http://pmse.scu.edu.cn

一种基于亚胺键的兼具阻尼和自修复性能的聚氨酯材料

董光超，邵春妍，姬依婷，田秀娟，白瑞钦
（山东科技大学 材料科学与工程学院，山东 青岛 266590）

摘要：以乙二胺和水杨醛为原料，合成了具有双亚胺键结构的芳香类化合物乙二胺席夫碱(ESS)，红外光谱和核磁对其结构进行了表征，证明该化合物成功合成。然后以ESS为扩链剂制备了聚氨酯(EPU)，采用红外光谱分析了其结构组成，热失重分析和动态力学热分析研究了聚氨酯的热稳定性及阻尼性能，利用力学性能测试及光学显微观察对自修复性能进行表征，分析了亚胺键以及不同添加比例对聚氨酯性能的影响。结果表明，EPU的有效阻尼温域可达到－5～100 ℃。根据时温等效原理，有效频率范围可以外推至0.1~10^3 Hz，表现出优异的阻尼性能。EPU具有优异的力学性能，拉伸强度为11.97~16.89 MPa，断裂伸长率为726%~498%。同时EPU在温和的刺激条件下表现出良好的自修复性能，40 ℃修复12 h，可恢复87.9%的力学性能。60 ℃修复5 min，表面划痕可以愈合，在酸性条件下，EPU的修复能力更好。

关键词：亚胺键；聚氨酯材料；阻尼性能；自修复性能
中图分类号：TQ323.8 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)05-0011-11

阻尼材料是可以将振动和噪声转化成内能耗散掉的一种材料，高分子材料由于其特殊的黏弹性成为阻尼材料的首选。而聚氨酯又因其独特的微相分离结构成为常用的阻尼材料[1,2]。聚氨酯(PU)是由多元醇、异氰酸酯以及扩链剂通过加聚反应合成出的主链上含有大量氨基甲酸酯基团(—NHCOO—)的嵌段共聚物，通常以多元醇作为聚氨酯软段，异氰酸酯和扩链剂（包括醇类、胺类）共同组成硬段[3,4]。聚氨酯作为阻尼材料在使用过程中发现阻尼温域较窄、阻尼因子偏低，很难满足实际需求。此外还不可避免的会因磕碰、摩擦等产生划痕问题，降低了材料的使用寿命，因此研究一种具有良好阻尼性能且兼具自修复性能的聚氨酯材料是当前研究的重点[5,6]。

对聚氨酯阻尼材料的研究已经从传统共混或者共聚转向功能化改性，如梯度阻尼材料、压电阻尼材料等[7,8]。Fang等[5]制备了基于Diels-Alder反应和具有梯度结构的自修复聚氨酯阻尼材料，研究表明动态共价键和梯度结构的双重作用，使材料的有效阻尼温域在80 ℃左右，具有良好的吸声性能，其自修复效率可达83%左右。Cao等[9]利用氢键作用构建了超分子自修复阻尼体系，其阻尼温域超过100 ℃。值得注意的是，将该弹性体剪断后放置于室温120 min或40 ℃20 min可恢复力学性能。以上研究可以发现，通过引入动态键或超分子结构可以有效拓宽阻尼温域，同时赋予材料自修复性能。

亚胺键也是有机化学中常见的一种动态共价键，将其引入到高分子材料中可以有效提高其自修复性能[10,11]，而研究发现，亚胺键在提高材料自修复性能同时兼具良好阻尼性能的相关报道较少，因此，本文以乙二胺和水杨醛为原料，利用席夫碱反应合成了含有双亚胺键的醇类扩链剂，进而制备了一系列含有亚胺键的聚氨酯材料，研究了聚氨酯的阻尼、力学和自修复特性，分析了亚胺键的动态可逆作用和氢键化作用对聚氨酯性能的影响。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0058
收稿日期：2023-06-06
基金项目：山东省自然科学基金资助项目（ZR2020ME067）；山东省科技型中小企业创新能力提升工程项目（SKDZK20230113）
通讯联系人：田秀娟，主要从事聚合物改性研究，E-mail：Skd992863@sdust.edu.cn

1 实验部分

1.1 原料与试剂

聚己内酯二醇(PCL):M_n=1000,日本大赛璐株式会社;二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI):烟台万华聚氨酯股份有限公司;1,4-丁二醇(BDO)、水杨醛(SAL)、甲醇:分析纯,上海麦克林试剂有限公司;乙二胺(EDA):分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司。所有试剂使用前均进行干燥处理。

1.2 制备方法

1.2.1 乙二胺-水杨醛席夫碱(ESS)的合成:称取2 g乙二胺,加入到250 mL烧瓶中,再加入150 mL无水乙醇混合均匀,温度升至40 ℃,用恒压滴液漏斗向其中缓慢滴加8.1 g的水杨醛,30 min滴加完毕,升温至60 ℃继续搅拌反应5 h。反应结束后瓶内溶液呈淡黄色,瓶底有大量的黄色片状晶体,将其过滤后用无水乙醇洗涤3次,干燥后称量,产率约80%。反应流程如Fig.1所示。

