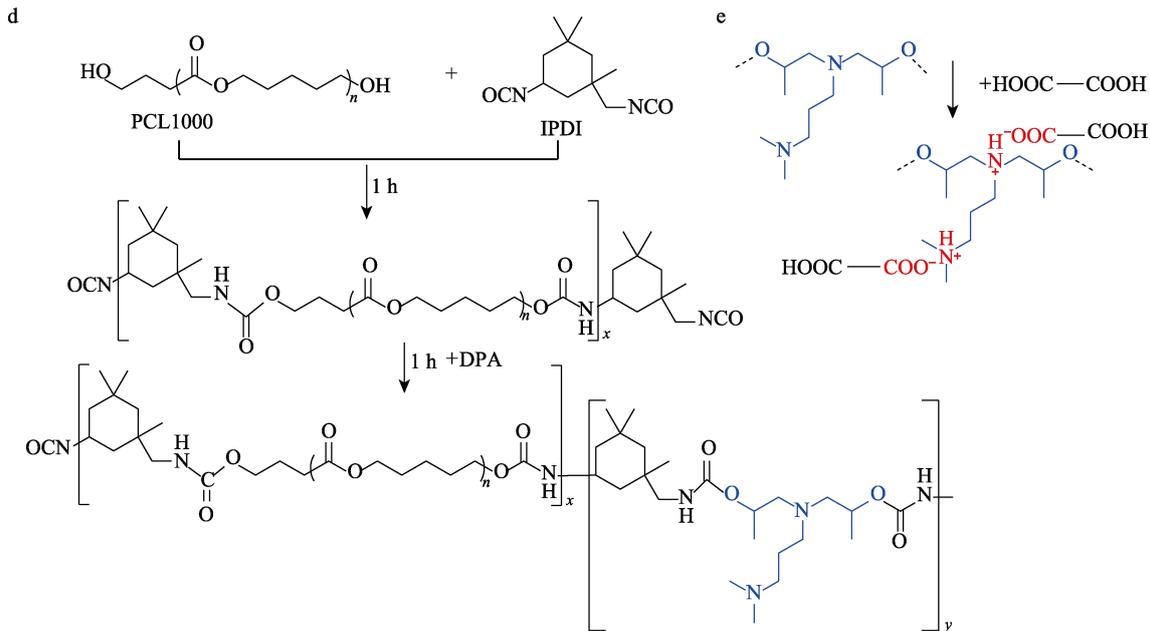


图3 离子交联聚合物体系示意图(a)^[8]; 形状记忆两性离子聚氨酯的合成路线(b)^[31]; 离子自愈合聚氨酯结构式(c)^[32]; 聚氨酯合成路线(d)^[33]; 草酸和DPA反应机理示意图(e)^[33]

Fig. 3 Ionic crosslinked polymer systems (a)^[8]; Synthetic route of zwitterionic shape memory polyurethanes (b)^[31]; Structure ionic self-healing polymer (c)^[32]; Synthesis route of polyurethane (d)^[33]; Reaction mechanism diagram of oxalic acid and DPA (e)

CHEN等^[31]将六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、*N*-甲基二乙醇胺(MDEA)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和催化剂二月桂酸二丁基锡(DBTD)置于三颈烧瓶中反应制得PU预聚体;将合成的PU预聚体在DMF中与1,3-丙烷磺酸内酯(PS)反应,获得了具有形状记忆的两性离子PU,其合成途径见图3b。结果表明,该材料吸水后在低温下干燥,可保持原来形状,具有形状记忆能力,并表现出良好的可重复自愈特性。两性离子PU亲水性的改善表明其自愈合机制是两性离子的自发吸引后再缠结。

DUAN等^[32]将乙二醇、甲基咪唑、丁基咪唑和辛基咪唑引入到聚氨酯中分别合成了EGPU、MPU、BPU和OPU(如图3c所示),以此研究链段运动对聚合物力学性能和自愈合能力的影响。咪唑阳离子之间的相互作用可能使聚合物发生物理交联,增加烷基链的长度,导致硬链段离子簇松散堆积,加速自愈合过程中链的移动,但聚合物的力学性能会随着烷基链长度的增加而降低。MPU表现出较高的机械强度(抗拉强度为16.9 MPa,断裂伸长率为1600%和韧性为198 MJ/m³),但自修复性能只有40%,OPU表现出良好的自愈率(91%)但力学性能稍弱(9.6 MPa),选择适当的硬段链长度可使聚合物具备良好的自愈合和机械性能。

杨斌^[33]将聚己内酯(PCL1000)与IPDI在N₂气氛下预先反应,随后向体系中加入扩链剂*N*-(3-二甲氨基丙基)-*N,N*-二异丙醇胺(DPA),继续反

