http://pmse.scu.edu.cn

基于动态亚胺键的聚氨酯制备及自愈合性能

李 烨[1], 孙海峰[2], 朱连连[1], 纪晨旭[1], 尚凤丽[1], 侯昭升[3]
(1. 济南康桥医药科技有限公司,山东 济南 250101; 2. 齐鲁制药有限公司,山东 济南 250104;
3. 山东师范大学 化学化工与材料科学学院,山东 济南 250014)

摘要:文中构建了一类含有动态亚胺键的自愈合聚氨酯材料。首先以对苯二甲醛和 3-氨基丙醇为原料,通过简单的醛胺缩合合成了亚胺基二羟基化合物(PMB),然后以 PMB 为扩链剂对基于聚(ε-己内酯)的异氰酸封端预聚物(PHPU)进行扩链,最后通过溶剂挥发法制备了具有自愈合性的 MBPU 膜材料。通过核磁共振氢谱和红外分析对 PMB 和 MBPU 进行了结构表征。MBPU 热稳定性研究发现,亚胺键的引入虽然降低了初始分解温度,但促进了高温稳定性。差示扫描量热分析研究表明,MBPU 具有远低于室温的玻璃化转变温度(−14.8 ℃)。拉伸性能测试表明,MBPU 具有更佳的力学性能(断裂强度为 14.6 MPa,断裂伸长率为 937%)。通过定性和定量方法测试了 MBPU 的自愈合性,结果表明,在 45 ℃自愈合 12 h,自愈合效率(η)可接近 90%,证实 MBPU 具有良好的自愈合能力。该研究可为自愈合聚氨酯材料的开发提供新的思路和方法。

关键词:聚氨酯;自愈合;亚胺键
中图分类号:TQ328.8 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)09-0017-07

聚氨酯(PU)是一类由异氰酸酯和多元醇通过缩聚反应制得的高分子材料。由于其具有优异的耐磨损性、化学稳定性、出色的弹性和柔韧性、易加工性及可调节性等综合性能,广泛应用于泡沫塑料、弹性体、涂料和胶黏剂等领域[1~3]。另外,PU 材料的微相分离结构赋予其良好的生物相容性,在人造关节、导管、创伤敷料、药物缓释等医疗领域也有广泛的应用[4~6]。

自愈合 PU 是指具有自我修复能力的功能性 PU 材料,能够在受到损伤或裂纹形成后,通过自身的修复机制恢复其原有的功能和性能,重要性主要体现在以下几个方面:(1)提升材料的耐久性和安全性,自愈合 PU 能够自动修复损伤,延长材料和结构的使用寿命,从而提升系统的整体可靠性;(2)降低维护成本,自动修复能力减少了对人工维护和替换的需求,带来长期的经济效益;(3)支持可持续发展,减少废弃物和资源消耗,符合环保和可持续发展的要求;(4)推动创新应用,在高端领域如智能材料和自修复技术的结合,可能开辟出新的应用场景和市场机会[7]。自愈合 PU 的设计通常基于 2 种策略:一是嵌入自愈合剂(如微胶囊或自愈合聚合物链段)以促进修复反应,也称外援型自愈合[8~10];二是利用化学反应(如动态共价键或可逆交联)实现自我修复[11~13],也称本征型自愈合。

第 1 种策略是一次性修复,不可重复,并且 PU 基体会限制自愈合剂的分散性和均匀性,不仅导致愈合效率的降低,而且会改变 PU 材料的力学和加工性能,从而影响其使用寿命。第 2 种策略虽然克服了前一种的缺点,但如何将动态可逆键引入到 PU 中,同时又不影响 PU 原有的力学性能是一大难题,这导致自愈合聚氨酯的设计和制备都比较困难。王陈亮[14]合成了对苯二甲醛二肟,然后与双(4-羟苯基)二硫醚共同为扩链剂制备了聚氨酯弹性体,发现

doi: 10.16865/j.cnki.1000−7555.2025.0171
收稿日期: 2024-09-11
基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2022MB099)
通讯联系人: 侯昭升, 主要从事功能高分子材料的研究, E-mail: houzs@sdnu.edu.cn

