

基于肟基和二硫键的室温自愈合 聚氨酯弹性体的制备及性能

王陈亮, 彭盼盼, 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: 以聚四氢呋喃醚二醇 (PTMEG)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 为单体, 对苯二甲醛二肟 (BD) 和双(4-羟苯基)二硫醚 (SS) 为扩链剂, 制备了一系列多种动态键协同作用的自愈合聚氨酯 (SSPU) 膜。通过 FTIR、¹HNMR 对 SSPU 膜进行了表征, 采用 DSC 和 TGA 对 SSPU 膜进行了热分析, 通过划痕和自愈合实验对不同 BD 和 SS 物质的量比的 SSPU 膜自愈合能力进行了评价, 采用量子化学计算了 SSPU 中两种氢键的键合能, 并对自愈合原理进行了探讨。结果表明, SSPU 是具有肟基键和芳香二硫键的自愈合聚氨酯弹性体。 $n(\text{BD}) : n(\text{SS}) = 6 : 6$ (BD 和 SS 用量均为 6 mmol) 制备的 SSPU-3 的玻璃化转变温度为 $-16.24\text{ }^{\circ}\text{C}$, 初始分解温度 ($T_{5\%}$, 质量损失 5% 时的温度, 下同) 为 $214.13\text{ }^{\circ}\text{C}$; SSPU-3 的综合力学和自愈合性能最佳, 原始拉伸强度为 18.15 MPa , 在室温下自愈合 2 h 后, 划痕消失, 自愈合 48 h 后, 拉伸强度恢复至 17.02 MPa , 自愈率为 93.78%。SSPU 中二硫键、肟基键和氢键多重动态键的协同作用使其在保持较高力学性能的同时兼具自愈合能力。

关键词: 肟基; 二硫键; 聚氨酯; 室温自愈合; 功能材料

中图分类号: TQ323.8; TQ334.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 04-0762-09

Preparation and properties of room temperature self-healing polyurethane elastomers based on oxime and disulfide bonds

WANG Chenliang, PENG Panpan, 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: A series of self-healing polyurethane (SSPU) films with multiple dynamic bond synergies were synthesized using polytetrahydrofuranediol (PTMEG) and isophorone diisocyanate (IPDI) as monomers, and 1,4-benzenedicarboxaldehyde dioxime (BD) as well as bis(4-hydroxyphenyl) disulfide as chain extenders, characterized by FTIR and ¹HNMR, and analyzed for their thermal properties by DSC and TGA. The self-healing ability of SSPU films with different molar ratios of BD to SS was evaluated through scratch and self-healing experiments, while the binding energies of the two types of hydrogen bonds in SSPU were calculated *via* quantum chemistry, with the self-healing mechanism further explored. The results indicated that SSPU was a self-healing polyurethane elastomer containing oxime bonds and aromatic disulfide bonds. SSPU-3, prepared with $n(\text{BD}) : n(\text{SS}) = 6 : 6$ (both BD and SS dosage is 6 mmol), exhibited a glass transition temperature of $-16.24\text{ }^{\circ}\text{C}$ and an initial decomposition temperature ($T_{5\%}$, 5% mass loss temperature, the same below) of $214.13\text{ }^{\circ}\text{C}$, and demonstrated the best comprehensive mechanical and self-healing properties, with an initial tensile strength of 18.15 MPa . After 2 h of self-healing at room temperature, the scratch disappeared, and after 48 h of self-healing, the tensile strength

收稿日期: 2024-04-02; 定用日期: 2024-05-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240273

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.

of SSPU-3 recovered to 17.02 MPa, corresponding to a self-healing efficiency of 93.78%. The excellent self-healing capacity and high mechanical properties of SSPU were attributed to the synergistic action of multiple dynamic interactions of disulfide bonds, oxime bonds and hydrogen bonds.

Key words: oxime group; disulfide bonds; polyurethane; room-temperature self-healing; functional materials

聚氨酯弹性体具有优异的弹性和柔韧性, 在工业领域和日常生活中发挥着重要作用。但聚氨酯弹性体在外界环境的影响下, 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弹性体是解决微裂纹问题的有效手段。自愈行为能够在不需要人工干预的情况下大幅恢复原始性能, 延长高分子材料的生命周期^[1], 降低维护成本, 在保护涂层等领域显示出巨大的潜力^[2-4]。

基于动态键的聚合物在室温下表现出优异的自愈性能。动态共价键包括非共价相互作用, 如氢键^[5-8]、基于芳香单元的 π - π 堆叠系统^[9-11]、离子交联网络^[12-15]、金属配体配位^[16-19]和主-客体系统^[20-26]。这些动态相互作用可以赋予材料自发的自愈特性, 在含有动态共价键(如二硫键)的聚合物中已经实现了自动修复^[27-28]。然而, 它们的个体相互作用强度相对较弱, 导致材料力学性能较差, 增加聚合物的自愈能力会降低机械强度, 大多数自发自愈聚合物的强度 < 10 MPa, 由于机械性能不足, 限制了其实际应用。此外, 大多数可逆的化学/物理交联基团需要高能量才能实现可逆性^[29], 这意味着大多数自愈聚合物的愈合过程需要额外的条件, 如热、光或不同试剂等。因此, 制备能实现在室温下高强度自发修复的聚合物仍然是自修复材料领域的一个重大挑战。二硫键作为一种可逆动态键, 在聚合物材料中展现出良好的应用性^[30]。特别是芳香族二硫化物的二硫键可以在室温下进行交换。LI 等^[31]制备的以动态二硫键作为扩链剂的聚氨酯材料的拉伸应力为 4.6 MPa, 断裂伸长率为 912%, 在室温下, 愈合速率能达到 1.31 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。引入二硫键的同时使聚氨酯材料获得良好的可降解性和抗老化性能。ZHANG 等^[32]通过肟基与金属配位合成性能良好的室温自修复材料, 该弹性体表现出高达 11.9 MPa 的拉伸强度和肟键的室温可逆性。BRUTON 等^[33]发现, 存在一系列特定二肟在大部分条件下都能形成氢键网络结构。

对苯二甲醛二肟(BD)是对苯二甲醛肟化后的产物, 具有易于形成氢键网络结构的特性, 并且与异氰酸酯反应后生成的肟键具有室温可逆性, 是一种良好的室温自修复聚氨酯的原料。

