

动态共价键自愈合聚氨酯材料研究进展

代巧丽 赵 丹 陈红祥* 向传席 彭家昱 周 瑜

(煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室, 武汉科技大学化学与化工学院, 武汉 430081)

摘 要 聚合物材料的自愈合能延长材料的使用寿命, 减少资源的浪费。聚氨酯材料因具有特殊相态结构而广泛用于自愈合研究。与动态非共价键相比, 聚氨酯材料中引入动态共价键, 不仅可以实现自愈合, 也能赋予材料较好的力学性能。综述了自愈合聚氨酯材料中引入动态共价键的类型、愈合条件以及力学性能, 指出平衡动态共价键的刺激条件、愈合效率和力学性能之间的矛盾是今后的研究方向。

关键词 动态共价键, 自愈合, 聚氨酯

Progress in self-healing PUR material based on dynamic covalent bond

Dai Qiaoli Zhao Dan Chen Hongxiang Xiang Chuanxi Peng Jiayu Zhou Yu

(Key Laboratory of Hubei Province for Coal Conversion and New Carbon Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract The self-healing of polymers can prolong the service life of materials and reduce the waste of resources, which is widely considered by researchers. Polyurethane(PUR) is extensively used in self-healing studies due to its special phase structure. Compared with dynamic non-covalent bonds, the incorporation of dynamic covalent bonds not only enhanced the self-healing of polyurethane, but also imparted it strong mechanical properties. The types of dynamic covalent bonds, healing conditions and mechanical properties of self-healing PUR materials were reviewed. Exploring the solution to trade-off between healing conditions, healing efficiency and mechanical properties of polymers was a direction for future research.

Key words dynamic covalent bond, self-healing, polyurethane

聚合物材料通过自愈合能够修复材料的损伤, 延长材料的使用寿命, 近 20 年来引起了学者的广泛关注^[1-3]。聚合物材料自愈合时, 损伤表面需要充分接触, 通常需要材料具有一定的柔性^[4]。聚氨酯材料为硬软嵌段聚合物, 因硬软段热力学不相容导致微相分离, 其中软段提供柔性, 硬段赋予强度, 而这种特殊的相态结构有助于材料的自愈合, 故常用于自愈合研究。自愈合聚氨酯可用于传感、驱动、可穿戴电子、生物医用材料、涂料等领域。在聚氨酯材料中引入动态化学键是愈合常用的方法^[5-7], 其中动态非共价键的刺激条件较温和, 愈合效率较高, 但力学性能较差, 适合凝胶和软材料; 而引入动态共价键不仅可以实现自愈合, 还可为材料提供良好的力学性能。自愈合聚氨酯材料中引入的动态共价键主要包含缔合型和非缔合型共价键^[8]。

1 基于缔合型动态共价键的聚氨酯自愈合

缔合型动态共价键根据键的极性可分为可交换的非极性共价键和可交换的极性共价键。

1.1 可交换的非极性共价键

Fortman 等^[9]先利用二(三羟甲基丙烷)醚与氯甲酸乙酯反应生成二(六元环状碳酸酯)醚, 再与三(2-氨基乙基)胺、脲胺反应制备含 S—S 键的聚氨酯。结果表明, 150℃ 条件下可通过 S—S 键交换实现愈合, 30min 实现重复自愈合。Amamoto 等^[10]通过六亚甲基二异氰酸酯(HDI)与三缩四乙二醇、三乙醇胺、二硫代秋兰姆二醇反应制备了聚氨酯弹性体, 其拉伸强度为 0.39MPa。研究发现, 室温下可见光照射 24h 即可通过 S—S 键交换实现重复自愈合, 愈合效率达到 87%。Kim 等^[11]利用异佛尔酮二异

作者简介: 代巧丽(1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向为高分子材料。

联系人: 陈红祥(1974-), 男, 教授, 从事智能高分子材料研究工作。

氰酸酯(IPDI)、聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)、双(4-羟基苯基)二硫化物制备了聚氨酯弹性体,其拉伸强度为 6.8MPa,25℃条件下可通过 S—S 键交换实现重复自愈合,2h 愈合效率达到 88.2%。Xu 等^[12]使用 HDI 和 PTMG 制备预聚体,然后使用二硫代乙二醇扩链得到聚氨酯弹性体。研究发现,聚氨酯弹性体拉伸强度约 11.5MPa,80℃条件下通过 S—S 键交换实现愈合,4h 愈合效率达到 92%。

