http://pmse.scu.edu.cn

可重复加工型生物基热固性自修复聚氨酯树脂的合成与性能

李 宁[1]，张 昊[1]，王璐瑶[1]，张晓宇[1]，高红梅[3]，张 驰[1]
曾芳磊[1]，缪丽锋[4]，薛亚波[4]，张其土[2]
（1. 常州大学 材料科学与工程学院，江苏 常州 213164；2. 南京工业大学 材料科学与工程学院，江苏 南京 211816；3. 中车戚墅堰机车车辆工艺研究所有限公司，江苏 常州 213011；4. 江苏晨光涂料有限公司，江苏 常州 213000）

摘要：热固性聚氨酯树脂存在不可重复加工等问题，大大降低了材料的使用寿命，同时造成资源浪费。文中以水热法制备了以羟甲基化木质素（Lig-OH）为生物基软段、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）为硬段、三羟甲基丙烷（TMP）为交联型扩链剂、4,4’-二氨基二苯二硫醚（4-SO）为二次扩链剂、4-甲基伞形酮（4-MU）为生物基封端剂的可重复加工型生物基热固性聚氨酯树脂（LPU）。通过傅里叶变换红外光谱表征其结构，通过光学显微镜、3D轮廓仪等研究其自修复性能，通过拉伸测试、重复加工测试对其力学性能和可重复性进行研究。结果表明，LPU-5（TMP用量为18 mmol）的力学性能最佳，拉伸强度可达18.92 MPa，断裂伸长率可达709.82%，全切修复后分别可达16.90 MPa，630.32%，修复效率为89%，仍具有使用价值。样条全切修复后树脂经粉碎后可以重新加工成完整的聚氨酯膜使用，具备优异的可重复加工性。并且可实现加热及紫外光下的双重修复功能，其中LPU-2在75 ℃时10 min即可完成划痕修复。

关键词：羟甲基化木质素；热固性聚氨酯；光热修复；可重复加工
中图分类号：TQ323.8 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）05-0001-10

热固性聚氨酯是指以多元醇或多元胺为扩链剂（如三羟甲基丙烷、甘油、三乙醇胺等）制备的具有三维网状结构的聚氨酯；热塑性聚氨酯是由二元醇或二元胺为扩链剂制备的线型聚氨酯。与热塑性聚氨酯相比，热固性聚氨酯因其具有三位网状结构而具有更好的力学性能[1]、热稳定性[2]及耐溶剂性[3]。然而，热固性聚氨酯中的交联网络虽然对聚合物的性能非常重要，但是也会导致一些难以解决的问题，如自愈性及可加工性[4]不理想等。目前，工业界对废弃热固性聚氨酯的处理方式主要有直接焚烧法、填埋法、化学降解法等[5]，然而这些方法会对环境产生大量负面影响，如水污染、空气污染、土地污染等[6]。因此，开发具有可重复加工及自修复性能的热固性聚氨酯至关重要。

自修复材料最早是受到仿生学的启发，其材料可以感知外界环境，在材料表面乃至内部进行自我修复。自修复材料按修复原理可分为本征型及外援型[7]。外援型是通过将修复剂封装在微胶囊、微血管等[8]中空结构中，当材料发生破损时释放出修复剂。尽管此种方法机理简单且较为常用，但在实际应用中也存在一定的局限性，例如，当修复剂用完后材料会失去自修复功能。因此，目前研究人员将目光转向了本征型自修复材料。本征型自修复分为可逆共价键自修复及可逆非共价键自修复，前者主要包括氢键[9]、金属配位键[10]、主客体相互作用[11]等，后者主要包括二硫键[12]、Diels-Alder反应[13]、硼酸酯交换[14]等。在自修复材料中，由于成本低、制备简便等原因，基于光诱导的自修复聚合物受到广泛关注，与其他条件相比光诱导有诸多优势，例如：(1) 可以实现远程诱导自修复；(2) 可以通过打开或切断光源来控

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0086
收稿日期：2023-03-11
基金项目：中国博士后基金(2022M721374)；常州市重点研发计划产业前瞻与关键核心技术项目（CE20230005）
通讯联系人：张其土，主要从事复合材料的合成研究，E-mail：ngdzqt@163.com