为了解决室温自修复材料力学性能较弱的问题, 本文以聚四氢呋喃醚二醇(PTMEG)、异佛尔酮

二异氰酸酯(IPDI)为单体, 在预聚合基础上, 将BD和双(4-羟苯基)二硫醚(SS)引入聚氨酯弹性体中, 制备一系列多种动态键协同作用的自愈合聚氨酯(SSPU)膜。利用聚合物中肟基间的氢键形成密集的网络结构, 使肟键的室温可逆性与二硫键的室温交换作用一起为聚合物提供室温自修复性能。通过测试聚氨酯弹性体的自修复性能和力学性能, 对其自修复机制进行了初步分析。以期为具有良好力学性能和室温自修复性能的聚氨酯材料的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

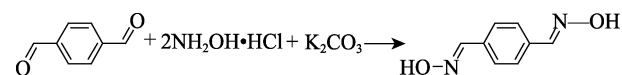
IPDI、PTMEG ($M_n=1000$), 工业级, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 二丁基二月桂酸锡(DBTDL)、对苯二甲醛、盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)、碳酸钾、SS, 化学纯, 上海泰坦科技股份有限公司; 丁酮, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

Vertex80+Hyperion2000型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、AVANCE 500 MHz型核磁共振波谱仪(NMR), 德国 Bruker 公司; Q5500型热重分析仪(TGA)、Q200型差示扫描量热仪(DSC), 美国 TA Instruments 公司; XLW(M)型智能电子拉力试验机, 济南兰光机电技术有限公司; SMZ 1711型光学显微镜, 麦克奥迪实业集团有限公司。

1.2 方法

1.2.1 BD 合成

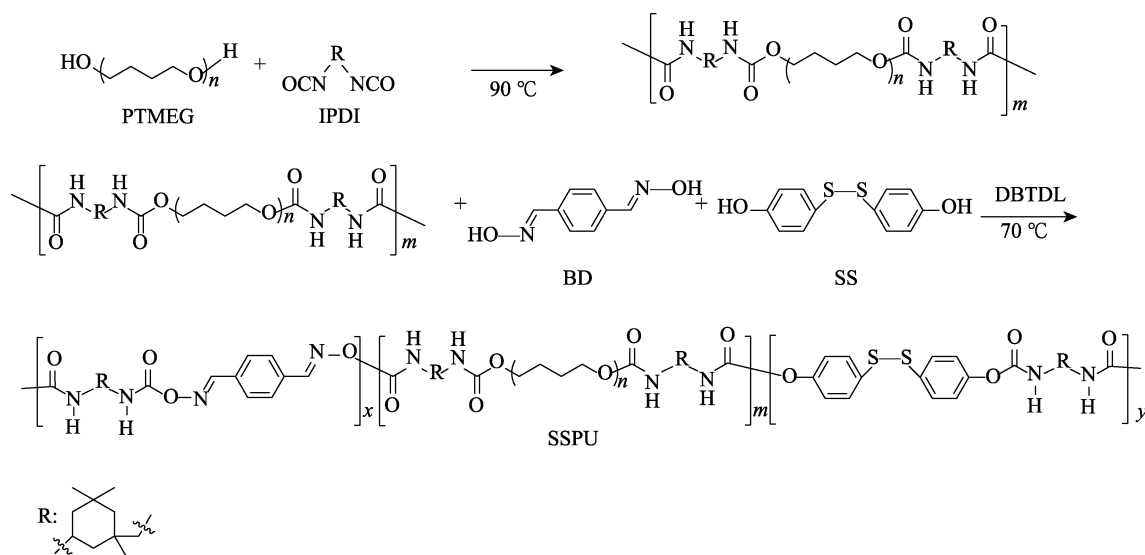
按文献[34]合成BD, 其合成路线如下所示:



取 2.01 g (15 mmol) 对苯二甲醛, 2.50 g (36 mmol) 盐酸羟胺和 3.11 g (22.5 mmol) 碳酸钾加入到 100 mL 体积分数 75% 的乙醇水溶液中, 室温搅拌至无二氧化碳排出后, 再磁力搅拌反应 6 h。反应完毕后蒸除溶剂, 将得到的粗产物溶于 100 mL 去离子水中并加热至 60 $^{\circ}\text{C}$, 降温过滤, 再重复加热溶解-降温过滤操作两次。最后, 将固体置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱中干燥 24 h, 得到 2.26 g 淡黄色粉末, 即 BD, 产率为 91.8%。

1.2.2 SSPU 制备

根据表 1 的物料配比,以 SSPU-3 的制备为例,具体步骤为:将 PTMEG 预先在 120 °C 下真空脱水 2 h,备用;取 0.984 g(6 mmol) BD 和 1.500 g(6 mmol)SS 溶于 40 mL 丙酮中,备用。首先,取脱水后的 12.000 g (12 mmol) PTMEG 与 6.930 g (31.2 mmol) IPDI 置于 250 mL 三颈烧瓶中升温至 90 °C 预聚 2 h;然后降温至 70 °C,加入上述备好的含 BD 和 SS 的丙酮溶液和 0.020 g 的 DBTDL,在 N₂ 氛围保护下,持续反应 8 h,反应过程中适当加入 2~3 mL 丁酮调节黏度。当—NCO 实际剩余含量(采用二正丁胺法测定)达到理论剩余量时,反应结束,降温至 25 °C,即得 SSPU 溶液。其合成路线如下所示。



1.3 表征与测试

FTIR 测试:采用 KBr 压片法,全反射模式,波数范围 4000~500 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 32 次。**NMR 测试:**将化合物溶于氘代试剂制成样品,其中小分子化合物所用的氘代试剂为氘代二甲基亚砜(DMSO-d₆),聚合物所用的氘代试剂为氘代三氯甲烷(CDCl₃),内标为四甲基硅烷(TMS),随后使用超导核磁共振波谱仪对制得的样品进行测试。**DSC 测试:**采用差示扫描量热仪在 N₂ 氛围下对聚氨酯薄膜进行测试,升温速率 20 °C/min,温度范围 -50~100 °C。**TGA 测试:**使用 5 mg 薄膜,通过热重分析仪在 N₂ 气氛下,以 20 °C/min 升温速率从室温到 500 °C 进行测试。

