

# 不同脂环族硬段分布的自愈合 聚氨酯的制备及性能

王玉杰, 聂慧芳, 刘梓豪, 辛再旺, 杨远扬, 王非\*

(河南工程学院 化工与印染工程学院, 河南 郑州 450007)

**摘要:** 以六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 和聚碳酸酯二醇-2000 (PCDL-2000) 为原料, 通过控制 PCDL-2000 和具有线型结构的 HDI 的配比及加料顺序, 制备出 2 种不同相对分子质量的 PCDL, 以 PCDL-2000 及 PCDL 分别为软段, 与异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、1,4-丁二醇 (BDO) 进行聚合反应, 制备出不同脂环族硬段分布的 3 种自愈合聚氨酯 (PC-PU) 及薄膜。采用 FTIR、XRD、TGA、AFM、3D 超景深显微镜、电子万能试验机对 PC-PU 和 PC-PU 薄膜的晶体结构、结晶形态、热稳定性、拉伸性能及自愈合性能进行了表征和测试, 探究了其自愈合机理。结果表明, 随着软段 PCDL 的相对分子质量的增加, 脂环族硬段分布趋于集中, PC-PU 薄膜的结晶度由 23.3% 增至 26.5%, 弹性模量由 (17.9±1.1) MPa 升至 (62.7±2.3) MPa, 断裂伸长率由 1420%±40% 降至 1060%±50%, 拉伸强度则在 (18.6±2.5) 和 (20.5±3.4) MPa 之间。基于氢键作用及软段的热运动, PC-PU 薄膜的自愈合效率最高可达 81.9%±3.3%。

**关键词:** 聚氨酯; 脂环族硬段分布; 氢键作用; 分子链热运动; 自愈合

**中图分类号:** TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 12-2652-08

## Preparation and properties of self-healing polyurethanes with different alicyclic-type hard segment distributions

WANG Yujie, NIE Huifang, LIU Zihao, XIN Zaiwang, YANG Yuanyang, WANG Fei\*

(School of Chemical and Printing-Dyeing Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 450007, Henan, China)

**Abstract:** Two kinds of polycarbonate diol (PCDL) with different relative molecular masses were synthesized by controlling the ratio and feeding sequence of raw materials polycarbonate diol-2000 (PCDL-2000) and hexamethylene diisocyanate (HDI) with linear structure. Three kinds of self-healing polyurethanes (PC-PU) and films with different alicyclic-type hard-segment distributions were then prepared from polymerization of PCDL-2000 and PCDL with isophorone diisocyanate (IPDI) and 1,4-butanediol (BDO), respectively. PC-PU and films were characterized by FTIR, XRD, TGA, AFM, 3D ultra-depth-of-field microscope, and electronic universal testing machine for analysis on the crystal structure, crystalline morphology, thermal stability, tensile strength and self-healing properties, with the self-healing mechanism explored. The results showed that the crystallinity of PC-PU increased from 23.3% to 26.5%, the modulus of elasticity increased from (17.9±1.1) to (62.7±2.3) MPa, the elongation at break decreased from 1420%±40% to 1060%±50%, and the tensile strength ranged between (18.6±2.5) and (20.5±3.4) MPa as the distribution of the alicyclic-type hard segments was concentrated. Based on the hydrogen bonding and the thermal movement of the soft segments, the self-healing efficiency of PC-PU could reach as high as 81.9%±3.3%.

收稿日期: 2024-07-29; 定用日期: 2024-08-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240593

基金项目: 河南省科技攻关项目 (242102311245); 河南省高等学校重点科研项目 (24A430010); 河南工程学院博士培育基金项目 (D2021004); 河南省大学生创新创业训练计划项目 (202411517023、202311517020)

作者简介: 王玉杰 (1990—), 男, 讲师, E-mail: yjwang@haue.edu.cn. 联系人: 王非 (1978—), 男, 教授, E-mail: wf2003@haue.edu.cn.

**Key words:** polyurethane; alicyclic-type hard segment distribution; hydrogen bonding action; thermal movement of polymer chains; self-healing

聚氨酯 (PU) 是一种典型的多嵌段共聚物, 因其可调节的嵌段结构和优异的力学性能而被广泛应用于纺织、医疗、船舶、航天航空等领域<sup>[1-4]</sup>。PU 制品在使用过程中不可避免地会受到外界损伤而产生缺陷, 由此产生的应力集中效应会使损伤后 PU 制品更易被破坏而失去原本功效, 从而带来严重的经济损失<sup>[5-7]</sup>。受自然界中生物体自愈合的启发, 国内外学者对具有自愈合性能的聚氨酯开展了大量研究<sup>[8-11]</sup>。张阳等<sup>[12]</sup>以聚己内酯二元醇为软段、双(2-羟乙基)二硫醚为扩链剂, 分别采用二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI)、甲苯二异氰酸酯 (TDI) 及异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 制备出一系列含脂肪族二硫键的自愈合聚氨酯, 结果表明, 与芳香族异氰酸酯相比, 由 IPDI 等脂环族异氰酸酯制备的聚氨酯具有更好的力学与自愈合性能, 并且异氰酸酯指数 ( $R$  值) 越高, PU 中含有的二硫键与氢键越多, 导致 PU 的力学与自愈合性能越高。席慧敏等<sup>[13]</sup>以聚丙二醇 (PPG) 为软段、IPDI 和 1,4-丁二醇 (BDO) 为硬段, 并通过 2,2'-二氨基二苯二硫醚在分子链中引入二硫键, 制备出一种基于二硫键和氢键协同作用的自愈合 PU, 结果表明, 当硬段摩尔分数 >44.26% 后, 软段分子链的运动会受到抑制, 从而导致自愈合效率降低。刘文龙等<sup>[14]</sup>在 PU 分子链中引入了芳香亚胺键和二硫键两种动态共价键, 制备了太阳光诱导自愈合的 PU 材料。经太阳光照射 8 h 后, PU 材料的自愈合效率可达 100.41%。窦柳皓等<sup>[15]</sup>以 2,6-二氨基吡啶 (DAP) 为扩链剂制备了 PU, 金属离子与 DAP 基团形成的配位键赋予了 PU 良好的自愈合性能, 结果发现,  $\text{Cu}^{2+}$  配位的 PU 具有最高的力学强度 (14.2 MPa), 但其自愈合效率最低 (14.8%)。在分子链中引入多种动态共价键、配位键等赋予 PU 优异的自愈合性能是一种可行策略, 但高昂的原料成本和相对较低的力学性能限制了上述自愈合 PU 的实际应用。