在动态肟键和二硫键的协同作用下，产物在室温48 h的自愈合效率最高可达98.9%；Yang等[15]利用PU端基功能团与交联剂的Diels-Alder反应制备了自愈合的交联PU材料，发现在80 ℃愈合2 h，自愈合效率最高可达93.1%。但这些制备方法均比较复杂，导致PU成本增加，难于工业化生产。因此，用简单的策略设计和制备自愈合PU是当前亟待解决的问题。

亚胺键是一种动态可逆的共价键，其可以通过简单醛胺缩合在温和的条件下获得。同时，亚胺键无需特定的温度、氧化还原性质、酸碱度等外界刺激就能实现重新键合。因此，基于动态亚胺键的自修复材料成为该领域的研究热点[16-18]。本文首先通过简单的醛胺缩合合成了含亚胺键的二羟基化合物，并以此为扩链剂对—NCO封端的PU预聚物进行扩链，将动态亚胺键引入到主链，制备了具有自愈合性的PU材料。对二羟基化合物和PU材料进行了结构表征，研究了材料的力学和自愈合性能，获得了具有良好自愈合能力的功能性PU，为自愈合PU材料的开发提供了设计理念和制备方法。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

对苯二甲醛(PTA，97%)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI，≥98%)：上海阿拉丁试剂有限公司；3-氨基丙醇(APP，99%)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL，95%)、超干N，N-二甲基甲酰胺(DMF，含水量<0.1%)：天津市科密欧化学试剂有限公司；聚(ε-己内酯)二醇(PCL，M_n=2.0×10^3)：深圳市博立生物材料有限公司，真空干燥箱内脱水4 h，密封保存。其它试剂均为分析纯。

1.2 实验过程

1.2.1 亚胺基二羟基化合物PMB的合成：将3.45 g(25.0 mmol) PTA在磁子搅拌下溶解于90 mL无水甲醇中，氮气保护下加入3.75 g (50.0 mmol) APP，常温搅拌反应6 h，得浅黄色透明溶液。旋转蒸发仪旋蒸浓缩至约30 mL，用300 mL石油醚(沸程：60-90 ℃)沉降，抽滤得白色粉末状固体。继续用甲醇溶解石油醚沉降2次，40 ℃真空干燥至恒量，得亚胺基二羟基化合物PMB(化学结构式见Fig.1(a))，产率92%。

1.2.2 聚氨酯MBPU及其膜的制备：MBPU采用传统的两步扩链法合成，如Fig.1(b)所示。将PCL二醇(4.0 g，2.0 mmol)、HDI(0.67 g，4.0 mmol)和超干DMF(10.0 mL)加入到有机械搅拌的烧瓶中，干燥氮气保护下，搅拌至完全溶解。加入催化剂0.02 g DBTDL，搅拌下升温至75 ℃反应，溶液逐渐变得黏稠。反应终点采用二正丁胺滴定法至—NCO含量达到理论值(约2.5 h)[19]，得到聚氨酯预聚物(PHPU)。向体系中滴加PMB(2.0 mmol)的DMF溶液(0.44 g/15 mL)，维持温度继续反应至FT-IR检测—NCO特征吸收峰(约2270 cm^{-1})完全消失(约1.5 h)，得到聚氨酯MBPU溶液。继续加入25 mL DMF稀释，减压脱气后缓慢倒入四氟乙烯模具中，先于40 ℃溶剂挥发24 h，然后在50 ℃真空干燥至恒量，得MBPU膜材料(厚度约0.5 mm，Fig.2)。