应得到目标PU,合成路线见图3d。将PU溶于四氢呋喃中,与不同官能度的酸(主要包括草酸、对苯二甲酸、柠檬酸、丁二酸、戊二酸)进行交联,交联后的PU乳液干燥形成薄膜。草酸和DPA反应的本质是叔胺基团的质子转移到草酸上,形成羧酸-叔胺离子键(反应机理如图3e所示)。结果表明,通过改变酸的种类、用量,可调节自愈合PU的力学性能,PU交联网络的交联密度会随着羧酸与叔胺离子的物质的量比(简称酸胺比)的增加而增大,当酸胺比相同时,短链二元酸比长链酸形成的PU交联网络更加紧密,因此,随多元酸链的增长,材料的力学性能反而降低。选择草酸作为反应酸,该PU同时具有良好的自愈合和力学性能,可达到的最大拉伸强度为12.9 MPa,断裂伸长率为520%。

1.4 金属配体相互作用体系

金属配体相互作用体系(图4a)是沿着聚合物链或在链端分散的配体(图4a中半圆环,多为N元素)与进入聚合物的金属离子(图4a中圆球代表Fe³⁺、Cu²⁺等)进行配位引起的交联反应,当材料受到损伤时,较弱的配位结合网被破坏,重新键合形成愈合材料^[34-35]。基于金属络合吡啶衍生物和邻苯二酚络合金属离子(如Fe³⁺)2个体系的配位键系统应用最为广泛^[36-37]。双动态交联金属聚合物为设计兼具优异机械强度和自愈性能的工业应用材料提供了一种新思路,利用金属配体相互作用可以帮助受损材料恢复一定的机械性能和自愈合性能^[38]。并且由于金属种类和配体组合的多样性,不同的金属

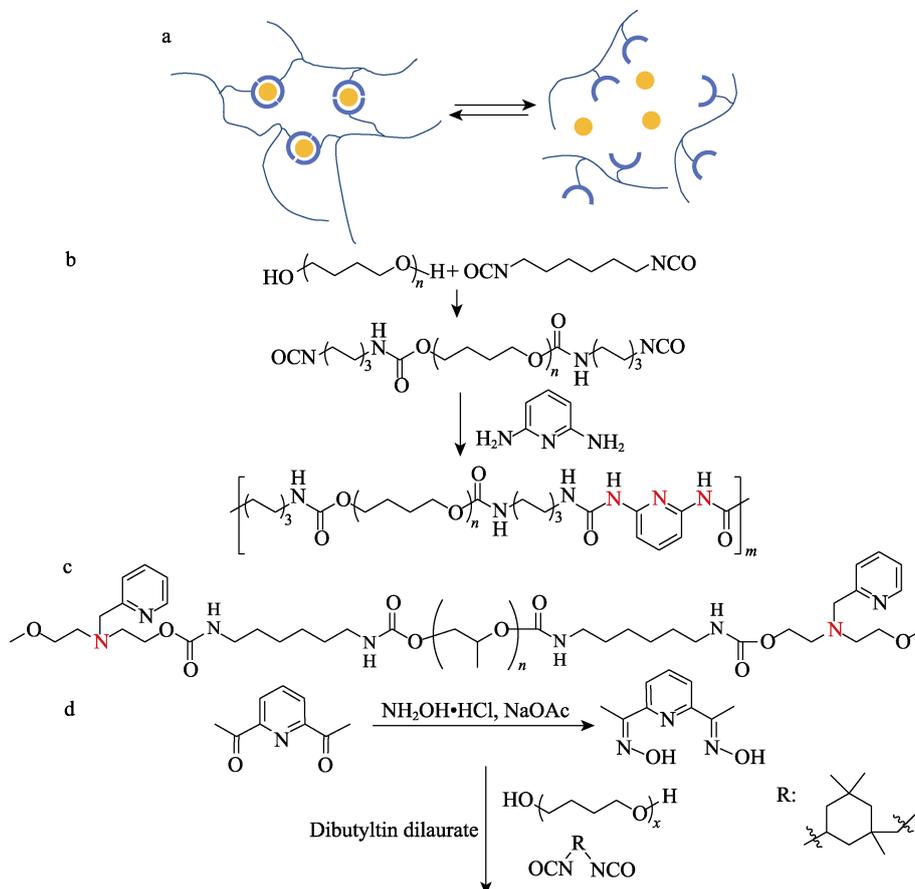
配位键具有不同的结合能，从 100 kJ/mol（与氢键相当：5~200 kJ/mol）到 300 kJ/mol（与 C—C 键相当：300~450 kJ/mol）。DAS 等^[39]开发了具有金属（Co²⁺、Ni²⁺和 Zn²⁺）配体修饰配位键的自愈橡胶，由于在橡胶骨架中形成了酰胺键和动态金属配位键，该橡胶具有高拉伸强度〔Co²⁺高达(10.3±1.1) MPa〕和优异的自愈性能（Zn²⁺在 80 °C 下 24 h 愈合率可达 100%）。