划痕自愈测试:用干净的刀片在薄膜表面划出一道划痕,随后使用光学显微镜定时观察薄膜愈合过程。

力学性能测试:将薄膜使用裁刀剪成 4 mm×30 mm 的哑铃状后,使用智能电子拉力试验机记录

表 1 SSPU 制备的物料配方

SSPU 膜	用量/mmol			
	IPDI	PTMEG	BD	SS
SSPU-1	31.2	12	12	0
SSPU-2	31.2	12	9	3
SSPU-3	31.2	12	6	6
SSPU-4	31.2	12	3	9
SSPU-5	31.2	12	0	12

将 SSPU 溶液倒入 5 cm×20 cm 的聚四氟乙烯模具中,室温下干燥 24 h,最后在 60 °C 真空干燥箱中干燥 48 h,得到厚度约为 0.5 mm 的 SSPU 膜。

原始拉伸强度(S_0 , MPa)。将另外一块薄膜用刀片将其从中间一分为二,并迅速将断裂面贴合,48 h 后,使用裁刀将愈合后的薄膜剪成 4 mm×30 mm 的哑铃状,并使用智能电子拉力试验机记录愈合后的拉伸强度(S_1 , MPa)并根据公式(1)计算自愈率(ω , %).

$$\omega/\% = S_1/S_0 \times 100 \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 BD 的表征分析

图 1 为 BD 的 FTIR 谱图。

如图 1 所示,BD 在 1700 cm⁻¹ 处对应于 C=O 键的伸缩振动峰已经完全消失,同时在 3250 cm⁻¹ 处出现对应于—OH 的伸缩振动吸收峰,1652 cm⁻¹ 处出现 C=N 键的伸缩振动吸收峰,960 cm⁻¹ 处出现 N—O 键的伸缩振动吸收峰^[35],说明 BD 成功合成。

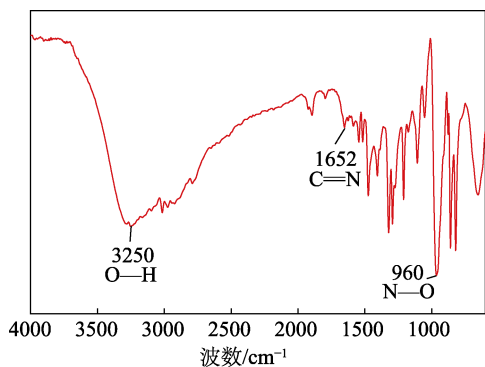


图 1 BD 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of 1,4-benzenedicarboxaldehyde dioxime

图 2 分别为 BD 的核磁共振氢谱和碳谱。

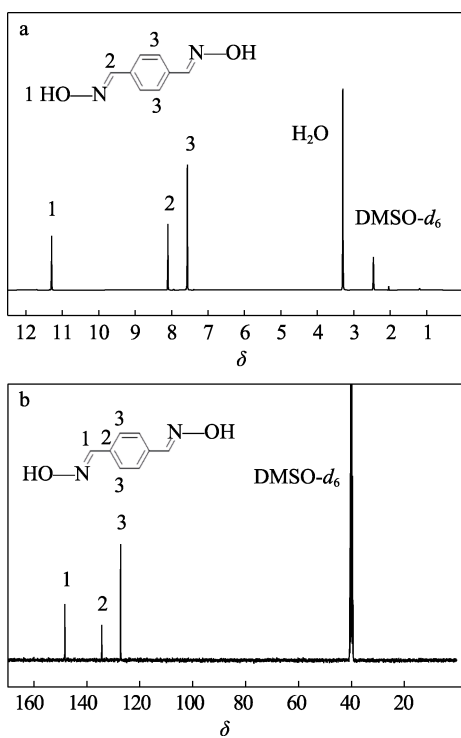


图 2 BD 的 ¹H NMR (a) 和 ¹³C NMR (b) 谱图

Fig. 2 ¹H NMR (a) and ¹³C NMR (b) spectra of 1,4-benzenedicarboxaldehyde dioxime

如图 2a 所示, BD 具有 3 种不同类型的氢。 δ 11.32 为肟基中—OH 上的质子峰, δ 8.10 为与苯环相连的次甲基上的质子峰, δ 7.56 为苯环上的同类型质子峰。如图 2b 所示, BD 具有 3 种不同类型的碳。 δ 148.54 处峰为与苯环相连的次甲基上的碳, δ 134.54 和 δ 127.48 处峰为苯环上不同类型的碳, 同时结合 FTIR 表征可以确认 BD 成功合成。