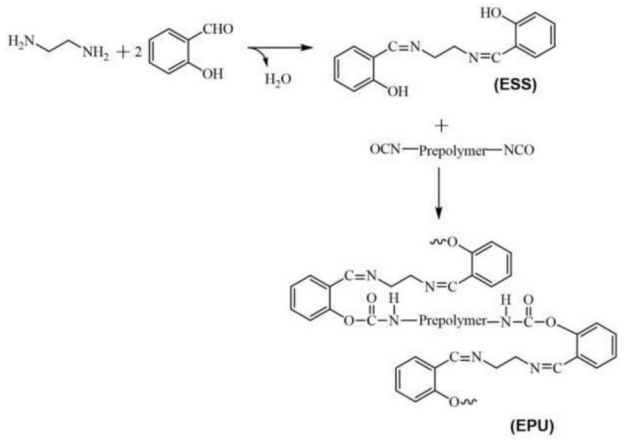


Fig. 1 Preparation process of ESS and EPU

1.2.2 聚氨酯的合成:将计量好的PCL加入三口烧瓶中并加热至120 ℃,真空脱水2 h,降温至60 ℃,在氮气条件下向其中加入MDI;滴加完搅拌1 h,然后升温至80℃继续搅拌2 h,取适量预聚体采用盐酸-二正丁胺法测定反应进程,待—NCO含量不变后反应结束。

将ESS溶于DMF中,用恒压滴液漏斗加入到预聚物体系中,然后加入计量好的BDO扩链剂,1~2滴二月桂酸二丁基锡作催化剂,反应12 h后得到淡黄色的聚氨酯溶液。将其倒入聚四氟乙烯模具中,放入60 ℃烘箱中12 h,再转移至80 ℃真空干燥箱中干燥至恒量,放置于室温环境中7 d后进行测试,反应流程见Fig.1。为了对比各项性能,制备了BPU聚氨酯样品作为对比,其制备方法同EPU,配比列于Tab.1中。

Tab. 1 Ratio of polyurethane

Sample	n(MDI):n(PCL) :n(BDO) :n(ESS)
BPU	3:1:2:0
EPU1	3:1:1.5:0.5
EPU2	3:1:1:1
EPU3	3:1:0.5:1.5
EPU4	3:1:0:1

1.3 测试与表征

1.3.1 扩链剂及聚氨酯结构表征:扩链剂ESS的特征官能团采用美国Thermo公司Nicolet 380型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)进行分析;聚氨酯样品采用红外光谱仪的衰减全反射模式(ATR-FTIR)进行分析,波数范围400~4000 cm^{-1},扫描次数为32。

ESS的结构表征采用日本电子JNM-ECZ400S型核磁共振波谱仪(NMR),溶剂选用氘代二甲基亚砜(DMSO-d6)。

1.3.2 热重-红外联用分析:聚氨酯样品的热重分析及高温下逸出气体分析采用德国NETZSCH公司的STA449F5型TGA-DSC分析仪和Thermo Fisher的IS50型FT-IR光谱仪联用。温度范围为30~600 ℃,升温速率为10 ℃/min,氮气氛围,流速为50 mL/min,每隔8 s采集1次数据。

1.3.3 动态力学热分析:聚氨酯阻尼性能采用瑞士METTLER-TOLEDO公司的DMA1型动态力学热分析仪进行测。试拉伸模式,升温速率为2 ℃/min,振幅10 μm,频率分别为1 Hz,2 Hz,4 Hz,8 Hz和16 Hz,空气氛围。

1.3.4 接触角测试:EPU系列聚氨酯样品的亲水性测试采用上海中晨数字技术设备有限公司的JC2000D型接触角测量仪进行。测试液体为蒸馏水,温度为25 ℃,测试结果取5次平行实验接近值。

1.3.5 力学性能测试:力学性能测试采用高铁检测仪器有限公司生产的AI-7000M型万能试验机进行,参照国标GB/T 528-2009测试拉伸强度与断裂伸长率。聚氨酯材料用5 mm宽、75 mm长的哑铃形状裁刀裁成样条用来测试力学性能,拉伸速率20 mm/min,每个配方制备5个试样,测试结果取中位数。

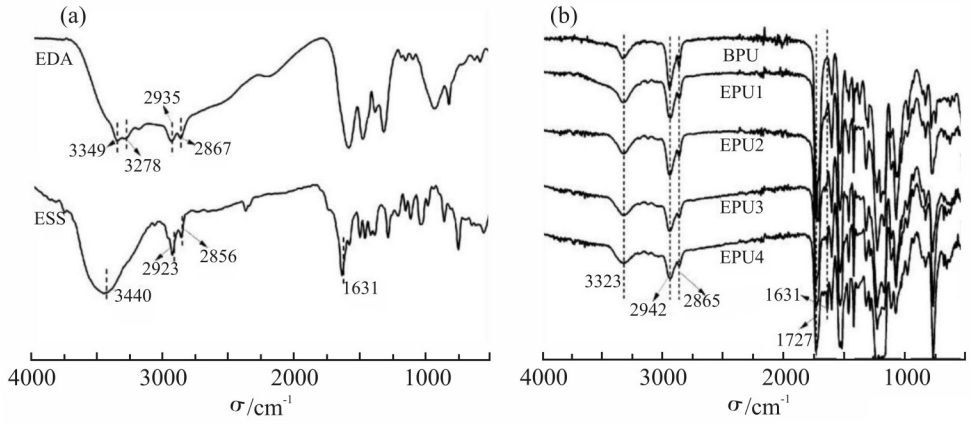


Fig. 2 (a) FT-IR of EDA and ESS, (b) ATR-FTIR of PU with different ESS contents

1.3.6 自修复性能分析:EPU聚氨酯样品的自修复性能观察采用配有KER-3100-08S型精密恒温工作台(南京凯尔仪器有限公司)和数码相机的偏光显微镜(Leica M205A,德国徕卡)进行观察。用手术刀在样品表面划出深约0.5 mm的划痕,然后放于恒温工作台上加热至40 ℃,通过显微镜观察不同时间划痕的愈合情况并记录。

1.3.7 结晶结构表征:采用日本Rigaku公司的D/Max2500PC型X射线衍射仪(Cu Kα,λ=0.154 nm)分析PU的结晶行为。扫描范围为5°~50°,扫描步长为0.02°。