本课题组前期研究发现, 依赖 PU 固有的氢键结构和软硬段间不同的热运动行为, 可以制备出热响应型自愈合 PU<sup>[16]</sup>。以聚己内酯二醇 (PCL) 为软段, 采用脂环结构的 IPDI 制备出硬段含量逐步提高的自愈合 IPDI-PU, 结果表明, IPDI-PU 的脂环族硬段可以作为固定相, 软段 PCL 可以依赖氢键作用和热运动在断面区域缠结、重排和结晶, 使 PU 的自

愈合效率最高可达 86.3%<sup>[17]</sup>。采用线型结构的六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 制备出 HDI-PU, 将其与 IPDI-PU 共混后发现, PU 共混物中硬段间的氢键作用强度随着 HDI-PU 含量的提高而增强, 使 PU 共混物的拉伸强度由 36.5 MPa 升至 70.5 MPa, 但过于稳定的硬段相限制了软段链的热运动, 导致自愈合效率由 87.1% 降至 41.0%, HDI-PU 甚至已经失去自愈合能力<sup>[18]</sup>。上述研究表明, 脂环族硬段结构的存在有利于 PU 表现出良好的自愈合性能, 但目前关于脂环族硬段结构分布对 PU 力学和自愈合性能的研究尚不充分。

本文拟通过聚碳酸酯二醇-2000 (PCDL-2000) 与 HDI 反应来制备 2 种不同相对分子质量的 PCDL, 以 PCDL-2000 及 PCDL 分别为 PU 的软段, 在控制硬段含量相近的条件下, 以 IPDI 和 BDO 为硬段来制备脂环族硬段分布程度不同的 3 种自愈合 PU (PC-PU), 研究脂环族硬段分布对自愈合 PU 的结晶度、结晶形态、热稳定性、力学及自愈合性能的影响, 并初步分析 PU 可能的自愈合机理, 以期自愈合 PU 的低成本生产及应用提供理论依据和研发策略。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

PCDL-2000 [UH-200 型, 数均相对分子质量 ( $M_n$ ) 为 2000], 工业级, 日本 UBE 公司; HDI、IPDI, 工业级, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 二月桂酸二丁基锡 (DBTDL), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; BDO、 $N,N$ -二甲基甲酰胺 (DMF), AR, 国药集团化学试剂有限公司。

Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD)、Dimension FastScan 型原子力显微镜 (AFM), 德国 Bruker 公司; VHX-6000 型 3D 超景深显微镜 (UFM), 日本 Keyence 公司; STA449F3-1053M 型同步热分析仪, 德国 Netzsch 公司; UTM2502 型电子万能试验机, 深圳三思纵横科技股份有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 PCDL 的制备

通过控制 PCDL-2000 和具有线型结构的 HDI 的配比及加料顺序, 制备具有不同相对分子质量的 PCDL, 对应的化学结构及合成机理如图 1a 所示, 其中, PCDL-2000 记作 LPC。

将 12.00 g (6 mmol) LPC 置于三口圆底烧瓶中, 经 80 °C 加热熔融后, 在氮气气氛下缓慢加入 0.54 g (3 mmol) HDI, 持续搅拌反应 3 h, 制得经一次扩链、相对分子质量较高的 PCDL, 记作 MPC。

将熔融后的 4.00 g (2 mmol) LPC 和 0.70 g (4 mmol) HDI 置于三口圆底烧瓶中, 在 80 °C 下搅拌反应 3 h, 得到异氰酸酯封端的预聚体。随后, 将预聚体缓慢加入到 8.00 g (4 mmol) LPC 熔体中, 在 80 °C 下继续反应 3 h, 制得经二次扩链、相对分子质量最高的 PCDL, 记作 HPC<sup>[19]</sup>。

上述 3 种不同相对分子质量的 PCDL 除水后置于干燥器中备用。

### 1.2.2 PC-PU 的合成

采用不同相对分子质量的 PCDL (LPC、MPC

和 HPC) 作为软段, 在控制硬段含量基本相近的条件下, 通过预聚体法制备具有不同脂环族硬段分布的 PC-PU, 具体合成步骤如下。

取定量的 PCDL 置于带有机机械搅拌的烧瓶中, 85 °C 下缓慢加入计量的 IPDI 至烧瓶中, 搅拌反应 2 h 后得到异氰酸酯(—NCO)封端的预聚体; 60 °C 下加入适量的催化剂 DBTDL 和溶剂 DMF, 搅拌 0.5 h 后, 滴入计量的扩链剂 BDO, 并继续反应 3 h; 将反应体系转移至聚四氟乙烯模具中, 在 70 °C 烘箱中继续熟化反应 12 h, 即得不同脂环族硬段分布的 PC-PU。根据软段的命名特点及嵌段分布情况, 将样品分别命名为 LPC-PU、MPC-PU 和 HPC-PU, 具体合成步骤如图 1b 所示, 不同 PC-PU 样品的分子链结构如图 1c 所示, 合成配方如表 1 所示。