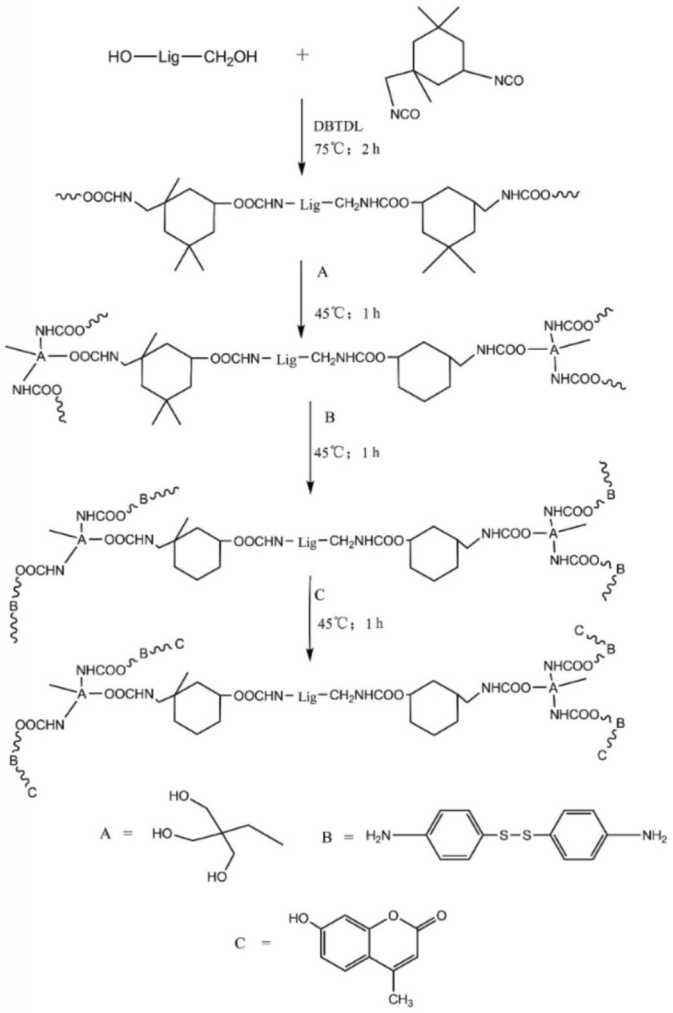


Fig. 1 Reaction equation of LPU

制自修复过程。更重要的是，光诱导自修复聚合物具有在自然光诱导下实现自修复的潜力。

本文基于氢键、二硫键及可逆环加成反应设计制备了一种光热双重诱导自修复热固性聚氨酯材料。首先以羟甲基化木质素及异佛尔酮二异氰酸酯合成预聚体，而后分别加入三羟甲基丙烷及4,4'-二氨基二苯二硫醚进行扩链反应，最后用4-甲基伞形酮进行封端。由于4-甲基伞形酮中香豆素环、4,4'-二氨基二苯二硫醚中二硫键及聚氨酯分子间氢键的存在，材料具备在固定紫外光波段及加热下的双重自修复性能，并且制备出的热固性聚氨酯树脂（LPU）具备可重复加工性。同时，由于木质素及香豆素的引入，该材料可实现部分降解，为自修复、可降解、可回收材料的制造提供了参考，并在航空航天、深海探测、新能源汽车等领域具有潜在的应用价值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

羟甲基化木质素（Lig-OH）：自制[15]；异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）、二月桂酸二丁基锡（DBTDL）、三羟甲基丙烷（TMP）、4,4'-二氨基二苯二硫醚（4-SO）、4-甲基伞形酮（4-MU）：分析纯，阿拉丁试剂有限公司；N,N–二甲基甲酰胺（DMF）：分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

光学显微镜：SK2610B型，深圳赛克数码科技开发有限公司；万能试验机：CMT 6104，美特斯工业系统有限公司。

1.2 羟甲基化木质素的制备

按照文献[15,16]进行制备。称取12.00 g麦草碱木质素、5.4 g甲醛溶液和0.5 g氢氧化钠固体，加入到50 mL水热反应釜内充分混合；将密封好的水热反应

釜置于100 ℃的烘箱中反应2 h,冷却至室温,反应结束;将反应釜里的混合物转移至烧杯中,用去离子水洗涤、抽滤,重复上述操作2~3次得粗产物,将其置于80 ℃真空烘箱中干燥至恒量得目标产物。产率为92%。

1.3　可重复加工型生物基热固性聚氨酯树脂的合成

将溶于3 mL DMF的Lig-OH(6.00 g,12.00 mmol)置于抽真空通氮气反复处理3次的100 mL三口烧瓶中,加入IPDI(4 g,17.99 mmol),再加入溶于2 mL DMF的DBTDL(0.018 g,0.03 mmol),75 ℃预聚反应2 h;加入TMP(0.80 g,6 mmol),45 ℃扩链反应1 h;加入4-SO(1.49 g,6 mmol),45 ℃二次扩链反应1 h;最后加入4-MU(1.48 g,6 mmol),45 ℃封端反应1 h,反应结束后将聚氨酯产物缓慢倒入聚四氟乙烯模具中,85 ℃真空烘箱中固化48 h,得到可重复加工型生物基热固性聚氨酯树脂LPU-1,用产物质量(m)与原料总质量(M)之比计算产率(γ),即

$$\gamma = \frac{m}{M} \tag{1}$$

产率为83%。根据上述LPU-1的制备方法,调整TMP的用量(0, 6 mmol, 9 mmol, 12 mmol, 15 mmol, 18 mmol),分别制备一系列交联度不同的LPU(LPU-0~LPU-5)。

1.4　测试与表征

1.4.1　红外光谱分析(FT-IR):将聚氨酯样品放入Nicolt A vatar370(is10)傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞公司)中,采用全反射法进行测试,扫描次数16次,分辨率为4 cm^{-1},扫描范围500～4000 cm^{-1}。

1.4.2　羟值测定:采用乙酰化法测定Lig-OH的总羟值,取一定量Lig-OH溶于10 mL吡啶/乙酸酐(体积比6:1)溶液中,并以未加Lig-OH的10 mL吡啶/乙酸酐溶液为空白样,110 ℃回流1 h,冷却至室温,用KOH标准溶液滴定。以式(2)计算Lig-OH的羟值

$$\text{Hydroxylvalue} = \frac{c_{\text{NaOH}} \times (V_0 - V_{\text{Lig-OH}})}{m_0} \times 56.1 \tag{2}$$

式中:c_{NaOH}——NaOH标准乙醇溶液浓度,g/mL;V_0——空白对照消耗的NaOH标准溶液体积,mL;$V_{\text{Lig-OH}}$——Lig-OH消耗的NaOH标准溶液体积,mL;m_0——Lig-OH的质量,g。