2 结果与讨论

2.1 ESS和EPU的结构表征

Fig.2(a)为乙二胺EDA和扩链剂ESS的FT-IR光谱图。EDA曲线中在3349 cm^{-1}和3278 cm^{-1}处的双峰为氨基中的N—H伸缩振动峰,2935 cm^{-1}和2867 cm^{-1}是EDA中亚甲基的对称与非对称的伸缩振动峰;与EDA曲线对比,ESS曲线中3440 cm^{-1}处为酚羟基的振动峰,2923 cm^{-1}和2856 cm^{-1}处为ESS中—CH_2—的伸缩振动峰,1631 cm^{-1}处为C=N的伸缩振动峰[12,13],该结果表明醛基和氨基成功发生了缩合反应,ESS中存在亚胺键。

Fig.3为ESS的^{1}H-NMR光谱图。图中δ8.59为席夫碱反应中生成的亚胺键质子特征峰,δ6.87~7.42为苯环中的质子特征峰,δ3.93为乙二胺中的质子特征峰,δ2.50为DMSO-d6特征峰。结合红外分析,证明ESS已成功合成。

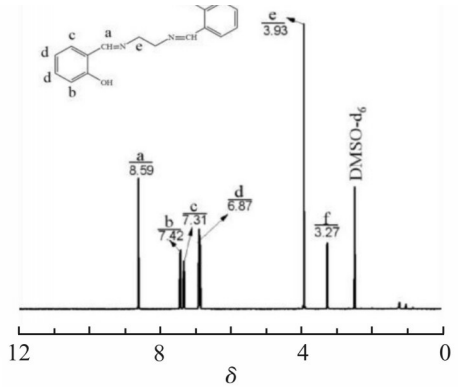


Fig. 3 ^{1}H-NMR of ESS

为表征聚氨酯的反应程度及结构特征,对样品进行了衰减全反射红外光谱分析(FTIR-ATR)。Fig.2(b)为BPU和EPU的红外光谱图,3323 cm^{-1}为酰胺中N—H键的伸缩振动峰,1727 cm^{-1}为氨基甲酸酯中酰胺I带(C=O)的伸缩振动峰,而酰胺II带位于1594cm^{-1}处,以上3处特征峰的存在均表明体系中已经生成了氨基甲酸酯基团,而且在2260 cm^{-1}处未出现明显吸收峰,证明—NCO基团已经完全反应。此外,将图中1500~1800 cm^{-1}处进行放大可以发现,在1631 cm^{-1}处存在1个较微弱的C=N的伸缩振动峰,且随着ESS含量的增加该峰的强度也随之增加,综合以上分析可以说明成功将亚胺键引入聚氨

酯体系中。

2.2 EPU的亲水性能

EPU的亲水性可以通过水接触角的大小来表征，Fig.4为不同ESS含量PU的水接触角测试。由图可知，BPU中不含ESS，接触角为88.7°，随着ESS含量的增加，EPU1~EPU4的水接触角分别为85.6°，80.6°，75.2°和70.5°，呈现逐渐下降的趋势，表明其亲水性逐渐增加。这主要是因为ESS中含有大量的亚胺键，相比于BDO，可以与水之间形成的大量的氢键，从而提高了EPU的亲水性。

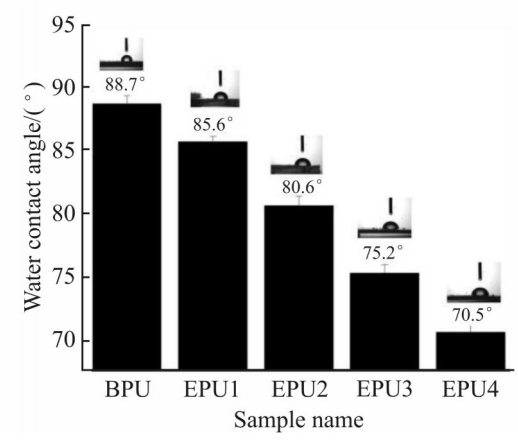


Fig. 4 Water contact angle of EPU

2.3 EPU的热性能

热重分析是研究材料热稳定性的一种常用的方法，通过观察不同阶段的热失重情况可以分析样品中不同组分的含量及各组分的耐热性能。对热失重曲线分析，通常按照切线法确定该物质的起始分解温度（T_{onset}）[14]。如Fig.5为ESS和PU的TG曲线和DTG曲线，由图可知，随着ESS含量的增加，EPU的起始分解温度也随之降低。分析ESS热重曲线发现，起始分解温度为236 ℃，在320 ℃左右分解完成。亚胺键作为一种动态共价键，键能相比于其他化学键较低，300 ℃之前的失重除了水分和部分小分子之外，还有亚胺键和部分硬段相的失重。这也是亚胺键的加入降低聚氨酯的热稳定性的原因。通过DTG曲线可以辅助分析热重各阶段的分解范围，可以发现，聚氨酯的分解可以分为3个阶段，第1阶段为280~383 ℃，质量损失约40%；第2阶段为383~450 ℃，质量损失约40%；第3阶段为450~500 ℃，质量损失约15%。