2.1.2 膜的 FTIR 分析

图 3 为 SSPU 膜的 FTIR 谱图。

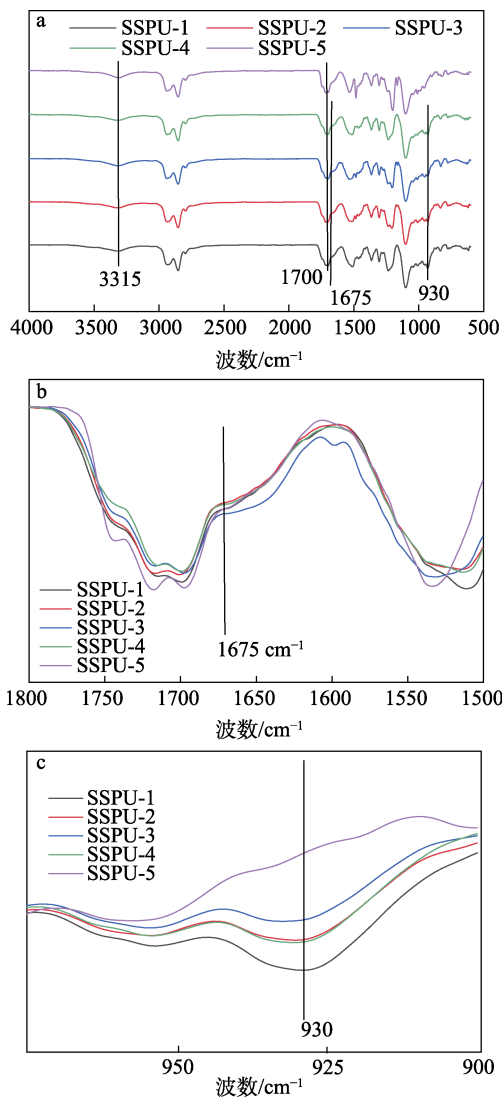


图 3 SSPU 膜的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of SSPU films

从图 3a 可以看出, 所有 SSPU 膜在 2270 cm^{-1} 处均没有出现对应于—NCO 的特征吸收峰, 表明聚合反应已经完成; 3250 cm^{-1} 处对应于—OH 的特征吸收峰也消失, 而在 3315 cm^{-1} 处出现对应于氨基甲酸酯和异氰酸酯 N—H 键的拉伸振动峰; 2932 cm^{-1} 处归属于甲基和亚甲基的 C—H 不对称拉伸振动峰; 2850 cm^{-1} 处对应于甲基和亚甲基的 C—H 对称拉伸振动峰; 1700 cm^{-1} 处是异氰酸酯中 C=O 键的拉伸振动峰。在 SSPU-1~SSPU-4 中 1675 cm^{-1} 处对应于肟基 C=N 键的拉伸振动峰 (图 3b) 和 930 cm^{-1} 处对应于 N—O 键的伸缩振动吸收峰 (图 3c), 表明 BD 被成功引入到聚氨酯中, 1420 cm^{-1} 处对应于丙酮分子的峰可见度不明显, 表明 SSPU 的自愈合不是由溶剂诱导的。 $540\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 处对应于 S—S 键的吸收峰、 $700\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 处对应于 C—S 键的吸收峰均向低波数位移^[36], 并且这些吸收带都较弱, 在

SSPU-2~SSPU-5 的 FTIR 谱图中不明显。

2.1.3 膜的 ¹HNMR 分析

图 4 为 SSPU 膜的 ¹HNMR 谱图。

从图 4 可以看出, δ 7.76 (编号 4, 5) 和 δ 8.37 (编号 3) 是 BD 的特征峰, 分别对应 BD 中苯环上的氢和与苯环相连次甲基上的氢, 这在 SSPU-1~SSPU-4 上都有体现。SSPU-5 中未加入 BD, 所以谱图中不存在 BD 的特征峰。IPDI 的两个氢 δ

7.76(编号 1 和 2)与 CDCl₃ 的峰位置相同。δ 7.44 (编号 16) 和 7.05 (编号 15) 是 SS 的特征峰, 分别对应 SS 苯环上两个位置的氢, 这在 SSPU-2~SSPU-5 中都有体现。SSPU-1 中未加入 SS, 所以谱图中不存在 SS 的特征峰。SSPU-2~SSPU-4 同时含有 BD 和 SS, 两者的特征峰在核磁上都有体现, 其对应峰的面积与用料呈正相关性。结合 FTIR 谱图(图 3), 证实 SSPU 系列聚氨酯制备成功。

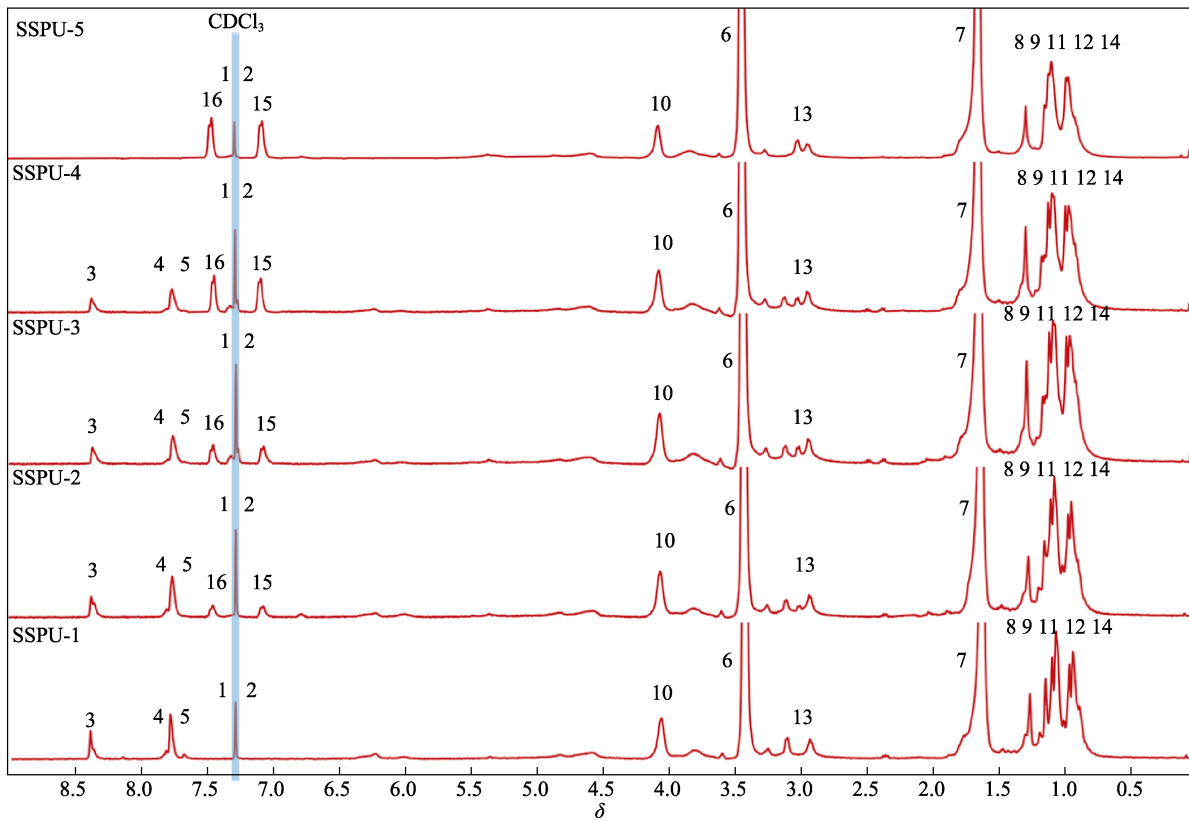
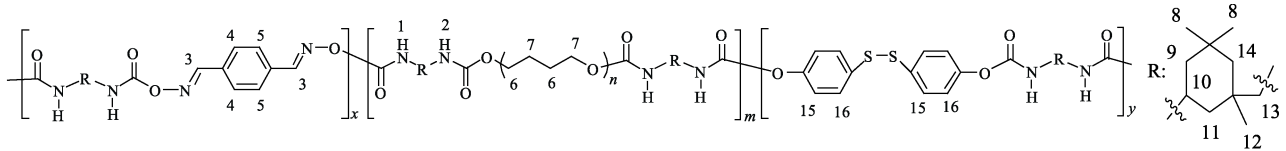


