

文章编号: 1000-7032(2023)06-0985-10

自愈合发光聚氨酯弹性体的制备与性能

李子欣¹, 黄汉军¹, YOU Somary¹, 孟建卫², 王磊², 肖立柏^{3*}, 任相魁^{1*}

(1. 天津大学化工学院 化学工程联合国家重点实验室, 天津 300350;

2. 河北省地质实验测试中心, 河北省矿产资源与生态环境监测重点实验室, 河北保定 071051;

3. 西安近代化学研究所 含能材料全国重点实验室, 陕西西安 710065)

摘要: 聚氨酯材料具有优异的力学性能, 而发光自愈合聚氨酯在裂缝自诊断和修复等领域具有广阔的应用前景。本文将双(2-羟乙基)二硫化物(HEDS)和1-(4-羟基苯基)-1,2,2-三苯乙烯(TPE-OH)通过化学键链接到聚氨酯体系中, 制备了一种具有光致发光性质的自愈合聚氨酯(PUDS), 采用傅里叶红外光谱对其化学结构进行了表征, 通过X射线衍射仪、万能拉力试验机、荧光分光光度计等方法详细研究了材料的聚集态结构、力学性质、自愈合性能以及光致发光性质。实验结果表明, PUDS具有优异的光致发光性质, 其自愈合性能及力学性能与动态二硫键及硬段含量有关。随着动态二硫键含量的增加, 材料的自愈合性能逐渐增强, 但力学性能逐渐减弱; 随着硬段含量的增加, 其自愈合性能逐渐减弱, 但力学性能逐渐增强。因此, PUDS的力学性能和自愈合性能可通过改变动态二硫键及硬段的含量来调节。在工作中, 动态二硫键含量为6.9%(wt)时, 样品具有最佳的自愈合性能、力学性能以及光致发光性质。

关键词: 聚集诱导发光; 四苯基乙烯; 聚氨酯; 自愈合; 光致发光

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230005

Preparation and Properties of Self-healing Luminescent Polyurethane Elastomer

LI Zixin¹, HUANG Hanjun¹, YOU Somary¹, MENG Jianwei², WANG Lei², XIAO Libai^{3*}, REN Xiangkui^{1*}

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China;

2. Hebei Research Center for Geoanalysis, Hebei Key Laboratory of Mineral Resources and Ecological Environment Monitoring, Baoding 071051, China;

3. National Laboratory of Energetic Materials, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

* Corresponding Authors, E-mail: lbxchem@163.com; renxiangkui@tju.edu.cn

Abstract: Polyurethane materials have excellent mechanical properties, and luminescent self-healing polyurethanes have promising applications in areas such as crack self-diagnosis and repair. In this paper, a self-healing polyurethane (PUDS) with photoluminescent property was prepared by bonding bis(2-hydroxyethyl) disulfide (HEDS) and 1-(4-hydroxyphenyl)-1,2,2-tristyrene (TPE-OH) to a polyurethane system through chemical bonding, and its chemical structure was characterized by Fourier infrared spectroscopy. The aggregated structure, mechanical properties, self-healing properties and photoluminescence properties of PUDS were investigated in detail by X-ray diffraction, universal tensile tester, fluorescence spectrophotometer and other methods. The experimental results show that PUDS has excellent photoluminescence property, and its self-healing property and mechanical property are related to the dynamic disulfide bonding and hard segment content. With the increase of dynamic disulfide bonding, the self-

收稿日期: 2023-01-09; 修订日期: 2023-01-18

基金项目: 国家自然科学基金(21875157); 装备预研重点实验室基金(6142603190303); 化学工程联合国家重点实验室开放课题(SKI-ChE-20B04)

Supported by National Natural Science Foundation of China (21875157); Equipment Preliminary Research Key Laboratory Foundation(6142603190303); The Open Foundation of State Key Laboratory of Chemical Engineering(SKI-ChE-20B04)

healing property of materials gradually increases, but the mechanical property gradually decreases. With the increase of hard segment content, the self-healing property gradually decreases, but the mechanical property gradually increases. Therefore, the mechanical property and self-healing property of PUDS can be adjusted by changing the content of dynamic disulfide bonding and hard segment. In the work, the best self-healing property, mechanical property and photoluminescence property of the samples were obtained at 6.9%(wt) of dynamic disulfide bonding.

Key words: aggregation induced emission; tetraphenylethylene; polyurethane; self-healing; photoluminescence

1 引 言

近年来,聚氨酯(Polyurethane, PU)材料发展迅速,因具有优异的力学性能、耐老化性能以及制备简单等优点,被广泛应用于建筑、汽车、生物医学和纺织等领域^[1]。聚氨酯材料的种类有很多,例如,聚氨酯泡沫、聚氨酯弹性体、聚氨酯纤维复合材料、聚氨酯涂料和粘合剂等^[2]。其中,热塑性聚氨酯弹性体具有优异的拉伸性能和弹性恢复性能。因此,许多研究人员利用碳纳米管^[3-5]、MXene等^[6-8]修饰静电纺丝热塑性聚氨酯,制备了多种可穿戴式柔性应变传感器。此外,热塑性聚氨酯因其高载药量的特性而被应用于3D打印高药物含量的剂型^[9]。

聚氨酯虽然是一种机械性能十分优异的聚合物材料,但是像其他材料一样,在日常生活的使用中也会发生损坏而出现裂痕。因此,自愈合材料在近年来得到了广泛研究。当前聚氨酯实现自愈合的策略主要是利用动态键可逆重排作用实现自愈合,主要分为两种:(1)动态共价反应;(2)超分子相互作用^[10]。动态共价反应中包括动态金属配位键^[11-12]、动态硼-氮(B-N)配位键^[13]以及动态二硫键等^[14-17]。其中,动态二硫键因其中等温和的反应温度而被广泛使用。Dong等^[18]将动态二硫键嵌入在聚氨酯的硬链段中,锁定在粘弹性硬微相区域,该锁相设计在中等温度下表现出优异的机械性能和有效的愈合性。Tan等^[19]利用动态二硫键设计了一种热触发自愈合聚氨酯,以同时提高无机材料CsPbIBr₂ PSCs的效率和稳定性,高温下动态二硫键可修复钙钛矿薄膜中的缺陷。Park等^[20]利用芳香族二硫化物制备了一种透明且易于加工的热塑性聚氨酯,其拉伸强度和韧性可达6.8 MPa和26.9 MJ·m⁻³,并且芳香族二硫化物为其提供了优秀的室温自愈合性能。