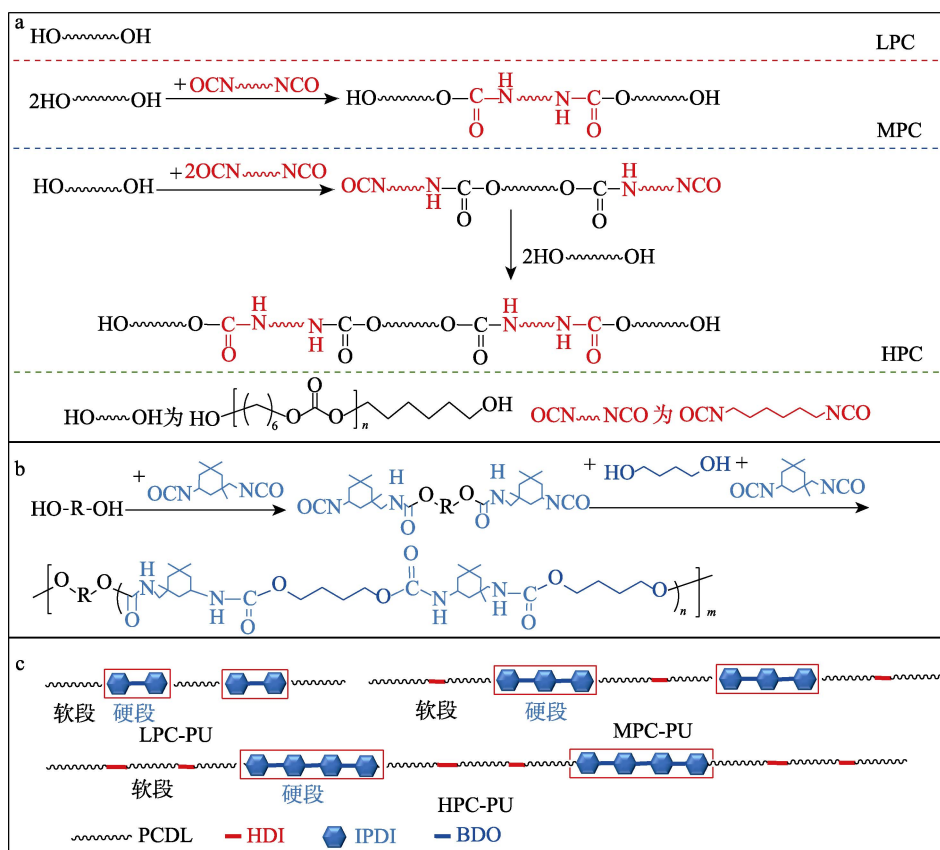


图 1 PCDL (a) 和 PC-PU (b) 的合成机理及 PC-PU 的嵌段结构示意图 (c)

Fig. 1 Schematic diagram of synthetic mechanism of PCDL (a) and PC-PU (b), and segment structures of PC-PU (c)

表 1 PC-PU 的配方设计  
Table 1 Formulas design of PC-PU

样品	LPC/g	HDI/g	IPDI/g	BDO/g	PCDL 质量分数/%
LPC-PU	12.00	0	3.26	0.72	75.1
MPC-PU	12.00	0.54	2.57	0.72	75.8
HPC-PU	12.00	0.70	2.33	0.72	76.2

### 1.2.3 PC-PU 薄膜的制备

在三口烧瓶中加入 8.00 g PC-PU 样品和 80 mL

DMF, 通过磁力搅拌器在 60 °C 下溶解完全, 经超声振荡消除气泡后, 转移至聚四氟乙烯模具(10 cm×10 cm×2 cm)中。室温下在通风橱中放置 48 h, 待 DMF 大量挥发后, 放于 60 °C 电热鼓风干燥箱中干燥至恒重, 制得 PC-PU 薄膜, 并将其密封后放置在干燥器中备用。

### 1.3 表征方法与性能测试

#### 1.3.1 表征方法

FTIR 测试: 将质量浓度为 0.1 g/mL 的 PC-PU

溶液滴至 KBr 玻璃窗片上, 经红外灯烘干至恒重后测试。分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ , 波数范围  $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次。XRD 测试: 将 PC-PU 薄膜裁剪成面积为  $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$  的待测样品, 室温下测试, 扫描范围  $2\theta=5^\circ\sim 40^\circ$ , 扫描速率  $5^\circ/\text{min}$ 。根据高斯拟合原理对 XRD 谱图进行分峰处理, 基于各晶体衍射峰的相对积分强度计算样品的结晶度 (晶体衍射峰相对积分面积占拟合区域相对积分面积的百分数)。表面微观形貌测试: 将质量浓度  $0.1\text{ g/mL}$  的 PC-PU 溶液滴涂在载玻片上, 经电热鼓风干燥箱干燥至恒重后, 置于室温下 24 h 后待测。分别使用 AFM 和 UFM 对其表面的球晶形貌进行观察, AFM 采用轻敲 (tapping) 模式, UFM 采用反射模式。

### 1.3.2 性能测试

**TGA 测试:** 取  $5\sim 8\text{ mg}$  PC-PU 薄膜置于 TGA 中, 在氮气保护下测定样品在  $25\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  之间的热失重数据, 升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

**力学性能测试:** 采用  $2\times 35$  型标准哑铃型裁刀将 PC-PU 薄膜裁为拉伸样条, 通过电子万能试验机进行力学性能测试, 每组样品在室温下测量 5 次取算数平均值, 拉伸速率  $50\text{ mm}/\text{min}$ 。

**自愈合性能测试:** 将质量浓度为  $0.1\text{ g/mL}$  PC-PU 溶液滴涂在载玻片上, 经电热鼓风干燥箱干燥至恒重后成膜。使用手术刀把薄膜划开, 随后在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  电热鼓风干燥箱中自愈合  $0.5\text{ h}$ , 使用 UFM 观察薄膜愈合前后的表面微观形貌。此外, 将 PC-PU 的拉伸样条完全切断, 把断面贴合固定后, 置于  $50\text{ }^\circ\text{C}$  电热鼓风干燥箱中自愈合  $0.5\text{ h}$ , 在室温下保存 24 h 后测试愈合样条的拉伸强度, 并根据式 (1) 计算自愈合效率:

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

式中:  $\eta$  为自愈合效率, %;  $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$  分别为自愈合前后 PC-PU 样品的拉伸强度, MPa。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

图 2 为 PC-PU 及其羰基区域的 FTIR 谱图。

从图 2a 可以看出, 在  $3393\text{ cm}^{-1}$  处观察到属于  $\text{—NH—}$  的伸缩振动吸收峰; 在  $1529\text{ cm}^{-1}$  处观察到氨基的弯曲振动吸收峰;  $1743\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{C=O}$  键的伸缩振动吸收峰;  $1254\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{C—O}$  键的伸缩振动吸收峰。上述观察到的氨基甲酸酯和碳酸酯特征峰表明, 不同脂环族硬段分布的 PC-PU 成功合成。同时, 在  $2942$  和  $2861\text{ cm}^{-1}$  处分别观察到  $\text{—CH}_3$  和  $\text{—CH}_2\text{—}$  的伸缩振动吸收峰; 在  $2273\text{ cm}^{-1}$  附近未观察到

属于异氰酸酯基团的特征峰, 表明合成的 PC-PU 中没有游离的异氰酸酯基团。这是因为, PC-PU 分子链中的氨基可以作为氢键的给体, 硬段中的羰基和软段中的碳酸酯基可以作为氢键的受体, 受氢键作用影响, 相应特征峰的位置会从高波数向低波数移动, 即出现红移现象, 如部分氨基峰红移至  $3326\text{ cm}^{-1}$  处, 出现分峰现象。

