

## 蓖麻油交联改性对室温自愈合聚氨酯性能的影响

莫汉豪, 唐亚丽, 卢立新, 丘晓琳, 王 军

(江南大学机械工程学院, 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 江苏 无锡 214122)

**摘 要:** 以不同添加量的蓖麻油 (CO) 或三羟甲基丙烷 (TMP) 作为交联剂, 合成了一系列自愈合聚氨酯弹性体 (PU)。借助核磁共振仪和红外光谱仪分析了产物结构, 通过电子拉力试验机研究了交联剂添加量对 PU 的力学性能以及自愈合性能的影响。结果表明: CO 和 TMP 均能提高自愈合聚氨酯的拉伸强度, 但是断裂伸长率会降低。随着交联剂添加量增加, PU 内部交联度提升, 自愈合性能下降。当 PPG 与 TMP 的摩尔比为 6:4 时, 自愈合能力消失。在交联剂摩尔比添加量相同的情况下, CO 交联 PU 的自愈合性能保留效果比 TMP 交联 PU 更好。随着 CO 添加量的增加, 断裂后愈合的 PU 的拉伸强度先增加后减小。当聚丙二醇 (PPG) 与 CO 的摩尔比为 7:3 时, 总体性能最佳, 在提高样品拉伸强度的同时, 其自愈合后的拉伸强度恢复率为 80.95%。

**关键词:** 蓖麻油; 交联剂; 自愈合; 聚氨酯

中图分类号: TQ323.8

文献标志码: A

Effect of Castor Oil Cross-linking Modification on Properties of Self-Healing Polyurethane at Room Temperature

MO Han-hao Tang Ya-li Lu Li-xin Qiu Xiao-lin Wang Jun

(Key Laboratory of Food Advanced Manufacturing Equipment and Technology in Jiangsu Province, College of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu China)

**Abstract:** A series of self-healing polyurethane elastomers (PU) were synthesized with different amounts of castor oil (CO) or trimethylolpropane (TMP) as crosslinkers. The effects of the amount of cross-linking agent on the mechanical properties and self-healing properties of PU were investigated by an electronic tensile tester. The results showed that both CO and TMP could increase the tensile strength of self-repairing PU, but the elongation at break would decrease. At the same time, the self-healing properties of the elastomer were reduced. In the case where the molar ratio of the crosslinking agent was the same, the self-healing property of PU crosslinked by CO was superior to PU crosslinked by TMP. The PU's self-healing ability could only be maintained when there was a small amount of TMP added. As the amount of CO added increased, the tensile strength of the PU that heals after fracture increased first and then decreased. When the molar ratio of polypropylene glycol (PPG) to CO was 7:3, the overall performance was optimal, and the tensile strength recovery rate after self-healing was 80.95% while increasing the tensile strength of the sample.

**Key words:** castor oil; cross-linking; self-healing; polyurethane

**收稿日期:** 2018-09-12

**基金项目:** 国家自然科学基金 (31671909)

**作者简介:** 莫汉豪 (1993-), 男, 广东佛山人, 硕士生, 研究方向为自愈合聚氨酯。E-mail: 895848854@qq.com

**通信联系人:** 唐亚丽, E-mail: tangyali35@126.com

自愈合材料是指能够在损伤发生时进行自我修复的一类仿生智能材料,可以延长材料的使用周期以及确保其安全性。自愈合材料在人为难以检测修复、高风险领域或造价高昂的设备上具有其独特的优势,符合未来发展对新型材料更高耐用度、更高可靠性的要求<sup>[1]</sup>。

聚氨酯(PU)是由羟基多元醇和异氰酸酯以及小分子扩链剂反应合成的一种合成树脂,是第五大通用塑料之一。由于其反应过程的化学计量性较好,没有小分子副产物生成,改变其软硬链段结构和含量会对最终产物的性能造成影响<sup>[2]</sup>,因此具有丰富的成品形态。