传统聚氨酯材料在出现细小的裂纹时很难被发现,在某些情况下,未能及时发现并修复裂纹将

造成巨大的损失。因此,裂纹的定位和诊断是一项很重要的内容^[21]。聚氨酯凭借其特有的微相分离结构很容易被化学修饰,因此科研人员们对此展开了许多工作,例如将一些稀土配合物^[22-25]、荧光染料^[26-31]分子引入聚氨酯中以制备各种光致发光聚氨酯。传统的发光材料处于固态时会发生聚集导致猝灭效应(Aggregation caused quenching, ACQ),这使其在实际应用中受到了很大的限制。2001年,唐本忠^[32]课题组发现了聚集诱导发光(Aggregation induced emission, AIE)现象,为固态发光材料的制备提供了新的思路^[33-34]。其中,四苯基乙烯(Tetraphenylethylene, TPE)^[35-36]具有高固体发光效率、高产率和易于功能化的优点,是典型的AIE材料之一,被广泛应用于发光液晶、有机发光二极管、离子识别和传感等领域。

考虑到聚氨酯材料在自愈合、裂纹定位可视化等方面的需求,结合TPE分子的AIE特性,本文将二硫键和TPE嵌入在聚氨酯的硬段部分,制备了一种具有光致发光性质的自愈合聚氨酯弹性体材料。二硫键为聚氨酯提供了自愈合性能,TPE使该体系具有光致发光的性质。使用广角X射线衍射研究了其聚集态结构,通过拉伸实验对其力学性能以及自愈合性能进行了表征,使用荧光分光光度计对其光致发光性质进行了表征。实验结果表明,二硫键含量为6.9%的样品(PUDS)具有最佳的力学性能、自愈合性能以及光致发光性能。

2 实 验

2.1 材料

聚四亚甲基醚二醇(PTMG, $M_n=1\ 000\text{ g/mol}$),天津希恩思奥普德科技有限公司;4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI), >90.0%(GC),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),98%,安徽泽升科技有限公司;双(2-羟乙基)二硫化物,≥90%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;1,4-丁二醇(BDO),99%,天津希恩思奥

普德科技有限公司;1-(4-羟基苯基)-1,2,2-三苯乙烷,>98%(GC),上海麦克林生化科技有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),99.9%,超干,含分子筛,Water $\leq 3.0 \times 10^{-5}$,安徽泽升科技有限公司。

2.2 分析测试仪器

采用美国 Nicolet 6700 傅立叶变换红外光谱仪分析样品所含的特征官能团,采用衰减全反射方法,扫描波数范围为 $4000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$;使用日本理学 SmartLab(9KW)型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的聚集态结构,扫描范围为 $10^\circ \sim 40^\circ$;通过德国布鲁克 Bruker Dimension icon 原子力显微镜(AFM)研究了样品的表面形貌特征,扫描范围为 $5 \mu\text{m}$,扫描频率为 0.25 Hz ;使用瑞士梅特勒-托利多 TGA/DSC1 同步热分析仪测试了样品的热稳定性;使用美国 TA Q800 动态热机械分析仪(DMA)研究了样品的动态力学性能;通过 WDW-05L 型电子万能试验机测试每个样品的力学性能和自愈合性能;采用日立 F-2500 荧光分光光度计分析了样品的荧光发射性质;使用日本岛津 UV-1800 紫外可见分光光度计测定了样品的光学透过率。

2.3 合成方法

以 PUDS-3 为例详细介绍合成步骤。首先称取 4.00 g PTMG 和一滴 DBTDL 于三口圆底烧瓶中,于 120°C 下真空干燥 2 h 以除去水分。干燥完毕后向体系中充满氮气,将温度降至 80°C ,通过注射器加入 3.15 g HMDI,恒温反应 3 h 。预聚反应完成后,将温度降至 65°C ,先向反应体系加入 30 mL 无水 DMF,然后用 10 mL 无水 DMF 溶解 0.62 g HEDS,加入到反应体系中,恒温反应 2 h 。扩链反应完成后,用 5 mL 无水 DMF 溶解 0.02 g TPE-OH,加入到反应体系中,恒温反应 2 h 。反应完毕后,将混合溶液倒入硅胶模具中,放入烘箱, 40°C 加热 12 h ,再升温至 50°C 加热 12 h ,最后升温至 60°C 加热 12 h 以挥干溶剂。最后得到无色透明的聚氨酯弹性体薄膜,命名为 PUDS-3。合成路线如图 1 所示。其他样品也可通过相同的方法制得。为了作对照,空白组样品用 BDO 代替 HEDS 作为扩链剂加入到聚氨酯体系中,命名为 PUDS-0。四种 PUDS 样品的单体组成见表 1。PUDS 样品的二硫键含量(C_{PUDS})计算公式如下:

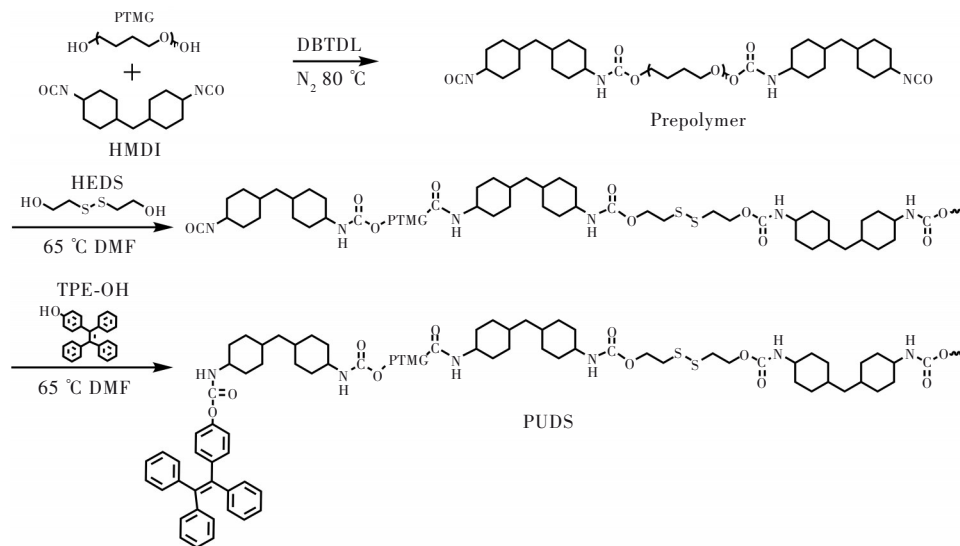


图1 PUDS的合成路线

Fig.1 Synthetic routes of PUDS

表1 PUDS的配方

Tab.1 Formulation of PUDS

样品	PTMG/g	HMDI/g	HEDS/g	TPE-OH/g	量比(PTMG:HMDI:HEDS)	S-S含量/%
PUDS-0	4	3.15	0	0.02	1:3:0	0
PUDS-3	4	3.15	0.62	0.02	1:3:1	3.29
PUDS-5	4	4.20	1.23	0.02	1:4:2	5.42
PUDS-7	4	5.25	1.85	0.02	1:5:3	6.90

$$C_{\text{PUDS}} = \frac{2 \cdot n_{\text{HEDS}} \cdot M_{\text{S}}}{m_{\text{PTMG}} + m_{\text{HMDI}} + m_{\text{HEDS}} + m_{\text{TPE-OH}}} \times 100\%, \quad (1)$$

其中, n_{HEDS} 指 HEDS 的量 (mol); M_{S} 为硫元素的相对原子质量 (g/mol); m_{PTMG} 、 m_{HMDI} 、 m_{HEDS} 、 $m_{\text{TPE-OH}}$ 分别代表 PTMG、HMDI、HEDS、TPE-OH 的质量 (g)。

3 结果与讨论

3.1 PUDS 的红外光谱分析

我们进行了红外光谱实验来确认聚合物的生成, PUDS-0~PUDS-7 的红外光谱如图 2 所示。对应于 HMDI 单体的 $2\,260\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰消失, 与此同时, 在 $3\,320\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,699\text{ cm}^{-1}$ 处出现了对应于氨基甲酸酯键的 $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 异氰酸酯键的消失以及氨基甲酸酯键的出现证明了 PUDS 聚合物的成功合成。此外, PUDS 系列聚合物中均出现了对应于亚甲基 $2\,922\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,856\text{ cm}^{-1}$ 的反对称伸缩振动峰和醚键 $1\,097\text{ cm}^{-1}$ 的伸缩振动峰, 证明了 PUDS 中聚醚软段已成功引入。

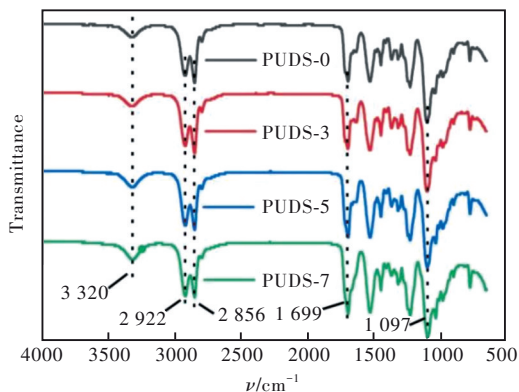


图 2 PUDS 的红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of PUDS

3.2 PUDS 的聚集态结构

红外光谱证实了聚合物的生成, 之后我们通过广角 X 射线衍射 (WAXD) 进一步研究了 PUDS

的微观结构。如图 3 所示, PUDS-0~PUDS-7 均只在 $2\theta = 19^\circ$ 的位置有一个对应于非晶态聚合物的短程有序的衍射峰。不含动态二硫键的 PUDS-0 衍射峰的强度最高, 二硫键含量的增加使得 PUDS 的分子量增加, 分子链之间的缠结导致 PUDS 聚合物的非晶区扩大, 从而衍射峰强度逐渐减小。当 HEDS 扩链剂的含量达到最高的 6.9% 时, PUDS-7 的衍射峰强度最低, 峰形明显趋于平缓, 证实二硫键的引入能有效改变 PUDS 体系中分子链的聚集状况。

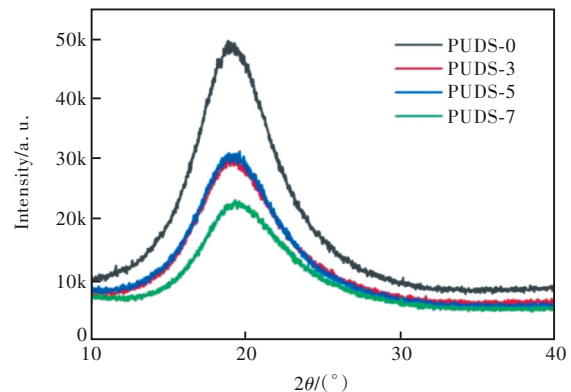


图 3 PUDS 的 X 射线衍射谱

Fig.3 X-ray diffraction pattern of PUDS

聚氨酯具有典型的微相分离结构。为了进一步分析 PUDS 的微相分离结构, 我们通过原子力显微镜观察了其表面形貌。如图 4 所示, 亮区和暗区是不相容的。亮区和暗区分别代表硬段相和软段相, 亮区呈弥散分布状, 暗区呈连续分布状。从图中不难看出, PUDS-0 的亮区明显少于 PUDS-3、PUDS-5 和 PUDS-7, 这是因为二硫键的引入使得硬链段的活动能力加强, 从而使得硬段分布更加均匀, 亮区增加。两相结构对 PUDS 材料的力学性能具有至关重要的影响: 软段相含量增加可以提高材料的断裂伸长率和韧性; 硬段相含量增加可以提高材料的断裂强度和刚性。