1.4.3　含水率测定:将扁形瓶在105℃烘干至恒量;使用扁形瓶做容器,精确称取3~4 g Lig-OH,称准至0.0001 g,将盛放Lig-OH的扁形瓶放置到干燥箱中,105 ℃烘干至恒量;根据式(3)计算水分含量(R),进行3次测定,取算术平均值,

$$R = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \tag{3}$$

式中:m_1——扁形瓶和干燥前Lig-OH的总质量,g;m_2——扁形瓶和干燥后的Lig-OH总质量,g;m_3——扁形瓶质量,g。

1.4.4　光学显微镜(OM)分析:将聚氨酯制成2 cm×2 cm的方形试样,用锋利刀片将表面划伤,置于洁净的载玻片上,使用OM对试样在加热和光照条件下修复前后的划痕表面进行观察,放大倍数均为20倍。

1.4.5　拉伸性能测试:将试样裁为厚度2 mm、标距20 mm、宽度6 mm的标准哑铃型样条,样品执行国标GB/T528-2009,拉伸速率为50 mm/min,测试温度为25 ℃,对修复前后的聚氨酯材料的力学性能进行测试。

1.4.6　3D光学干涉仪分析:使用Bruker3D光学干涉仪(SS-22W,美国Bruker仪器科技有限公司)对SiPU表面及划痕进行观察。

1.4.7　自修复效率测定

(1)使用3D光学干涉(轮廓)仪对LPU进行自修复观察测试。将修复的划痕深度(ΔC)与修复前的划痕深度(C_1)之比作为自修复效率(ε),即

$$\varepsilon = \frac{\Delta C}{C_1} \tag{4}$$

(2)使用万能材料试验机对一系列LPU进行拉伸全切修复测试。将修复后样条的拉伸强度(A_2)与原始样条的拉伸强度(A_1)之比作为FPU的自修复效率(E),即

$$E = \frac{A_2}{A_1} \tag{5}$$

2　结果与讨论

2.1　LPU的表征

为了验证反应是否完全及目标产物是否成功合成,通过FT-IR对原料及产物进行结构表征。Fig.2为原料及产物的红外光谱图,由红外谱图可知,自制羟甲基木质素Lig-OH在3431 cm^{-1}处出现—OH的特

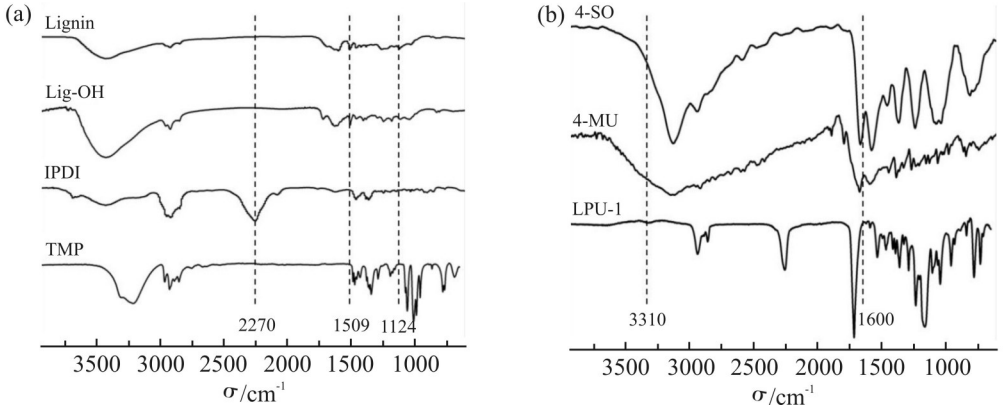


Fig. 2 Infrared spectra of LPU and raw materials
(a): infrared test diagrams of Lig-OH, IPDI, and TMP; (b): infrared test diagrams of 4-SO, 4-MU and LPU-1

Tab. 1 Swelling rate of LPU

Sample name	LPU-0	LPU-1	LPU-2	LPU-3	LPU-4	LPU-5
Swelling rate/%	197	184	180	171	158	133

征吸收峰，1509 cm^{-1}处为苯环上的C—H键的振动特征吸收峰，1124 cm^{-1}处为羟甲基的特征吸收峰，证明木质素的成功羟甲基化；IPDI在2270 cm^{-1}处出现其—NCO特征峰；交联型扩链剂TMP在1130 cm^{-1}出现羟甲基的特征峰；扩链剂4-SO在1600 cm^{-1}，3300 cm^{-1}和650 cm^{-1}处分别出现其苯环、—NH—及—S—S—的特征峰；封端剂4-MU在3320 cm^{-1}和1610 cm^{-1}处分别出现了其—OH及苯环的特征峰。

产物LPU-1的红外谱图中，2270 cm^{-1}处—NCO特征峰面积明显减小，证明聚合物端基部分为—NCO，交联度较为合适。3310 cm^{-1}，1740 cm^{-1}处—NH—及—COO—特征峰的出现表明反应进行完全，且具有聚氨酯典型特征结构。—NH—特征峰面积较小，可能是由于苯环及羰基的双重作用导致振动不明显，偶极矩变化不大。此外，1130 cm^{-1}，1600 cm^{-1}及650 cm^{-1}处羟甲基苯环、—NH—及—S—S—的特征峰的出现表明羟甲基木质素的成功引入及扩链剂、封端剂的成功反应。通过红外谱图中原料与产物红外谱图的对比证明了可重复加工型聚氨酯树脂的成功制备。