为赋予PU自愈合的能力,需要引入动态共价反应基团,比较常见的有二硫键、酰脲键等动态键交互反应及Diels-Alder反应,酯交换反应,酰胺交换反应等<sup>[3,4]</sup>。这种动态可逆反应通常需要在一定条件下进行,如酰脲键可逆反应需要酸性条件;Diels-Alder反应需加热到100℃左右;双硫键具有较低键能,是一种简单、反应条件温和,且可逆交换速度较快的可逆动态化学键<sup>[5]</sup>。Alaitz Rekondo等<sup>[6]</sup>把双硫键引入聚脲聚氨酯中,制得可在室温自愈合的弹性体。白亚朋等将双硫键和酰脲键同时引入PU中,利用可见光引发硫醇和双硫键本身之间的可逆交换动态平衡反应修复损伤<sup>[7]</sup>。同时大量的链间氢键,以及合适的链段柔顺性使链段利于运动,可以为PU材料带来良好的损伤自修复功能<sup>[8,9]</sup>。唐丽荣等<sup>[10]</sup>通过在双硫键聚脲中添加少量纳米纤维素提高其力学性能。张士玉<sup>[11]</sup>通过添加三官能度聚醚多元醇(TMN)来提高双硫键PU的交联度,使其力学性能提高但自愈合能力在TMN添加过多是会消失<sup>[11]</sup>。可以看出具有自愈合功能的PU力学性能都不高,而且含双硫键的单体原料价格昂贵,限制了双硫键自愈合PU的广泛应用。因此,寻找一种能保留自愈合性能、廉价、反应工艺简单、力学性能优异的组分作为交联剂加入到自愈合PU当中代替一部分原料,具有一定研究价值。

蓖麻油(CO)存在于蓖麻的种子里,是唯一一种含有羟基的天然植物油,羟基平均官能度为2.7<sup>[12]</sup>,可作为羟基组分直接用于PU合成配方中。在石油资源日益紧缺的今天,利用CO代替PU中的一部分石油组分可以降低成本以及增强材料的环境友好性。此前已有学者将蓖麻油作为交联剂添加到PU中,探讨长短链交联剂对PU性能的影响,以及制备出力学性能较好的蓖麻油基PU<sup>[13-15]</sup>。蓖麻油中带有羟基的大量三官能度化合物,可提高PU的交联程度,而且其链段长度介于合成PU常用的聚丙二醇( $M_n=2000$ )与常见的小分子扩链剂之间,能在提高PU力学性能的同时,保证聚合物链段之间的流动性以及功能键的交换能力,保留PU的自愈合功能。

目前交联剂对PU自愈合性能影响的研究较少。本实验以不同摩尔比的聚丙二醇-2000(PPG-2000)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)以及作为交联剂的CO制备了一系列PU,与常用交联剂三羟甲基丙烷(TMP)作对比,研究了不同用量的CO和TMP作交联剂时所制备的PU的力学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

3,3'-二硫代二丙酸二甲酯:  $\omega \geq 98\%$ , 上海旭硕生物科技有限公司; 水合肼:  $\omega \geq 85.0\%$ , 国药沪试; 冰醋酸:  $\omega \geq 99.5\%$ , 上海泰坦科技股份有限公司; 对羟基苯甲醛:  $\omega \geq 98\%$ , 上海旭硕生物科技有限公司; PPG-2000:  $M_n=2000$ , 深圳市浩博世纪生物有限公司; IPDI:  $\omega=99\%$ , 阿达玛斯试剂有限公司; CO: 分析纯, 山东西亚化学工业有限公司; TMP:  $\omega=98\%$ , 上海凇恩科技发展有限公司; 二月桂酸二丁基锡 (DBTDL):  $\omega=98\%$ , 安耐吉; 二甲基亚砷 (DMSO)、丙酮、异丙醇、甲醇: 分析纯, 国药沪试。