受 S—S 键交换启发,同主族 Se—Se 及 Te—Te 键也引起了关注。Ji 等^[13]利用甲苯二异氰酸酯(TDI)、PTMG、二(1-羟基十一烷基)二硒化合物制备了聚氨酯弹性体,其拉伸强度约为 1.3MPa。研究发现通过波长 457nm 的激光照射,愈合效率可达 84%,原因归为 Se—Se 键的交换反应。Liu 等^[14]利用二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)与 PTMG、聚乙二醇(PEG)反应生成预聚体,再使用二(1-羟乙基)二碲化合物扩链得到线性聚氨酯,其拉伸强度约为 0.16MPa,室温下通过 Te—Te 键的交换 12h 可以实现自愈合,愈合效率达到 93.8%。

与凝胶或软材料相比较,通过可交换的非极性共价键方式实现自愈合,刺激条件相对温和,聚氨酯材料的力学性能可以得到适当提高。

1.2 可交换的极性共价键

Lee 等^[15]使用 MDI 和 PTMG 制备预聚体,再使用对苯二甲醛与聚醚二胺、乙二醇胺反应生成的含亚胺键的二醇扩链得到聚氨酯,其拉伸强度可达到 51MPa,130℃条件下可通过亚胺键交换进行修复,30min 实现愈合,愈合效率达到 78%。

Zhang 等^[16]利用六亚甲基二异氰酸酯三聚体(THDI)与 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇、壬醇反应生成交联结构聚氨酯脲,研究发现其动态可交换特性源于受阻脲。Cheng 课题组^[17]利用 HDI 与三缩四乙二醇、三乙醇胺、N,N'-二叔丁基乙二胺反应得到网状结构聚氨酯脲。结果表明,聚氨酯脲拉伸强度为 0.93MPa,在 37℃条件下可通过受阻脲的交换实现愈合,12h 愈合效率达到 87%。为了提高力学强度,Zhang 等^[18]利用 THDI 与 2-(叔丁基氨基)乙醇反应制备网状结构聚氨酯脲。研究表明,制备的聚氨酯脲拉伸强度约为 39MPa,在 100℃、压力 300kPa 条件下 20min 可实现愈合,愈合效率约为 86%。

Fortman 等^[19]利用二(三羟甲基丙烷)醚与氯甲酸乙酯反应生成二(六元环状碳酸酯)醚,再与三(2-氨基乙基)胺反应制备含羟基的聚氨酯。研究表

明,制备的聚氨酯拉伸强度为(72±11)MPa,通过羟基与氨基甲酸酯的交换可实现重复自愈合。Lee 等^[20]将 MDI 与 PTMG、山梨醇反应制备了含羟基的线性聚氨酯,其拉伸强度约为 22.9MPa,在 130℃条件下可通过羟基与氨基甲酸酯之间的交换进行修复,120min 实现愈合,愈合效率约为 94%。Wang 等^[21]采用商用原料 MDI 与 PTMG、1,4-丁二醇反应制备线性聚氨酯,其拉伸强度约为 29MPa,在 130℃条件下可通过氨基甲酸酯之间的交换进行修复,2h 实现愈合,愈合效率达到 92.9%±3.7%,为商用弹性体的愈合研究提供了依据。

Liu 等^[22]先采用对羟基苯甲醛与烯丙基溴、羟胺反应生成 1-(4-(烯丙基氧苯基)乙基)-1-肼,然后利用 2,2'-(亚乙基二氧)二乙硫醇或三(3-巯基丙酸甲酯)丙烷的巯基与肼中烯丙基进行点击化学反应制备二元肼或三元肼,然后再与 HDI 反应得到网状结构聚氨酯,制备的聚氨酯拉伸强度约为 52MPa,120℃条件下可通过肼-氨基甲酸酯之间的交换进行修复,40min 实现愈合,愈合效率达到 62%左右。