许少斌^[40]制备了一种应用于海洋环境的金属（Ca²⁺）-邻苯二酚型自愈 PU，以含邻苯二酚的多巴胺作为封端剂，通过 2 步法将多巴胺末端基团官能化。含有多巴胺的 PU 可以与海水中的金属离子（Ca²⁺、Mg²⁺）形成可逆配位键，使样品在海水中的愈合率（84.36%）高于在水和空气中的愈合率（44.75%和 9.44%）。当邻苯二酚与 Ca²⁺形成配位键时，聚合物表现出韧性，而非配位聚合物则处于黏性状态。海水对样品的大量溶胀促进了金属离子与 PU 材料的络合过程，推动了链迁移率和可逆性的提高，使该材料在室温下具有优异的海水辅助自愈能力（拉伸强度为 4.59 MPa，韧性为 12.74 MJ/m³）。

WANG 等^[41]通过聚四氢呋喃、HDI 和 2,6-二氨基吡啶（2,6-DAP）的无溶剂缩聚反应合成了 PU-DAP（图 4b），在 PU-DAP 中加入金属盐，使

金属离子（Fe³⁺或 Tb³⁺、Zn²⁺）与配体（2,6-DAP）交联，制备了具有多键、优异的力学和自愈性能的多金属二胺-吡啶交联弹性体，研究金属类型对材料性质的影响。PU-DAP/Fe 和 PU-DAP/Tb 具有较高的拉伸强度（12.6 MPa）、1000%的断裂应变和 100%的愈合率（60 °C 下修复 24 h）。与 PU-DAP/Fe 或 PU-DAP/Tb 相比，PU-DAP/Zn 表现出了更明显的相分离和更强的键能，这也意味着其动力学运动相对较弱。2,6-DAP 与惰性较强的 Zn²⁺发生物理缠结，可能会降低材料的自愈率。

盖广杰^[42]基于三吡啶/二吡啶与金属离子间的强配位作用，推测单吡啶也具有一定的金属配位能力。以二乙醇胺、2-氯甲基吡啶盐酸盐和无水碳酸钠为原料，合成了单吡啶（PY），通过 PY 与 HDI 和聚丙二醇（PPG-400）反应，合成了 PU（结构如图 4c 所示），将不同 PY 含量的 PU 与 FeSO₄ 配位络合，研究不同 Fe²⁺/PY 物质的量比的金属配合物的自愈合效果。发现当 Fe²⁺/PY 物质的量比为 1 : 6 时，配合物具有良好的力学性能，包括高拉伸强度（4.64 MPa）、高弹性模量（3.2 MPa）和高延伸率（497.5%）。该材料在室温下具有优异的愈合率，室温修复 36 h，愈合率可以达到 96%；在较低温度下也可进行自愈，5 °C 修复 36 h，愈合率可以达到 30.2%。



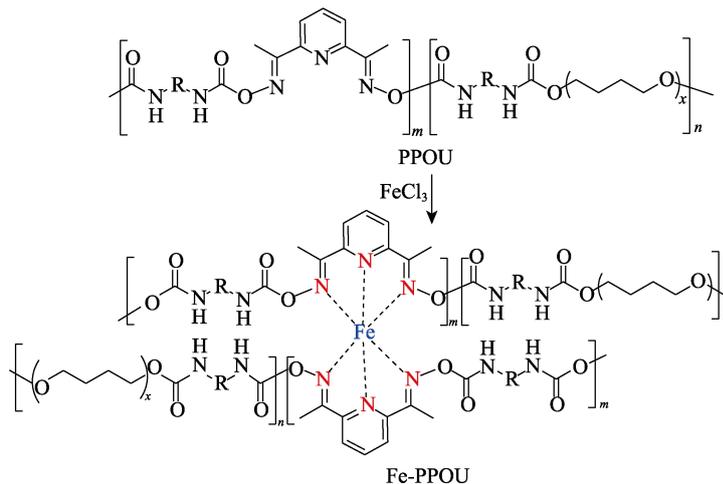


图4 金属配体相互作用体系示意图(a)^[8]; PU-DAP自愈合聚合物的合成路线(b)^[41];由HDI、PPG和PY制造的代表性PU结构式(c)^[42]; Fe-PPOU的合成路线(d)^[43]

Fig. 4 Metal ligand interaction system (a)^[8]; Synthetic route of self-healing polymers of PU-DAP (b)^[41]; Representative PU structure fabricated by HDI, PPG and PY (c)^[42]; Schematic illustration of synthesis of Fe-PPOU (d)^[43]