为了测试一系列LPU的交联度，以在50 ℃的DMF中溶胀1 h后的质量（m）与样品原始质量（M）之比为作为溶胀率（α），即

$$\alpha = \frac{m}{M} \tag{6}$$

由Tab.1可以看到，溶胀率明显随着TMP的增加而增加，证明交联度随着TMP的增加而增加。

Lig-OH羟值经测定为284.42 mg KOH/g，含水率为3.61%。

2.2 LPU的划痕修复性能

在制备的LPU聚氨酯体系中，由于聚氨酯分子间氢键、4-SO中二硫键及4-MU中香豆素环的存在，LPU应具备在加热及固定紫外光波段下的自修复性能，自修复过程图如Fig.3所示，加热条件下，非动态共价键氢键发生频繁的可逆原子间相互作用，同时动态共价键二硫键进行可逆复分解反应进行修复。在固定紫外波段光照条件下，香豆素环发生可逆的环二聚及解聚反应进行光修复。因此LPU具备光热修复性能。

为了验证LPU的光热修复性能，同时探讨不同TMP添加量即不同交联度对产物LPU的自修复性能影响，首先使用光学显微镜对一系列LPU进行划痕加热修复前后的观察，Fig.4为LPU-0，LPU-2和LPU-5在75 ℃修复前后的光学显微镜图。由图可知，在同一修复条件下（75 ℃，10 min），LPU-0有一定的修复性能，但修复较缓慢，效果较差；LPU-2在

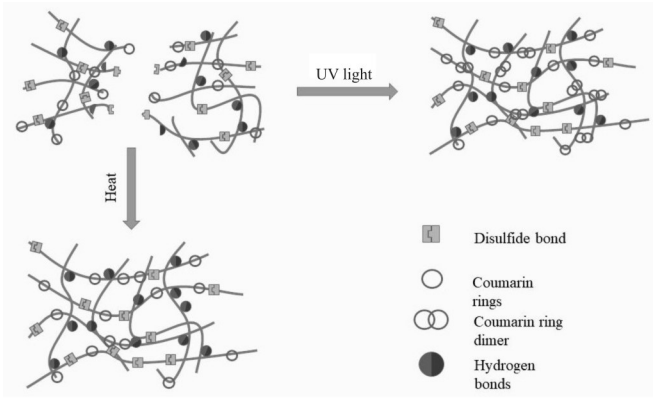


Fig. 3 Self-healing process

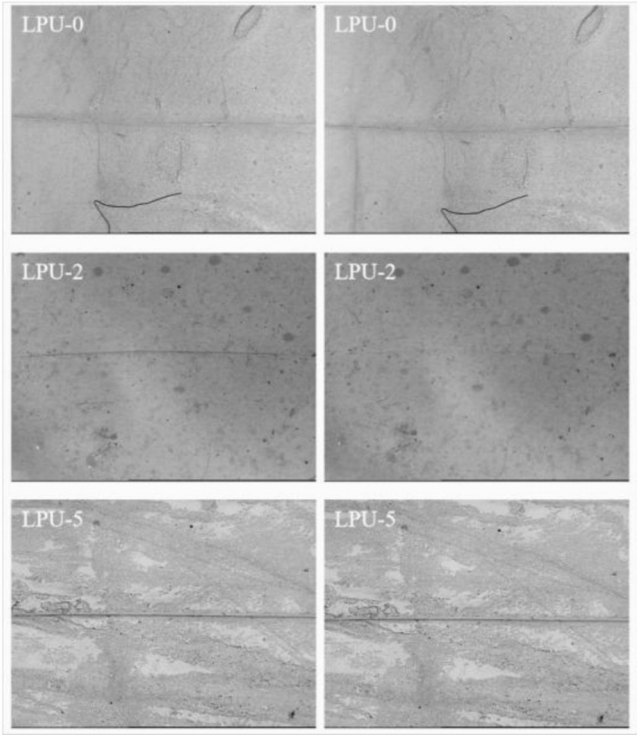


Fig. 4 Optical microscope images of LPU-0, LPU-2 and LPU-5 before and after repair at 75 ℃, the left pictures are before repair, and the right pictures are after heating for 10 min

10 min后表面划痕基本消失,基本完成划痕修复;LPU-5基本未修复。在一系列LPU中,交联度的差别导致修复性能存在差异。LPU-0交联度最小,此时香豆素衍生物和二硫化物中动态共价键的密度较小,间距较大,不利于键的结合。随着TMP含量的增加,交联度升高,香豆素环和二硫键密度越来越大,间距变小,有利于自修复。而当交联度继续升高后(LPU-4,LPU-5),共价键密度过大,空间位阻急剧增大,不利于分子链移动,阻力变大,因此自修复性能变差。

光学显微镜放大倍数较小,只能进行初步观测,不能对样品表面划痕进行细致观察。因此,为了进一步清晰地观察划痕修复过程,以LPU-0,LPU-2和LPU-5为例,对其在365 nm紫外光下划痕修复前后的形貌进行SEM观察。Fig.5为LPU-0,LPU-2和LPU-5在365nm紫外光照30 min修复前后的表面微观形貌图,可知,同一光照修复条件下,交联度较小即可逆香豆素环的密度较小,修复效果一般;随着交联度逐渐增大,LPU-2交联密度适中,可逆香豆素环的密度较大,间距较小,此时划痕修复较快;交联度

