

http://pmse.scu.edu.cn

基于动态亚胺键的生物基自修复可回收聚氨酯的制备及性能

潘政, 赵琦, 薛逸娇, 薄采颖, 张猛, 周永红

(中国林业科学研究院南京林产化学工业研究所, 江苏 南京 210047)

摘要:文中采用糠胺为起始原料,合成了一种生物基咪唑二胺,与香草醛发生曼尼希反应,得到含有动态亚胺键的席夫碱,将其作为扩链剂与聚氨酯预聚体混合后,最终获得了一种兼具自修复和可回收性的聚氨酯弹性体。通过分子设计,调节软硬段比例来控制聚氨酯的力学性能和自修复性能。通过核磁和红外证明了席夫碱的形成,差示扫描量热法、偏光共振显微镜和万能拉力试验机系统研究了可逆亚胺键的引入对弹性体自修复和可回收性能的影响。当硬段、软段和扩链剂摩尔比为3:1:2时,弹性体在80℃加热2h,自修复效率可达97.5%。同时,动态亚胺键的存在使得材料在室温条件即可实现再次回收。结果表明,上述聚氨酯弹性体具有优异的自修复及可回收性能,生物基席夫碱在绿色复合材料的修复再利用方面有巨大的应用潜力。

关键词:自修复;可回收;聚氨酯;亚胺键;生物基

中图分类号:

文献标识码:A

文章编号:1000-7555(2022)12-000

聚氨酯是一种主链上含有氨基甲酸酯链节(—NHCOO—)的有机高分子聚合物,根据合成工艺的不同,可分为涂料、胶黏剂、泡沫及弹性体等,因其良好的耐磨、耐低温、耐老化性及高硬度、高弹性等特性,被广泛应用于日用品、建筑、家电等领域^[1]。然而,其在使用过程中会不可避免地受到损伤,导致材料的力学性能和热性能出现不同程度的下降,缩短材料的使用寿命。

自修复材料是一种新型的智能材料,能够像人体皮肤一样完全或者部分修复,在可穿戴装置、生物医学、汽车涂料等方面有巨大的应用前景,故引起了人们的广泛关注^[2]。通常,自修复系统根据触发条件的不同主要分为2类,外援型自修复和本征型自修复。前者是预先通过微胶囊或微脉管将修复剂引入材料中,达到自修复的目的,但是修复剂用量有限且制备复杂,多处于实验研究阶段,制备的复合材料都是较为简单的基材结构。本征型自修复体系则是通过动态可逆共价键或非共价键的

断裂与重组来实现损伤部分的修复。许多可逆键,如主-客体作用、氢键作用、离子键作用、金属配位作用、Diels-Alder(DA)反应共价键、C—ON键、双硫键^[3]、硼酸酯键^[4]、亚胺键^[5-7]及多种形式键等常用来构建自修复体系。亚胺键是有机化学中较为常见的一种动态键,可以在温和条件下由醛基与氨基反应得到,不需要外界刺激即可实现材料的自修复和反复加工。Wang等^[8]将二羟基对苯二甲醛与氨基封端的聚二甲基硅氧烷反应,制备了含有亚胺键的自修复聚硅氧烷弹性体,切开后放置于室温1h后测量其拉伸强度,自修复效率可达97%。

此外,弹性体展现出极好的可回收性和再加工性。张希等^[9]以十二烷基苯甲醛与PEG嵌段的聚赖氨酸为原料,合成了一种具有pH响应的两性性分子,分子中含有大量的苯甲酰亚胺官能团,可进一步组装成胶束使材料具有自修复性能,室温时,30min自修复效率达到86%。因此,这种基于动态亚胺键的自修复方法引起了研究者的广泛关注,

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0272

收稿日期:2022-04-19

基金项目:江苏省生物质能源与材料重点实验室项目(JSBEM-S-202006);国家自然科学基金青年基金资助项目(31901256);
国家自然科学基金资助项目(32071712)

通讯联系人:张猛,主要从事松香、植物油脂、腰果酚等林产资源高值化利用及高分子材料制备基础及应用研究,

E-mail: zhangmeng@icifp.cn

为交联聚氨酯的自修复和可回收性提供了新的思路与方法。

为了实现绿色可持续发展,减少普通聚氨酯材料中石油基原料的使用,本文首先由糠胺制得咪喃二胺,再与另一种生物基原料——香草醛发生席夫碱反应,制备了一种对称结构的生物基扩链剂,与同样具有高度对称结构的4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯构成硬段,聚四亚甲基醚二醇作为软段,得到了含有亚胺键的聚氨酯弹性体。通过调节异氰酸酯和扩链剂的量,研究了软硬段比例对弹性体自修复性能和力学性能的影响,得到结构与性能间最佳的平衡关系。聚氨酯弹性体所包含的高度对称结构和C=N双键有利于力学性能的提高,而亚胺键随着温度的提高发生快速交换反应,赋予了材料自修复性和出色的再加工性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

