高分子材料科学与工程

POLYMER MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING

http://pmse.scu.edu.cn

基于乙烯胺酯动态键自修复木器涂料的制备与性能

王治文，刘绚，苟桢，王博，徐嘉悦，孙颢源，韦双颖

（东北林业大学 材料科学与工程学院，黑龙江 哈尔滨 150000）

摘要：本文以甲基丙烯酸甲酯（MMA）、丙烯酸丁酯（BA）和乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯（AAEM）为单体，通过自由基共聚制备水性聚丙烯酸酯乳液，进一步引入 4-乙烯基苯胺（VA）与 AAEM 侧链的乙酰乙酰基反应，成功得到含乙烯胺酯动态键的可 UV 光固化改性乳液。以该改性乳液为基体树脂，添加季戊四醇三丙烯酸酯（PETA）作交联剂，经 UV 光固化制得具备自修复功能的涂膜与木器漆膜。利用红外光谱证实乙烯胺酯动态键的形成，系统研究了 AAEM 与 VA 摩尔比对涂膜动态力学性能及自修复行为的影响。结果表明，当 n_{AAEM}:n_{VA}=4:3 时，所得涂膜与木器漆膜的综合性能最优：涂膜 5%热失重温度为 285.68 ℃，拉伸强度为 12.28 MPa，80 ℃下经过 1 h 后断裂修复率高达 90.6%；漆膜附着力达 0 级，光泽度为 57.89 GU，铅笔硬度达 4H。该水性聚丙烯酸酯木器涂料在保持良好热稳定性与力学性能的同时，展现出优异的本征自修复能力，其附着力、铅笔硬度、耐水性等关键性能均达到或超过国家相关标准要求，具有广阔的应用前景。

关键词：自修复；动态键；水性聚丙烯酸酯；UV 光固化

木制品在日常生活中具有十分广阔的应用领域[1]，木器涂料作为其重要组成部分，不仅起到装饰作用，更关键的是能够保护木制品并延长其使用寿命[2]。聚丙烯酸酯类材料因其成本低、可加工性好[3]、生物相容性佳[4]、耐腐蚀性强[5]以及绝缘性能优异[6]等优点，在涂料工业中应用广泛。与传统溶剂型体系相比，水性聚丙烯酸酯（WPA）涂料能显著降低挥发性有机化合物（VOCs）的排放[7]，具有更好的安全性与环保性，符合可持续发展的战略需求。然而，WPA 材料通常交联密度较低[8]，导致其力学性能较差，例如拉伸强度普遍低于 5 MPa[9,10]，难以满足实际应用中对机械性能的较高要求。此外，这类材料在使用过程中易受外力损伤[11]，且缺乏自修复能力，无法自主修复微裂纹与局部缺陷。这些损伤在后续暴露中可能进一步扩展，引起性能不可逆下降，严重限制了 WPA 涂料在高端领域的应用。

本征型自修复材料是当前研究的热点之一，其依靠材料内部动态可逆化学键或超分子作用实现自主修复[12]，无需外加修复剂[13]。Zhou 等[14]制备了具有光可逆交联网络和高密度氢键双动态网络的自修复纤维素纳米晶/氟化聚丙烯酸酯，在 365 nm UV 照射、80 °C 和 12 h 条件下，乳胶膜的自修复效率可达 91.4 %；Fortunato 等[15]通过呋喃和马来酰亚胺基团之间的 Diels-Alder（DA）反应，使一系列甲基丙烯酸糠酯与脂肪族双马来酰亚胺的线性共聚物反应从而获得可逆网络，提高了自修复效率。基于动态共价键实现修复的方法虽取得良好的成效，但由于键交换活化能通常较低，往往难

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0148
收稿日期：2025-10-31
基金项目：黑龙江省重点研发计划项目（2023ZX02B02）；黑龙江省科技创新基地项目（JD25A004）；国家级大学生创新训练计划项目(202510225308)
通讯联系人：韦双颖，主要从事涂料、胶黏剂用 UV 固化树脂的研究，E-mail: dephnewsy@nefu.edu.cn

以同时实现较高的力学强度[16]。而依赖于超分子相互作用的修复机制则由于作用力偏弱，修复后的界面稳定性常显不足[17,18]。因此，当前自修复材料普遍面临力学性能与自修复效率之间难以兼顾的挑战[19]。