为进一步研究EPU不同阶段的热分解情况，通过热重-红外光谱联用仪对EPU3的逸出气体进行了分析。Fig.6为EPU3的TG-FTIR图以及不同温度下的FT-IR曲线，由图可知，整个热失重过程存在多处红外特征吸收峰，主要包括2270 cm^{-1}（CO_2），2940 cm^{-1}（C—H），1761 cm^{-1}（C=O）和1000~1300 cm^{-1}（C—O）的吸收峰，在1618 cm^{-1}（—NH）和1508 cm^{-1}（C=C）处还有一部分强度较弱的特征峰。对280 ℃时的红外曲线进行分析，可以发现2个较为微弱的特征峰，分别为2940 cm^{-1}处的C—H键吸收峰和1760 cm^{-1}处的C=O键吸收峰，这是EPU3聚氨酯中亚胺键（C=N）断裂后与硬段中断裂的氧原子形成的醛基化合物。分析320 ℃的红外光谱图可以发现，C=O和CO_2的吸收峰明显增强，同时在1620 cm^{-1}附近出现了1个微弱的—NH特征峰，分析为氨基甲酸酯结构中酯基的碳氧键断裂形成异氰酸酯和醇，异氰酸酯受热裂解为伯胺、二氧化碳等气体。继续升温至380 ℃，

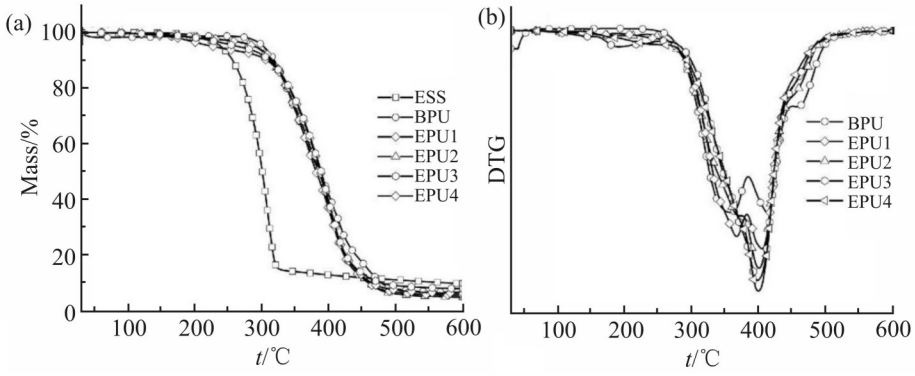


Fig. 5 (a) TG and (b) DTG curves of ESS and EPU

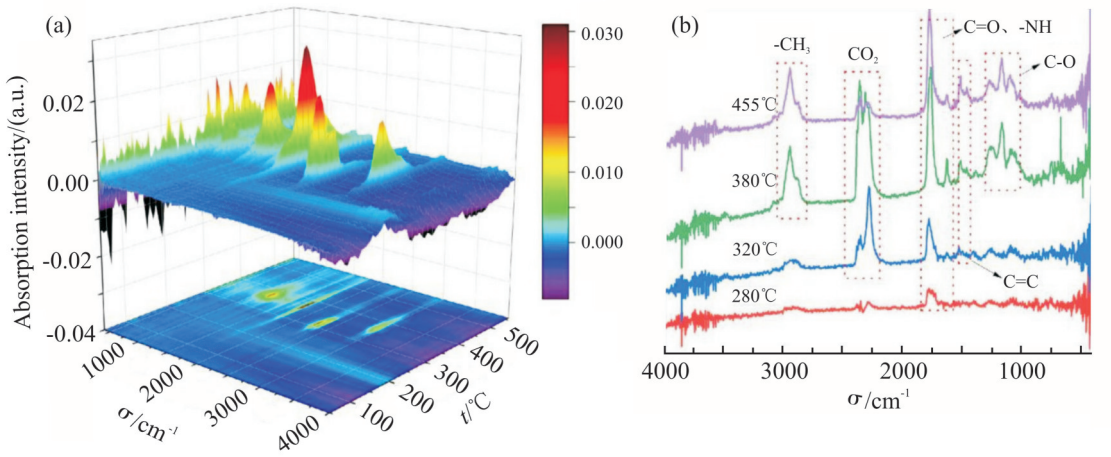


Fig. 6 (a) TG-IR three-dimensional map of EPU3 and (b) FT-IR spectra of the escaping gas at different temperatures

CO_2,N—H和C=O的量明显增加,表明聚氨酯的硬段此时大量分解,还发现1500 cm^{-1}和1000~1300 cm^{-1}开始出现烯烃和C—O键的吸收峰,为软段中的聚己内酯二醇分解成烯烃和环氧类化合物。当温度升高到455 ℃,可以发现CO_2的逸出量明显减少,表明硬段部分已经分解完成,此时—CH_3,C=O和C—O等3处特征峰强度较大,分析为剩余少量软段部分的分解。以上分析表明,EPU的分解可以分为3个阶段,分别为320 ℃硬段开始分解,380 ℃部分硬段和软段的分解,455 ℃时剩余软段的分解,该结论与前面的热重分析一致。

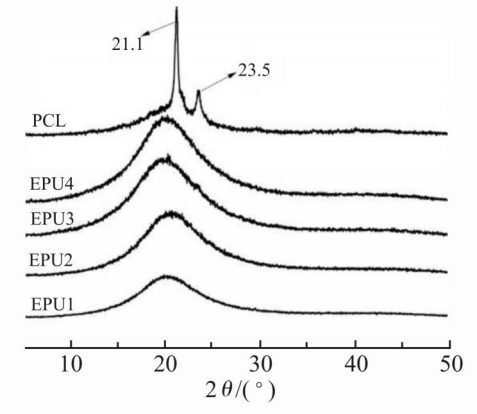


Fig. 7 XRD patterns of EPU and PCL

2.4 结晶性能

结晶性能是高分子材料的一个重要性能指标,是否存在结晶以及结晶度的大小都将影响材料的各项性能。Fig.7为PCL和EPU的XRD,可以看出PCL在21.1°和23.5°各出现了1个尖锐的衍射峰,证明PCL是一种具有高结晶度的材料[15]。而EPU1~EPU4的XRD图仅在20.5°附近出现了1个宽泛的衍射峰,分析为聚氨酯的衍射特征峰,在其他位置没有明显的衍射峰,这说明聚氨酯的硬段相会影响软段相的有序结构,导致其结晶性能降低。EPU中仅存在少量短程有序的微晶结构,为无定形结构,其结晶行为与软段的结晶性能密切相关。