糠胺:分析纯,Adamas;盐酸:质量分数36%~38%,国药集团化学试剂有限公司;丙酮、乙酸乙酯、氢氧化钠、无水硫酸镁、乙醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;香草醛、聚四氢咪喃(PTMEG,平均分子量1000)、二月桂酸二丁锡(DBTDL):分析纯,安耐吉化学;4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI):分析纯,麦克林。

傅里叶变换红外光谱仪:Nicolet 6700,赛默飞世尔科技公司;万能拉力试验机,深圳三思纵横股份有限公司;偏光共振显微镜:DM750P,德国莱卡;无痕热压机:518-D,东莞市锡华检测公司。

1.2 制备方法

1.2.1 咪喃二胺(DIFFA)的合成:将糠胺(40 g, 0.412 mol)加入带回流冷凝管的烧瓶中,冰浴冷却至0 °C,逐滴加入质量分数18%的盐酸198.72 g,提高温度至25 °C,搅拌30 min,再加入丙酮11.6 g

(0.196 mol),升温至40 °C搅拌,继续加入4.554 g (0.0784 mol)丙酮,4 d后完成反应。混合物冷却至25 °C,加入150 mL去离子水,用质量分数15% NaOH溶液调节pH至10,混合物用乙酸乙酯抽提3次,有机相用食盐水清洗,无水硫酸镁干燥,过滤旋蒸除去乙酸乙酯。

1.2.2 亚胺二醇(ID)的合成:将香草醛(15.12 g, 0.1 mol)溶于100 mL乙醇中,加入11.71 g (0.05 mol)咪喃二胺,80 °C搅拌4 h。旋蒸除去乙醇得到产物。

1.2.3 不同软硬段比聚氨酯弹性体的合成:将12.5 g聚四氢咪喃-1000(0.0125 mol),1201下脱水2 h,在N₂保护下加入6.56 g HMDI(0.025 mol),0.002 g DBTDL和20 mL DMF于烧瓶中,60 °C搅拌1 h得到聚氨酯预聚体。将6.28 g (0.0125 mol) ID扩链剂,0.0325 g DBTDL和38 mL DMF加入混合物,60 °C反应4 h。将产物倒入聚四氟乙烯模具中,真空脱泡2 h后升温至80 °C,固化12 h后得到硬段、软段和扩链剂摩尔比为2:1:1的聚氨酯弹性体,命名为PU2。改变HMDI和ID的用量,分别得到摩尔比为1.5:1:0.5, 2.5:1:1.5和3:1:2的弹性体,并标记为PU1.5,PU2.5和PU3,配方见Tab.1。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱分析:采用KBr粉末压片法测试。将制备好的待测样品与溴化钾(光谱纯)在玛瑙乳钵中混合研磨,经压片机压制成片,放入样品光路中进行红外光谱分析。红外波数范围为500~4000 cm⁻¹,扫描200次,分辨率为2 cm⁻¹。

1.3.2 核磁共振波谱分析:以氘代氯仿(CDCl₃)或氘代二甲基亚砷(DMSO)为氘代试剂,内标物四甲基硅烷(TMS),¹H-NMR的质子观测频率为400 MHz,将样品溶解后放入Bruker Avance400 MHz型核磁共振波谱仪(瑞士Bruker公司)进行分析。

1.3.3 热综合分析:采用STA 449C型热综合分析仪(德国NETZSCH公司)进行测定。将待测样品称重后放入热综合分析仪的坩埚内,氮气气氛,升温速

Tab.1 Raw materials feeding ratios, chemical compositions and molecular weight of four PUI samples

Sample name	Mole ratio of HMDI, PTMEG and ID	Content of hard segments/%	Content of imine bonds/(mmol·g ⁻¹)	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	PDI
PU1.5	1.5:1:0.5	33.8	0.6	1.4696	2.5865	1.76
PU2	2:1:1	43.1	1.1	1.8127	2.9769	1.64
PU2.5	2.5:1:1.5	50.2	1.5	2.1501	4.2352	1.97
PU3	3:1:2	55.7	1.7	2.1864	4.4002	2.01