针对当前自修复材料普遍存在的力学性能与自修复效率难以协同提升的共性难题，本研究从分子结构设计角度出发，创新性地提出了基于 4-烯基苯胺（VA）对水性聚丙烯酸酯乳液进行一体化改性的策略。该设计策略具有一体多功能化的独特优势：首先，VA 分子结构中同时含有伯氨基与乙烯基双键，使其能够通过酮-胺缩合反应与聚丙烯酸酯侧链的乙酰乙酰基（AAEM 提供）高效键合，原位构建具有热可逆特性的动态乙烯胺酯键；同时，其保留的 C=C 双键可作为 UV 光固化位点，实现乳液的后交联固化。这种“一步双功能”的改性策略，不仅简化了传统多步修饰流程，更从分子层面确保了动态修复单元与刚性基体之间的化学相容性与分布均匀性。其次，通过引入高密度可逆交联网络（以 PETA 为交联剂），在维持材料力学强度的同时，为动态键的重组提供充分的结构自由度，从而在分子尺度上实现了“刚性支撑”与“动态修复”的有机结合。最后，系统研究 AAEM 与 VA 的摩尔配比对材料性能的调控规律，揭示动态键密度、交联网络结构与性能之间的构效关系，为开发兼具优异力学性能与高效自修复能力的水性木器涂料提供了新的设计思路与实验依据，具有重要的理论价值与应用潜力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯(MMA):AR，上海麦克林生化有限公司；丙烯酸丁酯(BA):AR，上海麦克林生化有限公司；乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯(AAEM):AR，上海阿拉丁生化科技有限公司；氢氧化钠(NaOH):AR，上海麦克林生化有限公司；过硫酸铵(APS):AR，上海麦克林生化有限公司；十二烷基硫酸钠(SDS):AR，上海麦克林生化有限公司；烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10):AR，上海麦克林生化有限公司；氨水($NH_3 \cdot H_2O$):AR，上海阿拉丁生化科技有限公司；4-乙烯基苯胺(VA):AR，毕得医药；季戊四醇三丙烯酸酯(PETA):AR，上海麦克林生化有限公司；2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(1173):AR，上海麦克林生化有限公司；蒸馏水(H_2O):实验室自制。

恒速蠕动泵:LabN1，申辰泵业有限公司；恒温水浴锅:HW326，上海一恒科学仪器厂；电子精密天平:AR3130，奥豪斯国际贸易有限公司；机械搅拌器:EUROSTAR 60 digital，德国 IKA；磁力搅拌器:SN-MS-H280D，上海尚仪仪器设备公司；电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9240A，天津市泰斯特仪器有限公司；激光粒度仪:Zetasizer nano series Malvern，美国 BIC 公司；万能力学试验机:TH-8203S，苏州拓博机械设备有限公司；紫外可见分光光度计:TU-1950，北京普析通用仪器有限责任公司；傅里叶变换红外光谱仪:Nicolet is50，美国 Thermo fisher 公司；扫描电子显微镜:JSM-7500F，日本电子株式会社；热重分析仪:TAQ50，美国 TA；动态机械热分析仪:Q800，TA Instruments-Waters；差示扫描量热仪:STA449 F3，德国耐驰仪器制造有限公司；原位红外分析仪:VERTEX 80v，德国 Bruker；光学显微镜:MSD，麦时迪科技有限公司；手提 LED 灯:CW-5200，东莞市达能机电有限公司；全自动光功率计:CEL-NP-2000-2(10)A，北京中教金源科技有限公司；接触角测试仪:JC2000，

上海中晨技术设备有限公司；漆膜划格仪:QFH，天津市精科材料试验机厂；表面粗糙度测试仪:Surtronic Duo，英国 Taylor；数显光泽计:WGG-60，上海普申化工机械有限公司；铅笔划痕实验仪:QHQ-A，天津市精科材料试验机厂。

1.2 实验过程

1.2.1 水性聚丙烯酸酯乳液的制备：使用 3% NaOH 溶液对 MMA 及 BA 单体分别进行三次洗涤以去除阻聚剂，随后用去离子水洗涤三次以去除残留碱液，最后经无水硫酸钠干燥 24h 获得纯化单体。精确称量 3gMMA 与 2gBA 配制核层单体混合液；另称取 22gMMA、18gBA、8gAAEM 配制壳层单体混合液。将总单体质量 0.45 wt%的 APS 溶于 15g 去离子水配制成引发剂溶液备用。将 OP-10（0.60g）与 SDS（1.20g）溶解于去离子水（54g）形成乳化剂溶液，转移至氮气保护的四颈烧瓶中，于 80℃恒温水浴搅拌 1 小时。将 10 wt%引发剂溶液与核层单体混合液混合后加入烧瓶，350 rpm 转速下预聚合 15min 形成淡蓝色种子乳液。随后通过蠕动泵分别以 1.8 rpm 和 0.3 rpm 的速率向反应体系同步滴加壳层单体混合液及剩余引发剂溶液。滴加过程持续 4.5h，最后经 80℃继续保温搅拌 3h 后出料。待反应产物冷却至室温后，加入氨水调节乳液 pH 至 5，得到水性聚丙烯酸酯乳液 WPA。反应过程及 WPA 结构如 Fig.1 所示。

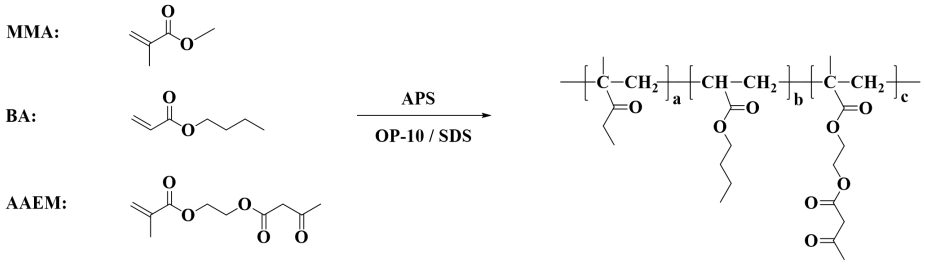


Fig. 1　Reaction mechanism of the emulsion

1.2.2 含乙烯胺酯动态键的可 UV 光固化改性乳液的制备：将质量分数为 20%的 4-烯基苯胺（VA）水溶液逐滴滴加至 WPA 乳液中，控制 AAEM 与 VA 单体的摩尔比为 1:1、5:4、4:3、2:1、3:1，制得含有动态乙烯胺酯键的可 UV 光固化改性乳液。反应方程式如 Fig.2 所示。

