

# 基于芳香亚胺和二硫键聚氨酯的制备 及太阳光诱导自修复性能

刘文龙<sup>1</sup>, 辛翰奇<sup>1</sup>, 刘立佳<sup>1,2\*</sup>, 王玉丹<sup>1</sup>, 董红星<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨工程大学 烟台研究生院, 山东 烟台 264006)

**摘要:** 香草醛和对苯二胺经席夫碱反应制备了一种芳香亚胺化合物——4,4'-[1,4-亚苯基双(氮次甲基)]-双(2-甲氧基苯酚) (VPP); 以 VPP 和双(2-氨基苯基)二硫 (APD) 为扩链剂, 向聚氨酯 (PU) 弹性体中引入芳香亚胺键 (Ar—C=N—Ar) 和二硫键 (S—S) 两种动态共价键, 制备了具有太阳光诱导自修复能力的 PU 弹性体材料 (PU-VPP- $x$ ) ( $x$  为 VPP 物质的量, APD 物质的量为  $8-x$ , 单位为 mmol, 下同)。通过 FTIR、<sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR、XRD 对 VPP 和 PU-VPP- $x$  进行了表征, 采用 UV-Vis 测试了 VPP 的可见光吸收性能, 采用 TGA、DSC、电子万能试验机考察了  $n(\text{VPP}) : n(\text{APD})$  对 PU-VPP- $x$  热性能、力学性能及自修复性能的影响。结果表明, VPP 在 388 nm 的可见光区出现明显的吸收峰, 具备可见光吸收能力; PU-VPP- $x$  为无定形材料; 由  $n(\text{VPP}) : n(\text{APD}) = 1 : 3$  制备的 PU-VPP-2 的玻璃化转变温度为 5.58 °C, 拉伸强度与断裂伸长率分别为 4.80 MPa 和 582.34%, 太阳光照自修复 8 h 的自修复效率为 100.41%。

**关键词:** 芳香亚胺键; 芳香二硫键; 聚氨酯; 自修复性能; 可见光诱导; 功能材料

中图分类号: TQ323.8 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 03-0544-07

## Preparation of polyurethane based on aromatic imine and disulfide bonds with sunlight-induced self-healing properties

LIU Wenlong<sup>1</sup>, XIN Hanqi<sup>1</sup>, LIU Lijia<sup>1,2\*</sup>, WANG Yudan<sup>1</sup>, DONG Hongxing<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, Heilongjiang, China; 2. Yantai Research Institute of Harbin Engineering University, Yantai 264006, Shandong, China)

**Abstract:** An aromatic imine compound, 4,4'-(1,4-phenylenebis(nitrilomethylidene))-bis(2-methoxyphenol) (VPP), was synthesized from Schiff base reaction of vanillin and *p*-phenylenediamine. Using VPP and bis(2-aminophenyl) disulfide (APD) as chain extenders, polyurethane (PU) elastomer materials with sunlight-induced self-healing capabilities, denoted as PU-VPP- $x$  [where  $x$  represents the amount of substance of VPP (mmol), and the amount of substance of APD is  $(8-x)$  mmol, the same below] was prepared by introduction of dynamic covalent bonds including aromatic imine bonds (Ar—C=N—Ar) and disulfide bonds (S—S) into PU elastomer. VPP and PU-VPP- $x$  were characterized by FTIR, <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR and XRD, while the visible light absorption performance of VPP was evaluated *via* UV-Vis. The effects of  $n(\text{VPP}) : n(\text{APD})$  on the thermal properties, mechanical properties and self-healing performance of the synthesized PU-VPP- $x$  were analyzed through TGA, DSC and universal testing machine. The results indicated that VPP exhibited a significant absorption peak at 388 nm in the visible light region, confirming its visible light absorption capability. PU-VPP- $x$  showed an amorphous structure. The PU-VPP-2 prepared by  $n(\text{VPP}) : n(\text{APD}) = 1 : 3$  had a glass transition temperature of 5.58 °C, a tensile strength of 4.80 MPa,

收稿日期: 2024-03-22; 定用日期: 2024-04-23; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240245

基金项目: 中央高校基本科研业务费项目 (3072022QBZ2703); 黑龙江省自然科学基金项目 (LH2022E045); 烟台校地融合发展项目 (2022XDRHXMXX08)

作者简介: 刘文龙 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: longly@hrbeu.edu.cn. 联系人: 刘立佳 (1980—), 男, 副教授, E-mail: liulijia@hrbeu.edu.cn.

and an elongation at break of 582.34%. The self-healing efficiency of PU-VPP-2 under sunlight irradiation for 8 h was 100.41%.