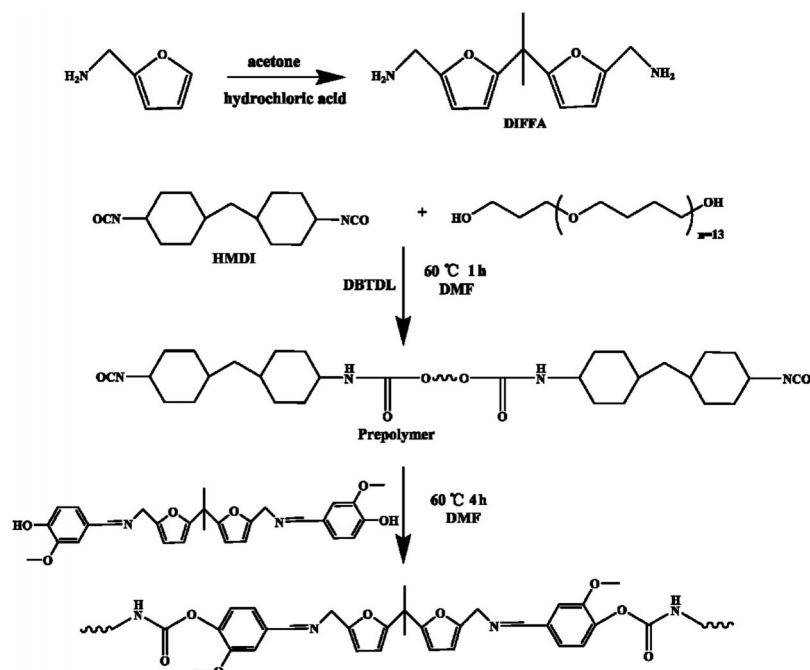


Fig.1 Synthetic routes of DIFFA, ID and PU samples

率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 加热范围为室温至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.3.4 凝胶渗透色谱分析(GPC):在 Waters1515(美国沃特世公司)凝胶渗透色谱仪上进行分析。样品溶解在四氢呋喃(THF, 色谱级)中, $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤, 洗脱剂流量 $1.0\text{ mL}/\text{min}$, 聚苯乙烯为标样。

1.3.5 差示量热扫描分析(DSC):在 DSC-Q10 型差示扫描量热仪(美国 TA 仪器公司)上于氮气氛围中进行分析。样品从室温升到 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, 然后冷却至 $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min , 再从 $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。升温而冷却速率均为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.3.6 拉伸性能测试:标准样条根据 GB/T 1040.3—2006 制备, 尺寸为 $150\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 1\text{ mm}$, 拉伸速率为 $50\text{ mm}/\text{min}$, 在室温进行。每种样条测试 3 次, 结果取平均值。修复率定义为

$$\eta = \sigma_n / \sigma_0 \quad (1)$$

式中: σ_0 ——初始试样的拉伸强度; σ_n ——修复后试样的拉伸强度。

1.3.7 划痕修复表征:划痕修复过程在偏光共振显微镜(POM)上观察。用刀片在弹性体表面划下十字形伤口, 在加热或室温环境下观察划痕愈合情况。

2 结果与讨论

2.1 含亚胺键聚氨酯弹性体的合成

DIFFA, ID 和聚氨酯弹性体的合成步骤见 Fig.1, 各步骤所得物的结构由红外光谱和 $^1\text{H-NMR}$ 确定(见 Fig.2 和 Fig.3)。Fig.2 为 DIFFA 和扩链剂 ID 的红外光谱图, 3367 cm^{-1} 处为氨基的特征吸收峰, 2933 cm^{-1} 和 1021 cm^{-1} 处分别是呋喃环上 $=\text{C}-\text{H}$ 与 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰。Fig.3(a) 中, 呋喃环上氢的化学位移 $\delta 5.4\sim 5.8$, $\delta 1.5$ 归属于 $-\text{CH}_3$ 的化学位移。醛胺缩合后, 1643 cm^{-1} 处出现新的 $\text{C}=\text{N}$ 振动吸收峰 3306 cm^{-1} 和 1281 cm^{-1} 分别对应香草醛上的酚羟基和芳环上的甲氧基, 显示呋喃二胺与香草醛成功发生了曼尼希反应。Fig.3(b) 中 ID 的 $\delta 8.3$ 为亚胺键上氢的化学位移, $\delta 9.8$ 对应苯环上的 $-\text{OH}$, 进一步验证了反应的成功进行。