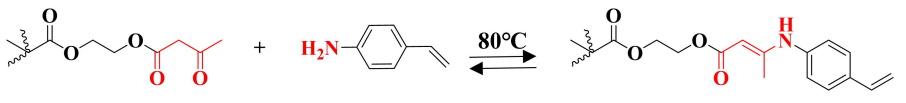


Fig. 2　Formation mechanism of vinylaminoester dynamic bonds

1.2.3 UV 光固化涂膜与漆膜的制备

（1）涂膜制备：将乳液固含量 5 wt%的交联剂 PETA、光引发剂 1173（2 wt%）及 OP-10/SDS 复配乳化剂（1 wt%）加入至改性乳液中，磁力搅拌 30min 后倒入硅胶模具。于 30℃烘箱中干燥 48 小时脱除水分，最终在 UV-LED 光源(400 mW/cm^2，365 nm)下辐射固化，制得 UV 光固化涂膜（WPA-VA）。

（2）漆膜制备：以 90 wt%的改性乳液为基体树脂，掺入 5 wt%活性稀释单体 PETA、2 wt%光引发剂 1173、1 wt%复合乳化剂 OP-10/SDS、0.5 wt%水性消泡剂、0.8 wt%基材润湿剂、0.5 wt%增

稠剂及 0.2 wt%水性流平剂，共混 1h 获得自修复型木器涂料。将涂料均匀涂覆于打磨处理的水曲柳单板基材，经 30℃烘箱干燥 6 分钟脱水后，置于 UV-LED 光源(400 mW/cm^2，365 nm)下固化成型。涂覆-干燥-固化循环三次后，进行漆膜性能测试。

1.3 测试与表征

1.3.1 乳液粒径测试：乳液经蒸馏水稀释并超声分散后，于室温条件下移入纳米粒度电位仪（Zetasizer Nano 系列，Malvern），测定其粒径分布。

1.3.2 FTIR 分析：采用傅里叶变换红外光谱仪（Nicolet iS50）表征改性前后及固化后聚丙烯酸酯薄膜的化学结构，测试条件为：波数范围 4000-500 cm^{-1}，分辨率 2 cm^{-1}。

1.3.3 透过率测试：采用紫外可见分光光度计（TU-1950）测定厚度 0.8 mm 薄膜的透光率。

1.3.4 TG 分析：测试条件为升温速率 20 ℃/min，温度范围 30~800 ℃，采用热重分析仪（TG 209 F3 Nevio）在 N_2气氛下评估薄膜的热稳定性。

1.3.5 DMA 分析：采用动态热机械分析仪（TA-Q800）在拉伸模式下表征聚丙烯酸酯薄膜的玻璃化转变温度（Tg）和不同温度下的模量变化。测试参数：频率 1 Hz，升温速率 10 ℃/min，温度扫描范围 0-180 ℃。

1.3.6 力学性能测试：在拉伸速率为 10 mm/min 下，采用万能试验机（TH-8203S）测定薄膜的拉伸强度及断裂伸长率。

1.3.7 修复性能测试

（1）原位红外分析：采用 VERTEX 80v 光谱仪（ATR 模式），在 5℃/min 变温速率下对薄膜进行 30~170℃程序温控，每 10℃间隔采集光谱；经冷却循环回至 30℃后，通过特征峰变化解析乙烯胺酯动态共价键的热可逆行为。

（2）断裂修复性能测试：采用万能试验机（TH-8203S）表征 WPA-PA 样品的断裂自修复性能，将原始样品（40 mm×10 mm×1 mm）剪断后使断面紧密接触，经 80℃热修复处理；修复后试样以 10 mm/min 拉伸速率进行力学测试（每组三次重复）；断裂自修复率按式(1)计算：

$$\eta=\frac{\sigma t}{\sigma 0}\times 100\% \qquad (1)$$

式中：σ_t为愈合样品的拉伸应力；σ_0为原始样品拉伸强度。

（3）应力松弛测试：采用动态热机械分析仪（DMA）进行应力松弛测试：将 WPA-PA 样品加热至设定温度（120℃/140℃/160℃），在 0.01 N 静态预载荷下恒温保持 15 min 后施加 1%瞬时应变，持续监测各温度点松弛模量衰减过程直至达到初始模量的 1/e 值。

1.3.8 木器漆膜性能测试

（1）漆膜粗糙度测试：采用 Surtronic Duo 型表面粗糙度仪（Taylor）测定木器漆膜表面轮廓，每个样品选取不同位置进行三次测量，结果取算术平均值作为该样品的粗糙度值。

（2）漆膜附着力测试：依据 ISO 2813 标准，采用 WGG-60 型光泽计测定木器漆膜表面光泽度，每个样品选取不同位置进行三次测量，结果取算术平均值作为该样品的光泽度值。

（3）漆膜硬度测试：依据 GB/T 6739-2006 标准，采用 QHQ-A 型铅笔硬度仪测定漆膜硬度。将选定铅笔固定于仪器夹具，水平轻推滑轨使笔尖划擦漆膜表面，依据表面划痕判定铅笔硬度等级，每组样品重复三次测试取算术平均值。