### 1.2 测试与表征

核磁共振仪 (瑞士布鲁克公司 AVANCE III HD 400 MHz 型): 以氘代二甲基亚砷作为溶剂; 傅里叶变换红外光谱仪 (美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司 Nicoletis10 型): 扫描范围为  $7800 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ , 分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ ; 万能材料试验仪 (英国 LLOYD 仪器公司 LRX Plus 型): 样品裁剪为哑铃型, 拉伸速率  $70 \text{ mm/min}$ , 拉伸强度、断裂伸长率按照 GB/T528—2009 测定。

### 1.3 含酰肼键、双硫键的二元醇合成

称取 14.95 g 3,3'-二硫代二丙酸二甲酯, 溶于 30 g 甲醇中, 加入 30 g 水合肼在室温中搅拌 1 h。抽滤, 干燥后获得白色粉末。将 14 g 白色粉末溶于 70 g 冰醋酸中, 将 14.4 g 对羟基苯甲醛溶于 28.8 g 异丙酮中, 两者混合在  $70^\circ\text{C}$  中搅拌反应 2 h, 抽滤, 干燥后获得黄色粉末, 为含酰肼键、双硫键的二元醇 (PD), 其结构如图 1 所示。

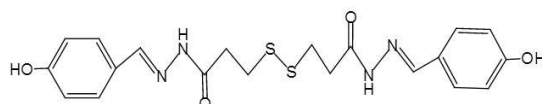


图 1 PD 的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of PD

### 1.4 PU 的合成

按照表 1 的比例合成一系列的自愈合聚氨酯。首先称取一定量的 PPG-2000 至烧瓶中, 在  $70^\circ\text{C}$  条件下, 通入氮气。慢慢滴加 IPDI, 搅拌 10 min。接着加入一定量的 CO (或 TMP), 搅拌 10 min (TMP 需搅拌至完全溶解)。然后加入少量 DBTDL 催化剂, 搅拌反应至黏稠状。加入少量二甲基硅油, 搅拌消泡。待冷却至室温备用。称取一定量 PD, 按照 PD: 溶液 = 1:0.9 的质量比例完全溶解于 DMSO 中, 加入到反应体系中, 搅拌 10 min, 可加入适量丙酮调节黏稠度。将产品导入模具中, 于室温中真空脱泡 3 h, 最后转移到  $60^\circ\text{C}$  烘箱中干燥固化, 得到一系列自愈合聚氨酯, 具体比例见表 1。

表 1 PU 样品组分的摩尔比

Table 1 Molar ratio of PU sample components

Sample	PPG (-OH)	IPDI(-NCO)	PD (-OH)	CO (-OH)	TMP (-OH)
PU(0)	10	20	4.5	0	0
PU(CO1)	8	20	4.5	2	0
PU(CO2)	7	20	4.5	3	0
PU(CO3)	6	20	4.5	4	0
PU(TMP1)	8	20	4.5	0	2
PU(TMP2)	7	20	4.5	0	3
PU(TMP3)	6	20	4.5	0	4

## 2 结果与讨论

### 2.1 PD 和 PU 的表征

PD 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图如图 2 所示。由于酰脲键包含酰胺基团以及亚胺基团，且酰脲键存在顺反异构体，因此每个基团各有两个吸收峰，11.27 以及 11.18 处的峰 (a) 为酰胺基团 ( $-\text{CO-NH}-$ ) 上的质子峰，8.04 以及 7.88 处的峰 (b) 为亚胺基团 ( $-\text{CH=N}-$ ) 上的质子峰，表明以成功合成酰脲键。此外，9.86 处的峰 (c) 为羟基 ( $-\text{OH}$ ) 上的质子峰；7.49 以及 6.81 处的峰 (d 和 e) 为苯环上的质子峰；3.01、2.60 以及 2.54 处的峰为碳链 ( $-\text{CH}_2-$ ) 上的质子峰；2.50 处的峰是二甲基亚砷上的质子峰；3.39 处的峰是水的质子峰。其结构与图 1 中 PD 的化学结构相符。