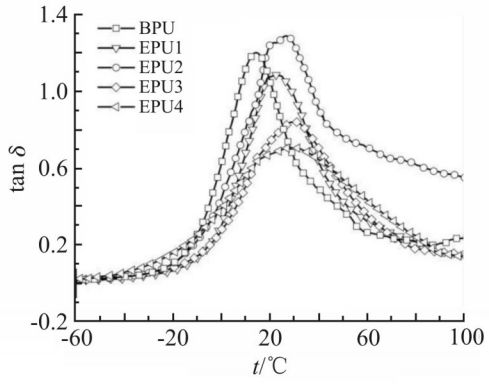


Fig. 8 Loss factor curves of EPU

2.5 EPU的阻尼性能

通过动态力学热分析对不同ESS含量的聚氨酯阻尼性能进行研究。Fig.8为BPU和EPU的损耗因子曲线。以阻尼因子的峰值作为最大阻尼系数($\tan\delta_{max}$),以阻尼因子峰值对应的温度作为玻璃化转变温度(T_g),以$\tan\delta$>0.3对应的温度范围为有效阻尼

温域，详细数据列于Tab.2中。分析数据发现EPU1的T_g为22.40 ℃，高于BPU，且随着ESS含量的增加，EPU2~EPU4的T_g明显增加，这是因为在ESS中含有大量的亚胺键和苯环结构，增大了聚氨酯链段的空间位阻。此外亚胺键还可以和氨基甲酸酯中的部分羰基形成分子间氢键，导致玻璃化转变温度的不断提高。还发现随着ESS含量的升高，EPU聚氨酯的有效阻尼温域加宽，阻尼因子增大，其中EPU2的tanδ_{max}为1.29，有效阻尼温域为105 ℃（－5~100 ℃），这是亚胺键作为一种动态共价键，在高温条件下发生可逆交换作用，分子间氢键也会在一定程度上提高阻尼性能的结果，因此相比于不含有动态键的BPU聚氨酯，EPU聚氨酯的阻尼因子和阻尼温域都有所提升。而EPU3和EPU4样品随着ESS的含量增加，阻尼温域和阻尼系数出现不升反降的现象，这是由于聚氨酯分子链中增加了大量的苯环结构，导致高分子链段的运动能力减弱，摩擦损耗降低。

由于聚氨酯材料在实际使用中的频率远大于DMA仪器的测试频率，为研究EPU材料在更高频率下的阻尼性能，利用时温等效原理，对温度和频率通过时间建立一种等价关系：在交变应力作用下，低温低频下的阻尼性能等同于高温高频下的阻尼性

Tab. 2 Damping parameters of EPU

Sample	tanδ_{max}	Temperature range/℃	T_g/℃
BPU	1.20	－7.60~54.10	14.11
EPU1	1.09	0.00~62.90	22.40
EPU2	1.29	－5.00~100.00	26.81
EPU3	0.84	1.90~64.10	30.92
EPU4	0.71	－4.00~73.11	31.40

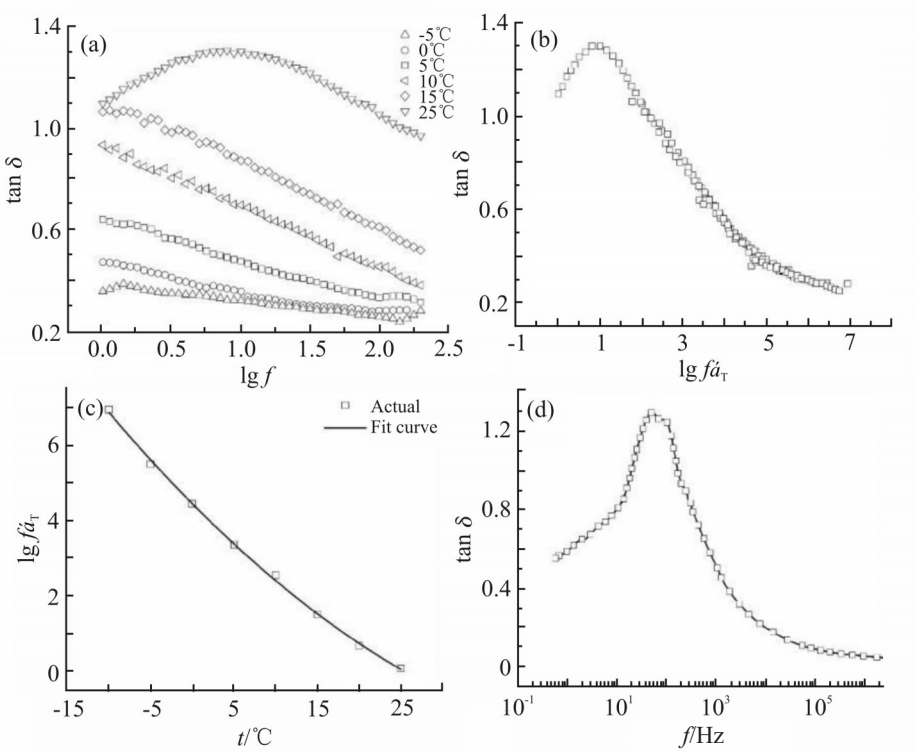


Fig. 9 (a) Frequency and damping curves with different temperatures, (b) master curves of the loss factor for EPU2, (c) temperature displacement factor curve, and (d) loss factor and frequency curve