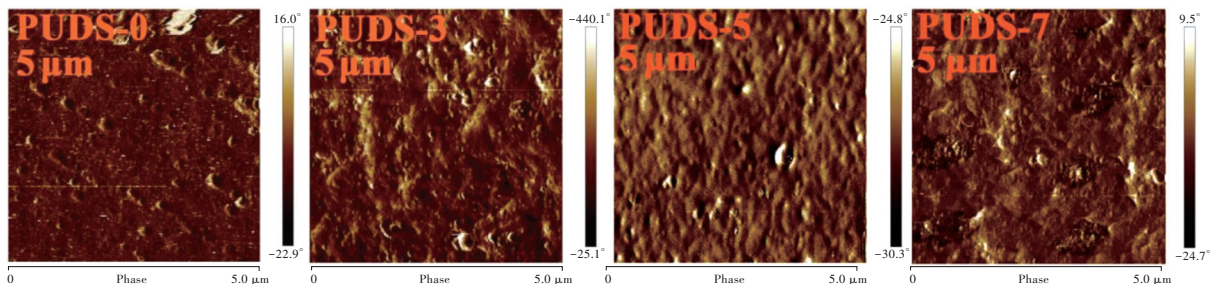


图 4 PUDS 的 AFM 表面形貌图

Fig.4 AFM surface topography of PUDS

3.3 PUDS的热稳定性

热稳定性是聚氨酯样品应用的重要指标之一,因此我们对所有样品进行了热重分析测试。PUDS的TGA曲线如图5所示,PUDS-0、PUDS-3、PUDS-5、PUDS-7在5%失重时的温度分别为299,301,294,289 °C,表明PUDS具有良好的热稳定性。PUDS-0和PUDS-3硬段含量基本一致,不同的是PUDS-3引入了二硫键,但是它们的初始分解温度相差很小,说明二硫键对PUDS的热稳定性影响不大。而PUDS-3、PUDS-5、PUDS-7三组样品,随着硬链段含量的增加,PUDS初始分解温度降低,因此PUDS-7因其硬链段含量最高而最先开始分解。结果表明,聚氨酯弹性体的硬链段比软链段更容易发生热分解。

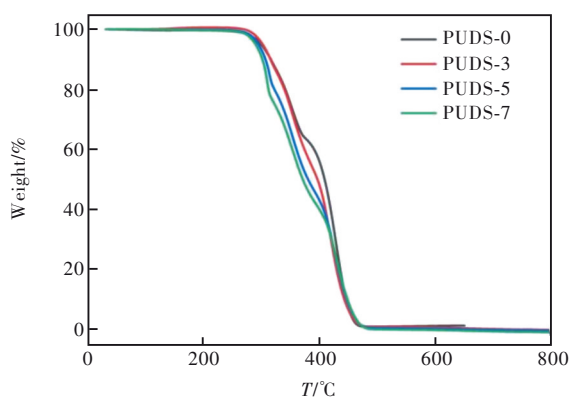


图5 PUDS的TGA曲线

Fig.5 TGA curves of PUDS

3.4 PUDS的力学性能

我们通过DMA对PUDS的力学性能对温度的敏感性进行了表征,图6显示了所有PUDS样品的储能模量(E')和损耗因子($\tan\delta$)随温度的变化。 $\tan\delta$ 曲线的峰值温度就是PUDS聚合物的玻璃化转变温度(T_g),从图中可以得出PUDS-0、PUDS-3、PUDS-5、PUDS-7的 T_g 分别为38.15,30.65,41.63,57.00 °C,较低的玻璃化转变温度证明PUDS可划分为聚氨酯弹性体材料。同时PUDS-3~PUDS-7在玻璃化转变区内储能模量的变化速率比不含二硫键的PUDS-0快,说明二硫键的引入能够增加聚合物分子链段的运动能力,使体系的粘弹性在玻璃化转变后出现较大变化。这一结果与WAXD实验相一致,证明动态二硫键的引入对聚合物体系的微观相行为有着显著影响。

之前的实验结果表明动态二硫键的引入使得PUDS体系的分子链活动能力加强。为了评估PUDS的拉伸力学性能,我们对每组样品进行拉

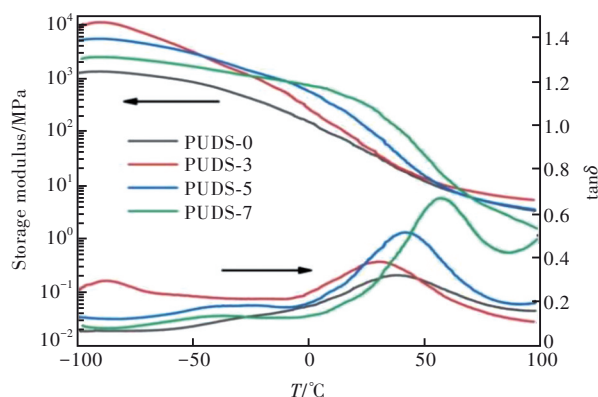


图6 PUDS的DMA曲线

Fig.6 DMA curves of PUDS

伸测试得到如图7所示的应力-应变曲线。与PUDS-0相比较,引入动态二硫键的PUDS-3模量较低,断裂伸长率较高,达到了381.19%(如图7插图所示),韧性随着二硫键的增加得到了明显改善。从图7中我们可以看出,PUDS-5和PUDS-7的断裂强度明显高于PUDS-0和PUDS-3,但是韧性稍差,断裂伸长率稍低,这是因为PUDS-5和PUDS-7的硬段含量明显高于PUDS-0和PUDS-3,随着硬段含量的增加,氢键含量逐渐增加,硬段之间的相互作用增强,从而表现为断裂强度增加。其中PUDS-5强度最高,其断裂强度为25.85 MPa。PUDS-5的断裂强度高于PUDS-7,这可归因于硬段含量和二硫键含量的共同作用,且二硫键含量占主导作用。综上所述,PUDS样品的力学性能可以通过改变硬段和二硫键的含量来调节。