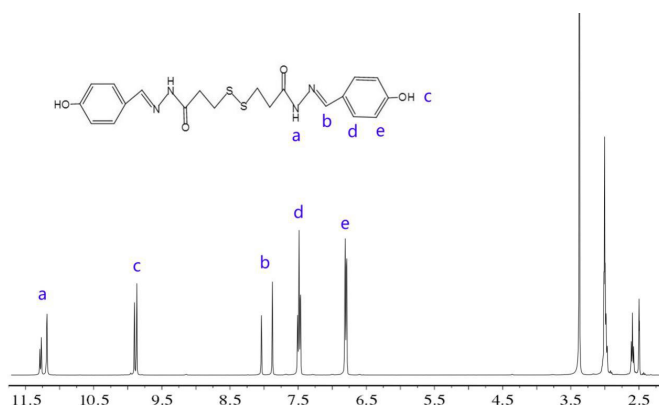
图 2 PD 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PD

图 3 是 PU(CO)和 PU(TMP)的红外光谱图。3305 $\text{cm}^{-1}$  处出现了 N-H 的伸缩振动峰，1632 $\text{cm}^{-1}$  和 1531 $\text{cm}^{-1}$  处出现 N-H 弯曲振动和 C-N 伸缩振动吸收峰的混合谱带。同时，2270  $\text{cm}^{-1}$  处的-NCO 特征峰消失，表明-NCO 基与-OH 全部反应生成氨基甲酸酯基<sup>[16]</sup>。1060~1150 $\text{cm}^{-1}$  处有较宽的吸收峰，为聚醚多元醇 (PPG) 中

C-O-C(脂肪族醚)吸收峰。2928、2850  $\text{cm}^{-1}$  处为甲基、亚甲基的伸缩振动吸收峰，由于蓖麻油脂肪酸中含有大量亚甲基，因此 PU (CO3) 在此处的吸收峰会更加突出。随着交联剂添加量的增加，3305  $\text{cm}^{-1}$  处的 N-H 吸收峰以及 1695  $\text{cm}^{-1}$  处参与形成氢键的氨基甲酸酯基团羰基的吸收峰均有增强，表明硬段内部形成的氢键增多，有利于提高 PU 的力学性能<sup>[17]</sup>。1245  $\text{cm}^{-1}$  处为酯基的 C—O 吸收峰。此外其余吸收峰几乎一致，说明没有新基团生成。

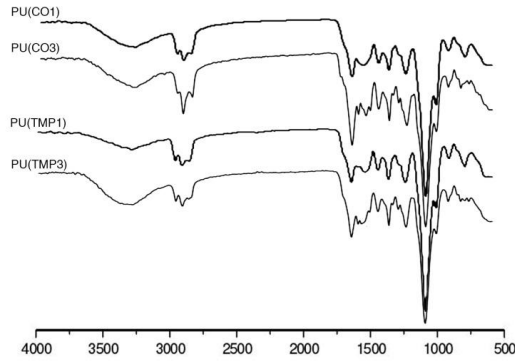


图 3 PU 样品的红外吸收光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of PU samples

## 2.2 交联剂添加量对 PU 力学性能的影响

PU 样品的拉伸性能测试结果如表 2 所示。由表 2 可知，随着 CO 在 PU 中所占比例的增加，其复合材料拉伸强度呈增加趋势，而断裂伸长率出现明显的下降趋势。使用 TMP 代替 CO 作为交联剂加入到 PU 中，也会出现类似的变化趋势，但是与 CO 相比较，加入同用量的 TMP，PU(TMP)的拉伸强度明显提高，断裂伸长率也明显下降。原因是 TMP 链段较短而且结构简单，可以使 PU 链段间的链接更加紧密，使其拉伸强度提升更加明显，但同时也限制了链段的运动能力，使断裂伸长率明显降低。