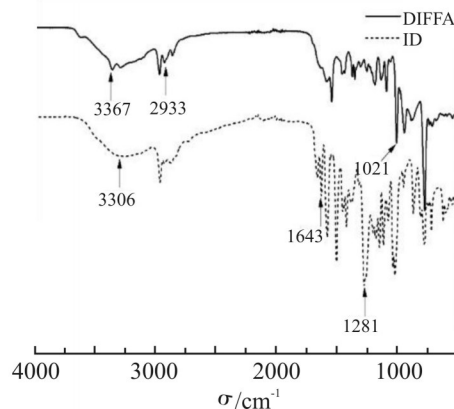


Fig.2 FT-IR spectra of DIFFA and ID

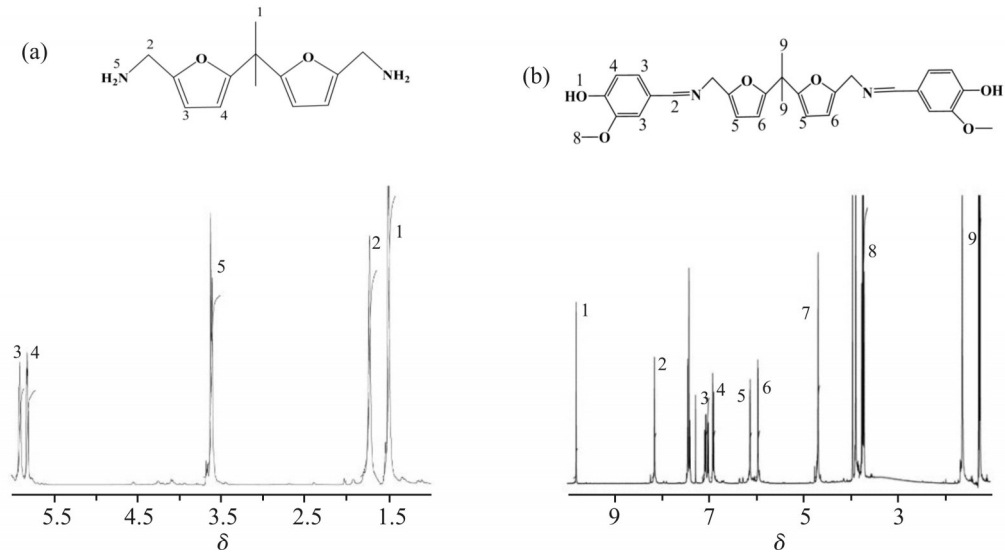


Fig.3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a)DIFFA and (b)ID

4种弹性体的红外谱图如图4(a)所示。多元醇和扩链剂上的一OH，异氰酸酯上的NCO特征峰在4个样品的红外谱图中均未出现，说明HMDI中的NCO与PTMG和ID中的一OH已经完全反应。 3352 cm^{-1} 是N—H键的振动峰， CH_2 振动峰位于 1432 cm^{-1} 处， 1635 cm^{-1} 处的振动峰显示了C=N键的强度，Fig.4(b)是 $1600\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 处放大的吸收区域，可以发现，随着硬段含量的不断增大，C=N键的强度也逐渐增大，这与Tab.1中的理论计算值一致。氨基甲酸酯中的部分N—H键能与硬段中的C=O基团和软段中的醚键形成氢键，这一特性与聚氨酯的微相分离程度紧密相关^[7]。 1718 cm^{-1} 是氨基甲酸酯键中游离C=O的伸缩振动峰，而 1695 cm^{-1} 处对应氨基甲酸酯的氢键缔合C=O伸缩振动峰。为了定量地描述游离C=O键与氢键缔合C=O键的比例，对 $1600\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 处进行了分峰拟合，结果如图4(c)所示。缔合C=O振动吸收峰面积与游离C=O键吸收峰面积的比值命名为H系数。H系数随着硬段含量的增加而增加，意味着硬段含量的增加促进了C=O键的氢键缔合，有助于微相分离程度的提高^[10]。

将软硬段配比不同的4种弹性体溶于四氢呋喃，其相对分子质量和多分散指数见Tab.1。PU1.5, PU2, PU2.5和PU3的相对分子质量不断增大，结合红外光谱的结果，说明亚胺键的引入为HMDI和PTMG的线型交联提供了更多的活性位点，通过逐步聚合，生成了不同相对分子质量的聚氨酯弹性体。

2.2 弹性体的热性能

热重分析(TGA)在氮气氛围下进行，用以研究弹性体的热稳定性和分解温度。如图5所示，所得数据如图2所示。弹性体的初始分解温度($T_{5\%}$)和最大分解速率温度(T_m)随着硬段含量的增大而减小，这是因为亚胺键的稳定性较差，容易分解成胺和醛^[11]，所以当弹性体中亚胺键含量增加时，弹性体的热稳定性随之下降，同时因为N元素本身的阻燃性能，提高了最终的残炭含量^[12]。

Tab.2 Thermal properties of all the PU samples

Sample	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{m2}/^\circ\text{C}$	Residue/%
PU-1.5	304	360	422	1.2
PU-2	279	350	425	5.4
PU-2.5	274	338	419	6.2
PU-3	239	337	422	6.5

使用DSC分析不同硬段含量弹性体的相分离行为。如图6所示，硬段含量越高，曲线上的吸热峰越明显、数量越多，根据峰的位置将3个吸热峰分别标记为 T_s 、 T_m 和 T_h 。第1阶段升温过程中位于 $90\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 的 T_h ，只在PU3中出现，这是长硬段所导致的更为有序的微晶结构的熔化。PU-3和PU-2.5都出现的 T_m 峰，位于 $60\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ ，这个转变主要归因于硬段区域的有序长链带来的相分离结构。 $50\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 间的 T_s 峰有可能是因为长时间的热处理，引起了硬段的热焓松弛。这些吸热峰出现的位置和数量与弹性体分子结构中硬段长度和结构的有序性有关，表