图 4 SSPU 膜的 ¹HNMR 谱图
Fig. 4 ¹HNMR spectra of SSPU films

2.2 膜的热性能分析

图 5 为 SSPU 膜的 DSC 和 TG 曲线。首次 DSC 测试用于消除材料的热历史。

从图 5a 的 SSPU 膜第 2 次加热运行得到的 DSC 曲线可以看出, SSPU-5 膜的玻璃化转变温度 (T_g) 为 -23.25 °C, 随着 SSPU 膜中 BD 用量的增加, T_g 也逐渐增加, SSPU-4、SSPU-3、SSPU-2、SSPU-1 的 T_g 分别为 -19.11、-16.24、-14.17 和 -13.30 °C。这是因为, BD 是具有对称结构的刚性体, 分子链段间也会因为羟基而彼此形成氢键, 在这两种作用下

分子链段的流动性下降, 导致链段的自由运动受到更大的阻碍, 在 DSC 曲线上体现出 T_g 逐渐升高。此外, SSPU 膜的 T_g 都低于 -13 °C, 表明聚氨酯能在室温下正常进行流动交换。

从图 5b 的 SSPU 膜的 TG 曲线可以得出, SSPU-1 的初始分解温度 ($T_{5\%}$, 样品质量损失 5% 时的温度) 为 200.83 °C, 在 SSPU 中随着 BD 用量的下降, $T_{5\%}$ 逐渐升高。SSPU-2、SSPU-3、SSPU-4、SSPU-5 的 $T_{5\%}$ 分别为 210.34、214.13、221.03 和 229.10 °C。SSPU 膜的 $T_{5\%}$ 都在 200 °C 以上, 表明

其在日常环境下具有良好的稳定性, 不容易分解, 热性能较为稳定。

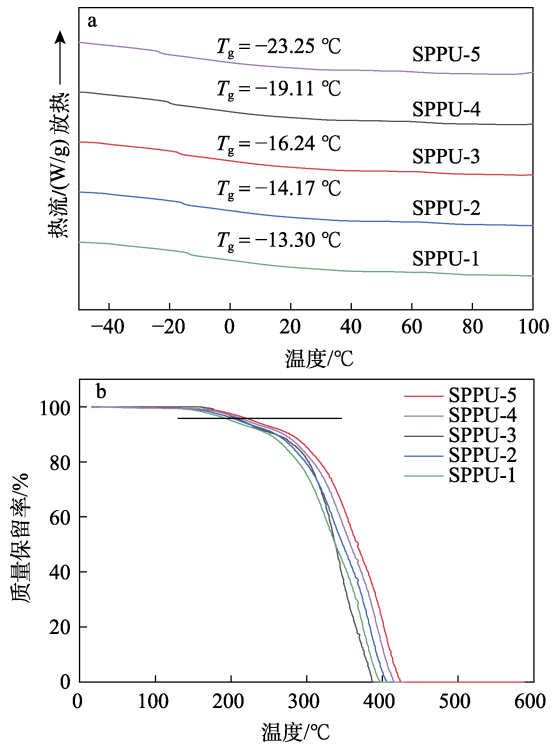
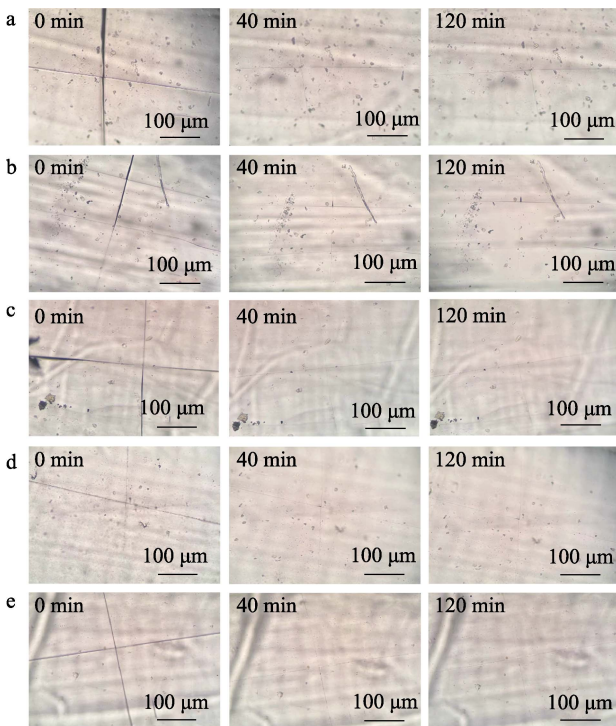