（4）漆膜耐水性测试：采用 JC2000 型接触角测量仪，通过坐滴法测定漆膜表面润湿性：在试样三个不同区域滴加测试液滴，采集液滴轮廓图像并计算接触角值，最终取三次测量结果的算术平均值作为润湿性表征数据。

2 结果与讨论

2.1 乳液性能分析

将改性乳液于室温下贮存 6 个月后未观察到沉淀，表明其具有良好的稳定性。不同 AAEM/VA 比例乳液的粒径分布如 Fig.3 所示。除 n_{AAEM}:n_{VA}=1:1 的样品外，其余乳液的粒径均呈现单一分布峰，表明粒径分布均匀，未出现明显的多分散性或相分离。随着 VA 比例的增加，粒径分布曲线略微展宽，但整体仍保持单一峰形，说明 VA 的引入并未导致严重的体系不均匀性。同时，分布主峰位置逐渐右移，表明乳液平均粒径随 VA 比例的增加而增大。

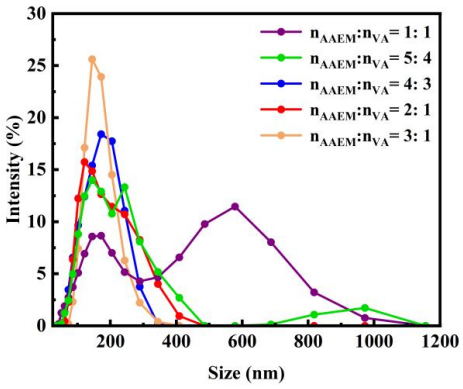


Fig. 3　Particle size distribution of modified emulsion VA-PA

2.2 涂层的红外光谱与透过率分析

如红外光谱图 Fig.4(a)显示，加入 VA 后，3420 cm^{-1}处观察到-NH-的特征吸收峰，1655 cm^{-1}处出现乙酰胺酯动态键中的-C=C-不饱和双键吸收峰，表明乙烯胺酯的内烯烃 C=C 在 UV 光固化后仍有相当比例得以保留，并未被完全消耗。同时，1605 cm^{-1}和 1520 cm^{-1}处新增的吸收峰与苯环及其直接相连的-C=C-结构相关。上述结果表明，VA 中的-NH_2与 AAEM 单体中的乙酰乙酰基发生了脱水缩合反应，成功实现对聚丙烯酸酯的改性。Fig.4(b)显示，WPA-VA 薄膜因共轭体系的吸光特性而出现吸收峰，但其整体透过率良好，维持在约 70%。

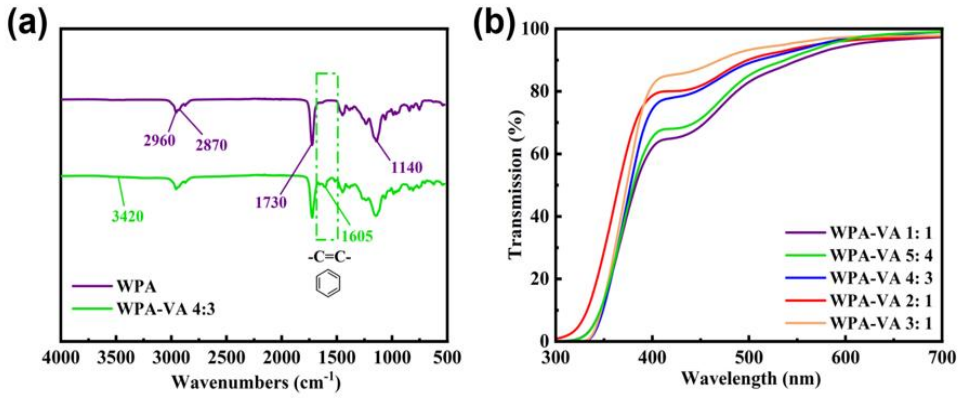


Fig. 4　(a) FT-IR spectra and (b) transmittance of WPA-VA thin films

2.3 涂层的热性能分析

在 N_2氛围中进行的热重分析结果（Tab.1）表明，该聚合物体系的热分解温度随 VA 比例的增加呈先升高后降低的趋势。热稳定性的提升主要源于 VA 中苯环结构带来的刚性增强以及交联密度提高所贡献的稳定性，其中 WPA-VA 5:4 的 $T_{d5\%}$最高，达 300.75℃。而当 VA 比例进一步增加至 n_{AAEM}:n_{VA}=1:1 时，$T_{d5\%}$下降至 289.63℃，这可能是由于过量 VA 导致局部分子间作用力分布不均，从而削弱了整体热稳定性。

Tab. 1　Characteristic thermal degradation temperature of films with different modification ratios

	WPA-VA 3:1	WPA-VA 2:1	WPA-VA 4:3	WPA-VA 5:4	WPA-VA 1:1
$T_{d5\%}$/℃	275.44	281.24	285.68	300.75	289.63
$T_{d10\%}$/℃	351.22	354.96	366.01	370.24	364.37
$T_{d50\%}$/℃	419.89	424.67	425.80	426.32	425.19
T_{max}/℃	426.25	427.12	427.33	428.46	426.20

Fig.5(a)显示，涂膜的热分解过程主要分为两个阶段：在 150~400℃范围内质量损失约 17%，失重速率较缓，主要为结合水及小分子物质的逸出；在 400~500℃区间失重速率显著加快，对应聚合物主链的断裂与分解，最大热分解温度约为 430℃。结果表明，适量 VA 的引入通过增强分子间作用力显著提高了体系的交联密度，使材料表现出良好的热稳定性。