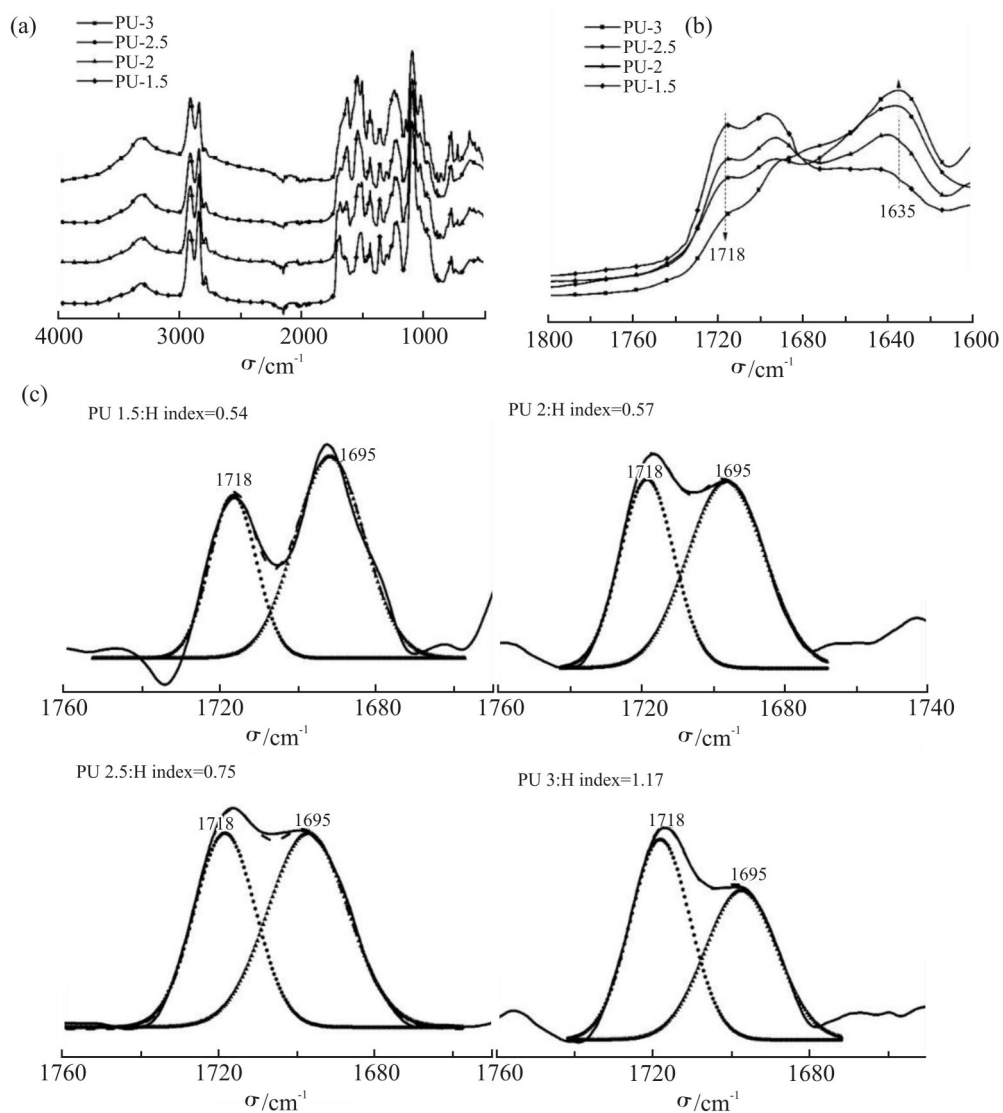


Fig.4 (a) FT-IR spectra of four kinds of PU samples; (b) enlarged FT-IR absorption region between 1760 cm^{-1} and 1640 cm^{-1} ; (c) calculated H-bonding indexes of the PU samples

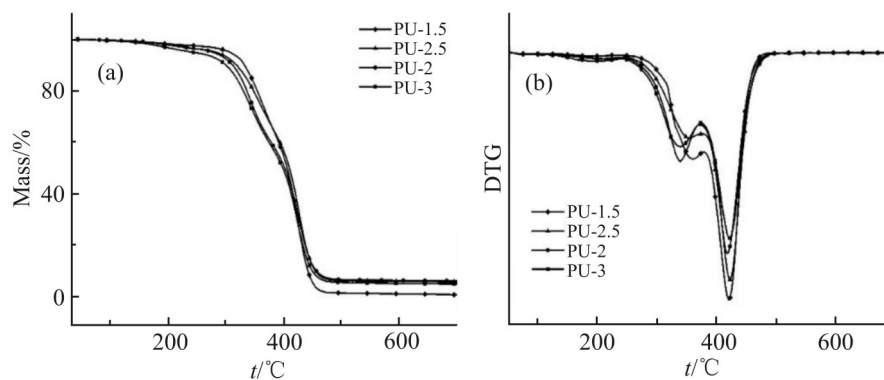


Fig.5 (a) TGA and (b) DTG curves of four kinds of PU sample

明在这些聚合物中存在硬段与软段不同程度的混合,影响了其力学性能和自修复性能。

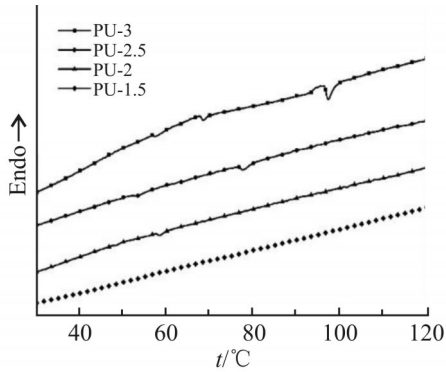


Fig.6 The first DSC heating run of all the PU samples

2.3 聚氨酯弹性体的力学性能和自修复性能

使用 POM 研究其自修复性能。用刀片在 4 种弹性体表面划十字裂纹,放置在 50 °C 1 h,每种弹性体的 POM 照片如 Fig.7 所示。力学性能最差的 PU-1.5, 1 h 内就可以完成自修复,这得益于席夫碱反应形成的亚胺键,在较低温度就可进行动态交换