图 5 SSPU 膜的 DSC (a) 和 TG (b) 曲线
Fig. 5 DSC (a) and TGA (b) curves of SSPU films

2.3 膜的自愈合性能分析

图 6 为 SSPU 膜的表面自愈合显微镜图片。



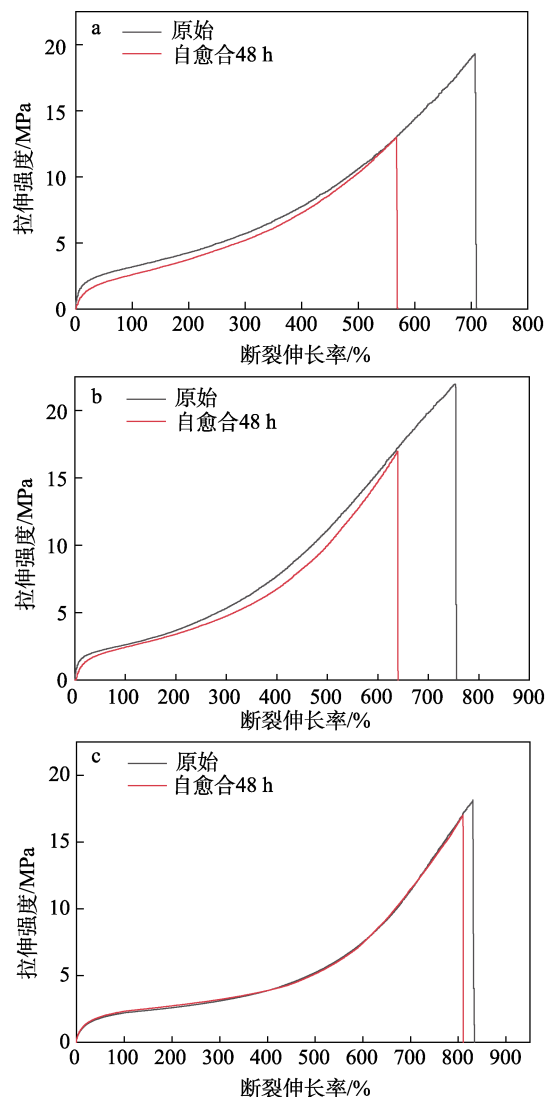
a—SSPU-1; b—SSPU-2; c—SSPU-3; d—SSPU-4; e—SSPU-5

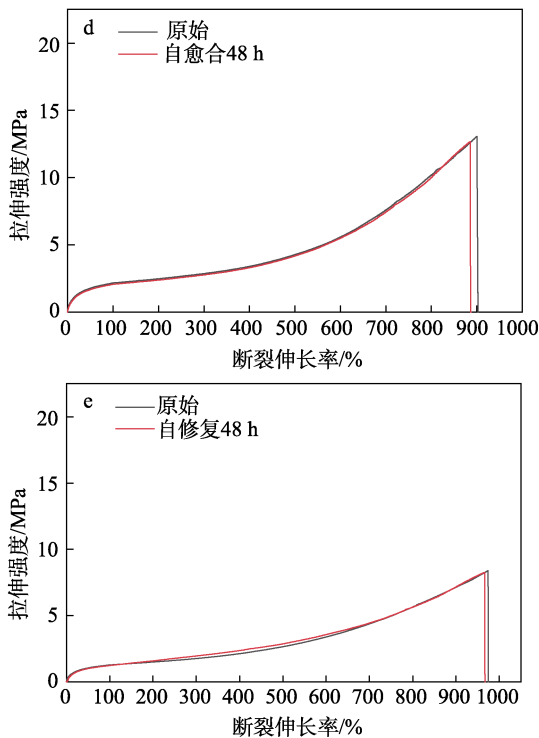
图 6 SSPU 膜的表面自愈合显微镜图片

Fig. 6 Surface self-healing micrographs of SSPU films

从图 6 可以看出, SSPU-1 在室温下放置 40 min 后两端划痕变浅, 修复时间增加到 2 h 划痕未见明显变化, 展现出一定的室温自愈合效果 (图 6a); SSPU-2 在室温下放置 40 min 后划痕变浅, 修复时间增加到 2 h, 较浅的划痕变得不明显, 较深的划痕也发生愈合 (图 6b), 但还是留下细微的间隙, 可能是因为划痕较宽, 中间部分流动性较差, 导致未完全闭合, 表明 SSPU-2 具有室温自愈合能力; SSPU-3 在室温下放置 40 min 后划痕明显变浅, 修复时间增至 2 h 划痕消失 (图 6c), 表现出良好的自修复效果; SSPU-4 在室温下放置 40 min 后划痕变浅, 修复时间增加到 2 h 划痕消失 (图 6d), 同样表现出良好的自修复效果; SSPU-5 在室温下放置 40 min 后划痕变得很浅, 修复时间增加到 2 h 划痕消失 (图 6e), 同样表现出优良的自修复效果。

图 7 为 SSPU 膜的原始及修复 48 h 后的力学性能测试结果; 表 2 为自愈合 SSPU 膜的拉伸强度、断裂伸长率和自愈率数据。





a—SSPU-1; b—SSPU-2; c—SSPU-3; d—SSPU-4; e—SSPU-5

图 7 SSPU 膜的原始和自愈合 48 h 的力学性能

Fig. 7 Mechanical properties of SSPU films before and after 48 h of self-healing

从图 7 和表 2 可以看出,随着 SS 用量(0~12 mmol) 的提高,SSPU 膜的原始拉伸强度先增大后减小。这是因为,SS 虽然具有苯环结构,但不像 BD 易于形成氢键网络,不会对聚合物的力学性能起到增强作用,在聚氨酯中加入少量 SS (3~6 mmol) 时,氢键结合位点虽然变少,但能使 BD 分布更加分散,促进氢键结合效率,导致聚合物的力学性能增加,随着 SS 用量 (6~12 mmol) 的继续增加,氢键受体则进一步减少,增加的氢键结合效率不足以补偿氢键数量的损失,导致氢键网络密度减少,因此,聚合物的拉伸强度降低。由于氢键网络密度的减少使分子链流动性增加,同时芳香族二硫化物在室温下进

行交换的机制也促进了材料自愈合性能的提高。当 $n(\text{BD}) : n(\text{SS}) = 6 : 6$, 即 BD 和 SS 用量均为 6 mmol 时,制备的 SSPU-3 原始拉伸强度为 18.15 MPa, 低于 $n(\text{BD}) : n(\text{SS}) = 9 : 3$ 制备的 SSPU-2 (21.71 MPa), 在室温下愈合 48 h, SSPU-3 拉伸强度恢复至最高 17.02 MPa, 自愈率达到 93.78%。