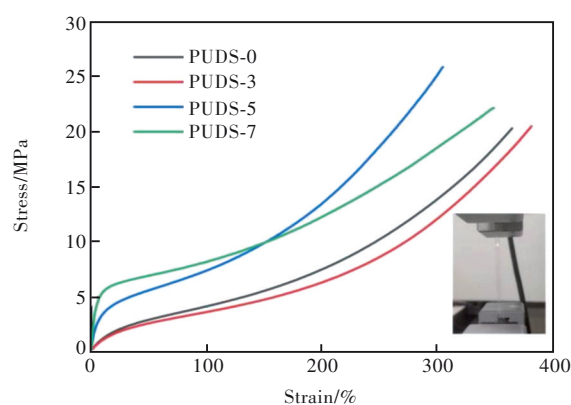


图7 PUDS的应力-应变曲线,插图:PUDS-3哑铃样条的拉伸实物图。

Fig.7 Stress-strain curves of PUDS. Inset: stretching photo of PUDS-3 dumbbell sample.

3.5 PUDS的自愈合性质

从XRD和力学性能的测试中我们得到PUDS是一类良好的弹性体材料。在实际生产和生活

中,具有自愈合能力的弹性体材料能显著提高产品的质量 and 使用寿命。PUDS 分子链段的活动性随着动态二硫键的引入有明显提升,因此我们考察了体系的自愈合能力。图 8 是 PUDS-7 的原始、切断和愈合后实物图。我们先将切断的两个 PUDS-7 样品切片自然接触 30 s,然后在 90 °C 下静置 24 h。可以看到 PUDS-7 在 24 h 后基本愈合,没有明显的切割痕迹。之后我们对 PUDS-3、PUDS-5、PUDS-7 切断后自愈合的样品进行拉伸测试,原始和愈合后的应力-应变曲线如图 9 所示。原始 PUDS-3 和 PUDS-5 断裂伸长率均能达到 275% 以上,而自愈合样品的断裂伸长率不到 50%,这是因为二硫键含量太低导致自愈合效果太差。而 PUDS-7 原始和自愈合样品的应力-应变曲线基本一致,力学性能略微超出原始样品,证明二硫键有效调节了 PUDS-7 的分子排列,愈合断面消除了内部结构缺陷。综上所述,随着二硫键含量的增加,PUDS 的自愈合性能逐渐增强。

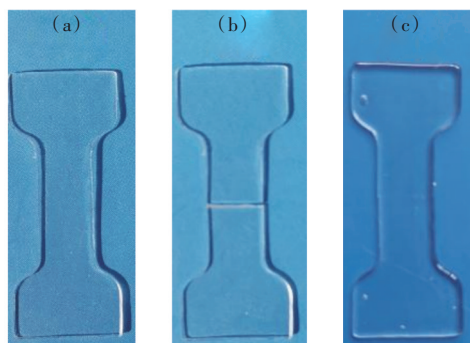


图 8 PUDS-7 的实物图:(a)原始;(b)切断;(c)愈合。

Fig.8 Photos of PUDS-7: (a) original, (b) severed, (c) healed.

PUDS 的自愈合效率采用如下公式计算:

$$\eta_{\text{heal}} = \frac{I_{\text{heal}}}{I_{\text{org}}} \times 100\%, \quad (2)$$

其中, η_{heal} 为自愈合效率(%); I_{heal} 为愈合样品 PUDS-3、PUDS-5、PUDS-7 的拉伸强度(MPa); I_{org} 表示原始样品 PUDS-3、PUDS-5、PUDS-7 的拉伸强度(MPa)。

根据公式(2)和图 9 的数据可以计算出 PUDS-3、PUDS-5、PUDS-7 的自愈合效率,如图 10 所示。从图 10 可以看出 PUDS-3 和 PUDS-5 的自愈合效率极低,基本没有自愈合性能。而 PUDS-7 的自愈合效率非常高,达到了惊人的 106.37%,并且其断裂应力也有 21.61 MPa,如此高的机械强度和自愈合效率使其在实际应用中有着巨大的应

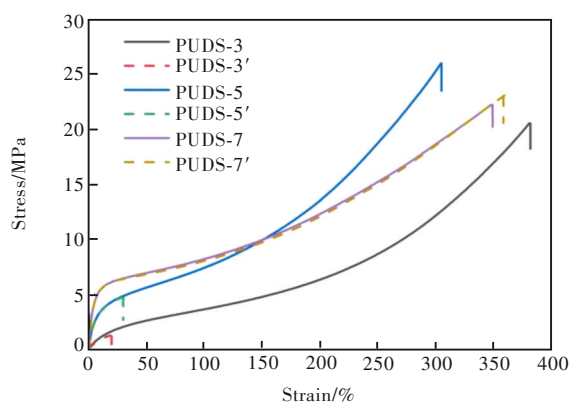


图 9 PUDS 的应力-应变曲线(实线和相应的虚线分别代表原始样品和在 90 °C 下愈合 24 h 后的断裂样品)

Fig.9 Stress-strain curves of PUDS (solid lines and corresponding dashed lines represent the original samples and the fractured samples after healing at 90 °C for 24 h, respectively)

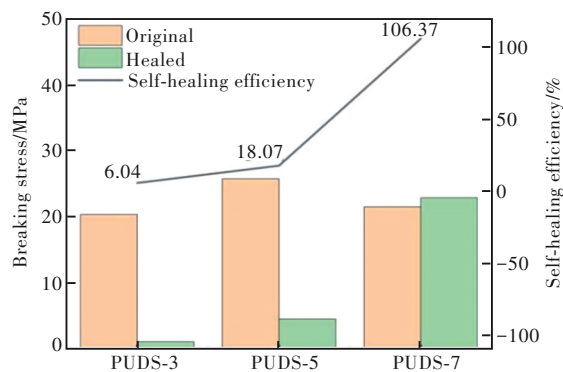


图 10 PUDS 的断裂应力(原始和愈合后的样品)和自愈合效率

Fig.10 Breaking stress (original and healed samples) and self-healing efficiency of PUDS