反应,亚胺键断开后形成的醛基和氨基基团重新结合再次生成了亚胺键^[13],另外可以观察到,自修复效率也与温度有关。PU-2 上的划痕在 50 °C 基本消失。对于 PU-2.5 和 PU-3 来说,整个自修复过程在较高的温度完成,PU-2.5 的裂纹在 50 °C 只能得到部分修复,而 PU-3 在 80 °C 仍无法完成自修复。这主要是因为硬段中的长链阻碍了硬段中亚胺键的相互反应。

为了进一步研究不同温度时聚氨酯弹性体的自修复效率,将每种弹性体用刀片从中间切为两半,再将断口处紧密贴合在一起,分别在 30 °C, 50 °C 和 80 °C 放置 1 h 后进行拉伸性能实验。由于 PU-1.5 强度较差,实用价值较低,所以没有列出数据。Fig.8 显示了其他 3 种弹性体在不同温度时的拉伸强度和断裂伸长率,对应的自修复效率如 Tab.3~Tab.5 所示。当 PU-2 在室温 1 h 时,强度和伸长率可分别恢复至 43.6% 和 52.7%, PU-2.5 的自修复效率稍差一些,达到 41.5% 和 40.4%。至于 PU-3,由于较高的硬

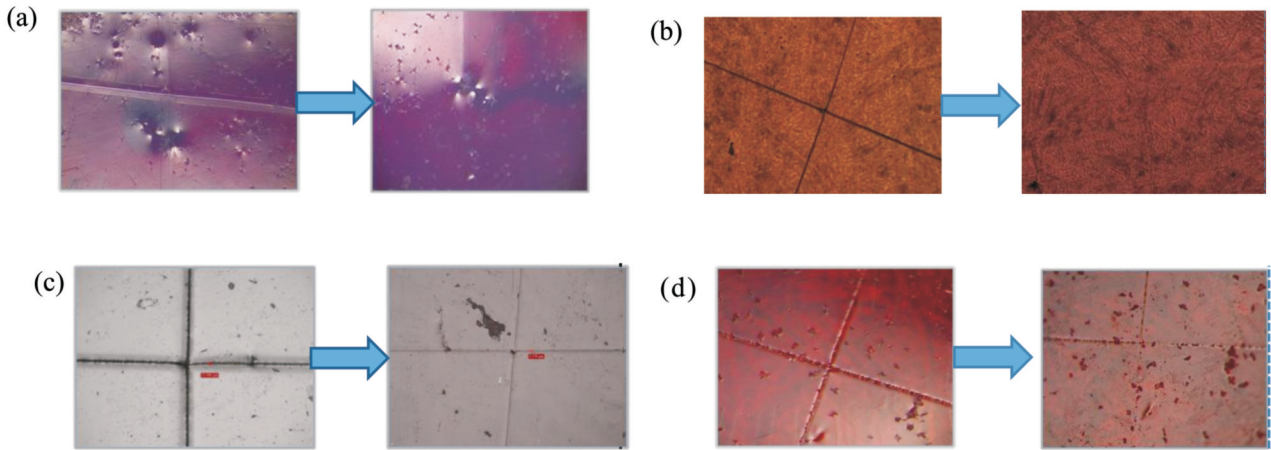


Fig.7 POM images of PU samples after annealing for 1 h at 50 °C

(a): PU-1.5 ; (b): PU-2;(c): PU-2.5; (d): PU-3

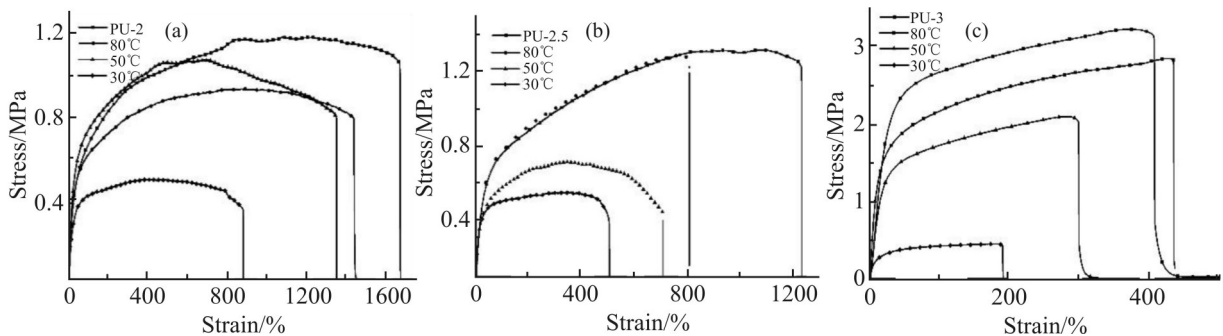


Fig.8 Stress - strain curves for PU samples at different temperatures for 1 h

(a): PU2; (b): PU2.5; (c): PU3

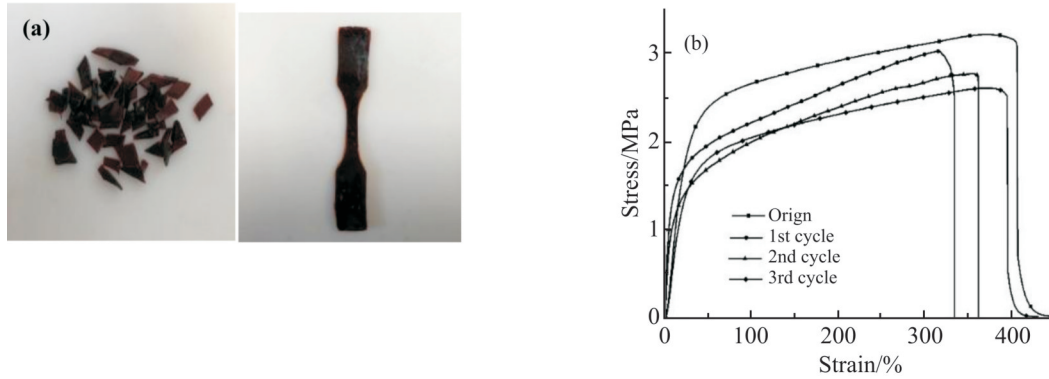


Fig.9 (a)Recycling process of PU3 and (b)stress - strain curves for PU samples after recycling

段含量阻止了自修复过程,需要在较高的温度才能实现自修复,室温的自修复效率仅为 13.7% 和 38%。当弹性体在更高的温度放置,其自修复性能也有显著提升。在 50 °C 放置 2 h 后,PU-2 的 2 种自修复效率均超过 80%,随着温度升高,拉伸强度的自修复效率有所下降,这可能是由于聚氨酯的软化引起的。PU-3 在 120 °C 2 h 后,断裂伸长率可达 436%,拉伸强度达到 2.8 MPa,这些数据与 PU-3 的初始力学性能较为接近。拉伸试验结果与划痕实验中 POM 观察到的结果一致,表明制备的弹性体具有较好的自修复性能,其中 PU-3 在自修复性能和力学性能两方面展现了较好的平衡性。

Tab.3 Mechanical properties and healing efficiencies of PU2 sample at different healing temperature