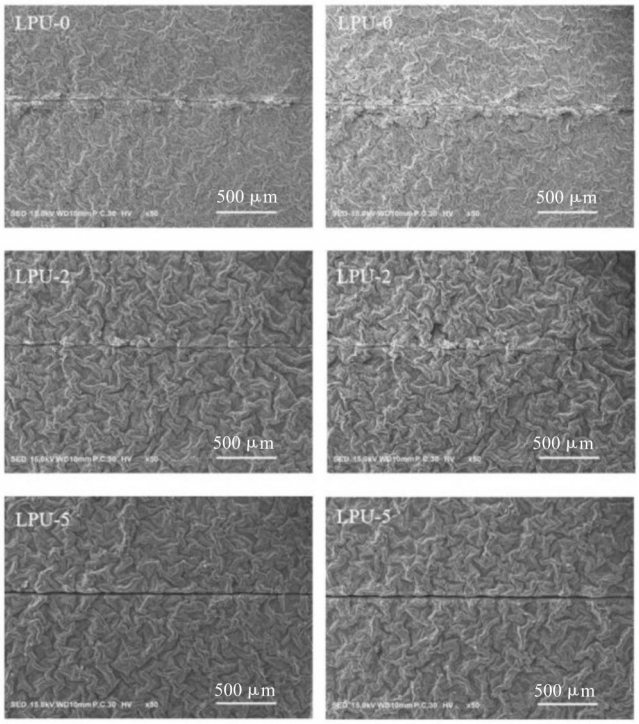


Fig. 5 Scanning electron microscope images of LPU-0, LPU-2 and LPU-5 before and after 30 min of 365 nm UV irradiation, the left pictures are before repair, and the right pictures are after repair

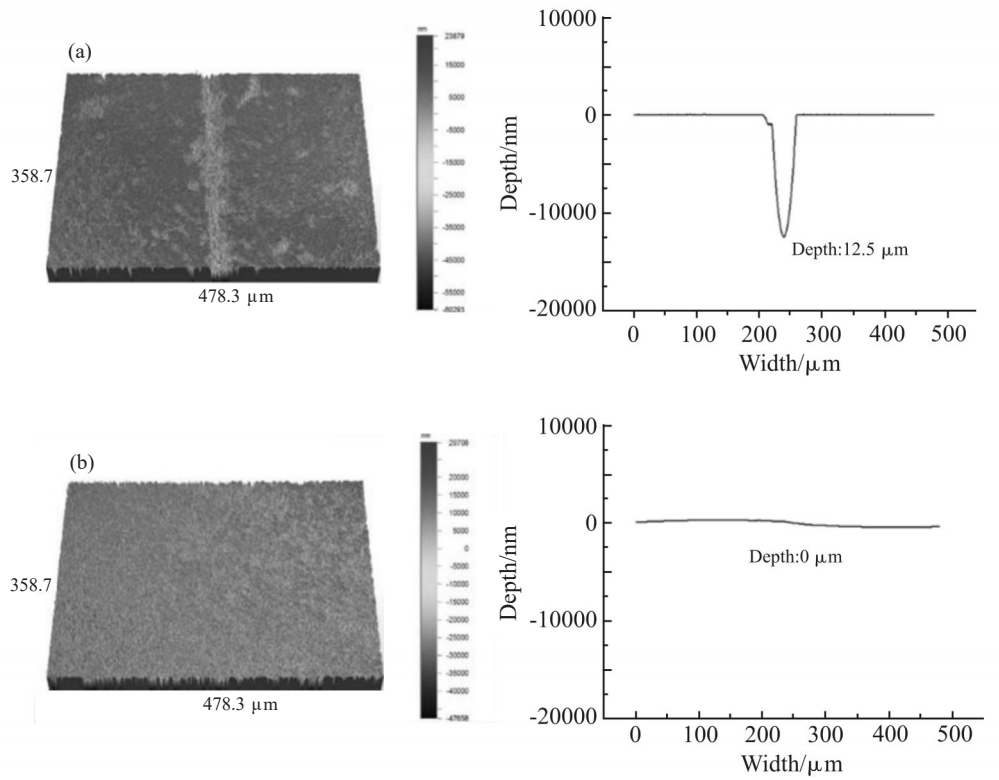


Fig. 6 3D profiler images of LPU-2 (a) before and (b) after repair at 50 °C for 30 min

Tab. 2 Tensile strength and elongation at break of LPU

Sample name	LPU-0	LPU-1	LPU-2	LPU-3	LPU-4	LPU-5
Stress/MPa	11.19	13.28	14.05	16.73	17.53	18.92
Strain/%	480.14	550.92	590.37	640.25	670.45	709.82

Tab. 3 Tensile strength and elongation at break of the repaired LPU

Sample name	LPU-0	LPU-1	LPU-2	LPU-3	LPU-4	LPU-5
Stress/MPa	9.74	12.55	12.32	15.30	15.41	16.90
Strain/%	419.71	513.15	520.12	581.86	590.00	630.32