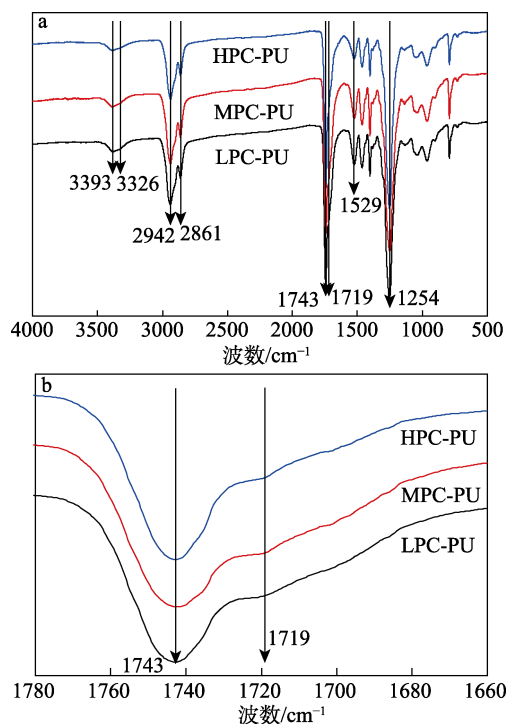


图 2 PC-PU (a) 及其羰基区域 (b) 的 FTIR 谱图  
Fig. 2 FTIR spectra of PC-PU (a) and their carbonyl region (b)

从图 2b 可以看出, PC-PU 的羰基峰受氢键作用影响出现了肩峰, 肩峰位于  $1719\text{ cm}^{-1}$  处。氨基峰和羰基峰的红移幅度及相对强度较弱, 表明 PC-PU 分子链间的氢键作用强度较弱。这是因为, 脂环族硬段的空间位阻大, 导致 PC-PU 分子链间的距离相对较大。

### 2.2 XRD 分析

图 3 为 PC-PU 薄膜的 XRD 谱图及其拟合曲线, 表 2 为拟合结果数据。

从图 3a 可以看出, 3 种 PC-PU 薄膜均可以在  $2\theta=20.2^\circ$  和  $23.4^\circ$  处观察到晶体衍射峰, 分别对应于软段 PC 的 (110) 和 (200) 晶面, 表明 PC-PU 薄膜在放置过程中会逐渐发生微相分离, 其中, 软段结晶, 而具有脂环结构的硬段会因位阻效应难以结晶, 但可以自组装为硬段微区。

从图 3b~d 和表 2 可以看出, 位于  $2\theta=20.2^\circ$  的拟合峰对应于 PC(110) 晶面的晶体衍射峰, 位于  $2\theta=23.4^\circ$  的拟合峰对应于 PC(200) 晶面的晶体衍射

峰, 拟合的宽峰则对应于非晶的无定形峰。在硬段含量相近 (23.8%~24.9%) 的前提下, 随着脂环族硬段分布的集中, 结晶度由 LPC-PU 薄膜中的 23.3% 提高至 HPC-PU 薄膜中的 26.5%, 即 PC-PU 薄膜中软段的结晶能力随着软段相对分子质量的提高而增强。

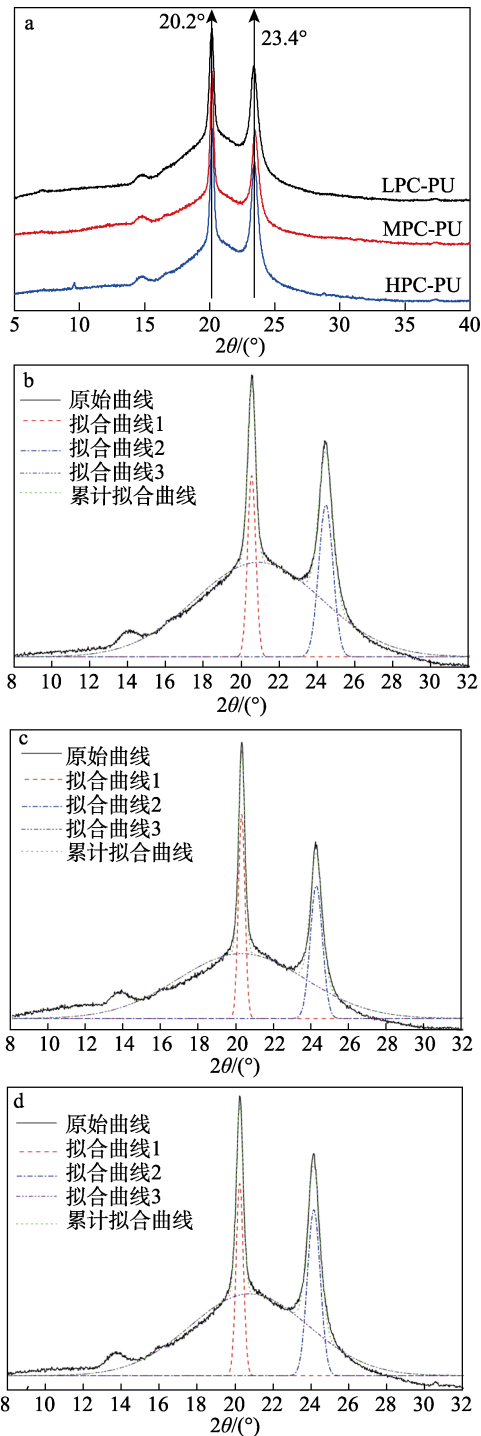


图 3 PC-PU 薄膜的 XRD 谱图 (a); LPC-PU (b)、MPC-PU (c)、HPC-PU (d) 薄膜的 XRD 谱图拟合曲线  
Fig. 3 XRD patterns of PC-PU films (a); Fitting curves of XRD patterns of LPC-PU (b), MPC-PU (c), HPC-PU (d) films