ZHANG 等^[43]在吡啶两端引入脲基团,在碱性条件下合成了2,6-二乙酰吡啶二脲,将其与聚四亚甲基醚二醇(PTMG)和IPDI共聚,制备了2,6-二乙酰吡啶二脲-氨基甲酸酯(PPOU),随后利用Fe³⁺与聚合物的络合反应,合成了Fe(III)-2,6-二乙酰吡啶二脲-氨基甲酸酯(Fe-PPOU),其合成路线如图4d所示。PPOU中含有4个动态键,分别为2个脲基酯键和2个氢键,作为配体的PPOU通过3个动态键与Fe³⁺配位,利用脲基和吡啶与金属的络合性提升了聚合物的力学性能。结果表明,Fe-PPOU的极限拉伸强度是PPOU的4倍,最大延伸率是PPOU的1.6倍,韧性是PPOU的6倍,Fe-PPOU在修复36 h后其韧性自愈率可达到96.1%。以上数据说明,金属离子的引入极大地增强了聚合物的力学性能和自愈合性能。

1.5 主客互动体系

主客互动体系(图5a)是指大环分子(图5a中的圆环代表主体分子,如冠醚、瓜环、芳烃、和环糊精等)与特定大小的分子(图5a中的圆球代表客体分子,如金刚烷、胆固醇、胆酸、二茂铁、甘草次酸和偶氮苯等)形成包合物的相互作用^[44],是构建自愈合材料常用的体系之一。根据客体分子的大小、形状和电荷状态的不同,这些包容复合物会有不同的结合常数^[45-47]。主客相互作用的主要优点是动态共价键可逆结合产生的相互作用的高选择性可以增强受损材料的物理化学性能,抑制自愈合过程的钝化^[48-49]。环糊精(α 、 β 和 γ 型)因其易得、低毒、高溶解度和良好的可变性被广泛用作主体分子^[50]。

NOMIMURA 等^[51]将客体分子硫化镉引入到疏水丙烯酸酯中,制备了具有高韧性和高断裂能(>50 kJ/m²)的主客体交联聚合物,在80 °C下定

量修复4 h后聚合物受损部分得到了有效修复,该弹性体聚氨酯(TPU)表现出良好的柔性及自愈性能,具有潜在的应用价值。OKU 等^[52]合成了含有环糊精(β -CD)和二茂铁(Fc)的2种聚丙烯酸(PAA- β -CD、PAA-Fc)客体单体,在哑铃形二硫化物和苯硫醇催化剂的存在下,与冠醚PU主体分子通过主-客体相互作用形成凝胶。该材料的自愈合功能主要依据可逆的主客体相互作用,由于主体聚合物并不溶于有机介质,材料的自愈合效果通过客体分子的动态交换产生,完全受损的材料在修复24 h后其力学性能可恢复到原来的84%。但这种主客互动体系的应用基材是水凝胶,强度低于1 MPa,难以满足实际应用。

SINAWANG 等^[53]总结了几种不同的主客互动体系,如主客相互作用、1:2型主客相互作用、主客体包容复合物聚合产生的主客相互作用等。其中,螺旋吡喃(SP)及偶氮苯(Azo)是常见的客体分子,它们能够与环糊精(CD)形成主客体相互作用,因为这些分子在光照下可发生顺反异构化,适用于构建自修复材料。该材料的有效结构和相互作用的示意图如图5b所示。

WANG 等^[54]将脂肪酸修饰的 β -环糊精(EM- β -CD)和聚乙烯亚胺接枝的二茂铁(PEI-Fc)分别溶于二甲基亚砜中,搅拌混合反应得到玻璃塑料状物质。结果表明,室温下该材料(PEI-Fc/EM- β -CD)的拉伸强度为1 MPa,断裂伸长率为4%;吸收7%~9%水的PEI-Fc/EM- β -CD的拉伸强度为0.28 MPa,断裂伸长率为73%,水在体系中起到了促进修复的作用。该材料的自愈合性能源于主客相互作用的可逆性,完全切断的样品在5 min内即可恢复,在断面处滴加 β -CD作为竞争主体,切断样品则不

能修复,表明主客体之间的相互作用是影响材料修复的关键因素。

JIN 等^[55]通过本体分步生长聚合,制备了坚固且可自愈的 TPU (反应原料及聚合物结构式见图 5c~f)。该弹性体的自愈合性能源于 β -CD 和金刚烷

胺 (AdAm) 之间可逆的主客相互作用,受损样品在 80 °C 加热 7 min 后力学性能恢复至原来的 87%。刚性 CD 基团的引入有助于增强 PU 的力学性能,大体积 CD 基团的空间位阻和分子链的不规则堆积致使 PU 表现出透明性,同时降低 PU 结构的韧性。