**Key words:** aromatic imine bonds; aromatic disulfide bonds; polyurethane; self-healing properties; visible light induction; functional materials

聚氨酯 (PU) 弹性体广泛应用于电子皮肤、柔性传感器、医用材料等领域<sup>[1-4]</sup>, 但其极易受到外界机械力伤害而造成微裂纹损伤, 导致可靠性和使用寿命的降低。赋予 PU 弹性体自修复功能是解决其微裂纹损伤, 延长其使用寿命的有效策略<sup>[5-6]</sup>。目前, 可以实现自修复的 PU 弹性体<sup>[7-12]</sup>通常需要在高温、pH 变化或紫外光照射等<sup>[13-15]</sup>人为设置的外部刺激下才能引发修复, 修复操作复杂且成本和资源投入较高, 不符合绿色可持续发展的理念。

为解决此问题, 研究者开始向利用清洁、廉价且易获得的刺激因素来诱导材料自愈的方向探索, 其中, 太阳光无疑具有巨大的吸引力<sup>[16-17]</sup>。在太阳光诱导自愈材料的研究中, 因二硫键具有紫外光响应性而常用于自愈材料的合成。XIANG 等<sup>[17]</sup>制备了含二硫键的交联聚硅氧烷弹性体, 在模拟太阳光照射 48 h 后自愈效率达到 80%。XU 等<sup>[18]</sup>制备的 PU 可通过模拟太阳光触发二硫键交换进行自修复, 24 h 后愈合率可达到 96%。由于太阳光中紫外光比例较低, 以上自修复材料通常需要较长时间才能完成修复。如果将太阳光中的可见光利用起来, 将会提高自愈效率。在多种可见光响应动态共价键 (秋兰姆二硫醚<sup>[19]</sup>、二硒键<sup>[20]</sup>、二碲键<sup>[21]</sup>等) 中, FAN 等<sup>[22]</sup>发现, 芳香亚胺键具有可见光响应性, 这与芳香亚胺键的  $\pi$ -共轭结构有关, 利用芳香亚胺键制备的 PU 在可见光 (LED 灯) 照射下 24 h 自愈率可达 83.8%。

基于芳香亚胺键含  $\pi$ -共轭结构, 具有被可见光诱导的动态交换能力, 二硫键可在紫外光刺激下触发动态交换性。本文拟利用芳香亚胺化合物 4,4'-[1,4-亚苯基双(氮次甲基)]-双(2-甲氧基苯酚) (VPP) 和双(2-氨基苯基)二硫 (APD) 作为扩链剂, 同时向 PU 弹性体中引入芳香亚胺和二硫键, 制备了太阳光诱导自愈 PU 弹性体, 并对其自修复性能进行了研究。在环境友好的条件下, 便捷、快速地实现其自修复功能, 同时提升太阳光诱导自修复效率, 以期高效率太阳光诱导自修复材料的研究提供思路。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

香草醛 (Van)、对苯二胺 (PPD)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、聚四氢呋喃 [PTMEG-1000, 数

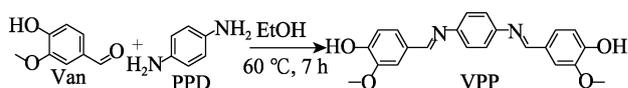
均相对分子质量 ( $M_n$ ) 为 1000]、APD、己二酸二酰肼 (ADH)、二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)、三羟甲基丙烷 (TMP), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水乙醇 (EtOH)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司。DMF 在使用前用氯化钙共沸除水, 其他试剂使用时无需进一步纯化。

Spectrum 100 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 PerkinElmer 公司; AVANCE III HD 600 MHz 型全数字化超导核磁共振波谱仪 (NMR), 德国 Bruker 公司; UV-600 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 上海美谱达仪器有限公司; TTR-III 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; Q50 型热重分析仪 (TGA)、Q200 型差示扫描量热仪 (DSC), 美国 TA Instruments 公司; Instron 5967 型电子万能试验机, 美国 Instron 公司; HSX-F/UV 300 型氙灯, 北京纽比特科技有限公司; TES-1333 型太阳能电表, 中国台湾泰仕电子工业股份有限公司; COIC BK1201 型光学显微镜, 重庆重光实业有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 VPP 的合成

首先以 Van 和 PPD 为原料, 经席夫碱反应制备了一种芳香亚胺化合物 VPP, 具体步骤为: 在氮气气氛中, 将 6.09 g (40 mmol) Van 和 2.16 g (20 mmol) PPD 加入三颈烧瓶中, 再加入 100 mL 无水乙醇作为溶剂, 在 60 °C 下反应 7 h。反应中三颈烧瓶中逐渐析出黄色粉末。反应结束后, 冷却至室温, 过滤, 用无水乙醇洗涤, 于 60 °C 烘箱中干燥 12 h, 得到淡黄色粉末状产物 VPP, 产率为 61.42%。<sup>1</sup>HNMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ : 9.75 (s, 2H, OH), 8.52 (s, 2H, CH=N), 7.55~6.91 (m, 10H, ArH), 3.86 (s, 6H, ArOCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>CNMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ : 159.83, 150.6, 149.7, 148.5, 128.5, 124.5, 122.3, 115.8, 110.8, 56.01。具体反应路线如下所示。