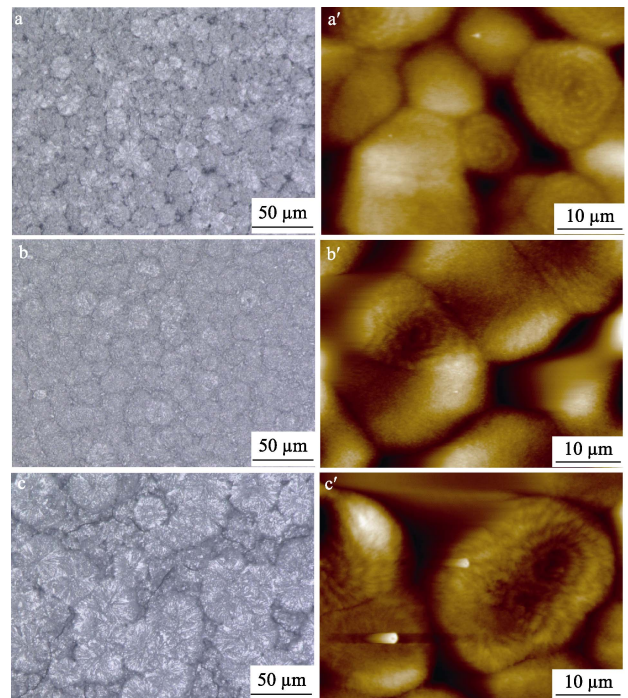
表 2 PC-PU 薄膜的 XRD 谱图分峰拟合结果

Table 2 Deconvolution results of XRD pattern of PC-PU films

样品	$2\theta=20.2^\circ$ 处衍射峰相对面积/%	$2\theta=23.4^\circ$ 处衍射峰相对面积/%	无定形峰相对面积/%	结晶度/%
LPC-PU	13.8	9.5	76.7	23.3
MPC-PU	14.4	11.8	73.8	26.2
HPC-PU	16.1	10.4	73.5	26.5

### 2.3 表面微观形貌分析

图 4 为 PC-PU 的 UFM 图和 AFM 高度图。



a、a'—LPC-PU; b、b'—MPC-PU; c、c'—HPC-PU

图 4 PC-PU 的 UFM 图 (a~c) 和 AFM 高度图 (a'~c')  
Fig. 4 UFM images (a~c) and AFM height images (a'~c') of PC-PU

从图 4a~c 可以看出, 不同脂环族硬段分布的 PC-PU 表面在视野范围内布满球晶, 并且由于球晶数目较多, 球晶间形成了明显的界面, 使球晶的尺寸不均一。

从图 4a'~c' 可以看出, PC-PU 的球晶中带有同心圆环, 表现为螺旋状球晶的形貌, 此球晶的嵌段是 PC-PU 中的软段。

从图 4 还可以看出, LPC-PU 表面形成的球晶尺寸最小 (图 4a、a'), MPC-PU 的球晶尺寸稍大 (图 4b、b'), HPC-PU 的球晶尺寸最大 (图 4c、c'), 表明 PC-PU 的球晶尺寸随着软段相对分子质量的提高而增大, 即 PC-PU 中脂环族硬段分布越集中, 越有助于软段的结晶, 这与 XRD 结果相符。

### 2.4 TGA 分析

图 5 为 PC-PU 薄膜的 TGA 和 DTG 曲线, 表 3 为 TGA 相关数据。

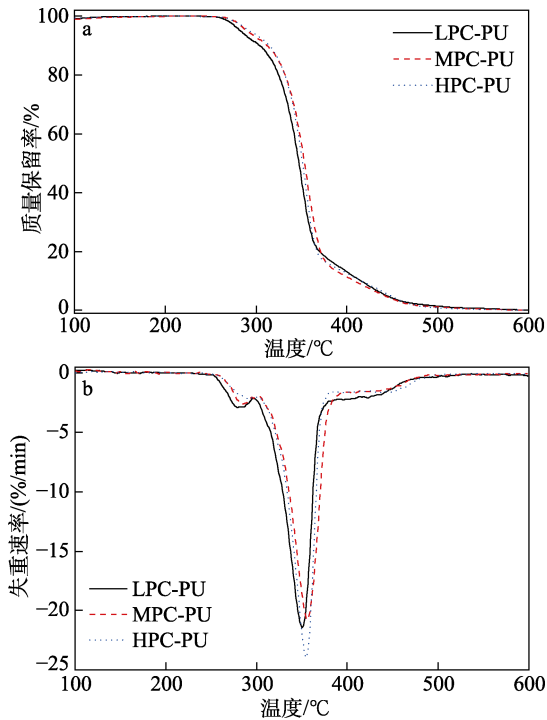


图 5 PC-PU 薄膜的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线  
Fig. 5 TGA (a) and DTG curves (b) of PC-PU films

表 3 PC-PU 薄膜的热分解温度

Table 3 Thermal decomposition temperature of PC-PU films

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max 1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max 2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max 3}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{end}}/^{\circ}\text{C}$
LPC-PU	282	279	350	434	459
MPC-PU	289	285	355	454	470
HPC-PU	293	291	354	451	479

从图 5a 可以看出, 随着脂环族硬段分布的集中, PC-PU 薄膜的起始分解温度 ( $T_{5\%}$ , 样品失重 5% 时的温度) 由 LPC-PU 薄膜的 282 °C 升高至 HPC-PU 薄膜的 293 °C, 完全热降解时的温度 ( $T_{\text{end}}$ ) 则由 PC-PU 薄膜的 459 °C 升高至 HPC-PU 薄膜的 479 °C, 表明脂环族硬段分布的集中有利于提高 PC-PU 薄膜的热稳定性。

从图 5b 可以看出, PC-PU 薄膜表现出 3 个热失重阶段, 即存在 3 个最快热降解速率。第一个最快热降解速率的温度 ( $T_{\max 1}$ ) 范围是 279~291 °C, 对应于 PC-PU 薄膜中部分硬段氨基酯基团的热降解; 第二个最快热降解速率的温度 ( $T_{\max 2}$ ) 范围是 350~354 °C, 对应于 PC-PU 薄膜中氢键化硬段氨基酯基团和氢键化软段碳酸酯基团的热降解, 且该阶段的失重率最高。这一现象表明, PC-PU 薄膜虽具有软段和硬段并存的多嵌段结构, 但大部分硬段相和软段相在氢键作用下出现适度相容的现象; 第三个最快热降解速率的温度 ( $T_{\max 3}$ ) 范围是 434~451 °C, 对应于 PC-PU 薄膜中部分软段碳酸酯基团的热降解。因此, PC-PU 薄膜的高热降解温度表明其具有良好的热稳定性, 可满足大多数的应用要求。