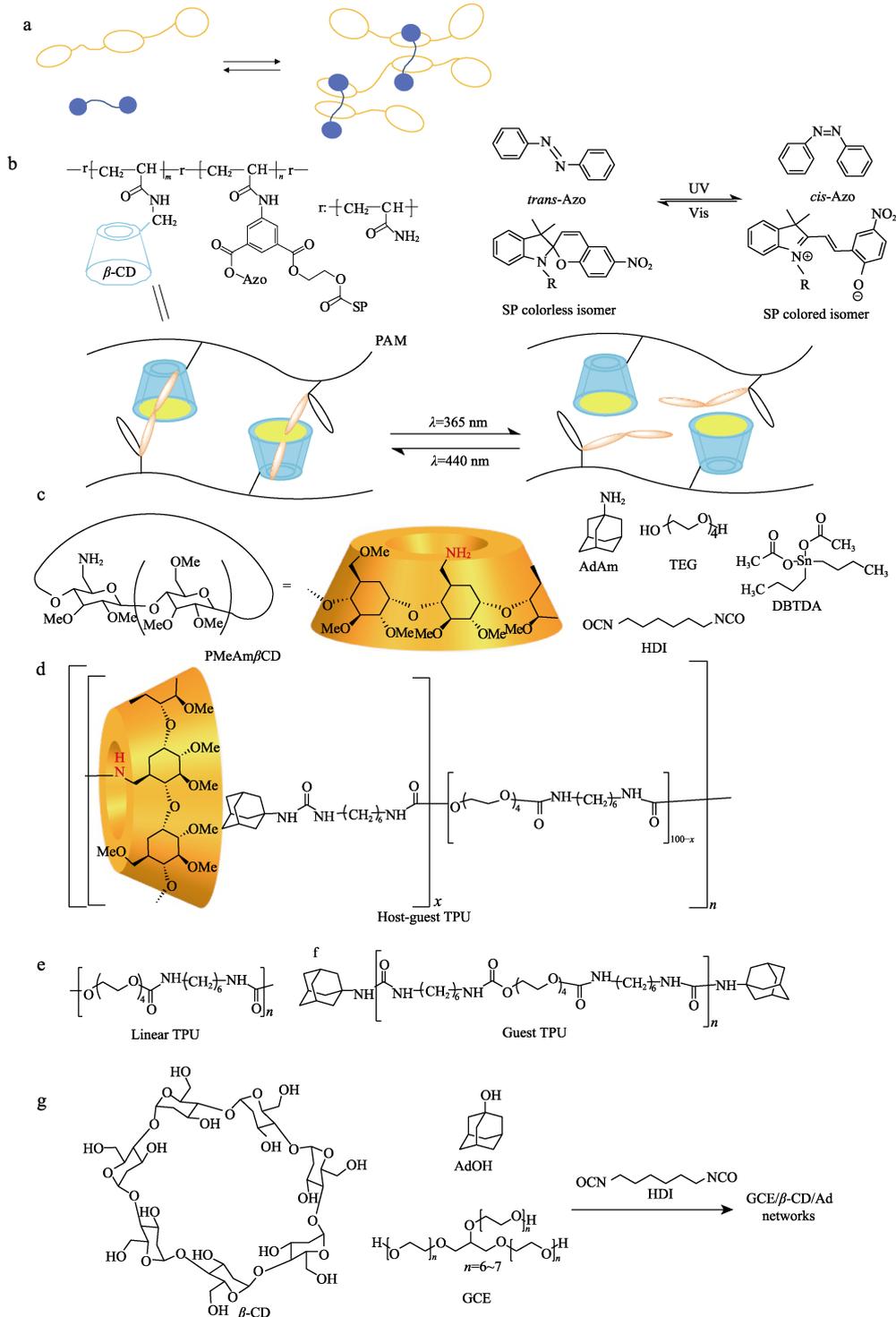


图 5 主客互动体系示意图 (a)^[8]; SP 和 Azo 与 β -CD 相互作用的示意图 (b)^[53]; 合成 TPU 的原料结构式 (c)^[55]; 主体 TPU 结构式 (d)^[55]; 线性 TPU 结构式 (e)^[55]; 客体 TPU 结构式 (f)^[55]; GCE/ β -CD/Ad 网络膜的合成路线 (g)^[56]

Fig. 5 Host-guest interaction based systems (a)^[8]; Schematic diagram of the interaction between SP and Azo with β -CD (b)^[53]; Chemical structure of raw materials for synthesizing TPU (c)^[55]; Structure of host-guest TPU (d)^[55]; Structure of linear TPU (e)^[55]; Structure of guest TPU (f)^[55]; Synthesis route of GCE/ β -CD/Ad networks film (g)^[56]