以1，4-丁二醇为扩链剂，同样的方法制备不含亚胺键的膜材料BPU，作为对比样品。

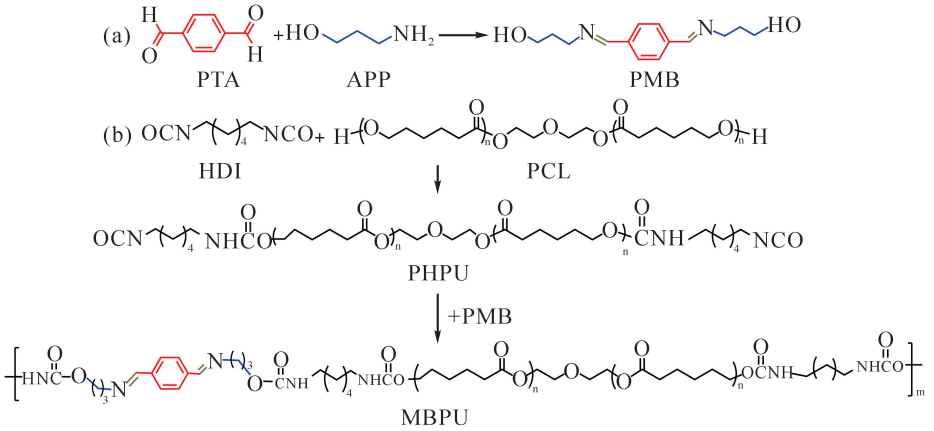


Fig. 1 Synthetic route of (a) PBM and (b) MBPU



Fig. 2　Optical photo of MBPU film

1.3　测试与表征

1.3.1　结构表征:^{1}H-NMR 谱图在 AVANCE Ⅱ 400 MHz 型核磁共振波谱仪(Bruker,德国)测得,以 DMSO-d_6 为溶剂;FT-IR 谱图由 ALPHA Ⅱ型傅里叶变换红外光谱仪(Bruker,德国)于常温获得,设置扫描范围为 400~4000 cm^{-1}。

1.3.2　热性能分析:使用 Q50 型 TGA(美国 TA)测试样品的热稳定性,氮气气氛,流速 35 mL/min,加热速率设置为 20 ℃/min,升温范围为常温至 600 ℃。热转变性能由 2910 型 DSC(美国 TA)测定,升温速率设定为 10 ℃/min,温度范围为-40~80 ℃,氮气气氛,流速 35 mL/min,样品先快速升温消除热历史。

1.3.3　拉伸性能测试:根据标准 ISO527-2 的测试方法,采用 HY939C 型万能拉伸机(富豪仪器,深圳)进行拉伸性能测试。将膜样品剪成哑铃型,测试径长为 35 mm,宽为 2.0 mm,拉伸速率设置为 20 mm/min。

1.3.4　自愈性能测试:用手术刀将哑铃状样品从径处裁剪成 2 段,将切面拼接一起,然后轻压以确保切面之间充分接触,室温对自愈合不同时间后的样品,以 20 mm/min 的拉伸速率进行拉伸测试。自修复效率(η,单位%)为愈合后样品的最大拉伸强度(σ'_m,单位 MPa)与初始样品最大拉伸强度(σ_m,单位 MPa)的比值[20]

$$\eta=\sigma'_m/\sigma_m \quad (1)$$

2　结果与讨论

2.1　^{1}H-NMR 分析

Fig.3 为 PTA, APP, PMB 和 MBPU 的^{1}H-NMR 谱图。在 PMB 的^{1}H-NMR 谱图(Fig.3(C))中,原料 PTA 中醛基质子峰(δ10.14,Fig.3(A))和 APP 中伯氨基质子峰(δ3.44,Fig.3(b))彻底消失,表明产物中不存在未反应的原料。同时,在 δ8.31 处出现新的吸收峰,为新生成的亚胺键质子吸收峰,与氨基连接的亚甲基质子峰从 δ2.58 向低场移动 δ3.49,这是由亚胺键的吸电性导致的。其它吸收峰与图中 PMB 结构中的质子全部对应。上述分析证明,醛基和氨基在常温完全反应生成了亚胺键,并且基本无杂质峰的出现,表明合成的 PMB 具有较高的纯度。在 MBPU 的^{1}H-NMR 谱图(Fig.3(D))中,羟基峰完全消失,在 δ7.20 处出现氨基甲酸酯基的质子峰,表明聚氨酯的生成。其它质子峰归属:δ8.29 (C**H**═N), 7.91 (**H**—Ph), 4.20 (C**H**$_2$COO), 4.01 (C**H**$_2$NH), 2.79 (C**H**$_2$N═), 1.57 ($CH_2C\mathbf{H}_2CH_2N$═), 2.22, 1.29 (CH_2 of PCL)。^{1}H-NMR 分析证明了扩链剂 PMB 和最终产物 MBPU 的成功合成。