Fig.5(b)显示，随着 VA 比例增加，涂层在 20℃下的储能模量由 178.15 MPa 逐步提升至 1361.25 MPa，同时 tanδ峰向高温方向移动，玻璃化转变温度（Tg）从 41℃升高至 49℃。这一现象可归因于 VA 参与分子链改性及 UV 光固化共同作用所致交联密度的大幅增加；此外，VA 所含苯环侧基产生的空间位阻效应显著限制了主链 C–C 键的内旋转，进一步强化了材料的刚性。

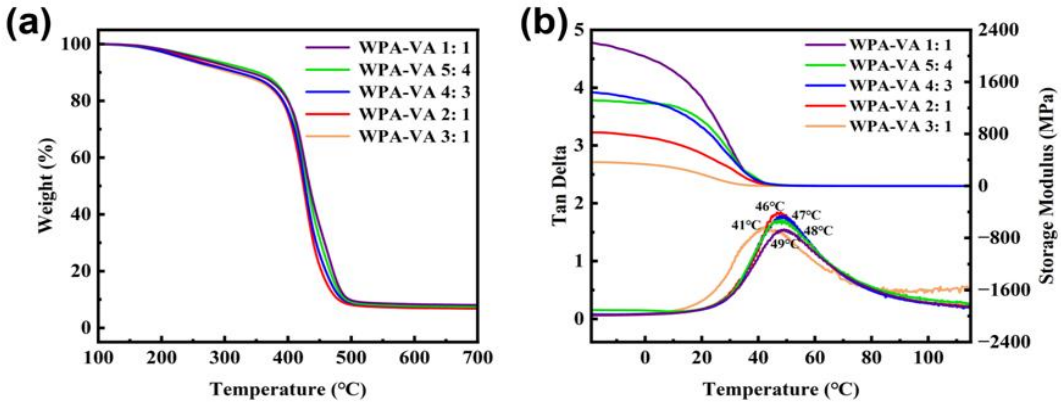


Fig. 5　(a) TG and (b) DMA curves of WPA-VA thin films

2.4 涂层的力学性能分析

Fig.6 的应力应变曲线表明，薄膜的拉伸强度随 VA 比例增加呈先升高后降低的趋势。在强度上升阶段，VA 的引入与 UV 光固化协同作用，使聚合物由线型结构转变为三维网络结构，显著提高了交联密度，从而使 WPA-VA 4:3 的拉伸强度达到 12.28 MPa 的最优值。然而，当 VA 过量时（如 n_{AAEM}:n_{VA}=1:1），部分 VA 小分子未能充分参与反应，作为缺陷点存在于交联网络中，破坏了结构的均一性。这些缺陷处易引发应力集中，限制分子链的滑移与重排，导致应力无法有效分散，最终造成材料提前断裂，断裂伸长率显著降低。

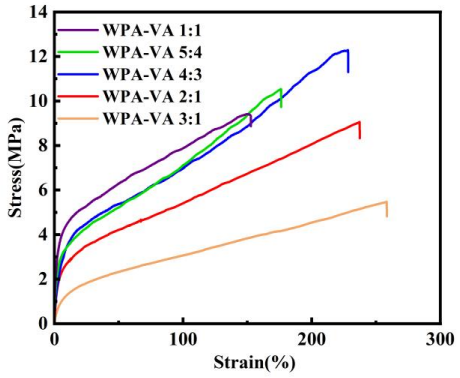


Fig. 6　Stress-strain curve of modified WPA-VA thin films

2.5 涂层的修复性能分析

为验证薄膜中乙烯胺酯键的动态可逆特性，对 WPA-VA 4:3 薄膜进行了原位变温红外光谱测试，温度由 30℃升至 160℃后降至 30℃。Fig.7(a)展示了羰基（C=O）区域的红外光谱变化：随温度升高，C=O 吸收峰强度增加并发生红移。该现象归因于乙烯胺酯动态键在加热过程中发生解离，生成–NH_2 和 C=O；与 N–H 相比，–NH_2 可与部分 C=O 形成更强的氢键，从而导致红移。Fig.7(b)显示，C=C 双键的吸收峰强度随温度上升而减弱。当温度回至 30℃时，两种官能团的吸收峰强度均出现部分恢复。尽管由于动态键解离与重组过程中存在氧化等副反应，吸收峰未能完全恢复至初始状态，但仍充分证明了乙烯胺酯键的动态可逆性。

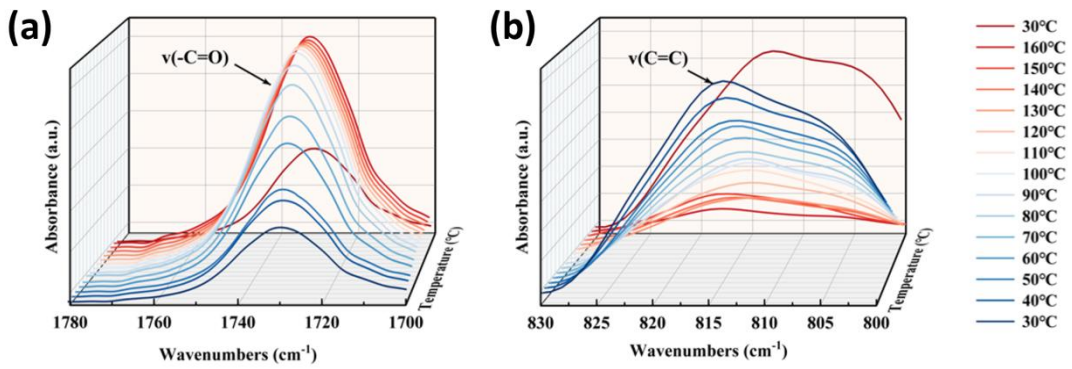


Fig. 7　In situ FT-IR spectra of (a) carbonyl group and (b) C=C double bond in WPA-VA thin film