## 2.5 力学性能分析

图 6 为 PC-PU 薄膜的应力-应变曲线及拉伸样条断裂后的回复情况, 表 4 为相关力学性能参数。

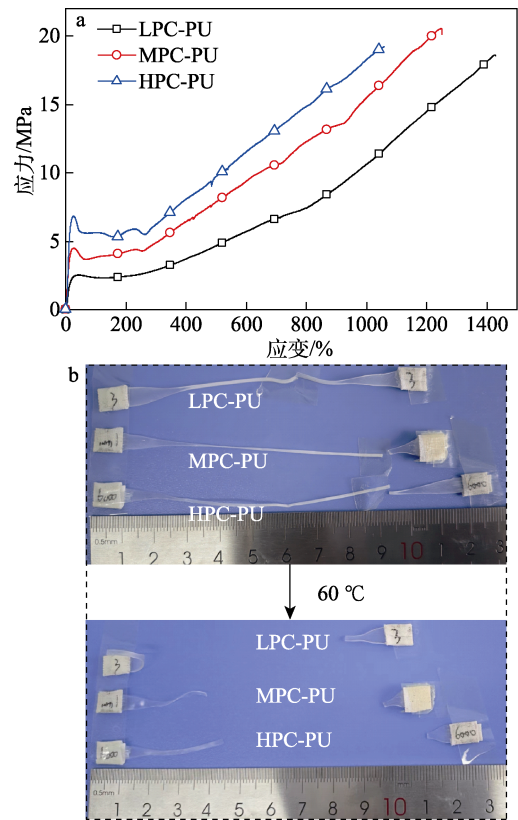


图 6 PC-PU 的应力-应变曲线 (a) 和样品断裂及回复的照片 (b)

Fig. 6 Stress-strain curves of PC-PU (a) and photo-graphs of tensile sample after fracture and recovery (b)

表 4 PC-PU 薄膜的力学性能参数和自愈合效率

Table 4 Tensile properties parameters and self-healing efficiency of PC-PU films

性能指标	样品		
	LPC-PU	MPC-PU	HPC-PU
弹性模量/MPa	17.9±1.1	33.2±2.6	62.7±2.3
屈服强度/MPa	2.5±0.7	4.5±0.4	6.8±1.1
断裂伸长率/%	1420±40	1250±20	1060±50
拉伸强度/MPa	18.6±2.5	20.5±3.4	19.2±2.8
愈合后拉伸强度/MPa	11.7±2.1	16.8±1.4	13.6±1.7
自愈合效率/%	62.9±3.7	81.9±3.3	70.8±2.6

从图 6a 和表 4 可以看出, 随着软段相对分子质量的提高, PC-PU 薄膜的结晶度随之提高, 弹性模量从 LPC-PU 的 (17.9±1.1) MPa 升高至 HPC-PU 的 (62.7±2.3) MPa; 屈服强度从 LPC-PU 的 (2.5±0.7) MPa 升高至 HPC-PU 的 (6.8±1.1) MPa。3 种 PC-PU 薄膜均表现出高韧性, 但随着脂环族硬段分布的集中, 断裂伸长率由 LPC-PU 的 1420%±40% 降至 HPC-PU 的 1060%±50%, 拉伸强度在 (18.6±2.5) 和 (20.5±3.4) MPa 之间, 表现出小幅度升高的趋势。这是由于 PC-PU 薄

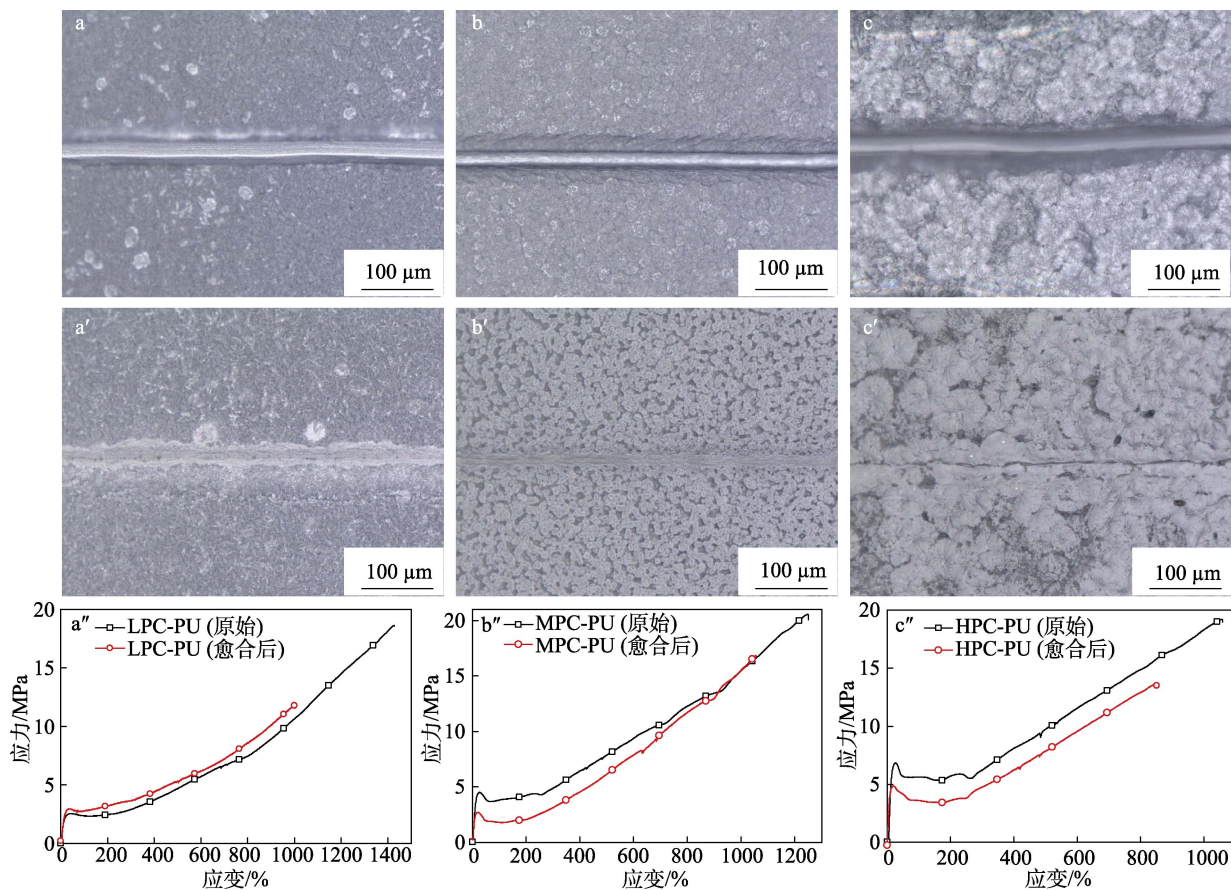
膜的软段可以结晶, 所以其应力-应变曲线符合结晶聚合物的力学性能特点, 表现出明显的屈服和成颈现象。