表 2 PU 样品的力学性能

Table 2 Mechanical properties of PU samples

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
PU(0)	0.43	2853.27
PU(CO1)	0.71	1947.72
PU(CO2)	0.84	878.85
PU(CO3)	0.87	463.65
PU(TMP1)	1.14	1012.19
PU(TMP2)	1.22	621.91
PU(TMP3)	1.46	183.45

### 2.3 交联剂的加入对自愈合效果的影响

图 4 为 PU(CO1) 和 PU(TMP1) 的自愈合效果展示, 将样品用剪刀裁成两块, 将其切口不对齐紧贴在一起。在可见光下室温条件放置 2 h 后, 双手用力去拉样品, 样品的断面间已经起愈合效果。说明交联剂的加入在提高 PU 拉伸强度的同时还保留了其自愈合能力。

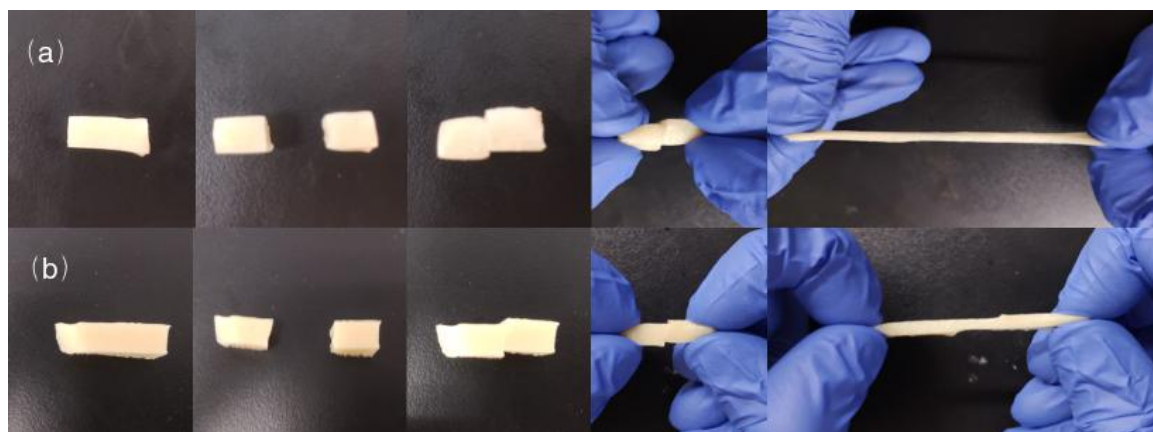


图 5 室温下放置 2 h 后 PU(CO1) (a) 和 PU(TMP1) (b) 的自愈合效果

Fig. 5 Self-healing effect of PU(CO1) (a) and PU(TMP1) (b) after 2 h at room temperature

定义  $R(\text{Stress})$  为 PU 自愈合后的拉伸强度与原拉伸强度的比例。定义  $R(\text{strain})$  为 PU 自愈合后的断裂伸长率与原断裂伸长率的比例。使用  $R(\text{Stress})$  和  $R(\text{strain})$  来表征 PU 的自愈合性能。把样品裁开, 两头整齐对接之后, 在可见光下室温条件放置 24 h 后, 测得的拉伸强度、断裂伸长率如图 5 所示。