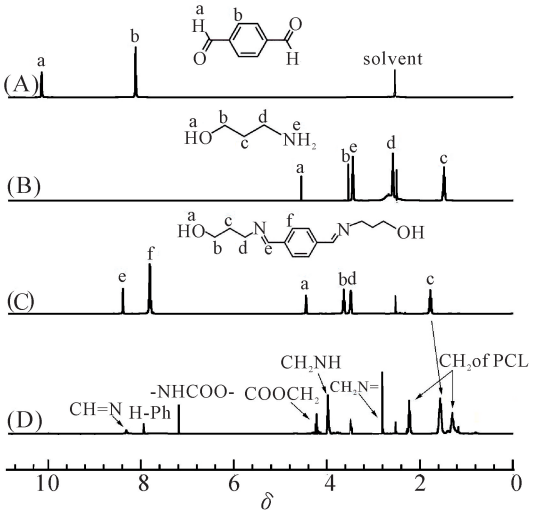


Fig. 3　^{1}H-NMR spectra of (A) PTA, (B) APP, (C) PMB, and (D) MBPU

2.2　FT-IR 分析

PCL 二醇、PHPU(DMF 溶液)、PMB 和 MBPU 的 FT-IR 谱图如 Fig.4 所示。PMB 的谱图上(Fig.4(c)),—OH 的伸缩和弯曲振动峰分别出现在 3185 cm^{-1} 和 1063 cm^{-1}, 1637 cm^{-1} 处出现了亚胺键 C═N 伸缩振动特征峰。同时,芳醛 C═O (1666 cm^{-1})和伯胺 N—H (3300 cm^{-1})的伸缩特征峰消失,表明 PMB 的成功合成。预聚物 PHPU 谱图上(Fig.4(b))上,PCL 端—OH 基在 3475 cm^{-1}(Fig.4(a))的吸收峰消失, 2267 cm^{-1} 和 1674 cm^{-1} 处分别出现—NCO 和酰胺的特征吸收峰,表明—OH 完全反应,得到—NCO 封端的预聚物。在 MBPU 的 FT-IR 谱

图(Fig.4(d))上,PHPU 的—NCO 吸收峰(Fig.4(b))和 PMB 的—OH 吸收峰完全消失,表明成功进行了扩链反应。在 3341 cm^{-1},1720 cm^{-1},1674 cm^{-1} 和 1164 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于氨基甲酸酯(—NH—)、酯(C═O)、氨基甲酸酯酰胺和酯(C—O—C)的特征振动峰,亚胺键的吸收峰与酰胺重叠。因此可证明 MBPU 的成功制备。