能[16~18]。通过测试不同温度条件下变频动态力学性能曲线,用WLF方程对其进行拟合计算,可以得到频率外推主曲线,WLF方程如式(1)

$$\lg\alpha = \frac{-C_1 T_0 (T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (1)$$

式中:lgα——外推时,横坐标lg$f$上等温线的平移幅度;α——水平位移因子;C_1,C_2——经验常数,数值通过外推计算得到;T——测试中的任一温度值;T_0——参考温度。

如Fig.9(a)为不同温度条件下的变频-阻尼曲线,以25 ℃为参考温度(T_0),将不同曲线平移量定义为位移因子(α_T),通过平移拟合的方法将不同温度下的曲线进行平移,可以得到如Fig.9(b)所示的EPU2的频率-损耗因子主曲线。再将几个位移因子利用高斯函数进行非线性拟合,即可得到如Fig.9(c)所示的温度-位移因子曲线。将函数代入WLF方程就可以算出2个经验常数C1和C2分别为10.38和117.6,最后将温度代入到WLF方程中拟合出聚氨酯材料在高频下的阻尼性能。

如Fig.9(d)所示为EPU2在25 ℃时损耗因子和频率关系的曲线,由图可知EPU2在0.1~10^3 Hz频率范围内阻尼系数均大于0.3,满足阻尼材料的最低要求,超过此频率后阻尼因子急剧下降。该方法为聚氨酯材料在高频下使用制品的实际应用提供了理论依据。

2.6　自修复性能

聚氨酯材料在使用过程中长期承受动、静态载荷的作用,不可避免地发生微裂纹或结构破坏,不仅影响材料的使用年限,还会造成资源浪费。而加入动态共价键赋予材料自修复能力是解决这一问题的有效手段之一。

本实验中用手术刀在聚氨酯材料表面划一条划痕,然后放置于60 ℃的恒温热台上,用偏光显微镜进行观察不同修复时间的图片。Fig.10为BPU和EPU的划痕自修复的显微镜照片,可以发现EPU1和EPU2样品修复5 min后划痕基本愈合,EPU3和EPU4在修复结束后,还存在一定的痕迹,而BPU样品并没有明显的修复行为。这是由于EPU中含有动

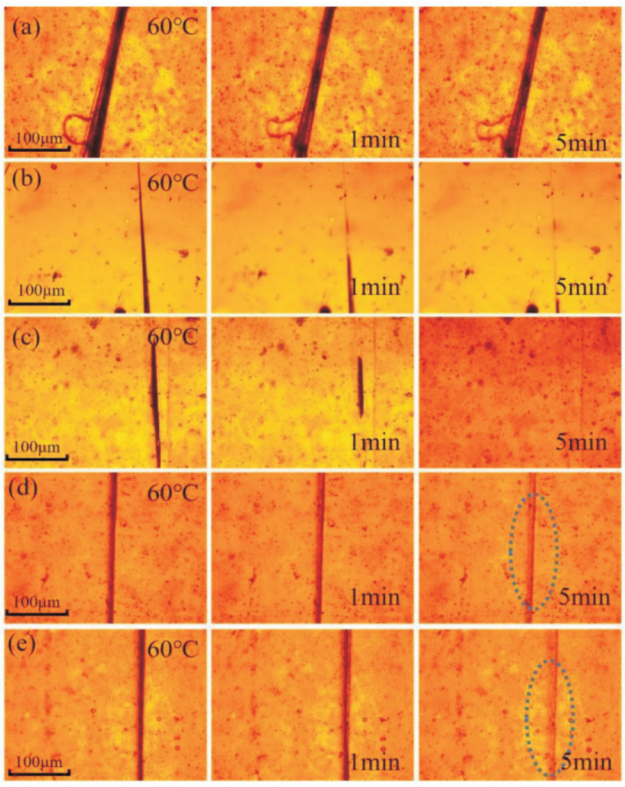


Fig. 10 Micrographs of the self-healing of (a) BPU and (b) EPU1, (c) EPU2, (d) EPU3 and (e) EPU4

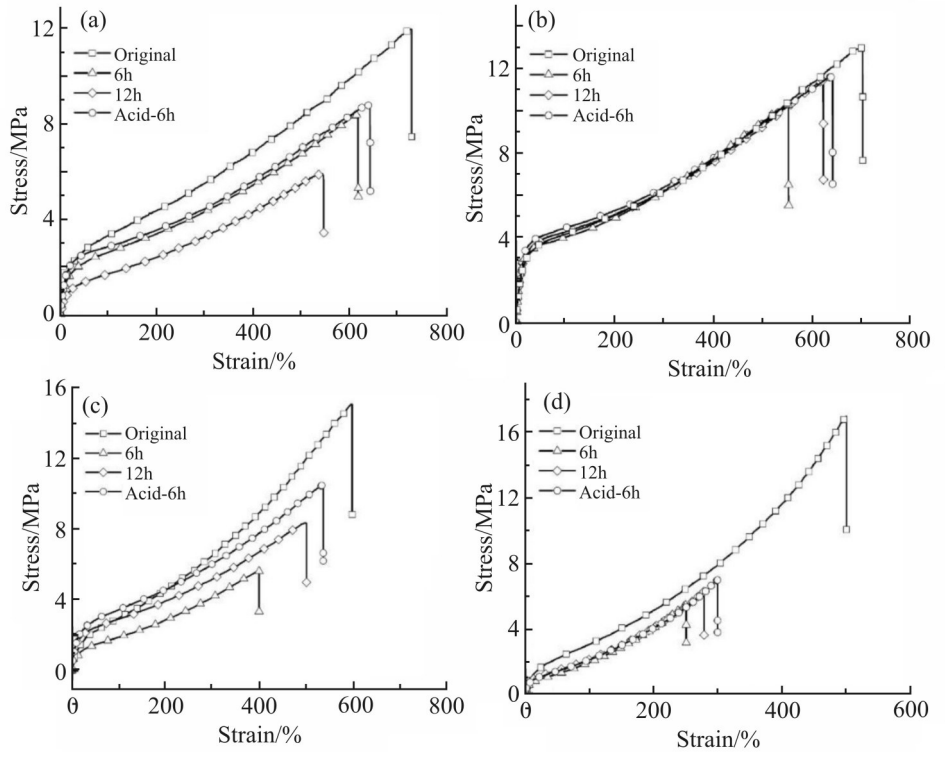


Fig. 11 Stress-strain curves of self-healing properties from (a) EPU1, (b) EPU2, (c) EPU3 and (d) EPU4