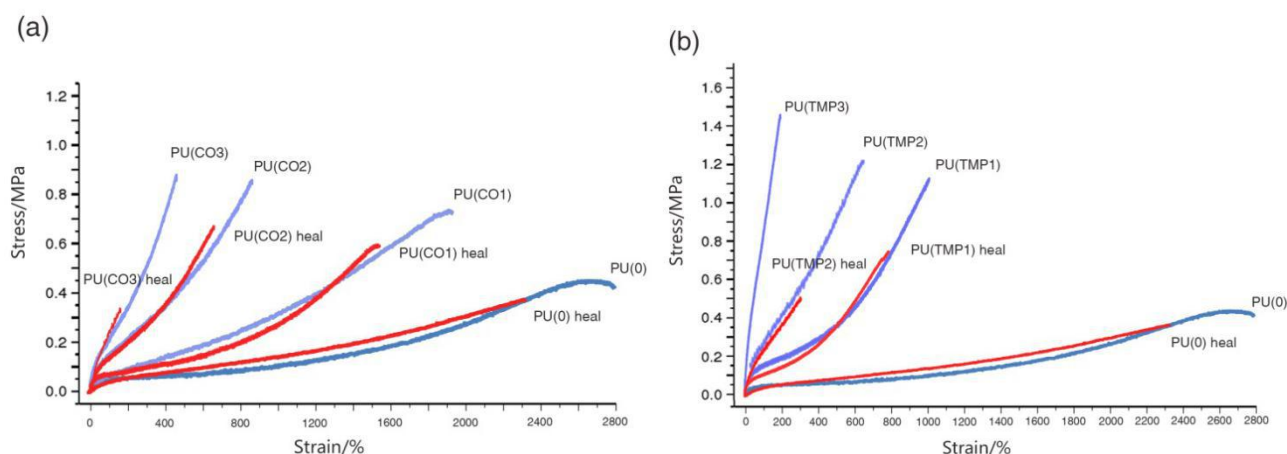


图 5 室温下放置 24 h 后 PU(CO)(a) 和 PU(TMP)(b) 的初始以及自愈合后应力应变曲线

Fig. 5 Initial and healing stress-strain curves of different proportions of PU(CO)(a) and PU(TMP)(b) at room temperature for 24 h

PU 样品的自愈合能力由两部分提供。其一是分子间共价键修复, 即双硫键的可逆反应; 其二是分子间非共价键自修复, 即酰胺基团 ( $-\text{CO}-\text{NH}-$ )、氨基甲酸酯基团 ( $-\text{NH}-\text{COO}-$ ) 会在分子链间形成的大量氢键

以及链缠结作用形成自修复能力。

在图 5 (a) 中, 未添加交联剂之前, 切断的 PU(0) 在 24 h 后  $R(\text{Stress})$  为 90.67%,  $R(\text{strain})$  为 80.45%。随着 CO 在 PU 中所占比例的提升, 分子链段交联度增大, 链段运动受限, 在室温下样品切面两端的链段很难紧密接触, 双硫键不容易发生动态交换反应, 因此样品的  $R(\text{Stress})$  以及  $R(\text{strain})$  均呈现下降趋势, 即自愈合能力不断下降。但是由于交联剂的加入使 PU 样品自愈后的拉伸强度均比 PU(0) 自愈后的拉伸强度要高。其中随着 CO 添加比例的增加, 样品自愈后拉伸强度出现先升高后下降的情况, 样品 PU(CO2) 的自愈后拉伸强度达到最大值 0.68 MPa。因此当 PPG 和 CO 的摩尔比为 7:3 时, 自愈后的拉伸强度最优。同样, 在图 5 (b) 中, 随着 TMP 的加入, 样品的  $R(\text{Stress})$  一直呈下降趋势, 由于 TMP 的  $M_n$  更小, 交联后对分子链段间的运动限制更加明显, 所以自愈后的样品拉伸强度与断裂伸长率均下降, PU(TMP3) 的自愈合能力消失。PU 样品自愈合后的力学性能如表 3 所示。由表 3 可知, 以链段长度适中的 CO 作为增强自愈合材料力学性能的交联剂具有更高添加比例的优势, 可为降低生产成本、提高自愈合聚氨酯力学性能方面提供参考。

表 3 自愈合后 PU 样品的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of PU samples after self-healing