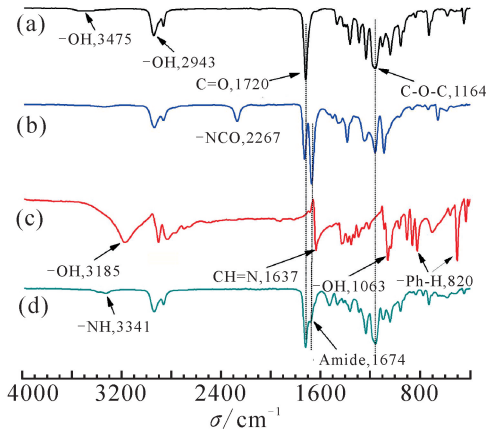


Fig. 4 FT-IR spectra for (a) PCL, (b) PHPU (DMF solution), (c) PMB and (d) MBPU

2.3 TGA 分析

Fig.5 为 MBPU 和对比样品 BPU 的 TGA 和 DTG 曲线,其对应的热分解特征值见 Tab.1。MBPU 失重 5%的温度($T_{5\%}$)为 277.5 ℃,其 DTG 曲线(Fig. 5(b))出现 2 个失重峰:第 1 个失重峰出现在 T_1 = 296.6 ℃,质量损失较少,为亚胺键的裂解;第 2 个失重峰在 T_2 = 407.1 ℃处,出现大量的质量损失,归因于酯键和氨基甲酸酯键的裂解。而对比样品 BPU 的 $T_{5\%}$ 出现在 321.3 ℃,明显比 MBPU 高,这是因为 BPU 中不含热稳定性较低的亚胺键的缘故,这也导致 BPU 只出现 1 个热失重峰(T_2 = 391.2 ℃)。整体上看,亚胺键的引入会导致初始分解温度($T_{5\%}$)降低,但最大分解温度升高,这可能是亚胺键的引入会在聚氨酯网络中产生更多氢键的原因。测试结束(600 ℃),MBPU 和 BPU 的残留质量均不足 3%,表明基本分解完全。

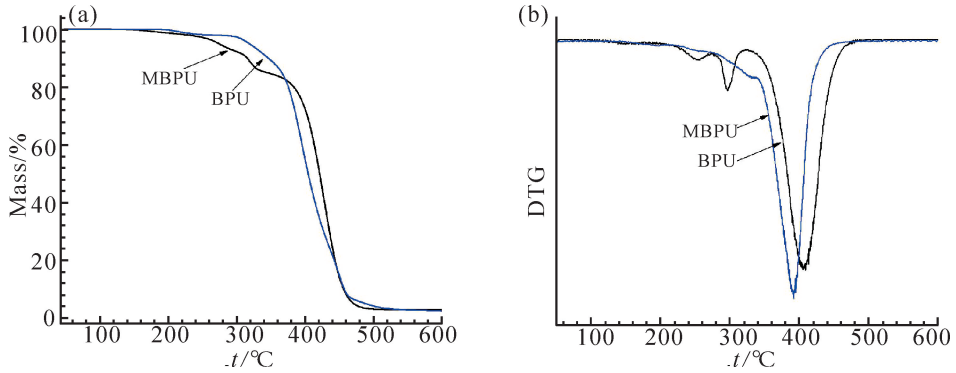


Fig. 5 (a) TGA and (b) DTG curves of MBPU and BPU films

Tab. 1 Characteristic values of MBPU and BPU from TGA and DTG curves

Samples	$T_{5\%}$/℃	T_1/℃	T_2/℃	W_r/%
MBPU	277.5	296.6	407.1	2.1
BPU	321.3		391.2	1.4

$T_{5\%}$: decomposition temperature at 5% mass loss; T_n: the maximum decomposition temperature at stage n; W_r: residual mass at test endpoint

2.4 DSC 分析

MBPU 和 BPU 的 DSC 曲线和相应的热转变特征值如 Fig.6 所示。BPU 的玻璃化转变温度(T_g)出现在-19.1 ℃,而 MBPU 的 T_g 稍高,出现在-14.8 ℃。这是因为 MBPU 以 PMB 为扩链剂,引入的亚胺键会与氨基甲酸酯键产生氢键,限制链的运动。同时,苯环的引入也增强了链的刚性,从而导致稍高的 T_g。但其 T_g 仍远低于室温,意味着室温时 MBPU 处于高弹性,分子链具有一定的运动能力,这为自愈合提供了必要条件。BPU 和 MBPU 在 41 ℃左右均出现 1 个吸热峰,为软段 PCL 的结晶熔融峰[21]。而 PCL 链段在 BPU 和 MBPU 中含量近似一样,因而结晶熔融