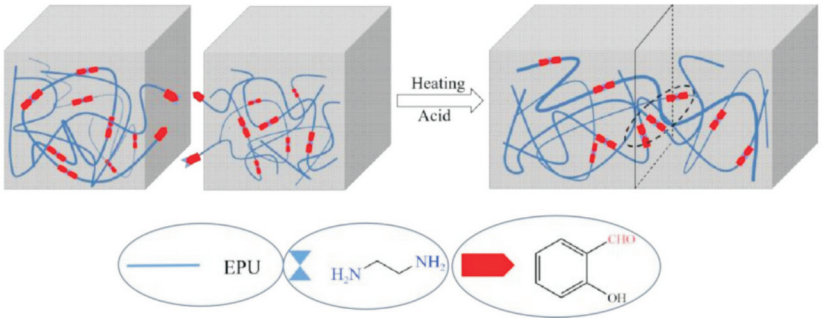


Fig. 12 Self-healing mechanism of EPU

态亚胺键，可以发生可逆交换作用，在加热的条件下，反应速度更快，表现出较好的修复性能。

另外将EPU样品裁剪为标准哑铃型试样，从中间切断然后拼接起来，一组置于40 ℃的烘箱中保温6~12 h，另一组在拼接处滴加1滴冰醋酸后，放置于40 ℃的烘箱中保温6~12 h，然后用拉伸试验机测试不同保温时间材料的力学性能，以此表征EPU系列样品的自修复性能。Fig.11为不同修复时间的EPU系列样品的应力应变曲线，详细数据列于Tab.3中。分析数据可知，ESS的加入有效提高了聚氨酯的拉伸强度，如EPU1的初始拉伸强度为11.97 MPa，而EPU4的拉伸强度为16.89 MPa，提高了41%，这是由于ESS中含有苯环，可以有效提高EPU的刚性，导致样品强度随ESS含量上升而提高，但是断裂伸长率出现了下降趋势。通过计算自修复试样和原始试样数据可以发现，拉伸强度的自修复性呈先增后降的趋势，以EPU2样品的自修复性能最好，保温12 h的修复效率可以达到87.9%。而EPU3和EPU4修复效果明显下降，这是因为亚胺键含量增加的同时，苯环含量也在增加，链段之间的空间位阻增大，导致链段运动困难，亚胺键的可逆交换反应也因此受到影响，表现为自修复性能降低。

将滴加有冰醋酸的样品与未滴加的同组样品进行对比发现，滴加冰醋酸的样品自修复效果更好，

Tab. 3 Data on self-healing mechanical properties of EPU

Sample	Repair time	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Repair efficiency/%
EPU1	Original	11.97±1.3	726±30	-
	6 h	5.93±1.1	542±26	49.5
	12 h	8.4±0.6	613±45	70.2
	Acid-6 h	9.06±0.3	640±36	75.2
EPU2	Original	12.95±0.8	699±23	-
	6 h	10.23±1.3	544±22	78.9
	12 h	11.95±0.6	675±31	87.9
	Acid-6 h	11.64±0.8	644±29	89.8
EPU3	Original	14.95±2.1	594±46	-
	6 h	5.6±0.3	395±23	37.5
	12 h	8.3±0.1	498±32	55.6
	Acid-6 h	10.5±0.8	522±29	70.1
EPU4	Original	16.89±0.6	498±20	-
	6 h	5.3±0.5	247±17	31.4
	12 h	6.2±1.1	267±20	36.7
	Acid-6 h	7.1±0.6	300±38	41.4

如EPU2样品保温6 h，自修复率可提高到89.8%，这是因为亚胺键对酸性比较敏感，碱性条件下较为稳定，酸性条件下会更快地发生可逆交换反应，表现为较好的自修复能力[19,20]，同理酸性条件下EPU的阻尼性能也会得到提高。

EPU的自修复主要源于ESS扩链引入了亚胺键，样品表面破坏后，亚胺键断裂，当将样品拼接在一起时，断面中的亚胺键会在加热或者pH的影响下发生可逆交换反应，进行旧键的断键和新键生成，使链段重新连接在一起，达到自愈合的效果，其自修复机理如Fig.12所示。

3　结论

本文设计合成了含有亚胺键的席夫碱，用作扩链剂制备了不同含量的聚氨酯样品，研究发现亚胺键作为一种动态共价键，在高温条件下能发生可逆交换作用，可有效提高聚氨酯样品的阻尼性能，阻尼因子最高为1.29，阻尼温域为105 ℃。利用时温等效原理，发现EPU2样品在0.1～10^3 Hz频率范围内均满足阻尼材料的最低要求，为该材料在高频下的实际应用提供了理论依据。此外聚氨酯材料还具有良好力学性能（拉伸强度可达11.97～16.89 MPa）及较强的塑性（断裂伸长率为726%～498%）。亚胺键的动态可逆性还赋予了聚氨酯优异的自修复性能，40 ℃修复12 h，可恢复80%以上的力学性能；60 ℃，5 min可以对表面划痕进行修复。

参考文献：

[1] 陈双龙,叶姣凤,熊作辰, 等. 纳米Fe_3O_4改性热可逆聚氨酯的多重响应自修复行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(7): 121-128.
Chen S L, Ye J F, Xiong Z C, *et al*. Multi-responsive self-healing behavior of thermo-reversible polyurethane modified with Fe_3O_4 nanoparticles[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(7): 121-128.