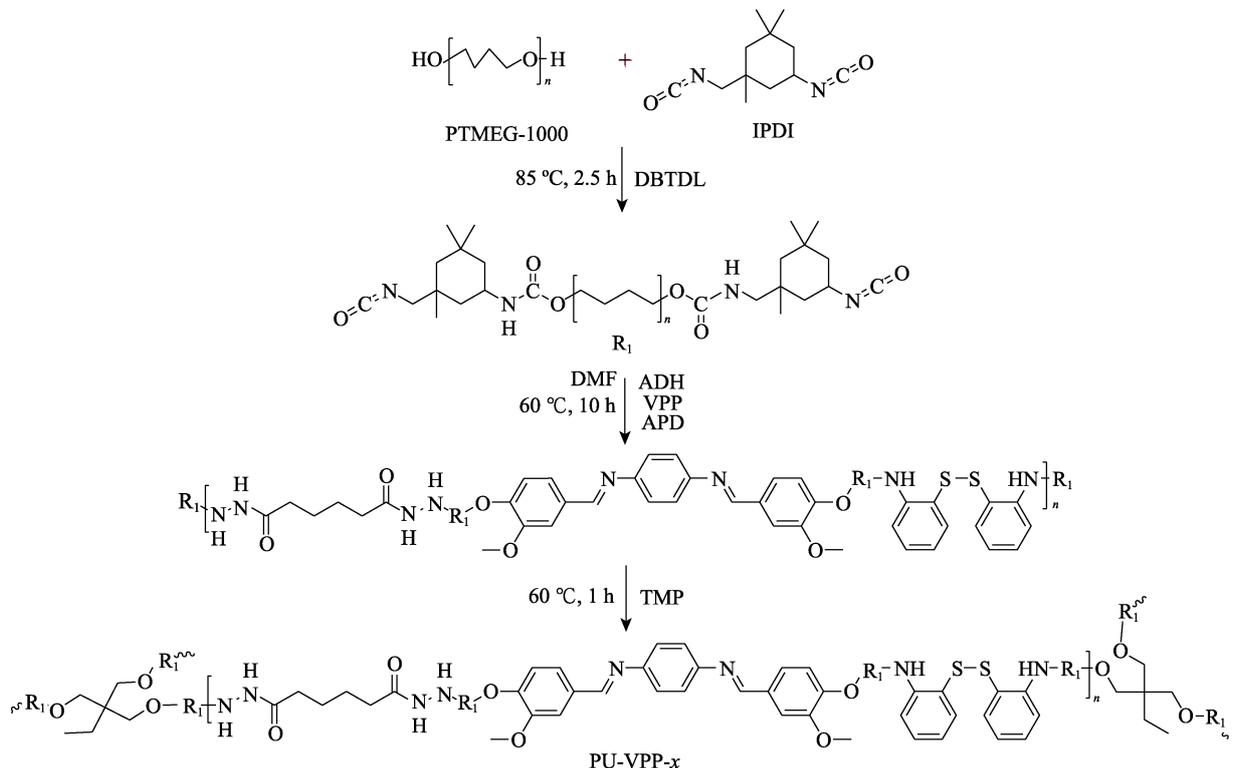
#### 1.2.2 PU-VPP-x 的制备

将 5.00 g (5 mmol) PTMEG-1000 置于三颈烧瓶中, 于 110 °C 下真空干燥 2 h 除去水分, 然后冷却至室温后鼓入氮气, 加入 4.22 g (19 mmol) IPDI 和 2 滴 DBTDL, 升温至 85 °C 反应 2.5 h, 制备了

PU 预聚物 (R<sub>1</sub>)；将体系冷却至 60 °C，在氮气吹扫下加入 60 mL 无水 DMF、0.52 g (3 mmol) ADH、一定量 VPP 和 APD (表 1)，于 60 °C 下反应 10 h；再加入 0.27 g (2 mmol) TMP 继续反应 1 h，得到 PU-VPP-x 溶液 (x 为 VPP 物质的量，单位 mmol，下同)；将 PU-VPP-x 溶液倒入硅胶模具 (40 mm×20 mm×20 mm) 中，于 90 °C 下真空干燥 24 h 后，再放入 60 °C 干燥箱中干燥 24 h，得到 PU-VPP-x 薄膜。其反应路线如下所示。

表 1 VPP 和 APD 物料配比  
Table 1 Material ratio of VPP to APD

样品	VPP		APD	
	物质的量/mmol	质量/g	物质的量/mmol	质量/g
PU-VPP-8	8	3.01	0	0
PU-VPP-6	6	2.26	2	0.50
PU-VPP-4	4	1.51	4	1.00
PU-VPP-2	2	0.75	6	1.49
PU-VPP-0	0	0	8	1.99



### 1.3 表征与测试

#### 1.3.1 结构表征

FTIR 测试：波数范围为 4000~500 cm<sup>-1</sup>，VPP 利用 KBr 压片法测试，PU-VPP-x 利用衰减全反射附件测试。UV-Vis 测试：以溶剂为 DMF，配成浓度为 0.005 mol/L 的样品溶液，扫描范围为 250~800 nm。XRD 测试：扫描范围为 2θ = 5°~50°，扫描速率为 5 (°)/min。

#### 1.3.2 热性能测试

TGA 测试：氮气气氛，升温速率为 20 °C/min，温度范围为 40~800 °C。DSC 测试：氮气气氛，升温速率为 15 °C/min，温度范围为 -60~80 °C。

#### 1.3.3 力学性能测试

利用电子万能试验机对 PU-VPP-x 进行力学性能测试，样品制成国标 IV 型哑铃试样，拉伸速率为 40 mm/min。利用拉伸模式进行应力-应变曲线测试。

利用循环拉伸模式进行循环应力-应变曲线测试，应变为 200%。利用曲线形成的滞回环所包围的

区域大小来计算滞后差 (ΔW = W<sub>1</sub> - W<sub>2</sub>, MJ/m<sup>3</sup>) 和滞后比 (W<sub>2</sub>/W<sub>1</sub>)，用于分析材料在拉伸过程中的能量耗散和链段重排特性。其中，W<sub>1</sub> 和 W<sub>2</sub> 分别为第 1 和第 2 条循环加载-卸载曲线所包围的区域面积，MJ/m<sup>3</sup>。