用潜力。

本文工作中的 PUDS 样品由惰性的软链段和动态的硬链段组成,其中软链段由 PTMG 聚醚构成,而硬链段由 HMDI、HEDS、TPE-OH 组成。由

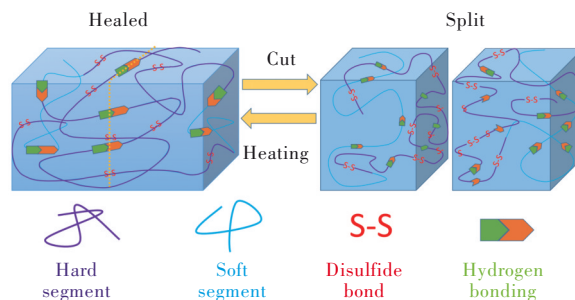


图 11 PUDS 的自愈合机理示意图

Fig.11 Schematic diagram of the self-healing mechanism of PUDS

于氨基甲酸酯键的存在,聚氨酯体系中存在大量的氢键,从而形成微相分离结构。动态二硫键的存在使得硬链段具有良好的活动能力。如图11所示,当该PUDS样品被切断时,硬链段中的氢键和动态二硫键会断开,在 T_g 以上的温度加热一定时间后,断裂的动态二硫键和氢键会重新排列结合使样品恢复原样。

3.6 PUDS的光致发光性质

四苯基乙烯(TPE)作为典型的聚集诱导发光基元,在固态具有优秀的光致发光能力。因此我们对PUDS-0、PUDS-3、PUDS-5、PUDS-7的荧光发射行为进行了研究。如图12所示,PUDS-0、PUDS-3、PUDS-5、PUDS-7的最大发射波长均在465 nm处,相比于TPE单体的荧光发射有所红移。TPE基元在聚合物中被压缩导致平面化、共轭效应有所增加,故而荧光光谱红移。PUDS-0、PUDS-3、PUDS-5、PUDS-7的发光强度与聚氨酯体系的有序程度有关。二硫键含量的增加使体系更加无序,发光强度减弱;而硬段含量的增加使体系趋于有序,发光强度增强。图12插图展示了PUDS-0、PUDS-3、PUDS-5、PUDS-7在365 nm紫外照射下的发光情况。可以看出四种样品均发出青色荧光,发光强度较强,证明了TPE-OH的引入使PUDS表现出良好的光致发光性质。

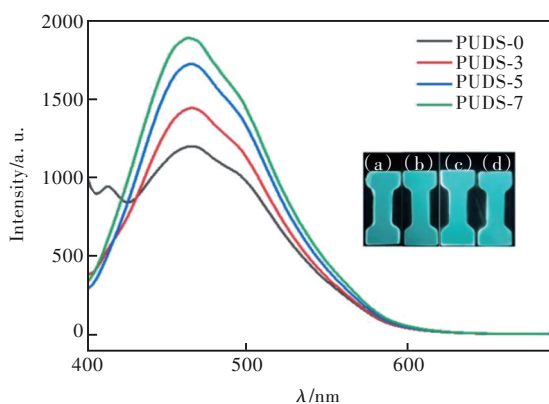


图12 PUDS薄膜样品的荧光光谱。插图为PUDS的荧光实物图:(a)PUDS-0;(b)PUDS-3;(c)PUDS-5;(d)PUDS-7(在365 nm紫外灯下照射)。

Fig.12 Fluorescence spectra of PUDS film samples. Inset: fluorescence photos of PUDS-0 (a), PUDS-3 (b), PUDS-5 (c), PUDS-7 (d) (under 365 nm UV lamp irradiation).

聚合物的内部裂纹显著影响材料的使用寿命和安全,而内部裂纹往往细小,不易被观察到。在裂纹处由于内应力很大,聚集诱导发光材料往往

会出现荧光增强效应,能够有效观察到裂纹的存在。结合PUDS材料中TPE基元和二硫键的存在,我们考察了PUDS-7的裂纹自诊断和划痕自愈合性能。如图13(a)所示,我们在PUDS-7薄膜上刻出“TJU”字样,在365 nm紫外灯照射下薄膜呈现青色荧光发射,在“TJU”处出现明显的荧光增强。在90 °C下加热5 h后可以看到“TJU”划痕完全消失(图13(b)),说明该样品具有良好的自愈合能力。这种裂纹自诊断和自愈合的集成设计开发了一种新颖、简便、低成本的方法来避免裂纹的扩展和积累,并延长聚合物的使用寿命。

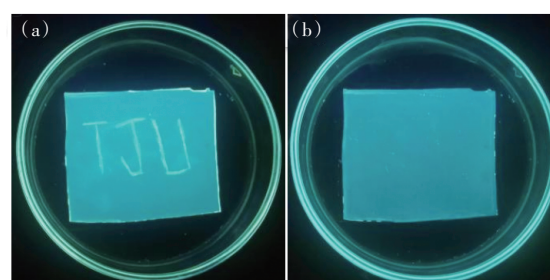


图13 PUDS-7薄膜上的裂纹“TJU”在90 °C下愈合0 h(a)、5 h(b)后的荧光实物图(在365 nm紫外灯下照射)。

Fig.13 Fluorescence photos of cracked “TJU” on PUDS-7 film heated at 90 °C after 0 h(a), 5 h(b)(under 365 nm UV lamp irradiation).