通过可交换的极性共价键形成的自愈合聚氨酯,愈合效率较高,力学性能高于基于非极性共价键方式进行自愈合的聚氨酯,但刺激条件要求较高。

2 基于非缔合型动态共价键的聚氨酯自愈合

2.1 Diels-Adler 反应

Chen 等^[23]在环氧树脂、不饱和树脂基体中引入了能发生 Diels-Adler(D-A)反应的呋喃,与马来酰亚胺基团形成交联聚合物。研究发现在 120~150℃条件下加热 2h 能使交联聚合物解离,80℃又重新聚合,从而实现聚合物的自愈合。Du 等^[24]通过 MDI 多聚体与聚己二酸丁二醇酯二元醇、糠胺反应生成末端为共轭二烯的聚氨酯预聚体,然后与 N,N'-(4,4'-亚甲基二苯基)双马来酰亚胺发生 D-A 反应生成交联结构聚氨酯。结果表明,制备的聚氨酯拉伸强度可达到 46.5MPa,于 130℃加热 5min 后发生逆向 D-A 反应使键断裂,然后再冷却至 55℃发生 D-A 反应,持续 1d 实现自愈合,愈合效率可达 92.4%。Heo 等^[25]通过糠醇与 N-羟乙基马来酰亚胺生成含二元醇的化合物,然后与 HDI、三乙醇胺反应制备交联结构聚氨酯。结果表明,制备的聚氨酯拉伸强度超过 87.3MPa,于 135℃加热 2.5h 后发生逆向 D-A 反应使键断裂,然后冷却至 90℃保温 3h,接着于 70℃保温 1h 发生 D-A 反应实现自愈合,愈合效率可达 85.6%。为了克服高温解离条件下

聚合物解体的问题,Lyon等^[26]利用THDI和1,4-丁二醇制备了网状结构聚氨酯,将聚氨酯、1,13-双马来酰亚胺基-4,7,10-三氧代十三烷与含有3个呋喃基团的化合物发生D-A反应得到网状结构聚合物,用其制备了复合材料。研究表明,复合材料受热时聚氨酯不发生解离而使材料依然保持完整,而D-A反应所得聚合物在120℃条件下加热15min会发生逆向D-A反应而断键,接着在70℃保持30min发生D-A反应起到愈合作用。

由此可见,通过D-A反应构建的共价键解离/重组实现重复自愈合的聚合物,愈合效率较高,力学性能较好,但刺激温度相对较高,愈合过程相对繁琐。

2.2 [2+2]环加成反应

Ling等^[27]利用THDI与PEG、7-(羟基乙氧基)-4-甲基秋兰姆反应生成侧基含秋兰姆基团的聚氨酯,使用波长350nm的紫外光照射发生[2+2]环加成反应生成体型结构,体型结构聚氨酯拉伸强度约为2.3MPa。研究发现:使用波长254nm紫外光照射1min聚氨酯发生解离;使用波长350nm紫外光照射70min后实现愈合,愈合效率为70.2%。为了克服反应过程的不可控性,Ling等^[28]利用IPDI与5,7-二(2-羟乙基氧)-4-甲基秋兰姆反应生成预聚体,再与PEG反应得到聚氨酯,其拉伸强度约为3.5MPa。研究发现:使用波长254nm紫外光照射1min聚氨酯发生解离,使用波长350nm紫外光照射90min实现愈合,愈合效率为68.1%。

2.3 片呐醇及其衍生物C—C键的同步断裂/重组

Imato等^[29]将TDI与聚丙二醇(PPG)反应生成预聚体,然后与二芳基二苯并呋喃酮的四羟基化合物反应制备聚氨酯凝胶。结果表明,室温下通过C—C键的同步断裂/重组24h实现愈合,愈合效率可达98%。Zhang等^[30]使用HDI与多元醇化合物、PTMG、4-(2-羟乙基氧)苯基苯酮二聚生成的4,4'-二羟乙基四苯基甲烷等反应得到交联结构聚氨酯,取向后其强度可由27.3MPa提高至115.2MPa,在80℃条件下经过C—C键的同步断裂/重组,7h实现愈合,愈合效率可达93.6%。

2.4 烷氧胺C—ON键的同步断裂/重组

Yuan等^[31]将4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧与苯乙烯、过氧化苯甲酰混合,加入NaOH水解生成双羟基化合物,然后与甲基丙烯酸酐反应得到丙烯酸酯,再与苯乙烯聚合得到烷氧胺交联的聚合物,通过电子顺磁共振证明了烷氧胺C—ON键的同步断