#### 1.3.4 自修复性能测试

利用氙灯作太阳光模拟光源，光强设置为 100 mW/cm<sup>2</sup>，照射距离 30 cm<sup>[18]</sup>。将材料切开然后再紧密贴合，在光照下愈合 2、4、8 h，保持材料表面温度约为 45 °C。利用光学显微镜记录断裂处随时间的愈合情况。采用 1.3.3 节方法测试愈合不同时间后的力学性能，根据公式 (1) 计算材料自修复效率 (%)。

$$HE/\% = \sigma_2/\sigma_1 \times 100 \quad (1)$$

式中：HE 为自修复效率，%；σ<sub>1</sub> 为原始样品的拉伸强度，MPa；σ<sub>2</sub> 为样品自愈后的拉伸强度，MPa。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征分析

图 1 为 Van、PPD、VPP 的 FTIR 谱图。

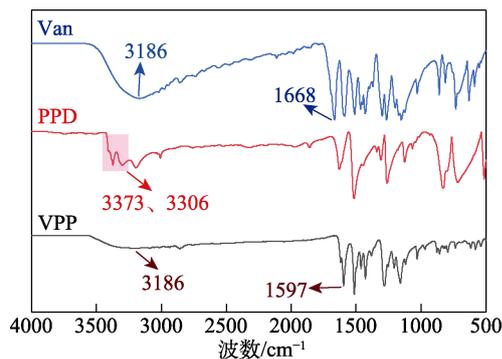


图1 Van、PPD和VPP的FTIR谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of Van, PPD and VPP

从图1可以看出, Van的FTIR谱图中,  $3186\text{ cm}^{-1}$ 处峰为—OH的伸缩振动;  $1668\text{ cm}^{-1}$ 处峰为醛基中C=O键的伸缩振动<sup>[23]</sup>。PPD的FTIR谱图中,  $3306$ 和 $3373\text{ cm}^{-1}$ 处峰为—NH<sub>2</sub>的双伸缩振动<sup>[24]</sup>。VPP的FTIR谱图中,  $1597\text{ cm}^{-1}$ 处峰为芳香亚胺键Ar—C=N—Ar的伸缩振动;  $3186\text{ cm}^{-1}$ 处峰为—OH的伸缩振动, 表明成功地合成了VPP。

图2为VPP的UV-Vis吸收光谱。从图2可以看出, VPP在388 nm的可见光区域出现了明显的吸收峰。与已报道的芳香族亚胺扩链剂具有相似的性质<sup>[22]</sup>, 表明VPP具备可见光吸收能力。

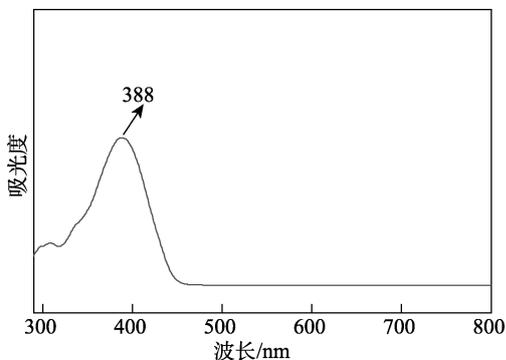


图2 VPP的UV-Vis吸收光谱  
Fig. 2 UV-Vis adsorption spectrum of VPP

图3为PU-VPP-*x*的FTIR谱图。

从图3a可以看出,  $3335\text{ cm}^{-1}$ 处峰为脲基和氨基甲酸酯基中仲胺N—H键的伸缩振动;  $2944$ 和 $2859\text{ cm}^{-1}$ 处峰为甲基中C—H键的伸缩振动;  $2270\text{ cm}^{-1}$ 处对应于异氰酸酯基(N=C=O)的伸缩振动峰消失, 表明异氰酸酯已经完成转化;  $748\text{ cm}^{-1}$ 处峰为二硫键S—S的伸缩振动, 在PU-VPP-*x* ( $x=0, 2, 4, 6$ )中可以很明显地观察到此吸收峰, 而PU-VPP-8中因未加入APD所以不含此吸收峰。

从放大的FTIR谱图(图3b)可以更清晰看到, PU-VPP-*x* ( $x=8, 6, 4, 2$ )中在 $1591\text{ cm}^{-1}$ 处均出现芳香亚胺键Ar—C=N—Ar的伸缩振动峰, 只含

有二硫键的PU-VPP-0则观察不到。扩链剂VPP中芳香亚胺键伸缩振动峰位置为 $1597\text{ cm}^{-1}$ 而在PU-VPP-*x*薄膜中移动到 $1591\text{ cm}^{-1}$ , 这是亚胺键与氨基甲酸酯基、脲基等基团形成氢键导致的。以上分析表明, 成功合成了包含芳香族亚胺和二硫键的PU-VPP-*x*。