自修复效率是评价材料性能的关键指标。Fig.8(a)展示了薄膜在 80℃的条件下断裂修复 1h 后的拉伸强度，Fig.8(b)展示了薄膜的自修复效率，其均随 VA 比例的增加呈现先升高后降低的趋势，这一变化规律与静态力学性能的变化内在一致。乙烯胺酯动态键的自修复分为以下两个过程：加热到 80℃时，乙烯胺酯键可逆解离，交联密度暂时下降，被束缚的分子链被释放出来，获得跨越断裂界面进行扩散和缠结的运动能力；恒温过程中，解离的-NH_2和 C=O 在界面处重新缩合，形成新的乙烯胺酯键，将扩散过来的分子链共价锁定，完成修复。但其断裂修复强度与修复效率并非随动态键数量单调增加，而是存在一个最优值（n_{AAEM}:n_{VA}=4:3，修复效率 90.6%）。这揭示了自修复行为本质上是动态键密度与链段活动性相互竞争的结果。适量 VA 构建了兼具动态性与适度柔性的拓扑网络，利于裂纹界面处分子链的扩散与动态键的可逆重组。而过量 VA 形成的刚性网络，严重抑制了链段运动。尽管可逆交联点数量更丰富，但其分子链难以通过有效的扩散和重排来实现界面愈合，使得修复效率下降至 45.2%。结果表明，WPA-VA 4:3 样品恰好实现了动态键网络密度与链段活动性之间的最佳平衡，从而表现出最佳的自修复能力。

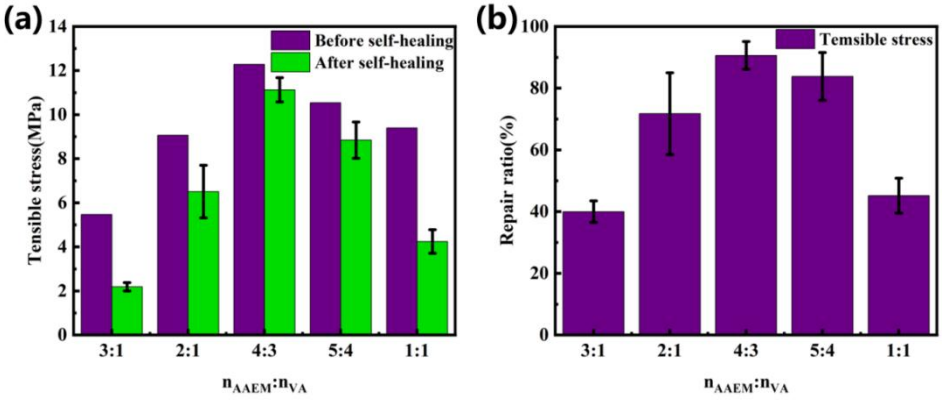


Fig. 8　(a) Tensile strength and (b) recovery ratio of WPA-VA thin films in triplicate tests

为探究动态键对应力松弛的促进作用，对 WPA-VA 4:3 薄膜进行了应力松弛测试，松弛时间τ取归一化模量衰减至 1/e 时的值。结果如 Fig.9(a)所示，三条曲线均随时间延长呈指数衰减，符合粘弹性材料应力松弛的典型特征。在初始阶段(0 - 200s)应力快速衰减，后期(>200s)衰减速率放缓并趋于稳定，说明材料内部先通过快速结构调整释放应力，后进入缓慢平衡态。随着温度的升高，乙烯胺酯键动态键的解离与重组加速，使应力更快松弛。在 160℃时，WPA-VA 4:3 用 200s 的时间可将 G/G_0

的的值从 1.0 下降到 0.18。而温度降低动态作用受限，应力难以快速释放。在 120℃时，相同时间内 G/G_0 的值仅从 1.0 下降到 0.43。Fig.9(b)为根据 Arrhenius 拟合的 lnτ与 1000/T 的线性关系，WPA-VA 4:3 的松弛活化能 Ea = 86.33 kJ·mol^{-1}。