3.7 PUDS薄膜的光学透明性

PUDS薄膜是无色且高度透明的,PUDS-7的薄膜实物图如图14插图所示。薄膜呈无色透明状,薄膜下的校徽清晰可见。为了定量分析PUDS薄膜的透明度,我们通过紫外-可见分光光度测试得到PUDS薄膜的透射光谱,如图14所示。

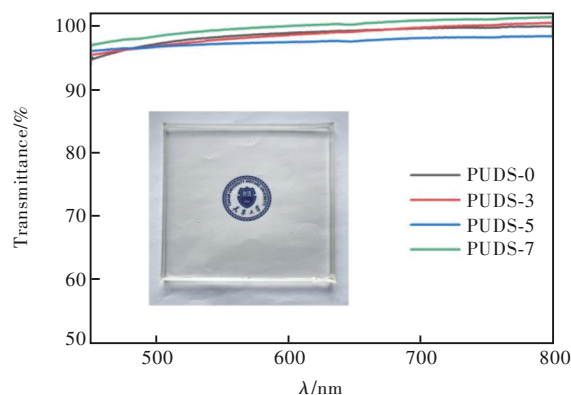


图14 PUDS薄膜的透射光谱(膜厚约0.5 mm),插图:PUDS-7的透明薄膜实物图。

Fig.14 Transmission spectra of PUDS films (film thickness: ~0.5 mm). Inset: transparent film photos of PUDS-7.

四种 PUDS 薄膜的透过率无明显差异,均在 94% 以上。其中,PUDS-7 的透过率更是达到了 97% 以上,该值与石英玻璃的透明度相近,这意味着其在光学器件领域有着巨大的应用潜力。

4 结 论

本工作制备了一种基于 TPE 和二硫键的透明自愈合发光聚氨酯 PUDS,其断裂强度达 20.46~25.85 MPa。同时,动态二硫键为 PUDS 提供了优异的自愈合能力,PUDS-7 在中等温度下的自愈合效率接近 100%。由于其无色透明且具有自愈合能力,该类聚氨酯材料在光学镜头、汽车和柔性显示屏的

保护膜等领域具有潜在的应用价值。此外,由于引入了具有聚集诱导发光特性的 TPE 发色团,PUDS 具有良好的光致发光性质,其发光强度与聚氨酯体系的有序程度有关。二硫键含量的增加使体系更加无序,发光强度减弱;而硬段含量的增加使体系趋于有序,发光强度增强。因此,该工作为具有裂纹自诊断和自愈合性能的透明聚氨酯弹性体的制备提供了新的设计思路。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230005>。

参 考 文 献:

- [1] AKINDOYO J O, BEG M D H, GHAZALI S, *et al.* Polyurethane types, synthesis and applications—a review [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(115): 114453-114482.
- [2] ENGELS H W, PIRKL H G, ALBERS R, *et al.* Polyurethanes: versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52(36): 9422-9441.
- [3] REN M N, ZHOU Y J, WANG Y, *et al.* Highly stretchable and durable strain sensor based on carbon nanotubes decorated thermoplastic polyurethane fibrous network with aligned wave-like structure [J]. *Chem. Eng. J.*, 2019, 360: 762-777.
- [4] LI Y H, ZHOU B, ZHENG G Q, *et al.* Continuously prepared highly conductive and stretchable SWNT/MWNT synergistically composited electrospun thermoplastic polyurethane yarns for wearable sensing [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(9): 2258-2269.
- [5] HE Z L, ZHOU G H, BYUN J H, *et al.* Highly stretchable multi-walled carbon nanotube/thermoplastic polyurethane composite fibers for ultrasensitive, wearable strain sensors [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(13): 5884-5890.
- [6] GAO Q S, PAN Y M, ZHENG G Q, *et al.* Flexible multilayered MXene/thermoplastic polyurethane films with excellent electromagnetic interference shielding, thermal conductivity, and management performances [J]. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, 2021, 4(2): 274-285.
- [7] CHEN Q, GAO Q S, WANG X, *et al.* Flexible, conductive, and anisotropic thermoplastic polyurethane/polydopamine/MXene foam for piezoresistive sensors and motion monitoring [J]. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, 2022, 155: 106838-1-8.
- [8] JIA Z X, LI Z J, MA S F, *et al.* Constructing conductive titanium carbide nanosheet (MXene) network on polyurethane/polyacrylonitrile fibre framework for flexible strain sensor [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2021, 584: 1-10.
- [9] VERSTRAETE G, SAMARO A, GRAYMONPRÉ W, *et al.* 3D printing of high drug loaded dosage forms using thermoplastic polyurethanes [J]. *Int. J. Pharm.*, 2018, 536(1): 318-325.
- [10] AGUIRRÉSAROBÉ R H, NEVEJANS S, RECK B, *et al.* Healable and self-healing polyurethanes using dynamic chemistry [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2021, 114: 101362-1-31.
- [11] ZHANG Q H, NIU S M, WANG L, *et al.* An Elastic Autonomous self-healing capacitive sensor based on a dynamic dual crosslinked chemical system [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(33): 1801435-1-8.
- [12] ZHANG L Z, LIU Z H, WU X L, *et al.* A highly efficient self-healing elastomer with unprecedented mechanical properties [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(23): 1901402-1-8.
- [13] SONG K, YE W J, GAO X C, *et al.* Synergy between dynamic covalent boronic ester and boron-nitrogen coordination: strategy for self-healing polyurethane elastomers at room temperature with unprecedented mechanical properties [J]. *Mater. Horiz.*, 2021, 8(1): 216-223.
- [14] WANG X, ZHANG H J, YANG B, *et al.* A colorless, transparent and self-healing polyurethane elastomer modulated by