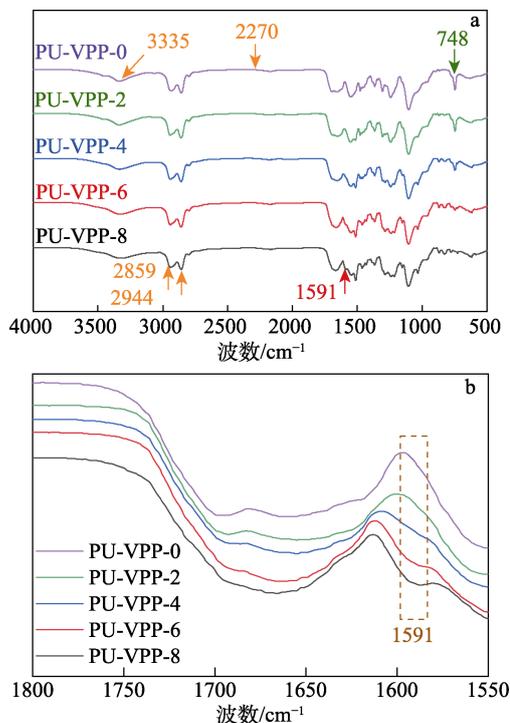


图3 PU-VPP-*x*的FTIR谱图(a)和局部放大图(b)  
Fig. 3 FTIR spectra of PU-VPP-*x* (a) and locally magnified spectra (b)

## 2.2 热性能分析

### 2.2.1 TG分析

图4为PU-VPP-*x*的TG和DTG曲线。

从图4a可以看出, PU-VPP-8的初始分解温度(质量损失5%时的温度,  $T_{5\%}$ )最高, 可达 $307\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。随着VPP含量的降低和APD含量的增加, PU-VPP-*x*的初始分解温度降低, PU-VPP-0的初始分解温度最低, 为 $274\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这是因为, APD含有的二硫键S—S的键能较低<sup>[25]</sup>, 而VPP含有的芳香亚胺键的热稳定性优于二硫键S—S。

从图4b可以看出, PU-VPP-*x*出现3个放热峰, 放热峰的强度随着APD含量的增多而增加, 在 $297\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处PU-VPP-8并没有放热峰, 这是因为, 此部分为双硫键S—S的分解所致, 而PU-VPP-8不含有双硫键S—S<sup>[26]</sup>;  $364\text{ }^{\circ}\text{C}$ 主要是氨基甲酸酯基、脲基和亚胺键的分解<sup>[27]</sup>;  $452\text{ }^{\circ}\text{C}$ 主要是材料内部聚四氢呋喃的分解<sup>[28]</sup>。PU-VPP-*x*的热分解温度范围为 $270\sim 520\text{ }^{\circ}\text{C}$ 〔终止分解温度( $T_c$ )= $518\text{ }^{\circ}\text{C}$ 〕, 可以

满足柔性传感器、电子皮肤等材料的使用。

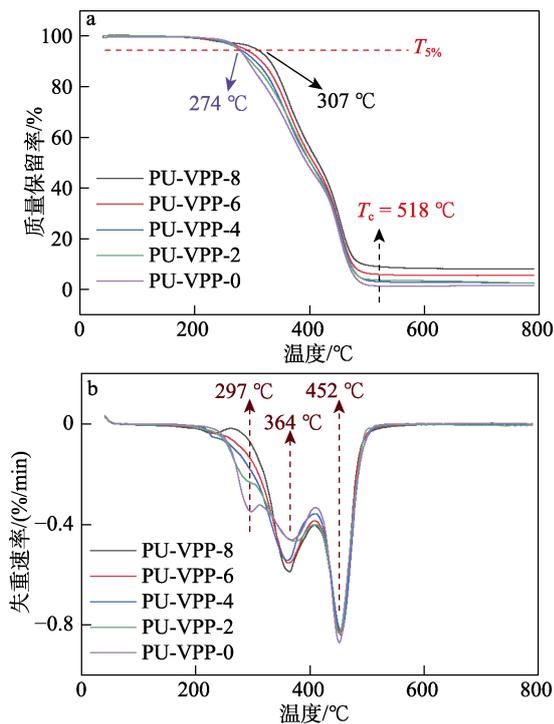


图 4 PU-VPP-x 的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线  
Fig. 4 TG (a) and DTG (b) curves of PU-VPP-x

### 2.2.2 DSC 分析

图 5 为 PU-VPP-x 的 DSC 曲线。

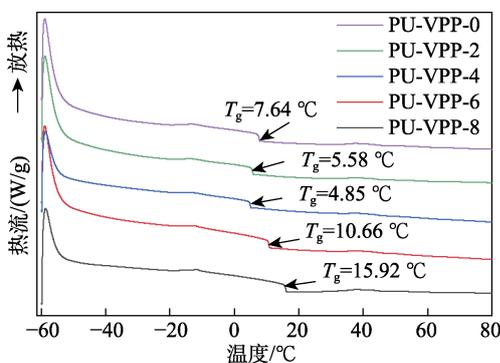


图 5 PU-VPP-x 的 DSC 曲线  
Fig. 5 DSC curves of PU-VPP-x

从图 5 可以看出, 整个 DSC 曲线未出现结晶熔融吸热峰, 表明 PU-VPP-x 不存在结晶<sup>[29]</sup>。PU-VPP-x 的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 在 0~20 °C 之间。随着 VPP 含量的降低和 APD 含量的增加, PU-VPP-x 的  $T_g$  呈现先降低后增加的趋势, PU-VPP-4 的  $T_g$  最低, 为 4.85 °C。这是因为, VPP 是多苯环的共轭结构, 当 VPP 含量较高时, 材料体系刚性结构较多, 表现为高  $T_g$ ; APD 虽然苯环结构不如 VPP 多, 但是 APD 与异氰酸酯反应生成脲基结构, 脲基间易形成氢键, 氢键的增强也会束缚链段, 增加刚性, 表现为  $T_g$  增