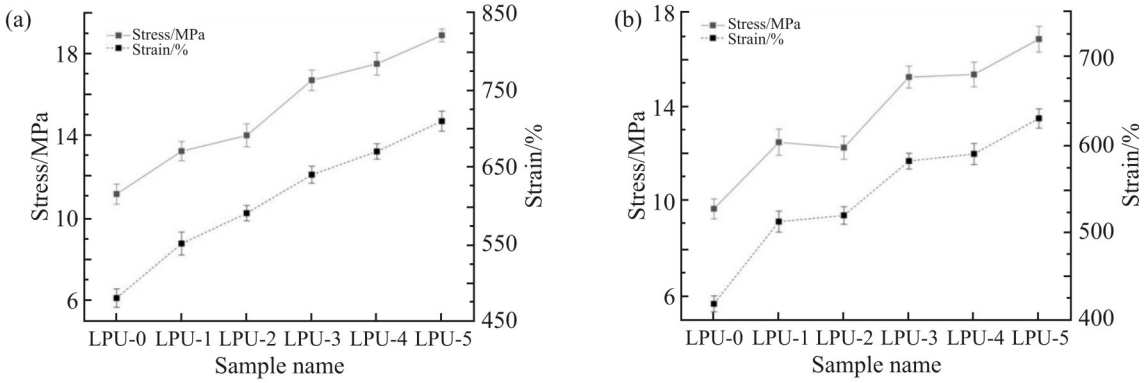


Fig. 7 Tensile property data (a) before and (b) after repair

继续增大,LPU-5交联度过大导致香豆素环空间位阻过大,不利于环的二聚反应,因此修复性能最差。

上述光学显微镜及电子显微镜的观察只能对样品划痕的表面即划痕宽度进行观察,而不能对纵向的划痕深度的修复进行评估。因此。为了进一步对划痕的深度修复进行观察,进而量化划痕修复效率,使用3D轮廓仪对修复前后的样品进行测试。Fig.6为LPU-2在50 ℃30 min划痕修复前后的3D轮廓仪图,Fig.6(a)中可明显观测出,LPU-2表面划痕深度为12.5 μm,在50 ℃修复30 min后,划痕完全消失,样品表面光滑平整,修复效率可达100%,有着优异的划痕修复性能。

2.3 LPU的全切力学修复性能

自修复聚氨酯材料应用广泛,其不仅应具备优异的划痕自修复性能,还应具有良好的力学性能及全切自修复性。为了对一系列LPU的力学性能及全切自修复性进行评估,对其进行拉伸测试。Tab.2为一系列LPU的拉伸强度和断裂伸长率统计表,Tab.3为修复后的LPU的拉伸强度和断裂伸长率统计表,Fig.7为二者对应的统计图。如表可见,一系列LPU均具有较好的力学性能,随着TMP添加量的增加,交联度增大,交联点增多,样品的韧性及强度变大。同时,由于木质素含量较高,主链中的C—O键会使材料的柔性上升,也引入了大量氢键,可以抵消一部分因交联度上升带来的脆性提升。LPU-5的拉伸强度较LPU-0增大了近8 MPa,一系列聚氨酯样品的拉伸强度及断裂伸长率随着TMP添加量的增加呈现增长的趋势(如Fig.7(a)),修复后的样品仍可以达到较佳的力学性能,证明该材料修复后仍具有应用能力(如Fig.7(b))。由Fig.8可以看出,随着TMP含量的升高,LPU的强度明显提高,同时韧性也升高,并出现明显的屈服点。TMP的加入提高了LPU的交联度,升高了其玻璃化转变温度,同时由于分子间氢键的存在,又不至于使韧性大幅度降低,就使得材料的力学性能均提升。对于样品的全切修复性能,将哑铃型样条全切后进行完全修复,修复前后的拉伸强度之比即为全切修复效率(E),一系列聚氨酯树脂在75 ℃时的全切修复效率结果如图所示,由Fig.9可

知，制备的热固性聚氨酯树脂在75 ℃的全切自修复效率均高于85%，且最高可达91%，全切自修复性能优异。

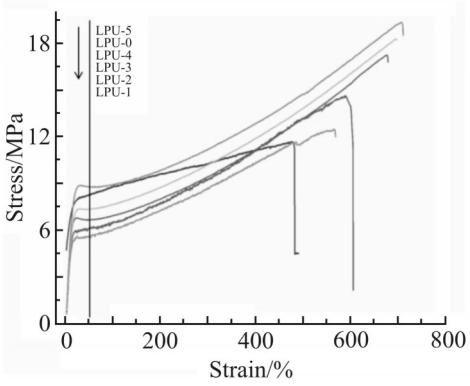


Fig. 8 Stress-strain diagrams of LPU

2.4 LPU的摩擦修复性能

高分子材料制品在实际使用中，随着人为使用及环境的变化，制品表面难免会产生细微摩擦，影响制品的美观甚至将导致使用寿命缩短。为了研究LPU表面摩擦后的修复性能，将LPU-2表面进行反复摩擦后在50 ℃进行修复，Fig.10为LPU-2摩擦修复前后的照片。如图所示，进行表面摩擦后，LPU-2表面产生大量细微划痕，同时表面透光性变差。而在50 ℃修复45 min后，LPU-2透光性恢复，同时表面摩擦划痕完全消失，验证了LPU优异的摩擦修复性及自身较好的透光性。

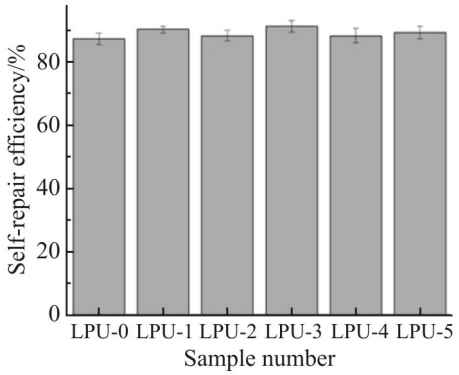


Fig. 9 Full cut self-healing efficiency of LPU at 75 ℃

Tab. 4 Degradation rate of LPU

Sample name	LPU-0	LPU-1	LPU-2	LPU-3	LPU-4	LPU-5
β/%	32.16	30.92	27.66	22.39	18.76	16.24