裂/重组。Zhang等^[32]将IPDI与PEG、5-羟基-2-(4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧)-2-甲基戊腈反应得到结晶型聚氨酯。结果表明,室温、空气气氛下可通过C—NO键的同步断裂/重组实现愈合,愈合效率可达93.4%。为了拓宽含烷氧胺基团聚氨酯的应用,Yuan等^[33]将4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧与过氧化苯甲酰混合反应,加入KOH水解生成含烷氧胺的双羟基化合物,然后与THDI、PEG400反应制备了交联结构聚氨酯。结果表明,聚氨酯的拉伸强度可达到5.5MPa,由于聚氨酯中C—ON键的同步断裂/重组反应,在80℃、惰性气氛下,2h愈合效率可达70.7%±8.2%。

通过上述类型的动态共价键实现自愈合的聚氨酯,愈合效率较高,力学性能相对较好,其合成主要是将动态共价键引入聚合物二元醇或扩链交联剂中,从而形成自愈合聚氨酯材料,故合成步骤相对繁琐。

3 不可逆自愈合聚氨酯材料

Ghosh等^[34-35]通过3-氯甲基-3-甲基环氧丁烷改性壳聚糖,然后与THDI、PEG等混合制备体型结构聚氨酯。研究发现,使用波长302nm的紫外光照射30min,聚氨酯能够实现自愈合。通过红外成像研究了材料损伤部位的愈合过程,结果表明愈合是紫外光照射下,壳聚糖键结的脲基断裂后产生的活性种与环氧丁烷开环后的活性种结合形成醚键所致。Yang等^[36]利用THDI、PEG、甲基- α -D-吡喃葡萄糖苷与水混合制备交联结构聚氨酯脲,其拉伸强度可达13MPa,其愈合机理与光合作用固碳类似,但无需光照,室温下在水蒸汽和CO₂的作用下重新生成氨基甲酸酯键,从而完成自愈合过程,储能模量能够恢复到原有水平。

4 结语

近年来动态共价键自愈合聚氨酯的研究主要集中在以下方面:通过合成含动态共价键的聚合物二元醇或者扩链交联剂引入新的动态共价键,寻找温和的刺激条件以及提高力学性能等。但动态共价键的刺激条件、愈合效率与力学性能之间存在一定的矛盾,而三者之间的平衡还有待科研工作者进一步探究。

参考文献

- [1] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, et al. Autonomic healing of polymer composites[J]. Nature, 2001, 409(6822): 794-797.
- [2] Trask R S, Bond I P. Biomimetic self-healing of advanced com-