加。PU-VPP-x 的  $T_g$  呈现的趋势则是以上两种因素协同作用的结果。PU-VPP-2 (5.58 °C)、PU-VPP-4 (4.85 °C) 的  $T_g$  较低, 此时体系刚性小, 为分子链在室温常态下的迁移和重排提供了可靠的基础, 有利于自修复。

图 6 为 PU-VPP-x 的 XRD 谱图。

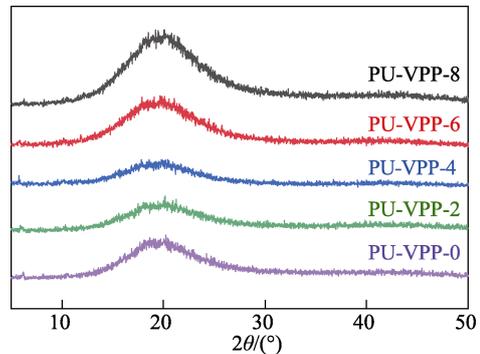


图 6 PU-VPP-x 的 XRD 谱图  
Fig. 6 XRD patterns of PU-VPP-x

从图 6 可以看出, PU-VPP-x 只在  $2\theta = 20^\circ$  左右出现一个较宽的弥散峰, 呈现出非晶态特性, 说明制备的 PU-VPP-x 为无定形材料<sup>[29]</sup>。这是因为, PU-VPP-x 中包含的不对称脂肪族结构 (来自 IPDI) 使硬段松散堆积, 抑制了硬段的结晶<sup>[30]</sup>; 而 PU-VPP-x 中还包含特殊的苯环结构 (来自 APD), 导致软段空间位阻的增大, 抑制了软段的结晶<sup>[31]</sup>。以上两种因素共同作用导致 PU-VPP-x 分子链呈现出无定形特性。

### 2.3 力学性能分析

#### 2.3.1 拉伸性能分析

图 7 为 PU-VPP-x 的应力-应变曲线。

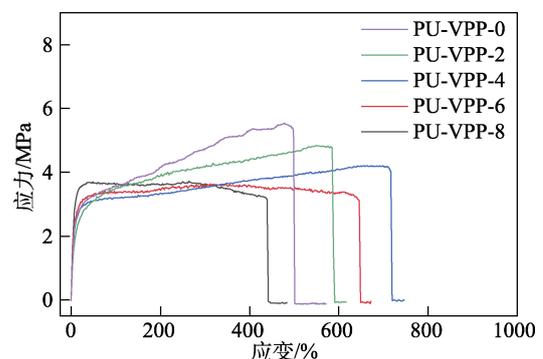


图 7 PU-VPP-x 的应力-应变曲线  
Fig. 7 Stress-strain curves of PU-VPP-x

从图 7 可以看出, 随着 VPP 含量的降低和 APD 含量的增加, PU-VPP-x 的拉伸强度逐渐增加, 但断裂伸长率呈现先增加后减小的趋势。PU-VPP-8 的拉伸强度和断裂伸长率均为最低, 分别为 3.17 MPa 和 439.64%。这是因为, PU-VPP-8 中 VPP 分子链的刚

性使分子链的运动受到很大的限制,无法发生链段的重排和取向,因此力学性能最差<sup>[32]</sup>。随着VPP含量的降低,分子链刚性减弱,分子链的运动性增强,分子链可在拉力的作用下发生重排和取向<sup>[33]</sup>。PU-VPP-0的拉伸强度最高,可达5.54 MPa,但其断裂伸长率相较于PU-VPP-4和PU-VPP-2有所降低。这是因为,当APD含量超过VPP后,分子链段的限制由VPP刚性苯环结构的作用主导转变成APD脲基之间产生的强氢键作用主导,过强的氢键作用也会限制分子链的运动,导致拉伸强度增强的同时断裂伸长率降低。PU-VPP-2的拉伸强度为4.80 MPa,断裂伸长率为582.34%,与近期文献的自修复弹性体材料性能相近<sup>[34-38]</sup>,基本可以满足可穿戴电子产品、柔性传感器及医用材料等对力学性能的要求。

### 2.3.2 循环拉伸性能分析

图8为PU-VPP-2的循环应力-应变曲线。

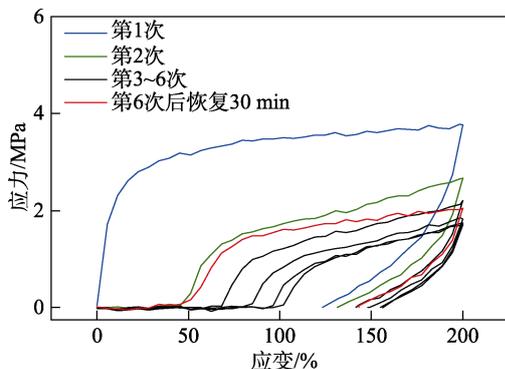


图8 PU-VPP-2的循环应力-应变曲线

Fig. 8 Cyclic stress-strain curves of PU-VPP-2

从图8可以看出,PU-VPP-2出现明显的滞回环,原因是共价键、氢键随着拉伸应变的增加而断裂,并在短时间内无法重组<sup>[39]</sup>。但在连续6次循环拉伸后静置30 min,PU-VPP-2再次拉伸的滞回环面积逐渐恢复,证明其具有弹性恢复性。