可逆主客相互作用可以使 PU 网络具有自愈合性能, 氨基甲酸酯键之间的氢键也有助于材料的自愈合。SUGANE 等^[56]以 β -CD 为主体分子, 金刚烷醇 (AdOH) 为客体分子, 通过环糊精和金刚烷醇的主客相互作用, 同时以聚氧乙基甘油醚 (GCE) 构建网络骨架, 制备了自愈性 GCE/ β -CD/Ad 网络, 其反应路线见图 5g。由于四重氢键和基于 β -CD 的主客相互作用的影响, 优化后的 PU 具有良好的愈合率, 受损样品在室温下愈合 30 s 后可承重达 50 g, 在 100 °C 下 24 h 愈合率可达到 75%。ZHANG 等^[57]基于环糊精 (CD) 和二茂铁 (Fc) 之间的主客相互作用, 合成了一种自愈合水性 TPU。CD-Fc 的主客相互作用和氢键的协同作用有效促进了链段的重建, 使材料具备良好的自愈效果和物理性能, 受损样品的自愈率高达 98.54%, 愈合后样品的抗拉伸强度为 10.85 MPa。

主客相互作用与本征型动态键联用可以产生协同效应, 有利于材料自愈合性能的提高。XIAO 等^[58]将脲基嘧啶酮体系 (UPY) 部分接枝到水性 PU 的侧链上, 探究 UPY 对 PU 自愈合性和力学性能的影响。硬质硫化镉的加入提高了聚合物的力学性能, UPY 形成的四重氢键改善了聚合物的弹性和柔韧性。自愈合实验结果表明, 在 100 °C 下愈合 36 h 后, 样品表面划痕几乎完全消失, 自愈率可达 92.29%。

2 结束语与展望

与其他聚合物相比, PU 因其本身带有的氢键以及相分离的性质而具有独特的流变学特性, 在自愈合材料方面应用广泛。在 PU 中引入动态共价键, 可制备自愈合 PU, 虽然自愈合 PU 在短时间内取得了长足的进步, 但与商业应用有一定的差距。必须打破自愈合 PU 发展的几大大局限, 扩大其在工业生产方面的实际应用。

(1) 与非动态 PU 相比成本高的问题, 改善聚合物性能有利于推动材料发展, 但前提是不会带来高昂的成本。未来自愈合 PU 的制备应该尽量选取价格低廉的原材料, 在控制成本的同时, 兼具良好的性能。

(2) 自愈合材料所展现的机械性能和实际应用中所需要的机械性能有差别, 即使是已报道具备优良机械性能的 PU, 也未达到可实际使用的标准。未来可利用超分子相互作用体系与其他有增益方向的协同作用, 如与纳米填料共混等, 以达到实际生产的条件。

(3) 可能阻碍实际应用的因素是动态键中官能团的固有反应。在基于动态共价键的自愈合 PU 中,

反应中间体涉及大量的高活性官能团, 如胺、异氰酸酯、自由基等, 它们具有特定的活性期限, 可能会限制产品的保质期和使用范围。因此, 制备应用于工业上的自愈合 PU, 需要考虑其基团活性, 如果基团活性下降, 它的自愈合性能可能也会下降。在生产工业化自愈合 PU 时, 可通过调节聚合物基团的活性和自愈合性使其适用于不同环境。

尽管自愈合 PU 的工业化还有很长的路要走, 但 PU 的相分离特性使其在克服这些挑战方面具有独特的优势, 尤其是以超分子相互作用体系为主的自愈合 PU, 在未来自愈合 PU 的发展中会发挥重要作用。

参考文献:

- [1] PATHAN S, AHMAD S. Green and sustainable anticorrosive coating derived from waterborne linseed alkyd using organic-inorganic hybrid cross linker[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 122: 189-198.
- [2] LING L, LI J H, ZHANG G P, *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.
- [3] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, *et al.* Autonomic healing of polymer composites[J]. *Nature*, 2001, 409(6822): 794-797.
- [4] BRUTMAN J P, FORTMAN D J, DE HOE G X, *et al.* Mechanistic study of stress relaxation in urethane-containing polymer networks[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2019, 123(6): 1432-1441.
- [5] FORTMAN D J, SHEPPARD D T, DICHTEL W R. Reprocessing cross-linked polyurethanes by catalyzing carbamate exchange[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(16): 6330-6335.
- [6] ELIZALDE F, AGUIRRESAROBÉ R H, GONZALEZ A, *et al.* Dynamic polyurethane thermosets: Tuning associative/dissociative behavior by catalyst selection[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(33): 5386-5396.
- [7] WANG J X (王吉星), MA J Y (马景洋), JIANG Z Q (江智强), *et al.* Research status of self-repairing anticorrosive coatings[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(4): 649-656, 774.
- [8] VAN ZEE N J, NICOLAÏ R. Vitrimers: Permanently crosslinked polymers with dynamic network topology[J]. *Progress in Polymer Science*, 2020, 104: 101233.
- [9] CHEN M (陈梦), HAO X D (郝旭东), QIN Y (秦瑜), *et al.* Design and self-healing properties of urethane/hydrogen bond double responsive high-performance polyurethane networks[J]. *China Adhesives (中国胶黏剂)*, 2022, 31(11): 9-15, 25.
- [10] HU J, MO R, JIANG X, *et al.* Towards mechanical robust yet self-healing polyurethane elastomers via combination of dynamic main chain and dangling quadruple hydrogen bonds[J]. *Polymer*, 2019, 183: 121912.
- [11] SONG Y, LIU Y, QI T, *et al.* Towards dynamic but supertough healable polymers through biomimetic hierarchical hydrogen-bonding interactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(42): 13838-13842.
- [12] XI H M (席慧敏), QIAN K (钱坤), YU K J (俞科静), *et al.* Preparation, modification and application of self-healing polyurethane elastomers based on disulfide and hydrogen bonds[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2023, 42(2): 934-943.
- [13] ZHANG L, LIANG J, JIANG C, *et al.* Peptidoglycan-inspired autonomous ultrafast self-healing bio-friendly elastomers for bio-integrated electronics[J]. *National Science Review*, 2021, 8(5): nwaal154.