- posite structures using hollow glass fibres[J]. *Smart Mater Struct*, 2006, 15(3): 704-710.
- [3] Urban M W, Davydovich D, Yang Y, et al. Key-and-lock commodity self-healing copolymers[J]. *Science*, 2018, 362(6411): 220-225.
- [4] Chen Y, Kushner A M, Williams G A, et al. Multiphase design of autonomic self-healing thermoplastic elastomers[J]. *Nat Chem*, 2012, 4(6): 467-472.
- [5] Zhang D D, Ruan Y B, Zhang B Q, et al. A self-healing PDMS elastomer based on acylhydrazone groups and the role of hydrogen bonds[J]. *Polymer*, 2017, 120: 189-196.
- [6] Wang M, Nudelman F, Matthes R R, et al. Frustrated Lewis pair polymers as responsive self-healing gels[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(40): 14232-14236.
- [7] Ogden W A, Guan Z. Recyclable, strong and highly malleable thermosets based on boroxine networks[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(20): 6217-6220.
- [8] Denissen W, Rivero G, Nicolaş R, et al. Vinylogous urethane vitrimers[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(16): 2451-2457.
- [9] Fortman D J, Snyder R L, Sheppard D T, et al. Rapidly reprocessable cross-linked polyhydroxyurethanes based on disulfide exchange[J]. *ACS Macro Lett*, 2018, 7(10): 1226-1231.
- [10] 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]. *Adv Mater*, 2012, 24(29): 3975-3980.
- [11] Kim S M, Jeon H, Shin S H, et al. Superior toughness and fast self-healing at room temperature engineered by transparent elastomers[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(1): 1705145.
- [12] Xu Y, Chen D. A novel self-healing polyurethane based on disulfide bonds[J]. *Macromol Chem Phys*, 2016, 217(10): 1191-1196.
- [13] Ji S, Cao W, Yu Y, et al. Visible-light-induced self-healing diselenide-containing polyurethane elastomer[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(47): 7740-7745.
- [14] Liu J, Ma X, Tong Y, et al. Self-healing polyurethane based on ditelluride bonds[J]. *App Surf Sci*, 2018, 455: 318-325.
- [15] Lee D W, Kim H N, Lee D S. Design of azomethine diols for efficient self-healing of strong polyurethane elastomers[J]. *Molecules*, 2018, 23(11): 2928.
- [16] Zhang L, Rowan S J. Effect of sterics and degree of cross-linking on the mechanical properties of dynamic poly(alkylurea-urethane) networks[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(13): 5051-5060.
- [17] Ying H, Zhang Y, Cheng J. Dynamic urea bond for the design of reversible and self-healing polymers[J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 3218-3227.
- [18] Zhang Y, Ying H, Hart K R, et al. Malleable and recyclable poly(urea-urethane) thermosets bearing hindered urea bonds[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(35): 7646-7651.
- [19] Fortman D J, Brutman J P, Cramer C J, et al. Mechanically activated, catalyst-free polyhydroxyurethane vitrimers[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(44): 14019-14022.
- [20] Lee S H, Shin S R, Lee D S. Sorbitol as a chain extender of polyurethane prepolymers to prepare self-healable and robust polyhydroxyurethane elastomers[J]. *Molecules*, 2018, 23(10): 2515.
- [21] Wang W, Chen H, Dai Q, et al. Thermally healable PTMG-based polyurethane elastomer with robust mechanical properties and high healing efficiency[J]. *Smart Mater Struct*, 2019, 28(1): 015008.
- [22] Liu W X, Zhang C, Zhang H, et al. Oxime-based and catalyst-free dynamic covalent polyurethanes[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(25): 8678-8684.
- [23] Chen X, Dam M A, Ono K, et al. A thermally remendable cross-linked polymeric material[J]. *Science*, 2002, 295(5560): 1698-1702.
- [24] Du P, Wu M, Liu X, et al. Diels-alder-based crosslinked self-healing polyurethane/urea from polymeric methylene diphenyl diisocyanate[J]. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131(9): 40234.
- [25] Heo Y, Sodano H A. Self-healing polyurethanes with shape recovery[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(33): 5261-5268.
- [26] Lyon G B, Baranek A, Bowman C N. Scaffolded thermally remendable hybrid polymer networks[J]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(9): 1477-1485.
- [27] Ling J, Rong M Z, Zhang M Q. Coumarin imparts repeated photochemical remendability to polyurethane[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(45): 18373-18380.
- [28] Ling J, Rong M Z, Zhang M Q. Photo-stimulated self-healing polyurethane containing dihydroxyl coumarin derivatives[J]. *Polymer*, 2012, 53(13): 2691-2698.
- [29] Imato K, Nishihara M, Kanehara T, et al. Self-healing of chemical gels cross-linked by diarylbibenzofuranone-based trigger-free dynamic covalent bonds at room temperature[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51(5): 1138-1142.
- [30] Zhang Z P, Rong M Z, Zhang M Q. Mechanically robust, self-healable, and highly stretchable "living" crosslinked polyurethane based on a reversible C—C bond[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(11): 1706050.
- [31] Yuan C E, Rong M Z, Zhang M Q, et al. Self-healing of polymers via synchronous covalent bond fission/radical recombination[J]. *Chem Mater*, 2011, 23(22): 5076-5081.
- [32] Zhang Z P, Rong M Z, Zhang M Q, et al. Alkoxyamine with reduced homolysis temperature and its application in repeated autonomous self-healing of stiff polymers[J]. *Polym Chem*, 2013, 4(17): 4648-4654.
- [33] Yuan C, Rong M Z, Zhang M Q. Self-healing polyurethane elastomer with thermally reversible alkoxyamines as crosslinkages[J]. *Polymer*, 2014, 55: 1782-1791.
- [34] Ghosh B, Urban M W. Self-repairing oxetane-substituted chitosan polyurethane networks[J]. *Science*, 2009, 323(5920): 1458-1460.
- [35] Ghosh B, Chellappan K V, Urban M W. Self-healing inside a scratch of oxetane-substituted chitosan-polyurethane (OXE-CHI-PUR) networks[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(38): 14473-14486.
- [36] Yang Y, Urban M W. Self-repairable polyurethane networks by atmospheric carbon dioxide and water[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(45): 12142-12147.

收稿日期: 2019-01-28

修稿日期: 2020-02-26