从图 6b 和表 4 可以看出, PC-PU 薄膜样条拉伸断裂后的长度随着软段相对分子质量的提高由 LPC-PU 的 10.5 cm 升至 HPC-PU 的 12.7 cm, 表明嵌段分布越分散, 越有利于样条拉伸后的应变回复。将断裂后的 PC-PU 薄膜样条置于 60 °C 电热鼓风干燥箱中, 观察到样条的拉伸应变出现大幅度回复。这是因为, PC-PU 薄膜的软段在拉伸过程中会出现取向结晶, 软段相对分子质量越高, 拉伸应变越容易被取向晶体固定, 因此断裂后的回复长度越小。在 60 °C 下, 软段的取向结晶熔融, 因结晶冻存的内应力重新释放, 促使拉伸样条出现明显的回复。

### 2.6 自愈合性能分析

图 7 为 PC-PU 薄膜自愈合前后的表面微观形貌及应力-应变曲线, 相关自愈合性能参数见表 4。

从图 7 可以看出, 经手术刀划开后, PC-PU 薄膜中间形成一道明显的划痕, 并已将薄膜完全切开 (图 7a~c)。将划开的薄膜置于 50 °C 热鼓风干燥箱自愈合 0.5 h 后, 可以观察到, PC-PU 薄膜的划痕区域已被填充, 划痕实现了明显的愈合 (图 7a'~c')。值得注意的是, PC-PU 薄膜的划痕位置不变, 非划痕区域的微观形貌在愈合前后几乎不变, 表明 PC-PU 薄膜在愈合过程中具有优异的形状稳定性, 即动力学稳定性优异。PC-PU 薄膜愈合后的应力-应变曲线特点与起始样条的一致 (图 7a''~c'')。PC-PU 薄膜的自愈合效率表现出先提高后降低的趋势, 表明其受脂环族硬段分布的影响, 其中, MPC-PU 薄膜的自愈合效率最高, 达到了 81.9%±3.3%。这是因为, 在愈合过程中, 脂环族硬段可以作为固定相提供稳定的形状框架, 而软段分子链依赖于氢键和热运动, 可以在划痕区域进行缠结和重排, 从而实现 PC-PU 薄膜的自愈合。



a、a'、a''—LPC-PU; b、b'、b''—MPC-PU; c、c'、c''—HPC-PU

图 7 PC-PU 薄膜自愈合前 (a~c)、自愈合后 (a'~c') 的光学显微镜照片; PC-PU 薄膜愈合后和原始样条的应力-应变曲线 (a''~c'')

Fig. 7 Optical microscopy images of PC-PU before (a~c) and after (a'~c') self-healing; Stress-strain curves of PC-PU before and after self-healing (a''~c'')

### 3 结论

本文在控制硬段含量基本不变的前提下, 采用不同相对分子质量的 PCDL 与 IPDI、BDO 反应, 制

备了 3 种具有不同脂环族硬段分布的自愈合聚氨酯。

(1) 随着脂环族硬段分布的集中, 软段 PC 的结晶度由 23.3% 增至 26.5%, PC-PU 薄膜的热稳定性也有所提高。受软段结晶性能的影响, PC-PU 薄

膜随着软段相对分子质量的提高, 其弹性模量由 LPC-PU 的(17.9±1.1) MPa 升至 HPC-PU 的(62.7±2.3) MPa, 断裂伸长率由 LPC-PU 的 1420%±40% 降至 HPC-PU 的 1060%±50%, 拉伸强度则介于(18.6±2.5)和(20.5±3.4) MPa 之间。

(2) MPC-PU 薄膜以硬段为固定相, 软段通过氢键作用及热运动进行链缠结和重排, 表现出最佳的自愈合性能, 自愈合效率高达 81.9%±3.3%, 表明 MPC-PU 薄膜在具有优异力学性能的同时兼具自愈合性能。