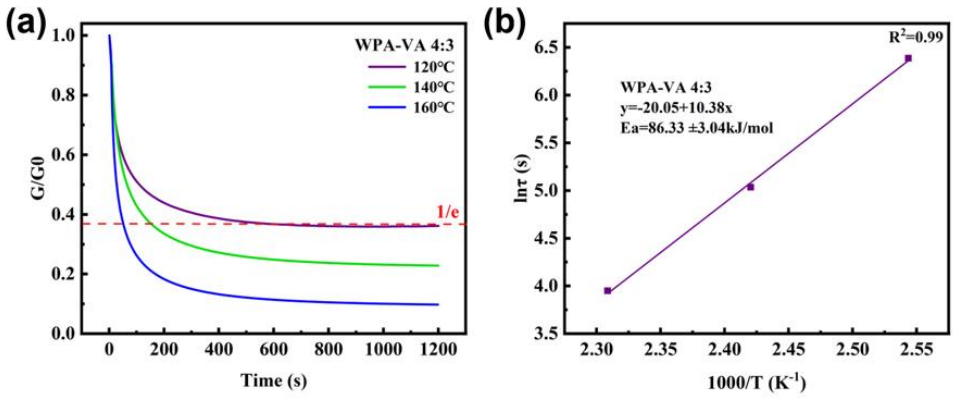


Fig. 9　(a) Stress relaxation and (b) activation energy fitting curve of WPA-VA thin films

2.6 漆膜性能分析

不同比例下漆膜的各项性能数据如 Tab.2 所示。对于 WPA-VA 4:3 和 WPA-VA 5:4，AAEM 的羟基与 VA 的氨基可能形成了最密集的内部交联网络，同时，仍有足够数量的“游离”氨基可以指向基材表面，与基材形成强效的粘附，并且使得漆膜更加致密，减少了光线射入后的散射损失，从而提高了反射率。但随着 VA 比例的提高，漆膜的粗糙度增加，硬度逐渐由 2H 提升至 4H，但过高的 VA 比例可能导致分子链刚性过大或引起相分离，使漆膜的附着力下降至 1 级，并且会发生严重的漫反射，导致光泽度由 57.44GU 下降到 50.18GU。综上所述，WPA-VA 4:3 漆膜具备较为良好的综合性能。

Tab. 2　Coating properties with different modification ratios

Name	Adhesion	Roughness	Glossiness/GU	Pencil hardness
WPA-VA 3:1	1 level	1.50	37.65	2H
WPA-VA 2:1	1 level	1.64	46.32	3H
WPA-VA 4:3	0 level	1.79	57.89	4H
WPA-VA 5:4	0 level	1.95	54.45	4H
WPA-VA 1:1	1 level	2.03	50.18	4H

为探究漆膜的润湿性，测试了不同组成漆膜的水接触角，结果如 Fig.10 所示。接触角随 VA 比例的变化呈现两个阶段，第一阶段为 VA 比例适中时，接触角从 70.04°显著增大至 87.75°，这主要归因于 VA 分子中疏水苯环的引入，增强了表面疏水性。第二阶段为 VA 比例进一步增加时（如 n_{AAEM}:n_{VA}=1:1），接触角下降至 68.27°，这是由于过量 VA 导致部分氨基未参与交联反应，以亲水性游离态存在，这些游离氨基的强亲水作用降低了漆膜表面的水接触角。过程中的波动可能与表面官能团取向、排列等微观结构差异有关。

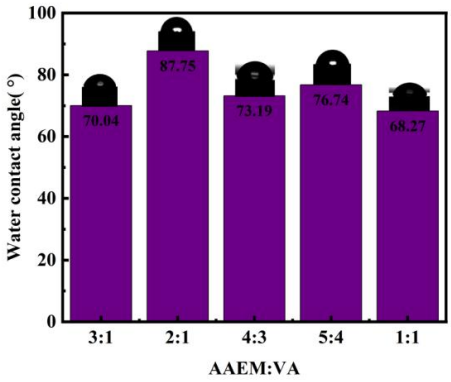


Fig. 10　Water contact angle of WPA-VA thin films

3 结论

本研究成功通过 4-烯基苯胺（VA）对水性聚丙烯酸酯进行改性，基于乙酰乙酰基与氨基的缩合反应，在聚合物网络中成功引入动态乙烯胺酯键，构建了一种兼具优异力学性能、热稳定性及本征自修复能力的 UV 光固化水性木器涂料。主要结论如下：

（1）成功合成了一系列不同 AAEM/VA 摩尔比的改性水性聚丙烯酸酯乳液，FT-IR 证实了动态乙烯胺酯键的形成。改性乳液粒径分布均匀，贮存稳定性良好，适用于涂料制备。

（2）动态键的引入与交联密度显著提升是材料性能优化的关键。当 n_{AAEM}: n_{VA}=4:3 时，涂膜的综合性能达到最优：拉伸强度为 12.28 MPa，$T_{d5\%}$达 285.68 ℃，玻璃化转变温度（Tg）提升至 47 ℃，表明其良好的力学强度与热稳定性。

（3）该材料展现出卓越的本征自修复特性。在 80℃下，最优配比的 WPA-VA 4:3 涂膜的经断裂 1h 后修复效率高达 90.6%。原位 FT-IR 与应力松弛测试（Ea=86.33 kJ·mol^{-1}）共同证实了乙烯胺酯键的动态可逆性，其修复机理源于动态键解离-重组驱动的界面再连接，WPA-VA 4:3 样品实现了动态键网络密度与链段活动性之间的最佳平衡。

（4）将 n_{AAEM}: n_{VA}=4:3 的改性乳液配置成木器涂料后，所得漆膜附着力达 0 级、铅笔硬度为 4H、光泽度为 57.89 GU，关键性能指标均符合或优于国家相关标准，验证了其实际应用潜力。

综上所述，本研究制备出一种高性能自修复木器涂料，为开发兼具高强度与高修复效率的智能涂层材料提供了新的思路与理论依据。

参考文献：

[1] Mo J, Haviarova E, Kitek Kuzman M. Wood-products value-chain mapping[J]. Wood Material Science & Engineering, 2024, 19: 955-965.