峰的焓变(ΔH_m)值也基本一样。

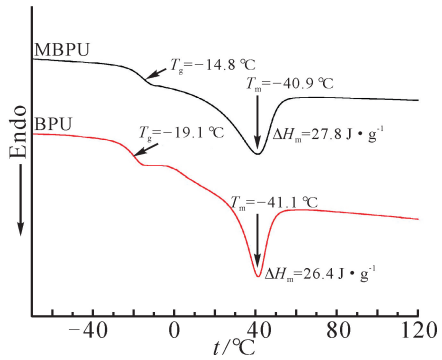


Fig. 6　DSC thermograms of MBPU and BPU films

2.5　力学性能分析

通过拉伸测试研究了 MBPU 和 BPU 膜的力学性能,拉伸应力-应变曲线见 Fig.7。从拉伸曲线可以观察到,MBPU 和 BPU 展现出相同趋势的应力-应变曲线,先是拉伸应力(σ)随着形变(ε)快速增加,接着出现屈服转变,然后 σ 随着 ε 缓慢增加,直至断裂。此趋势符合聚氨酯材料拉伸的一般规律[22]。BPU 的拉伸强度(σ_m)和最大形变(ε_m)分别为 10.7 MPa 和 1150%,而 MBPU 展示出较高的 σ_m 和稍低的 ε_m,分别为 14.6 MPa 和 937%。这是因为亚胺键和苯环的引入,增加了分子链间的氢键密度,增强了链的刚性,从而导致更高的 σ_m 和较低的 ε_m。因此,亚胺键的引入不仅未影响到材料的力学性能,反而能一定程度上提高材料的拉伸强度。

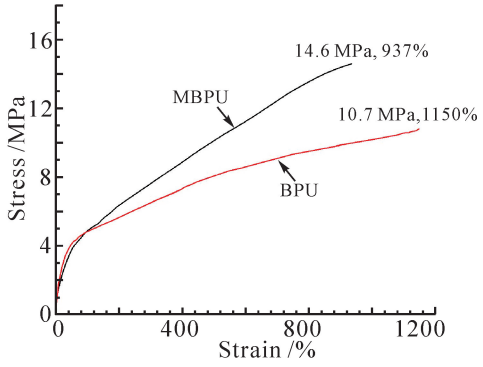


Fig. 7　Stress-strain curves of MBPU and BPU films

2.6　自愈合性能分析

亚胺键为动态共价键,将其引入到聚氨酯的主链中可赋予材料自愈合性能。通过定性和定量 2 种方式对 MBPU 自愈合性能进行研究。

2.6.1　定性研究:把长条状 MBPU 膜样品裁成 5 段,将中间 2 段染色(Fig.8(a));再将样品照原样拼接在一起,尽量使接触面紧密连接(Fig.8(b)),保持静置使其自修复;从样品两端进行拉伸,观察样品的自愈合效果(Fig.8(c))。发现室温自愈合 12 h 后,样品基本恢复到剪裁前的形状,拉伸至约 200% 仍未发生断裂,表明样品具有良好的自愈合性能。同样的方法对 BPU 样品进行测试,发现 BPU 即使愈合 24 h 也未能愈合,说明 BPU 不具备自愈合能力。

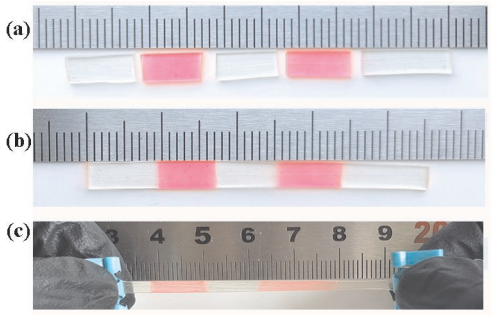


Fig. 8　Intuitive self-healing processes of MBPU film: (a) cut into five pieces; (b) self-healed at 25 ℃ for 12 h; (c) stretching

2.6.2　定量研究:为进一步表征 MBPU 膜材料的自愈合性能,采用自愈合效率来量化这一特性。Fig.9 为 MBPU 膜在不同温度自愈合 12 h 后的应力-应变曲线,相应的曲线特征值和计算出的 η 值列于 Tab.2 中。MBPU 在 25 ℃,35 ℃ 和 45 ℃ 的 η 分别为 74.7%,86.6% 和 89.1%。很明显,随着温度的升高,自愈合能力逐渐提高。这是因为可逆共价亚胺键在温度较高的环境下运动能力增大,断裂的亚胺键有更多的机会重新结合。值得注意的是,当温度大于 45 ℃时(实测 55 ℃),样品表面开始发黏,无法测定。另外,自愈合时间超过 12 h,η 值未见明显提高,表明