Temperature/°C	Tensile strength/MPa	η_r /%	Elongation at break/%	η_e /%
30	0.51	43.6	880	52.7
50	1.06	90.6	1351	80.8
80	0.93	79.4	1451	86.7

Tab.4 Mechanical properties and healing efficiencies of PU2.5 sample at different healing temperature

Temperature/°C	Tensile strength/MPa	η_r /%	Elongation at break/%	η_e /%
30	0.54	41.5	506	40.4
50	0.7	53.8	709	56.7
80	1.27	97.5	810	65.7

2.4 可回收性能

普通的聚氨酯聚合物一旦形成交联结构后就无法再被回收,然而,引入动态化学键后可赋予材料可回收性能^[14-16]。将综合性能最好的 PU3 剪成碎片,然后放入聚四氟乙烯模具中 50 °C 热压 2 min。经历了 3 次碎解/回收循环后,由 Fig.7(b)中的曲线

可看出,弹性体的力学性能并没受到太大影响。在热压机 2 Mpa 的压力下,由于动态亚胺键的存在,碎片得到重构,形成了新的形状,如 Fig.7(a)所示。第 1 次回复后的样品拉伸强度和断裂伸长率分别达到了 3.02 MPa 和 334.4%,与初始样品相比,回复强度和伸长率分别达到了 94% 和 67%。高活性的亚胺键促进了弹性体在较温和条件下的快速复原,热回收过程对弹性体力学性能影响较小。

Tab.5 Mechanical properties and healing efficiencies of PU3 sample at different healing temperature

Temperature/°C	Tensile strength/MPa	η_r /%	Elongation at break/%	η_e /%
30	0.44	13.7	191	38
80	2.08	64.7	325.7	65.1
120	2.8	87.2	436	87.2

3 结论

本文设计合成了一种含动态亚胺键的生物基席夫碱,用作扩链剂制备了不同硬段含量的聚氨酯弹性体。合成的弹性体具有较好的自修复及可回收性能。硬段含量的增加促进了微相分离,有助于力学性能的提高,其中硬段、软段与扩链剂摩尔比为 3:1:2 时,制得的 PU3 展现了较好的综合性能,拉伸强度可达 3.21 MPa、断裂伸长率为 499.7%。在 80 °C 时,PU3 的自修复性能可达 87.2%,50 °C 热压 2 min,拉伸强度可恢复 94%。通过调节软硬比和亚胺含量可以设计出满足人们不同需求的聚氨酯聚合物,在涂料、胶黏剂和可穿戴装置方面有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] HA Y M, Kim Y O, Ahn S, *et al.* Robust and stretchable self-