图 8 为采用 Gaussian16 软件和 Multiwfn 程序计算的两种类型的氢键示意图和键合能。

ZHANG 等^[32]证实了脲氢键的可逆性, BRUTON 等^[33]研究发现, BD 在结晶状态下表现出交替的氢键结构。将 BD 引入聚氨酯为聚合物链的两侧提供了丰富的氢键受体。这种对称结构使聚氨酯不仅可以在两条链之间形成以氢键为主导的交联网络,还可以通过叠加排列将多个分子链交织在一起,从而形成强韧的聚合物网络。在图 8 中浅灰色小球代表氢元素,深灰色小球代表碳元素,蓝色小球代表氮元素,红色小球代表氧元素,从图 8 中可以看出,在 SSPU 膜中,除了脲基与氨基甲酸酯之间形成的氢键(图 8a),其本身结构也会形成一种氨基甲酸酯-氨基甲酸酯氢键(图 8b)。采用 Gaussian16 软件和 Multiwfn 程序,通过量子化学计算两种氢键的结合能,并在 B3LYP/def2-SVP 水平上对两种结构进行优化,所有结构在优化后都能保持很好的结构。氨基甲酸酯-氨基甲酸酯的键合能为 14.23 kJ/mol, 低于脲基-氨基甲酸酯的键合能 (34.06 kJ/mol)。由脲基带来的较强的氢键键合能为聚氨酯网络提供了优异的力学性能,而较弱的氢键在愈合过程中优先结合,促进聚氨酯分子的愈合。强弱氢键的结合可以使 SSPU 膜不仅具有优异的机械性能,还可以在室温下进行自愈合。

SSPU 的结构和修复原理如图 9 所示,在主链中以脲氢键和二硫键为可逆交联点,同时分子链段间以强弱氢键堆叠形式形成聚合物交联网络,因此,SSPU 是具备良好力学性能和自愈合功能的聚氨酯。

表 2 不同扩链剂比例的自愈合聚氨酯的力学性能和自愈合性能

Table 2 Mechanical properties and self-healing properties of polyurethane samples with different chain extender proportions

$n(\text{BD}) : n(\text{SS})$	SSPU 膜	原始力学性能		自愈合 48 h 力学性能		自愈率/%
		拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	
12 : 0	SSPU-1	19.30	707.0	12.99	569.8	67.31
9 : 3	SSPU-2	21.71	754.7	16.97	639.7	78.17
6 : 6	SSPU-3	18.15	830.7	17.02	810.3	93.78
3 : 9	SSPU-4	13.07	899.7	12.68	886.3	97.02
0 : 12	SSPU-5	8.35	974.3	8.26	966.3	98.92

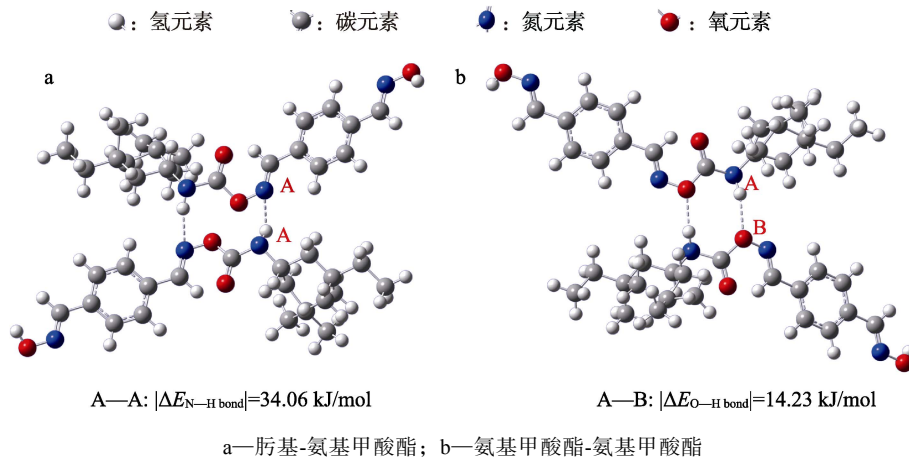


图 8 两种类型的氢键示意图和键合能

Fig. 8 Schematic diagram of two types of hydrogen bonds and bonding energies

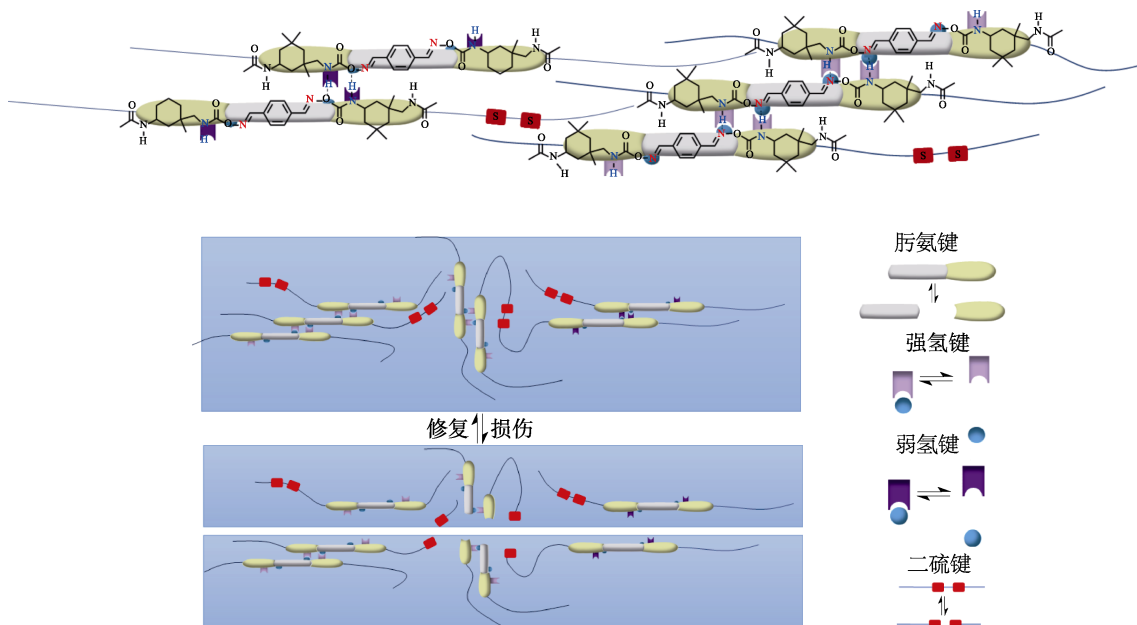


图 9 多种动态键协同作用的自愈合聚氨酯网络和修复原理示意图

Fig. 9 Self-healing polyurethane network with synergistic action of multiple dynamic keys and schematic diagram of repair principle