[2] Wang J, Du B. Sound insulation performance of foam rubber damping pad and polyurethane foam board in floating floors[J]. Experimental Techniques, 2023, 47: 839-850.

[3] Li L Z, Tian B, Li L L, *et al.* Preparation and characterization of

silicone oil modified polyurethane damping materials [J]. Journal of Applied Polymer Science,2019, 136: 47579.

[4] Dhawan A, Jindal P. Mechanical behavior of carboxylic functionalized graphene reinforced polyurethane nanocomposites under static and dynamic loading[J]. Polymer Composites, 2021, 42: 4911-4922.

[5] Fang L, Chen T, Li X, *et al.* Wide- temperature range damping polyurea- urethane blends with self- healing capability[J]. Construction and Building Materials, 2020, 262: 119991.

[6] Lu X, Xu M, Sheng Y M, *et al.* Preparation of polyurethanes with broad damping temperature range and self- healing properties[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2020, 52: 410-431.

[7] Lv X S, Huang Z X, Shi M X, *et al.* Composition distribution, damping and thermal properties of the thickness- continuous gradient epoxy/polyurethane interpenetrating polymer networks [J]. Applied Sciences, 2017, 7: 135.

[8] Zhang C M, Chen Y J, Li H, *et al.* Facile fabrication of polyurethane- based graphene foam/lead zirconate titanate/ polydimethylsiloxane composites with good damping performance[J]. RSC Advances, 2018, 8: 7916-7923.

[9] Cao P F, Li B, Hong T, *et al.* Superstretchable, self- healing polymeric elastomers with tunable properties[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28: 1800741.

[10] 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.

[11] 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.

[12] Wei W C, Deng C, Huang S C, *et al.* Nickel- Schiff base decorated graphene for simultaneously enhancing the electroconductivity, fire resistance, and mechanical properties of a polyurethane elastomer[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6: 8643-8654.

[13] Senthilkumar N, Raghavan A, Nasar A S. Novel metal-containing polyurethane elastomers prepared using tetradentate Schiff base metal complexes[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2005, 206: 2490-2500.

[14] Wagner M. 热分析应用基础[M]. 陆立明, 译. 上海: 东华大学出版社, 2011: 106-127.

[15] Cai J, Xiong Z Y, Zhou M, *et al.* Thermal properties and crystallization behavior of thermoplastic starch/poly(epsilon-caprolactone) composites[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 102: 746-754.

[16] Madbouly S A, Xia Y, Kessler M R. Rheological behavior of environmentally friendly castor oil- based waterborne polyurethane dispersions[J]. Macromolecules, 2013, 46: 4606-4616.

[17] Neubauer M, Pohl M, Kucher M, *et al.* DMA of TPU films and the modelling of their viscoelastic properties for noise reduction in jet engines[J]. Polymers, 2022, 14: 5285.

[18] Asadauskas S J, Nemaniute P, Brazinskiene D, *et al*. Time-temperature superposition for kinetic mapping of solventless autocatalytic addition of diisocyanates and macrodiols[J]. RSC Advances, 2023, 13: 9686-9696.

[19] Gennen S, Grignard B, Jerome C, *et al.* CO_2- sourced non-isocyanate poly(urethane)s with pH- sensitive imine linkages[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2019, 361: 355-365.

[20] Lin T W, Hsu S H. Self- healing hydrogels and cryogels from biodegradable polyurethane nanoparticle crosslinked chitosan [J]. Advanced Science, 2020, 7: 1901388.

A Polyurethane Material with Both Damping and Self-Healing Properties Based on Imine Bonding

Guangchao Dong, Chunyan Shao, Yiting Ji, Xiujuan Tian, Ruiqin Bai
(*School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China*)

ABSTRACT: The aromatic compound ethylenediamine Schiff base (ESS) with double imine bond structure was synthesized using ethylenediamine and salicylaldehyde as raw materials, and the structure was characterized by IR spectroscopy and NMR, which proved the successful synthesis of the compound. Then, a polyurethane sample (EPU) was prepared using ESS as chain extender. The structural composition was analyzed by infrared spectroscopy. The thermal stabilities and damping properties of the polyurethane were investigated by heat loss analysis and dynamic thermo-mechanical analysis. The self-repairing properties were characterized by mechanical property test and optical microscopic observation. The effects of imine bonding and different additive ratios on the properties of the polyurethane were analyzed. The results indicate that the effective damping temperature range of the EPU samples can be extended from －5 ℃ to 100 ℃. Following the principle of time- temperature equivalence, the effective frequency range can be extrapolated to 0.1~10^3 Hz, demonstrating excellent damping performance. With the tensile strengths of 11.97~16.89 MPa and elongation at break of 726%~498%, the EPU samples show excellent mechanical properties. Meanwhile, the EPU material demonstrate excellent self-repairing capabilities under mild stimulation conditions. Specifically, 87.9% of its mechanical properties are recovered after being repaired at 40 ℃ for 12 h. Additionally, surface scratches are effectively healed after being repaired at 60 ℃ for 5 min. Notably, the repairing ability of the EPU material is found to be superior under acidic conditions.

Keywords: imine bond; polyurethane; damping performance; self-repairing performance