本文制备的自愈合 PC-PU 材料有望用于电子皮肤、防护涂层等领域, 相关研究可为 PU 基自愈合材料的设计及应用提供理论参考。

#### 参考文献:

- [1] YAN Y X (闫益鑫), LIANG X H (梁小红), JIA L (贾兰), *et al.* Preparation and properties of castor oil-based double cross-linked anticorrosion waterborne polyurethane[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(6): 1280-1286.
- [2] LIN X Q (林晓琪), CHEN W S (陈维胜), ZHANG Q Q (张芹芹). Research progress of polyurethanes in the biomedical field[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2020, 39(S1): 212-218.
- [3] ZHANG Q Q, LIN X Q, CHEN W S, *et al.* Applications of characterization methods in polyurethane materials: Analysis of microphase-separated structures[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2021, 57(2): 153-176.
- [4] YU X C, XIONG Y, ZHOU C J, *et al.* Polyurethane with tris(trimethylsilyloxy)silyl propyl as the side chains: Synthesis and properties[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 142: 105605.
- [5] WANG C L (王陈亮), YANG J J (杨建军), WU Q Y (吴庆云), *et al.* Self-healing polyurethane materials based on supramolecular interactions[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(3): 499-508.
- [6] HORNAT C C, URBAN M W. Shape memory effects in self-healing polymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2020, 102: 101208.
- [7] WANG S Y, URBAN M W. Self-healing polymers[J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(8): 562-583.
- [8] JIANG C Y, ZHANG L Z, YANG Q, *et al.* Self-healing polyurethane-elastomer with mechanical tunability for multiple biomedical applications *in vivo*[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1-13.
- [9] YANG Y, DING X C, URBAN M W. Chemical and physical aspects of self-healing materials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, 49/50: 34-59.
- [10] VAN HERCK N, DU PREZ F E. Fast healing of polyurethane thermosets using reversible triazolinedione chemistry and shape-memory[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(9): 3405-3414.
- [11] ALIZADEGAN F, MIRABEDINI S M, PAZOKIFARD S, *et al.* Improving self-healing performance of polyurethane coatings using PU microcapsules containing bulky-IPDI-BA and nano-clay[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 123: 350-361.
- [12] ZHANG Y (张阳), ZHOU Y Q (周雨琪), DUAN W P (段文鹏), *et al.* Effect of hard segment structure on properties of self-healable polyurethane containing disulfide bonds[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2023, 39(4): 8-16.
- [13] 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.
- [14] LIU W L (刘文龙), XIN H Q (辛翰奇), LIU L J (刘立佳), *et al.* Preparation of polyurethane based on aromatic imine and disulfide bonds with sunlight-induced self-healing properties[J/OL]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 1-11[2024-06-25]. <https://link.cnki.net/urlid/21.1203.tq.20240624.1503.006>.
- [15] 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)*, 2022, 58(4): 699-705.
- [16] WANG Y J, WANG L L, LIU H, *et al.* Polyurethane as smart biocoatings: Effects of hard segments on phase structures and properties[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 150: 106000.
- [17] WANG Y J, ZHU M, HAO C B, *et al.* Development of semi-crystalline polyurethane with self-healing and body temperature-responsive shape memory properties[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 167: 111060.
- [18] WANG Y J, NIE H F, WANG S M, *et al.* Dual-functional biopolyurethane blends with shape-memory and self-healing properties: Effects of mixed hard domains on structures and properties[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(11): 9364-9374.
- [19] WANG Y J (王玉杰), NIE H F (聂慧芳), WANG G F (王国锋), *et al.* Effect of segmented distribution on crystallized behavior and elastic property of IPDI-based PU[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2022, 53(11): 1379-1387.
- [5] YANG B, MA D Y, ZHENG E M, *et al.* A self-rechargeable electrochromic battery based on electrodeposited polypyrrole film[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 192: 1-7.
- [6] CAMURLU P. Polypyrrole derivatives for electrochromic applications[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(99): 55832-55845.
- [7] LYU Y K (吕耀康), LIU Y Y (刘幼幼), PAN Y (潘云), *et al.* Preparation, characterization and electrochromic properties of copolymer films based on 3,4-ethylenedioxythiophene and pyrrolio-3-formic acid[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2017, 38(3): 484-494.
- [8] TAVOLI F, ALIZADEH N. *In situ* UV-Vis spectroelectrochemical study of dye doped nanostructure polypyrrole as electrochromic film[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 720: 128-133.
- [9] LOGUERCIO L F, ALVES C C, THEAING A, *et al.* Enhanced electrochromic properties of a polypyrrole-indigo carmine-gold nanoparticles nanocomposite[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(2): 1234-1240.
- [10] ABBOTTO A, HERRERA C E, MANFREDI N, *et al.* Vinylene-linked pyridine-pyrrole donor-acceptor conjugated polymers[J]. *Synthetic Metals*, 2011, 161(9): 763-769.
- [11] ALMEIDA A K A, DIAS J M M, SILVA A J C, *et al.* Conjugated and fluorescent polymer based on dansyl-substituted pyrrole prepared by electrochemical polymerization in acetonitrile containing boron trifluoride diethyl etherate[J]. *Electrochimica Acta*, 2014(12): 50-56.
- [12] FU Y Z, CHENG X F, ZHAO J S, *et al.* Electrosynthesis and characterization of a novel electrochromic copolymer of *N*-methylpyrrole with cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene[J]. *Polymer Journal*, 2012, 44(10): 1048-105.
- [13] CANSU E E G, BEZGIN C B. Electrochromic copolymers of 2,5-dithienyl-*N*-substituted-pyrrole (SNS) derivatives with EDOT: Properties and electrochromic device applications[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 32:103888.
- [14] DAI Y Y, LI W J, QU X X, *et al.* Electrochemistry, electrochromic and color memory properties of polymer/copolymer based on novel dithienylpyrrole structure[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 229: 271-280.
- [15] ZHANG H C. Electrochemical copolymerization of poly(MET-EDOT) with enhanced cyclic stability[J]. *Journal of Physics Conference Series*, 2023, 2563: 012021.
- [16] TANG P (汤朋), WEI M (韦铭), SUN J J (孙靖江), *et al.* Preparation of NIPAM modified PEDOT : PSS conductive polymers and its application in electrochromic devices[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(8): 1697-1703.
- [17] KUNG Y R, CAO S Y, HSIAO S H. Electrosynthesis and electrochromism of a new crosslinked polydithienylpyrrole with diphenylpyrenylamine subunits[J]. *Polymers*, 2020, 12(12): 2777.
- [18] WANG R, LI J W, GAO L, *et al.* One-step electropolymerized thieno[3,2-*b*]thiophene-based bifunctional electrode with controlled color conversion for electrochromic energy storage application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136731.
- [19] MILAKIN K A, ACHARYA U, TRCHOVA M, *et al.* Polypyrrole/gelatin cryogel as a precursor for a macroporous conducting polymer[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2020, 157: 104751.
- [20] YANG G J, ZHANG Y M, CAI Y R, *et al.* Advances in nanomaterials for electrochromic devices[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49: 8687-8720.
- [21] NICOLINI T, FRONTANA-URIBE B A, KUHN A, *et al.* Tuning the electrochemical properties of poly-thiophenes with a 2,5-dithienyl-*N*-substituted-pyrrole bearing an aniline moiety for electrochromic devices[J]. *ChemElectroChem*, 2023, 10(24): e202300346.
- [22] TONG T, MO D Z, DENG K R. High-performance fluorinated D-A-D type electrochromic polymers with different structural types of thiophene donor units[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 470: 143359.
- [23] ZHENG L M H (郑刘梦晗), XIA T J (夏团结), YANG J K (杨继凯), *et al.* Photoelectrochromic devices based on WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>/CdS composite electrodes[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(4): 788-795.
- [24] HU B, LI C Y, LIU Z C, *et al.* Synthesis and multi-electrochromic properties of asymmetric structure polymers based on carbazole-EDOT and 2,5-dithienylpyrrole derivatives[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 305: 1-10.

(上接第 2651 页)