3 结论

本文将 BD 和 SS 引入至 PTMEG 和 IPDI 的预聚合反应中, 制备了一系列多种动态键协同作用的 SSPU 膜。

(1) $n(\text{BD}) : n(\text{SS}) = 6 : 6$ 制备的 SSPU-3 的综合性能最佳, 拉伸强度为 18.15 MPa, 在室温下愈合 2 h 后, 划痕消失, 室温下自愈合 48 h 后, 拉伸强度恢复至 17.02 MPa, 其自愈率为 93.78%。

(2) SSPU 是具有脲键和芳香二硫键的自愈合聚氨酯弹性体, 二硫键、脲键和氢键的多重动态键的协同作用使 SSPU 膜在具有较高力学性能的同时兼具自愈合能力。

本文可为自愈合材料在更广阔领域的前沿应用

提供参考。

参考文献:

- [1] LING L X, LI J W, ZHANG G L, *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.
- [2] ZHANG F, JU P F, PAN M Q, *et al.* Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review[J]. *Corrosion Science*, 2018, 144: 74-88.
- [3] HUANG Y, LIU T, MA L W, *et al.* Saline-responsive triple-action self-healing coating for intelligent corrosion control[J]. *Materials & Design*, 2022, 214: 110381.
- [4] WANG J K, WU S H, MA L W, *et al.* Corrosion resistant coating with passive protection and self-healing property based on Fe_3O_4 -MBT nanoparticles[J]. *Corrosion Communications*, 2022, 7: 1-11.
- [5] HIRSCHBERG J H K K, BRUNSVELD L, RAMZI A, *et al.* Helical self-assembled polymers from cooperative stacking of hydrogen-bonded pairs[J]. *Nature*, 2000, 407(6801): 167-170.

- [6] EMBRECHTS A, SCHÖNHERR H, VANCISO 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.
- [7] LIU H, SUN D C. Synthesis of self-healing supramolecular waterborne polyurethane with quadruple hydrogen bonds *via* ureidotriazine[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(15): 51932.
- [8] LI Y H, LI W J, SUN A L, *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.
- [9] BURATTINI S, GREENLANG B W, MERINO D H, *et al.* A healable supramolecular polymer blend based on aromatic pi-pi stacking and hydrogen-bonding interactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 12051-12058.
- [10] MEI J F, JIA X Y, LAI J C, *et al.* A highly stretchable and autonomous self-healing polymer based on combination of Pt...Pt and π - π interactions[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2016, 37(20): 1667-1675.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] CHEN S J, MO F N, 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.
- [14] DUAN N, SUN Z, REN Y Y, *et al.* Imidazolium-based ionic polyurethanes with high toughness, tunable healing efficiency and antibacterial activities[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(4): 867-875.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] XU S B, SHENG D K, ZHOU Y, *et al.* A robust and healable polyurethane based on coordination bonds[J]. *Polymer International*, 2020, 69(9): 876-882.
- [18] WANG Z H, XIE C, YU C J, *et al.* A facile strategy for self-healing polyurethanes containing multiple metal-ligand bonds[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2018, 39(6): 1700678.
- [19] GAI G J, LIU L B, LI C H, *et al.* A tough metal-coordinated elastomer: A fatigue-resistant, notch-insensitive material with an excellent self-healing capacity[J]. *ChemPlusChem*, 2019, 84(4): 432-440.
- [20] OKU T, FURUSHO Y, TAKATA T. A concept for recyclable cross-linked polymers: Topologically networked polyrotaxane capable of undergoing reversible assembly and disassembly[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43: 966-969.
- [21] 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.
- [22] WANG Y F, ZHANG D L, ZHOU T, *et al.* A reversible functional supramolecular material formed by host-guest inclusion[J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(8): 2922-2927.
- [23] JIN C M, SINAWANG G, OSAKI M, *et al.* Self-healing thermoplastic polyurethane linked *via* host-guest interactions[J]. *Polymer*, 2020, 12(6): 1393.
- [24] UGANE K, SHIBATA M. Self-healing thermoset polyurethanes utilizing host-guest interaction of cyclodextrin and adamantane[J]. *Polymer*, 2021, 221: 123629.
- [25] ZHANG E D, SHI J, XIAO L Q, *et al.* A highly efficient bionic self-healing flexible waterborne polyurethane elastic film based on a cyclodextrin-ferrocene host-guest interaction[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(6): 831-842.
- [26] 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.
- [27] YUAN W Q, LIU G L, HUANG C, *et al.* Highly stretchable, recyclable, and fast room temperature self-healable biobased elastomers using polycondensation[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(22): 9847-9858.
- [28] CASH J J, KUBO T, BAPAT A P, *et al.* Room-temperature self-healing polymers based on dynamic-covalent boronic esters[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(7): 2098-2106.
- [29] CHEN W Z, ZHEN X, WU W, *et al.* Responsive boron biomaterials and their biomedical applications[J]. *Science China Chemistry*, 2020, 63: 648-664.
- [30] YUAN Y (袁野), YANG J J (杨建军), WU Q Y (吴庆云), *et al.* Preparation and properties of room temperature self-healing waterborne polyurethane based on imine bond and disulfide bond [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(12): 2449-2455, 2466.
- [31] LI F L, XU Z F, HU H, *et al.* A polyurethane integrating self-healing, anti-aging and controlled degradation for durable and eco-friendly E-skin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128363.
- [32] 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.
- [33] BRUTON E A, BRAMMER L, PIGGE F C, *et al.* Hydrogen bond patterns in aromatic and aliphatic dioximes[J]. *New Journal of Chemistry*, 2003, 27(7): 1084-1094.
- [34] ZHANG J J (张建军), LI Y Q (李毅群). Simple synthesis of oxime[J]. *Chinese Journal of Pharmaceuticals (中国医药工业杂志)*, 2004(7): 11-12.
- [35] WANI M Y, KUMAR S, ARRANJA C T, *et al.* Cycloaddition of CO₂ to epoxides using di-nuclear transition metal complexes as catalysts[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(6): 4974-4980.
- [36] LING L, LI J, ZHANG G, *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.