- healing polyurethane based on polycarbonate diol with different soft-segment molecular weight for flexible devices [J]. *European Polymer Journal*, 2019, 118:36-44.
- [2] 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]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124: 1164-1168.
- [3] Wan T, Chen D. Synthesis and properties of self-healing waterborne polyurethanes containing disulfide bonds in the main chain [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52: 197-207.
- [4] Kim C, Ejima H, Yoshie N. Non-swelling self-healing polymer with long-term stability under seawater [J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 19288-19295.
- [5] Sun J, Pu X, Liu M, *et al.* Self-healable, stretchable, transparent triboelectric nanogenerators as soft power sources [J]. *ACS Nano*, 2018, 12: 6147-6155.
- [6] Karimi A R, Khodadadi A. Mechanically robust 3D nanostructure chitosan-based hydrogels with autonomic self-healing properties [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, 8: 27254.
- [7] Hu J, Mo R B, Sheng X X, *et al.* A self-healing polyurethane elastomer with excellent mechanical properties based on phase-locked dynamic imine bonds [J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11: 2585-2594.
- [8] Wang P, Yang L, Dai B, *et al.* A self-healing transparent polydimethylsiloxane elastomer based on imine bonds [J]. *European Polymer Journal*, 2019, 123: 109382.
- [9] Wang G, Wang C, Wang Z, *et al.* Bolaform superamphiphile based on a dynamic covalent bond and its self-assembly in water [J]. *Langmuir*, 2011, 27: 12375-12380.
- [10] Sung C, Schneider N S. Infrared studies of hydrogen bonding in toluene diisocyanate based polyurethanes [J]. *Macromolecules*, 1974, 8: 68-73.
- [11] Nabipour H, Wang X, Song L, *et al.* A high performance fully bio-based epoxy thermoset from a syringaldehyde-derived epoxy monomer cured by furan-derived amine [J]. *Green Chemistry*, 2021, 23: 501-510.
- [12] Wang S, Ma S, Xu C, *et al.* Vanillin-derived high-performance flame retardant epoxy resins: facile synthesis and properties [J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 1892-1901.
- [13] Lee S H, Shin S R, Lee D S. Self-healing of cross-linked PU via dual-dynamic covalent bonds of a Schiff base from cystine and vanillin [J]. *Materials & Design*, 2019, 172: 107774.
- [14] Yang L, Lu X L, Wang Z H, *et al.* Diels-Alder dynamic crosslinked polyurethane/polydopamine composites with NIR triggered self-healing function [J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9: 2166-2172.
- [15] Lin C H, Sheng D, Liu X C, *et al.* A self-healable nanocomposite based on dual-crosslinked graphene oxide/polyurethane [J]. *Polymer*, 2017, 127: 241-250.
- [16] Erice A, de Luzuriaga A R, Matxain J M, *et al.* Reprocessable and recyclable crosslinked poly(urea-urethane)s based on dynamic amine/urea exchange [J]. *Polymer*, 2018, 145: 127-136.

Preparation and Properties of Bio-Based Self-Healing and Recyclable Polyurethane Elastomer Based on Dynamic Imine Bonds

Zheng Pan, Qi Zhao, Yijiao Xue, Caiying Bo, Meng Zhang, Yonghong Zhou

(*Institute of Chemical Industry of Forestry Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210047, China*)

ABSTRACT: The preparation of self-healing polyurethane materials from renewable resources can not only meet the needs of practical applications, but also match the green sustainable development strategies. Bio-based furandiamine was synthesized from furfurylamine, and further reacted with vanillin through Mannich reaction to obtain Schiff base containing dynamic imine bonds. The synthesized Schiff base was employed as chain extender and mixed with polyurethane prepolymers, a polyurethane with self-healing and recyclability was prepared. The mechanical properties and self-healing properties of polyurethane can be controlled by simply adjusting the ratio of soft and hard segment. The formation of Schiff bases was demonstrated by NMR and IR. Then, the self-healing and recyclable properties of the elastomers were systematically investigated by differential scanning calorimetry (DSC), polarized light resonance microscopy (POM) and tensile testing. When the mole ratio of hard segment, soft segment and chain extender is 3:1:2, and the elastomer is heated at 80 °C for 2 h, the self-healing efficiency can reach 97.5%. At the same time, the existence of dynamic imine bonds enables the material to be recycled again at room temperature. All the results show that the above-mentioned polyurethane elastomers have excellent self-healing efficiency and recyclable properties, providing potential applications as promising bio-based Schiff bases in repairing the cracks quickly generated in composites that require recyclability as well as sustainability.

Keywords: self-healing; recyclable; polyurethane; imine bond; bio-based