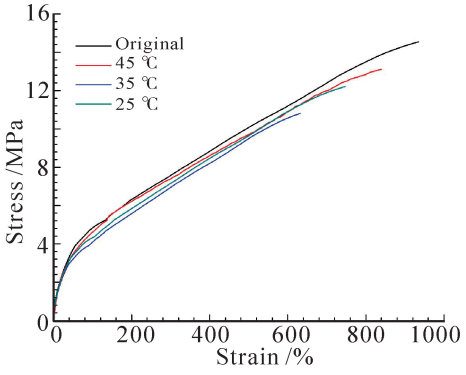


Fig. 9　Stress-strain curves of MBPU films self-healed at different temperatures for 12 h

12 h 内自愈合已基本完成。由此可以确定,亚胺键的引入赋予了聚氨酯自愈合性能,MBPU 的最佳自愈合时间和温度分别为 12 h 和 45 ℃,η 接近 90%。为了进一步提高材料的自愈合能力,在将来的工作中需要设计和合成新型的亚胺基扩链剂,并研究动态亚胺键含量对自愈合能力的影响。

Tab. 2 Healing efficiencies of MBPU films self-healed at different temperatures for 12 h (n=3)

Healing temperature/℃	25	35	45	Original
σ_m/MPa	10.9±0.36	12.2±0.41	13.1±0.50	14.6±0.58
ε_m/%	630±23	748±28	842±31	937±34
η/%	74.7	86.6	89.1	100

σ_m: the maximum tensile strength; ε_m: the maximum tensile elongation; η: healing efficiency

3 结论

本文首先通过简单醛胺缩合合成了亚胺基二羟基化合物(PMB),并以 PMB 为扩链剂对预聚物 PHPU 进行扩链,将动态亚胺键引入到主链,通过溶剂挥发法制备了具有自愈合性的 MBPU 膜材料。对 PMB 和 MBPU 进行了结构表征。MBPU 热性能的研究发现,亚胺键的引入虽然降低了初始分解温度,但高温更加稳定;MBPU 具有远低于室温的 T_g(−14.8 ℃)。拉伸测试表明 MBPU 具有更佳的力学性能(σ_m = 14.6 MPa,ε_m = 937%)。通过定性和定量方法测试了 MBPU 的自愈合性,在 45 ℃自愈合 12 h,自愈合效率接近 90%,表明 MBPU 具有良好的自愈合能力。该研究为自愈合聚氨酯材料的开发提供了新的思路和方法。

参考文献:

[1] 高丽君, 李莹, 周立明, 等. UV 固化聚氨酯改性的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(7): 160-164.
Gao L J, Li Y, Zhou L M, *et al.* Research progress in UV-curable polyurethane modification[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7): 160-164.

[2] Shendi H K, Omrani I, Ahmadi A, *et al.* Synthesis and characterization of a novel internal emulsifier derived from sunflower oil for the preparation of waterborne polyurethane and their application in coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 105: 330-309.

[3] 张冬梅, 张娜, 纪晨旭, 等. pH 响应性可降解聚(醚酯-氨酯)的制备及在药物缓释领域的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(9): 23-30.
Zhang D M, Zhang N, Ji C X, *et al.* Preparation of pH-responsive degradable poly (ether-ester-urethane) and potential application for controlled drug release[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(9): 23-30.

[4] Guo B, Glavas L, Albertsson A C. Biodegradable and electrically conducting polymers for biomedical applications[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38: 1263-1286.

[5] Janik H, Marzec M A. Review: fabrication of porous polyurethane scaffolds[J]. Materials Science Engineering C, 2015, 48: 586-591.

[6] Bi J, Liu Y, Liu J. A facile and cost-effective method to prepare biodegradablepoly(ester urethane)s with ordered aliphatic hard-segments for promising medical application as long-term implants[J]. Polymers, 2022, 14: 1674.

[7] Mollajavadi M Y, Tarigheh F F, Eslami F R. Self-healing polymers containing nanomaterials for biomedical engineering applications: a review[J]. Polymer Composite, 2023, 44: 6869-6889.