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	$R(\text{Stress})$ /%	$R(\text{strain})$ /%
PU(0) heal	0.39	2295.35	90.67	80.45
PU(CO1) heal	0.60	1522.67	84.51	78.18
PU(CO2) heal	0.68	609.57	80.95	69.36
PU(CO3) heal	0.34	170.54	39.08	36.78
PU(TMP1) heal	0.75	765.92	65.79	75.67
PU(TMP2) heal	0.51	236.73	41.80	38.06
PU(TMP3) heal	-	-	-	-

### 3 结论

(1) CO 和 TMP 均能提高自愈合聚氨酯的拉伸强度, 但会降低断裂伸长率。(2) 随着交联剂的添加, 内部交联度提升, 自愈合 PU 的  $R(\text{Stress})$  和  $R(\text{strain})$  均呈下降趋势, 表明交联剂的加入会使材料的自愈合性能下降。(3) 当 PPG 和 CO 的摩尔比为 7:3 时, 样品的拉伸强度恢复率保持在 80% 以上, 同时自愈后的拉伸强度较 PU (0) 提升明显。同等添加比例下短链段交联剂 TMP 对 PU 自愈合性能消极影响更为明显。

## 参考文献:

- [1] 李海燕, 张丽冰, 王俊. 本征型自修复聚合物材料研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31 (7): 1549-1554.
- [2] Yilgör I, Yilgör E, Wilkes G L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review [J]. Polymer, 2015, 58: A1-A36.
- [3] 谭玉梅. 双硫键和酰脲键共存的动态聚合物的设计合成及其两维垂直动态性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [4] 黄晓文, 张士玉, 赵凯锋, 等. 含双硫键的自修复交联聚氨酯弹性体的合成与性能[J]. 高分子通报, 2018, (5): 67-72.
- [5] Xu Y, Chen D. A novel self-healing polyurethane based on disulfide bonds [J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 2016, 217 (10): 1191-1196.
- [6] Rekondo A, Martin R, Ruizdeluzuriaga A, et al. Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis [J]. Materials Horizons, 2014, 1 (2): 237-240.
- [7] Otsuka H, Nagano S, Kobashi Y, et al. A dynamic covalent polymer driven by disulfide metathesis under photoirradiation [J]. Chemical Communications, 2010, 46 (7): 1150-1152.
- [8] 白亚朋. 基于酰脲键和双硫键的交联聚氨酯的合成与自修复性能[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- [9] 徐兴旺, 沈伟, 刘佳莉, 等. 基于双硫键自修复高分子材料研究进展[J]. 广东化工, 2017, 44 (11): 124-126.
- [10] 唐丽荣, 王炜彬, 王清华, 等. 基于芳香基双硫键的乙酸酯化纳米纤维素/聚(脲-氨酯)自愈合材料[J]. 化工进展, 2017, 36 (4): 1381-1387.
- [11] 张士玉. 交联型聚氨酯的合成及其室温自修复性能的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- [12] 朱林华. 蓖麻油聚氨酯/聚苯乙烯互穿聚合物网络的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2006.
- [13] 刘菁. 蓖麻油作交联剂的聚氨酯弹性体的合成及性能[J]. 山西化工, 2012, 32 (6): 12-15.
- [14] 赵雨花, 刘娜, 冯月兰, 等. 短链和长链交联剂对水性聚氨酯性能的影响[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2016, 14 (1): 50-54.
- [15] 蒋洪权, 宋湛谦, 商士斌. 蓖麻油及其衍生物在聚氨酯中的应用研究进展[J]. 高分子通报, 2009 (8): 44-48.
- [16] 陈飞燕, 李宗亮, 陈洁, 等. 胍盐键合型聚氨酯涂料的制备及其抗菌防霉性能[J]. 功能高分子学报, 2017, 30 (3): 333-340.
- [17] An X, Chen J, Li Y, et al. Rational design of sustainable polyurethanes from castor oil: Towards simultaneous reinforcement and toughening [J]. Science China Materials, 2018: 61(7): 993-1000.