[2] Schaller C, Rogez D. New approaches in wood coating stabilization[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2007, 4: 401-409.

[3] Wu B, Chassé W, Zick K, et al. The effect of hydrogen bonding on diffusion and permeability in UV-cured polyacrylate-based networks for controlled release[J]. Journal of Controlled Release, 2020, 327: 150-160.

[4] Liu Y, Yuan J, Ma H, et al. A type of itaconic acid modified polyacrylate with good mechanical performance and biocompatibility[J]. Reactive and Functional Polymers, 2019, 143: 104320.

[5] Yao M, Tang E, Guo C, et al. Synthesis of waterborne epoxy/polyacrylate composites via miniemulsion polymerization and corrosion resistance of coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 113: 143-150.

[6] Wang C, He G, Chen S, et al. Achieving high breakdown strength and energy density in all-organic sandwich-structured dielectrics by introducing polyacrylate elastomers[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10: 9103-9113.

[7] Xu J, Qin Y, Liu R, et al. Preparation and properties of high-performance fast-growing wood modified by exfoliated organo-montmorillonite in waterborne hyperbranched polyacrylate emulsion[J]. Construction and Building Materials, 2021, 298: 123868.

[8] Lian K, Yang S, Tang W, et al. High-performance polyacrylate oligomers enabled by disulfide networks[J]. Next Materials, 2025, 8: 100617.

[9] Zhang X, Chen K, Li Z, et al. Preparation of crosslinkable cationic polyacrylate latex and its film properties[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2024, 21: 341-354.

[10] Li H, Zhou J, Yu J, et al. Light-activated cellulose nanocrystals/fluorinated polyacrylate-based waterborne coating: Facile preparation, mechanical and self-healing behavior[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 249: 126062.

[11] Yang H, Bao Y, Liu C, et al. Innovative UV-responsive self-healing polyacrylate coatings for enhanced durability in functional applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 142: e56962.

[12] Wang Z, Lu X, Sun S, et al. Preparation, characterization and properties of intrinsic self-healing elastomers[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2019, 7: 4876-4926.

[13] Peng Y, Zhao L, Yang C, et al. Super tough and strong self-healing elastomers based on polyampholytes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6: 19066-19074.

[14] Zhou J, Huang T, Li Y, et al. Self-healing cellulose nanocrystals/fluorinated polyacrylate with double dynamic interactions of coumarin groups and multiple hydrogen bonds[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 278: 134984.

[15] Fortunato G, Tatsi E, Rigatelli B, et al. Highly transparent and colorless self-healing polyacrylate coatings based on Diels–Alder chemistry[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2020, 305: 1900652.

[16] Guo X, Liu F, Lv M, et al. Self-healable covalently adaptable networks based on disulfide exchange[J]. Polymers, 2022, 14: 3953.

[17] Wang Y, Sun Y, Avestro A J, et al. Supramolecular repair of hydration lubrication surfaces[J]. Chemistry, 2022, 8: 480-493.

[18] Olszewski A, Tercjak A, Piszczyk Ł. Are interfaces the key? Validation of interfacial interactions in bio-based polyurethane-wood composites by quantitative nanomechanical property mapping[J]. Wood Science and Technology, 2025, 60: 8.

[19] Jiang H, Pang W, Cheng M, et al. Construction and mechanism of phase-locked structured PU elastomers with tunable mechanical and self-healing properties[J]. Applied Surface Science, 2024, 649: 159136.

Preparation and Properties of Self-Healing Wood Coatings Based on Vinylamine Ester Dynamic Bonds

Zhiwen Wang, Xuan Liu, Zhen Gou, Bo Wang, Jiayue Xu, Haoyuan Sun, Shuangying Wei

(*College of Materials Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150000, China*)

ABSTRACT: Methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA), and acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM) were employed as monomers to synthesize a waterborne polyacrylate emulsion via free radical copolymerization. 4-Vinylaniline (VA) was subsequently introduced to react with the acetoacetyl groups on the side chains of AAEM, successfully yielding a UV-curable modified emulsion containing dynamic vinylamine ester bonds. Using this modified emulsion as the matrix resin and pentaerythritol triacrylate (PETA) as the crosslinking agent, self-healing coatings and wood paint films were prepared through UV-induced curing. The formation of dynamic vinylamine ester bonds was confirmed by FT-IR. The influence of the mole ratio of AAEM to VA on the thermomechanical properties and self-healing behavior of the coating was systematically investigated. Results indicate that the optimal comprehensive performance was achieved at n_{AAEM}:n_{VA} ratio of 4:3. The corresponding coating exhibits a 5% mass-loss temperature of 285.68 °C, a tensile strength of 12.28 MPa, and a remarkable fracture healing efficiency of 90.6% at 80 °C after 1 h. The resulting wood paint film demonstrates adhesion rating of 0, a gloss of 57.89 GU, and a pencil hardness of 4H. This waterborne polyacrylate wood coating maintains good thermal stability and mechanical properties while exhibiting excellent intrinsic self-healing capability. Its key performance characteristics, including adhesion, pencil hardness, and water resistance, meet or exceed the relevant national standards, indicating broad application prospects.

Keywords: self-healing; dynamic bonds; waterborne polyacrylate; UV photocuring