表2为PU-VPP-*x*的 $\Delta W$ 和 $W_2/W_1$ 数据。

表2 PU-VPP-*x*的耗散能量  
Table 2 Dissipated energy of PU-VPP-*x*

样品	$W_1/(MJ/m^3)$	$W_2/(MJ/m^3)$	$\Delta W/(MJ/m^3)$	$W_2/W_1$
PU-VPP-8	6.84	2.12	4.72	0.31
PU-VPP-6	6.28	2.25	4.03	0.36
PU-VPP-4	5.99	2.19	3.80	0.37
PU-VPP-2	5.71	2.24	3.47	0.39
PU-VPP-0	6.01	2.14	3.87	0.36

$\Delta W$ 值越大,代表分子间相互作用越强,分子链重排困难; $W_2/W_1$ 值越大,代表能量耗散值越小<sup>[30]</sup>。从表2可以看出,除不含VPP的PU-VPP-0外,随着VPP含量的减少和APD含量的增加,PU-VPP-*x*

(*x*=8、6、4、2)的 $\Delta W$ 值逐渐减小, $W_2/W_1$ 值逐渐增加,表明PU-VPP-*x*的分子间作用力逐渐减弱,相应的能量耗散值也逐渐减小。PU-VPP-2具有最低的 $\Delta W$ 值和最高的 $W_2/W_1$ 值,分别为3.47 MJ/m<sup>3</sup>和0.39,表明其分子间作用力最弱,此时分子链束缚最小,有利于链段的运动,可能有助于PU-VPP-2的自修复。

### 2.4 自修复性能分析

图9为PU-VPP-2切开前和切开后的应力-应变曲线。表3为PU-VPP-*x*的自修复效率数据。

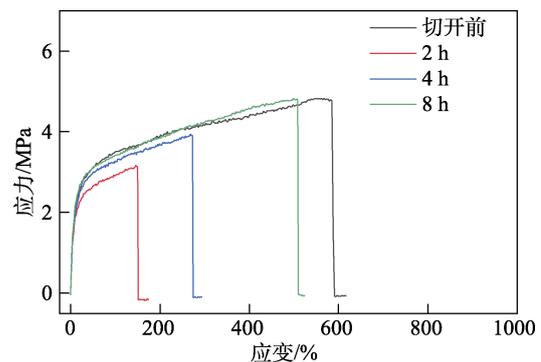


图9 PU-VPP-2切开前和切开后的应力-应变曲线

Fig. 9 Stress-strain curves of PU-VPP-2 before cutting and after different healing times post-cutting.

表3 PU-VPP-*x*的自修复效率  
Table 3 Self-healing efficiency of PU-VPP-*x*

样品	初始应力/MPa	切开后的自修复不同时间后的HE/%		
		2 h	4 h	8 h
PU-VPP-8	3.17	53.53	70.38	82.61
PU-VPP-6	3.38	61.71	71.90	98.07
PU-VPP-4	4.21	61.76	75.77	102.14
PU-VPP-2	4.80	65.62	81.46	100.41
PU-VPP-0	5.54	55.78	62.45	75.63

从图9可以看出,随着光照自修复时间(2~8 h)的延长,PU-VPP-2的拉伸强度和断裂伸长率逐渐恢复。从表3可以看出,在光照自修复8 h后,PU-VPP-6、PU-VPP-4和PU-VPP-2的自修复效率分别为98.07%、102.14%和100.41%,这是因为,断裂面间芳香亚胺键、二硫键的动态交换以及体系氢键的重新形成<sup>[13,40]</sup>这3种作用相互协同使PU-VPP-6、PU-VPP-4和PU-VPP-2接近完全修复。PU-VPP-8和PU-VPP-0在光照自修复8 h后的自修复效率分别为82.61%和75.63%,其原因主要有两方面:一方面是动态键的影响,PU-VPP-8中无二硫键S—S,PU-VPP-0中无Ar—C=N—Ar,这说明三类动态键协同作用至关重要,缺一不可;另一方面,根据WOOL和O'CONNOR

提出的愈合机理,材料实现自修复,动态键的作用固然必不可少,断裂面之间分子链的扩散和迁移能力也起决定性作用<sup>[41]</sup>。PU-VPP-8 和 PU-VPP-0 分子链刚性或氢键过强,不利于断裂面两侧链段的扩散和迁移,因此,PU-VPP-8 和 PU-VPP-0 不能完全愈合。

图 10 为光照过程中 PU-VPP-*x* 裂痕随自修复时间变化的光学显微镜图片。

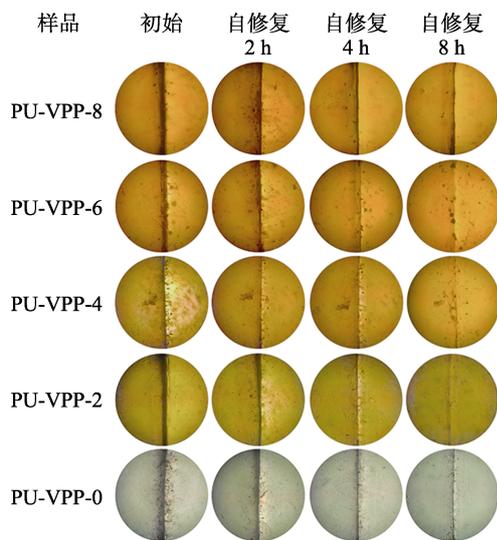


图 10 PU-VPP-*x* 裂痕随自修复时间变化的光学显微镜图片

Fig. 10 Optical microscope images showing variation of cracks in PU-VPP-*x* with self-healing time