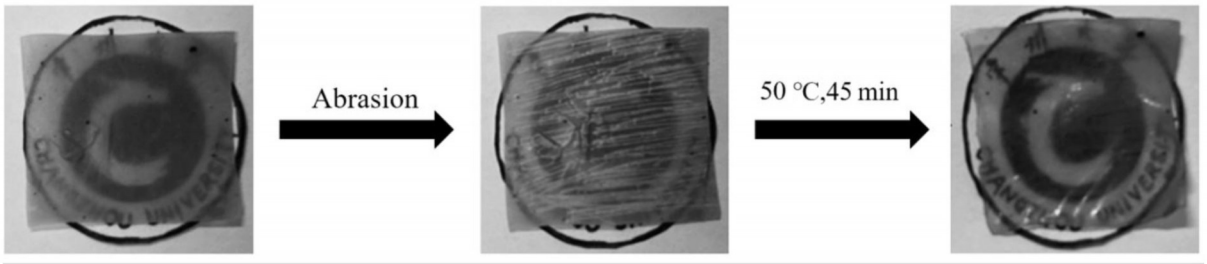


Fig. 10 Pictures of LPU-2 before and after friction repair

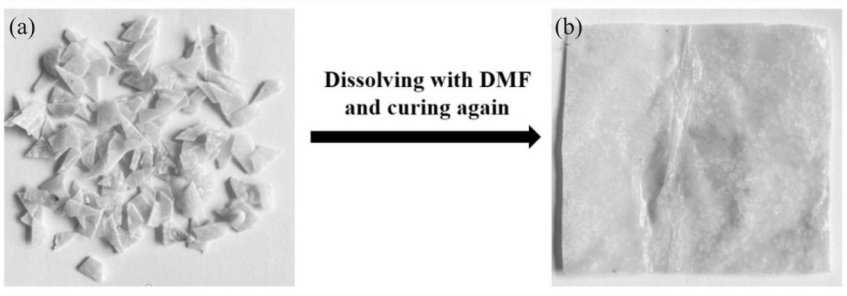


Fig. 11 LPU-2 before and after dissolution and curing
(a): after dissolution; (b): after re-curing

2.5　LPU的可降解性

通过木质素酶降解法研究LPU的降解性能[17]。将系列LPU置于等量木质素降解酶溶液中,待30 ℃反应12 h后取出样品并在105 ℃烘箱中烘干至恒量。以降解前质量与降解后质量之差(Δm)与降解前质量(M)之比作为降解率(β),即

$$\beta = \frac{\Delta m}{M} \tag{7}$$

Tab.4是一系列LPU的降解率。由表中数据可以看出每种样品均可以降解,但随着交联度的上升,降解率下降,这可能是由于交联度升高,溶液难以进入聚合物内部,使得降解过程变得困难。

2.6　LPU的可重复加工性

由于交联扩链剂TMP的引入,使得LPU交联度增大,形成具有交联网络结构的热固性聚氨酯,然而普通热固性聚合物无法实现可重复加工,将造成资源的浪费。因此,本文将二硫键及可逆没香豆素环引入LPU体系中,实现其优异的划痕、全切及摩擦自修复性,同时也欲使得材料具备可重复加工性。为了验证其可重复加工性,将LPU-2在常温剪碎后溶于DMF中,溶解完全后缓慢倒入聚四氟乙烯模具中,75 ℃固化成膜,过程如图所示,如Fig.11所示,剪碎的LPU-2在DMF中完全溶解,二次固化后可形成完整的聚氨酯膜,可见该材料具备良好的可重复加工性。

3　结论

(1)将三羟甲基丙烷作为交联扩链剂,二硫键及可逆香豆素环作为修复单体引入聚氨酯体系,成功制备一系列不同交联度的自修复热固性聚氨酯LPU。由于LPU中二硫键、可逆香豆素环及自身氢键的作用,使得其具备自修复性能。且随着TMP含量的增加,LPU交联度增大,LPU的自修复性能先增加后降低,其中由于LPU-2交联度适中,其自修复性能最佳,75 ℃ 10 min即可完成划痕修复;

(2)普通热固性聚氨酯具有不可重复加工的缺点,将自修复单体引入LPU体系中,并通过自修复、溶剂回收、可降解性测试证明了LPU可实现重复加工,解决了热固性材料交联度大与再加工矛盾的难题。未来可应用于包装材料、家具内饰等各个领域,并且有望在航空航天、深海探测、新能源领域进行应用。同时,本工作为具有自修复、可回收、可重复加工能力的热固性塑料的合成带来了启发。

参考文献:

[1] Cao S, Li S, Li M, *et al*. A thermal self-healing polyurethane thermoset based on phenolic urethane[J]. Polymer Journal, 2017, 49: 775-781.

[2] Sheppard D T, Jin K, Hamachi L S, *et al*. Reprocessing postconsumer polyurethane foam using carbamate exchange catalysis and twin-screw extrusion[J]. ACS Central Science, 2020, 6: 921-927.

[3] 王冰, 林木松, 侯俊波, 等. 具有自修复性能的纤维素纳米晶/聚氨酯复合材料的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(8): 167-172.
Wang B, Lin M S, Hou J B, *et al*. Preparation of cellulose nanocrystalline/polyurethane composites with self-healing properties[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2018, 34 (8): 167-172.