- dynamic disulfide and hydrogen bonds [J]. *New J. Chem.*, 2020, 44(15): 5746-5754.
- [15] DENG X Y, XIE H, DU L, *et al.* Polyurethane networks based on disulfide bonds: from tunable multi-shape memory effects to simultaneous self-healing [J]. *Sci. China Mater.*, 2019, 62(3): 437-447.
- [16] CHANG K, JIA H, GU S Y. A transparent, highly stretchable, self-healing polyurethane based on disulfide bonds [J]. *Eur. Polym. J.*, 2019, 112: 822-831.
- [17] LIU M C, ZHONG J, LI Z J, *et al.* A high stiffness and self-healable polyurethane based on disulfide bonds and hydrogen bonding [J]. *Eur. Polym. J.*, 2020, 124: 109475-1-10.
- [18] LAI Y, KUANG X, ZHU P, *et al.* Colorless, transparent, robust, and fast scratch-self-healing elastomers *via* a phase-locked dynamic bonds design [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(38): 1802556-1-8.
- [19] ZHANG Q Y, DUAN J L, GUO Q Y, *et al.* Thermal-triggered dynamic disulfide bond self-heals inorganic perovskite solar cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(8): 202116632-1-5.
- [20] 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): 1705145-1-8.
- [21] CHEN X X, ZHONG Q Y, CUI C H, *et al.* Extremely tough, puncture-resistant, transparent, and photoluminescent polyurethane elastomers for crack self-diagnose and healing tracking [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(27): 30847-30855.
- [22] GAO L J, LI C, WANG C Z, *et al.* Structure and luminescent property of polyurethane bonded with Eu^{3+} -complex [J]. *J. Lumin.*, 2019, 212: 328-333.
- [23] HARA H, TAKESHITA S, ISOBE T, *et al.* A unique photofunction of $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ nanophosphor: photoluminescent indication for photochemical decomposition of polyurethane [J]. *Mater. Sci. Eng. : B*, 2013, 178(5): 311-315.
- [24] YANG Y Q, XIAO B H, HU X H, *et al.* A long-life green fluorescent waterborne polyurethane-based Tb(III) ternary complex with UV shielding [J]. *Prog. Org. Coat.*, 2022, 168: 106892.
- [25] 刘丽明, 杨发福, 郭红玉, 等. Eu^{3+} -四取代杯[4]芳烃酞乙醇胺配合物的合成及其荧光性能 [J]. *合成化学*, 2008, 16(1): 43-45.
- LIU L M, YANG F F, GUO H Y, *et al.* Synthesis of Eu^{3+} -calix[4]arene ethanolamide complex and its fluorescence property [J]. *Chin. J. Synth. Chem.*, 2008, 16(1): 43-45. (in Chinese)
- [26] CHUNG Y C, CHOI J W, LEE S H, *et al.* Investigation of fluorescent shape memory polyurethanes grafted with various dyes [J]. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2011, 32(8): 2988-2996.
- [27] CHUNG Y C, YANG K, CHOI J W, *et al.* Characterisation and application of polyurethane copolymers grafted with photoluminescent dyes [J]. *Color. Technol.*, 2014, 130(4): 305-313.
- [28] SAGARA Y, KARMAN M, SEKI A, *et al.* Rotaxane-based mechanophores enable polymers with mechanically switchable white photoluminescence [J]. *ACS Cent. Sci.*, 2019, 5(5): 874-881.
- [29] WANG Z J, MA Z Y, WANG Y, *et al.* A novel mechanochromic and photochromic polymer film: when rhodamine joins polyurethane [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(41): 6469-6474.
- [30] 黄一绥, 杨发福, 郭红玉. 茈酰亚胺接枝纤维素的合成与染料吸附性能 [J]. *应用化学*, 2014, 31(8): 892-900.
- HUANG Y S, YANG F F, GUO H Y. Synthesis and properties of cellulose resin crosslinked with perylene tetracarboxylic diimides [J]. *Chin. J. Appl. Chem.*, 2014, 31(8): 892-900. (in Chinese)
- [31] 谢琼, 施叶卉, 吴玉芹, 等. 新型水溶性茈分子探针的合成及对氨基酸的识别 [J]. *广州化工*, 2015, 43(9): 65-66.
- XIE Q, SHI Y H, WU Y Q, *et al.* The synthesis of novel soluble perylene molecular probe and its recognition on amino acids [J]. *Guangzhou Chem. Ind.*, 2015, 43(9): 65-66. (in Chinese)
- [32] LUO J D, XIE Z L, LAM J W Y, *et al.* Aggregation-induced emission of 1-methyl-1, 2, 3, 4, 5-pentaphenylsilole [J]. *Chem. Commun.*, 2001, (18): 1740-1741.
- [33] 曹祥建, 左新晓, 孟振功, 等. 二氰基二苯乙烯基苯衍生物合成及力致发光变色性能 [J]. *发光学报*, 2021, 42(7): 976-983.
- CAO X J, ZUO X X, MENG Z G, *et al.* Synthesis and mechanofluorochromic property of dicyanodistyrylbenzene derivative [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(7): 976-983. (in Chinese)
- [34] 王嘉慧, 曾晓璇, 吴玥, 等. 具有 pH 响应性能的聚集诱导发光材料制备与表征 [J]. *发光学报*, 2021, 42(3):

311-318.

WANG J H, ZENG X X, WU Y, *et al.* Synthesis and characterization of pH-responsive material with Aggregation-induced Emission property [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(3): 311-318. (in Chinese)

- [35] 曾雨婷, 张艳芳, 黄汉军, 等. 四苯基乙烯室温液晶发光材料的制备与表征 [J]. *化学工业与工程*, 2022, 39(3): 26-32.

ZENG Y T, ZHANG Y F, HUANG H J, *et al.* Preparation and characterization of tetraphenylethylene derivative as room temperature liquid crystalline luminescent material [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2022, 39(3): 26-32. (in Chinese)

- [36] ZENG Y T, GAO S Y, TRASKOVSKIS K, *et al.* Polyhedral oligosilsesquioxane tethered tetraphenylethylene as turn-on fluorescent sensor for fluoride ions detection [J]. *Dyes Pigm.*, 2021, 193: 109491-1-6.



李子欣(1999-),男,天津人,硕士研究生,2021年于天津大学获得学士学位,主要从事发光聚氨酯的制备及性能的研究。

E-mail: zixinli@tju.edu.cn



任相魁(1980-),男,河北邢台人,博士,教授,2010年于南开大学获得博士学位,主要从事小分子及高分子材料的聚集态结构和光电性质的研究。

E-mail: renxiangkui@tju.edu.cn



肖立柏(1982-),男,河北承德人,博士研究生,研究员,2009年于太原理工大学获得硕士学位,主要从事含能材料性能评估及调控的研究。

E-mail: lbxchem@163.com