从图 10 可以看出,在光照自修复 2 h 后,PU-VPP-*x* 断裂面宽度已经明显变小,实现了初步修复。随着光照自修复时间继续增加至 4 h,PU-VPP-6、PU-VPP-4、PU-VPP-2 裂痕闭合更加明显,8 h 后裂痕基本消失,试样表面变得平整。PU-VPP-8 与 PU-VPP-0 经 8 h 光照自修复后裂痕残留仍然很明显。PU-VPP-6、PU-VPP-4、PU-VPP-2 较文献[17-18]中材料达到接近 100%自修复效率的时间(24~48 h),缩短了 66.7%~83.3%。

### 3 结论

本文利用 Van 和 PPD 的席夫碱反应成功制备了含芳香亚胺键的扩链剂 VPP,将 VPP 与含二硫键的 APD 添加到 PU 中制备了 PU-VPP-*x* 自修复材料。

(1)由  $n(\text{VPP}) : n(\text{APD}) = 1 : 3$  制备的 PU-VPP-2 的  $T_g = 5.58$  °C,拉伸强度与断裂伸长率分别为 4.80 MPa 和 582.34%。光照自修复 8 h 的自修复效率为 100.41%。

(2)芳香亚胺和二硫键联合实现自修复的策略,极大地提高了 PU 弹性体的太阳光诱导自修复效率。

本文制备的 PU-VPP-*x* 自修复材料有望应用于电子皮肤、柔性传感器、医用材料等领域。

### 参考文献:

- [1] XU Y J, LIU R Q, SHAO Z F, *et al.* Synergistic effect of 8-HQ@CeO<sub>2</sub> for enhanced corrosion resistance of self-healing polyurethane coating for corrosion protection of mild steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 186: 108015.
- [2] ZHAO W P, LI Y, HU J, *et al.* Mechanically robust, instant self-healing polymers towards elastic entropy driven artificial muscles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140100.
- [3] ZHAO W P, ZHANG Z X, HU J, *et al.* Robust and ultra-fast self-healing elastomers with hierarchically anisotropic structures and used for wearable sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137305.
- [4] XUN X C, ZHAO X, LI Q, *et al.* Tough and degradable self-healing elastomer from synergistic soft-hard segments design for biomechanically robust artificial skin[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(12): 20656-20665.
- [5] WANG S Y, URBAN M W. Self-healing polymers[J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(8): 562-583.
- [6] XU H, TU J, LI H Z, *et al.* Room-temperature self-healing, high ductility, recyclable polyurethane elastomer fabricated via asymmetric dynamic hard segments strategy combined with self-cleaning function application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140101.
- [7] YANG L, LU X L, WANG Z H, *et al.* Diels-Alder dynamic crosslinked polyurethane/polydopamine composites with NIR triggered self-healing function[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(16): 2166-2172.
- [8] LIU Y H, ZHENG J, ZHANG X, *et al.* Mussel-inspired and aromatic disulfide-mediated polyurea-urethane with rapid self-healing performance and water-resistance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 593: 105-115.
- [9] GUO Y Q, AN X H, QIAN X R. Mechanochromic self-healing materials with good stretchability, shape memory behavior, cyclability, and reversibility based on multiple hydrogen bonds[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(15): 19362-19373.
- [10] MIN J B, ZHOU Z X, WANG H N, *et al.* Room temperature self-healing and recyclable conductive composites for flexible electronic devices based on imine reversible covalent bond[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 894: 162433.
- [11] CHANG K, JIA H, GU S Y. A transparent, highly stretchable, self-healing polyurethane based on disulfide bonds[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 112: 822-831.
- [12] SHI Z, KANG J, ZHANG L. Water-enabled room-temperature self-healing and recyclable polyurea materials with super-strong strength, toughness, and large stretchability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(20): 23484-23493.
- [13] GAO Y L, WU Y M, ZHAO J M, *et al.* Self-assembly strategy based on multiple hydrogen bonds for super tough, self-healing polyurethane elastomers[J]. *Polymer*, 2022, 261: 125413.
- [14] MIRMOHSENI A, AKBARI M, NAJJAR R, *et al.* Self-healing waterborne polyurethane coating by pH-dependent triggered-release mechanism[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(8): 47082.
- [15] WANG Y, LIU Q, LI J H, *et al.* UV-triggered self-healing polyurethane with enhanced stretchability and elasticity[J]. *Polymer*, 2019, 172: 187-195.
- [16] SONG Y K, JO Y H, LIM Y J, *et al.* Sunlight-induced self-healing of a microcapsule-type protective coating[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(4): 1378-1384.
- [17] XIANG H P, RONG M Z, ZHANG M Q. A facile method for imparting sunlight driven catalyst-free self-healability and recyclability to commercial silicone elastomer[J]. *Polymer*, 2017, 108: 339-347.
- [18] XU W M, RONG M Z, ZHANG M Q. Sunlight driven self-healing, reshaping and recycling of a robust, transparent and yellowing-resistant polymer[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(27): 10683-10690.
- [19] AMAMOTO Y, OTSUKA H, TAKAHARA A, *et al.* Self-healing of covalently cross-linked polymers by reshuffling thiuram disulfide moieties in air under visible light[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(29): 3975-3980.