- [14] WANG Z C (王卓超), SUN C Q (孙春强), JI D C (姬栋超), *et al.* Research progress of high strength intrinsic self-healing polyurethane materials[J]. Surface Technology (表面技术), 2022, 51(8): 1-14, 29.
- [15] JIA H (贾桓), CHEN J (陈军), LUO Y L (罗艳龙), *et al.* Preparation and performance study on a hydrophobic self-healing polyurethane coating[J]. Polyurethane Industry (聚氨酯工业), 2022, 37(3): 5-9.
- [16] BEIJER F H, SIJBESMA R P, VEKEMANS J A J M, *et al.* Hydrogen-bonded complexes of diaminopyridines and diaminotriazines: Opposite effect of acylation on complex stabilities[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1996, 61(18): 6371-6380.
- [17] BRUNSVELD L, LOHMEIJER B G G, VEKEMANS J A J M, *et al.* Chirality amplification in dynamic helical columns in water[J]. Chemical Communications, 2000, 23: 2305-2306.
- [18] EMBRECHTS A, SCHÖNHERR H, VANCOSO G J. Forced unbinding of individual urea-aminotriazine supramolecular polymers by atomic force microscopy: A closer look at the potential energy landscape and binding lengths at fixed loading rates[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116(1): 565-570.
- [19] LIU H, SUN D. Synthesis of self-healing supramolecular waterborne polyurethane with quadruple hydrogen bonds *via* ureidotriazine[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(15): 51932.
- [20] LI Y, LI W, SUN A, *et al.* A self-reinforcing and self-healing elastomer with high strength, unprecedented toughness and room-temperature reparability[J]. Materials Horizons, 2021, 8(1): 267-275.
- [21] BURATTINI S, GREENLANG B W, MERINO D H, *et al.* A healable supramolecular polymer blend based on aromatic π - π stacking and hydrogen-bonding interactions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132: 12051-12058.
- [22] MEI J F, JIA X Y, LAI J C, *et al.* A highly stretchable and autonomous self-healing polymer based on combination of π - π interactions[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2016, 37(20): 1667-1675.
- [23] FEULA A, PETHYBRIDGE A, GIANNAKOPOULOS I, *et al.* A Thermoreversible supramolecular polyurethane with excellent healing ability at 45 °C[J]. Macromolecules, 2015, 48: 6132-6141.
- [24] ZHANG J, HUO M, LI M, *et al.* Shape memory and self-healing materials from supramolecular block polymers[J]. Polymer, 2018, 134: 35-43.
- [25] DENG Y, ZHANG Q, FERNGA B L, *et al.* Toughening a self-healable supramolecular polymer by ionic cluster-enhanced iron-carboxylate complexes[J]. Angewandte Chemie, 2020, 132(13): 5316-5321.
- [26] FANG W H (方文航), QI P F (齐鹏飞), XU Y (许燕), *et al.* Preparation and properties of hybrid crosslinked nitrile butadiene rubber based on ionic bond and covalent bond[J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2022, 53(9): 9001-9007.
- [27] MIWA Y, KURACHI J, KOHBARA Y, *et al.* Dynamic ionic crosslinks enable high strength and ultrastretchability in a single elastomer[J]. Communications Chemistry, 2018, 1(1): 1-8.
- [28] WANG L (王琳), SUN W S (孙文硕), WANG C L (王晨露), *et al.* Preparation of self-healing natural rubber based on ionic supramolecular networks[J]. China Synthetic Rubber Industry (合成橡胶工业), 2022, 45(4): 279-284.
- [29] XIAO Y, HUANG H, PENG X. Synthesis of self-healing waterborne polyurethanes containing sulphonate groups[J]. RSC Advances, 2017, 7: 20093-200100.
- [30] COMÍ M, LLIGADAS G, RONDA J C. *et al.* Adaptive bio-based polyurethane elastomers engineered by ionic hydrogen bonding interactions[J]. European Polymer Journal, 2017, 91: 408-419.
- [31] CHEN S, MO F, YANG Y, *et al.* Development of zwitterionic polyurethanes with multi-shape memory effects and self-healing properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(6): 2924-2933.
- [32] DUAN N, SUN Z, REN Y, *et al.* Imidazolium-based ionic polyurethanes with high toughness, tunable healing efficiency and antibacterial activities[J]. Polymer Chemistry, 2020, 11(4): 867-875.
- [33] YANG B (杨斌). Preparation and performance research of self-healing TPU materials for 3D printing[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2022.
- [34] LAI J C, JIA X Y, WANG D P, *et al.* Thermodynamically stable whilst kinetically labile coordination bonds lead to strong and tough self-healing polymers[J]. Nature Communications, 2019, 10: 1164.
- [35] WU J K (吴金柯), WANG J J (王建军), DAI L X (戴礼兴), *et al.* Metal coordination polyurethanes[J]. Progress in Chemistry (化学进展), 2021, 33(12): 2188-2202.
- [36] DOU L H (窦柳皓), XU R (许睿), HE L (何磊), *et al.* Preparation and properties of self-healing polyurethane based on coordination bond[J]. Journal of Nanjing University (Natural Science)(南京大学学报:自然科学版), 2022, 58(4): 699-705.
- [37] BODE S, ZEDLER L, SCHACHER F H, *et al.* Self-healing polymer coatings based on crosslinked metallo-supramolecular copolymers[J]. Advanced Materials, 2013, 25(11): 1634-1638.
- [38] SUN P, WANG J, YAO X, *et al.* Facile preparation of mussel-inspired polyurethane hydrogel and its rapid curing behavior[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(15): 12495-12504.
- [39] DAS M, PAL S, NASKAR K. Exploring various metal-ligand coordination bond formation in elastomers: Mechanical performance and self-healing behavior[J]. Express Polymer Letters, 2020, 14(9): 860-880.
- [40] XU S B (许少斌). Studies on preparation and properties of self-healing polyurethane[D]. Hefei: University of Science and Technology of China (中国科学技术大学), 2020.
- [41] WANG Z, XIE C, YU C, *et al.* A facile strategy for self-healing polyurethanes containing multiple metal-ligand bonds[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2018, 39(6): 1700678.
- [42] GAI G J (盖广杰). Preparation and properties of the self-healing metal complexed polyurethane/ion conductors[D]. Jinan: Qilu University of Technology (齐鲁工业大学), 2019.
- [43] ZHANG L Z, GUAN Q B, SHEN A, *et al.* Supertough spontaneously self-healing polymer based on septuple dynamic bonds integrated in one chemical group[J]. Science China Chemistry, 2022, 65(2): 363-372.
- [44] SINAWANG G, OSAKI M, TAKASHIMA Y, *et al.* Supramolecular self-healing materials from non-covalent cross-linking host-guest interactions[J]. Chemical Communications, 2020, 56(32): 4381-4395.
- [45] XU S, SHENG D, ZHOU Y, *et al.* A dual supramolecular crosslinked polyurethane with superior mechanical properties and autonomous self-healing ability[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(18): 7395-7400.
- [46] LUO Y L (罗延龄), LEI Z L (雷忠利). Chemical comprehensive experiment design: Preparation, self-assembly and properties of supramolecular polymers based on host-guest interactions[J]. Guangdong Chemical Industry (广东化工), 2022, 49(17): 235-238, 248.
- [47] ZHAO J (赵军), SU Q (苏琼), WANG Y B (王彦斌), *et al.* Research progress on self-healing of supramolecular materials based on host-guest recognition of β -cyclodextrin and adamantane[J]. Modern Chemical Research (当代化工研究), 2022, 103(2): 153-155.
- [48] HUO G F, SHI X, TU Q, *et al.* Radical-induced hierarchical self-assembly involving supramolecular coordination complexes in both solution and solid states[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(40): 16014-16023.
- [49] XING H, LI Z, WU Z L, *et al.* Catenane crosslinked mechanically adaptive polymer gel[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2018, 39(1): 1700361.
- [50] XIONG H J, LI Y R, YE H H, *et al.* Self-healing supramolecular hydrogels through host-guest interaction between cyclodextrin and carborane[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2020, 8(45): 10309-10313.