[4] Yue L, Bonab V S, Yuan D, *et al*. Vitrimerization: a novel concept to reprocess and recycle thermoset waste via dynamic chemistry [J]. Global Challenges, 2019, 3: 1800076.

[5] Atiqah A, Mastura M T, Ahmed Ali B A, *et al.* A review on polyurethane and its polymer composites[J]. Current Organic Synthesis, 2017, 14: 233-248.

[6] Liu Y, Zhang Z, Wang J, *et al.* Renewable tannic acid based self-healing polyurethane with dynamic phenol-carbamate network: Simultaneously showing robust mechanical properties, reprocessing ability and shape memory[J]. Polymer, 2021, 228: 123860.

[7] 曹珊. 以生物质多元酚为原料的自修复聚氨酯的制备及性能研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2018.
Cao S. Preparation and properties of self-healing polyurethane from biomass polyphenol[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2018.

[8] 王璐瑶, 李宁, 李海松, 等. 具备光热响应行为的自修复含氟聚氨酯的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(1): 1-10.
Wang L Y, Li N, Li H S, *et al*. Preparation and properties of self-healing fluorinated polyurethanes with photothermal response[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(1): 1-10.

[9] Willocq B, Odent J, Dubois P, *et al.* Advances in intrinsic self-healing polyurethanes and related composites[J]. RSC Advances, 2020, 10: 13766-13782.

[10] Aguirresarobe R H, Nevejans S, Reck B, *et al.* Healable and self-healing polyurethanes using dynamic chemistry[J]. Progress in Polymer Science, 2021, 114: 101362.

[11] Montano V, Vogel W, Smits A, *et al*. From scratch closure to

electrolyte barrier restoration in self- healing polyurethane coatings[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3: 2802-2812.

[12] 卞耀辉, 冯利邦, 于正洋, 等. 纳米SiO_2改性热可逆自修复聚氨酯的修复行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(5): 44-50.
Bian Y H, Feng L B, Yu Z Y, *et al.* Repair behavior of heat-reversible self-repairing polyurethane modified by nano-SiO_2[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(5): 44-50.

[13] Wang H, Yan R, Zou Y, *et al.* Light- driven self- healing polyurethane film based on PDA@ Ag nanoparticles with improved mechanical and antibacterial properties[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2022, 10: 1085-1093.

[14] Song K, Ye W, Gao X, *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]. Materials Horizons, 2021, 8: 216-223.

[15] 宗旭, 宋艳, 白毓黎, 等. 含羟甲基化木质素膨胀阻燃聚丙烯复合材料的制备及阻燃性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(11): 56-63.
Zong X, Song Y, Bai L L, *et al.* Preparation and flame retardancy of expanded flame retardant polypropylene composites containing hydroxymethylated lignin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(11): 56-63.

[16] 宋艳, 宗旭, 张鑫, 等. 水热法制备羟甲基化木质素工艺研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(2): 8-16.
Song Y, Zong X, Zhang X, *et al.* Preparation of hydroxymethylated lignin by hydrothermal method[J]. Journal of Changzhou University(Natural Science Edition), 2021, 33(2): 8-16.

[17] Zhang S, Xiao J, Wang G, *et al.* Enzymatic hydrolysis of lignin by ligninolytic enzymes and analysis of the hydrolyzed lignin products[J]. Bioresource Technology, 2020, 304: 122975.

Synthesis and Properties of Repeatable Bio-Based Thermosetting Polyurethane Resins

Ning Li[1]，Hao Zhang[1]，Luyao Wang[1]，Xiaoyu Zhang[1]，Hongmei Gao[3]，Chi Zhang[1]
Fanglei Zeng[1]，Lifeng Miao[4]，Yabo Xue[4]，Qitu Zhang[2]
(*1.School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;*
2. School of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China;
3. CRRC QISHUYAN INSTITUTE CO.,LTD., Changzhou 213011, China；*4. Jiangsu Chenguang Coating Co., LTD., Changzhou 213000, China*)

ABSTRACT: Thermosetting polyurethane resin has some problems such as non- repeatable processing, which greatly reduces the service life of material and causes waste of resources. In this paper, using hydroxylmethylated lignin (Lig-OH) prepared by hydrothermal method as bio-based soft segment, isophorone diisocyanate (IPDI) as hard segment, trimethylol propane (TMP) as cross-linked chain extender, 4,4 '-diaminodiphenyl disulfide (4-SO) as secondary chain extender, and 4-methylumbellione (4-MU) as bio-based end sealing agent, the biodegradable thermosetting polyurethane resin (LPU) was successfully prepared. Its structure was characterized by Fourier infrared spectroscopy, its self- healing properties were studied by optical microscope and 3D profiler, and its mechanical properties and repeatability were studied by tensile and repeated machining test. The results show that LPU-5 (TMP 18 mmol) has the best mechanical properties, with the tensile strength up to 18.92 MPa, elongation at break up to 709.82%. After total incision repair, the tensile strength and elongation at break can reach 16.90 MPa, 630.32% respectively, and the repair efficiency is up to 89% after full-cut repair. After the spline is completely cut and repaired, the resin can be crushed and reprocessed into a complete polyurethane film, which has excellent repeatability. And it can realize the dual repair function under heating and ultraviolet light, in which LPU-2 can complete the scratch repair at 75 ℃ for 10 min.

Keywords: hydroxymethylated lignin; heat curing polyurethane; photothermal repair; reproducible processing