[8] Koh E, Kim N K, Shin J, *et al.* Polyurethane microcapsules for self-healing paint coatings[J]. RSC Advances, 2014, 4: 16214-16223.

[9] He Z, Jiang S, An N, *et al.* Self-healing isocyanate microcapsules for efficient restoration of fracture damage of polyurethane and epoxy resins[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54: 8262-8275.

[10] Xie B, Shi H, Song Y, *et al.* Self-healing polyurethane anticorrosive coatings based on alkyd resin microcapsules[J]. Materials and Corrosion, 2024, 75: 1090-1099.

[11] 何宇飞, 游正伟. 基于多重氢键的自修复超分子聚氨酯弹性体[J]. 涂料工业, 2024, 43(2): 136-141.
He Y F, You Z W. Self-healing supramolecular polyurethane elastomers based on multiple hydrogen bonds[J]. Materials China, 2024, 43(2): 136-141.

[12] 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.

[13] An Z W, Xue R, Ye K, *et al.* Recent advances in self-healing polyurethane based on dynamic covalent bonds combined with other self-healing methods[J]. Nanoscale, 2023, 15: 6505-6520.

[14] 王陈亮. 基于肟氨键的室温自修复聚氨酯的制备及性能[D]. 合肥: 安徽大学, 2024.
Wang C L. Preparation and properties of room temperature self-healing polyurethane based on oximido bonds[D]. Hefei: Anhui University, 2024.

[15] Yang S, Du X, Deng S, *et al.* Recyclable and self-healing polyurethane composites based on Diels-Alder reaction for

efficient solar-to-thermal energy storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398: 125654.

[16] 袁野, 杨建军, 吴庆云, 等. 基于亚胺键和二硫键室温自愈合水性聚氨酯的制备及性能[J]. 精细化工, 2022, 39(12): 2449-2455.
Yuan Y, Yang J J, Wu Q Y, *et al.* Preparation and properties of room temperature self-healing waterborne polyurethane based on imine bond and disulfide bond[J]. Fine Chemicals, 2022, 39(12): 2449-2455.

[17] Hu J, Mo R, Sheng 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.

[18] Mo P, Hu Z, Mo Z, *et al.* Fast self-healing and self-cleaning anticorrosion coating based on dynamic reversible imine and multiple hydrogen bonds[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4: 4709-4718.

[19] 徐金芳, 纪尚超, 许晓琴, 等. 聚氨酯预聚体中 NCO 含量测定方法的优化研究[J]. 聚氨酯工业, 2024, 39(1): 45-48.
Xu J F, Ji S C, Xu X Q, *et al.* Optimization of determination of NCO content in polyurethane prepolymer[J]. Polyurethane Industry, 2024, 39(1): 45-48.

[20] Teng J, Qu L, Liu Z, *et al.* Efficient, room-temperature self-healing polyurethane elastomers with superior tensile properties and solvatochromic capacities[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 4: 7801-7811.

[21] Hou Z, Xu J, Teng J, *et al.* Facile preparation of medical segmented poly(ester-urethane) containing uniformly sized hard segments and phosphorylcholine groups for improved hemocompatibility[J]. Materials Science & Engineering C, 2020, 109: 110571.

[22] 李兴, 王蔚平, 侯昭升, 等. 一种基于有序硬段的可生物降解聚氨酯的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(8): 17-26.
Li X, Wang W P, Hou Z S, *et al.* Preparation and properties of a biodegradable polyurethane based on uniform-sized hard segments[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 33(8): 17-26.

Preparation and Self-Healing Properties of Polyurethane Based on Dynamic Imine Bond

Ye Li[1], Haifeng Sun[2], Lianlian Zhu[1], Chenxu Ji[1], Fengli Shang[1], Zhaosheng Hou[3]

(*1. Jinan Kangqiao Pharmaceutical Co., Ltd., Jinan 250101, China; 2. Qilu Pharmaceutical Co., Ltd., Jinan 250104, China; 3. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, China*)

ABSTRACT: This study developed a new self-healing polyurethane elastomer containing dynamic imine bonds. A simple aldimine condensation between 1, 4-phthalaldehyde and 3-aminopropanol was carried out to synthesize imine-based diol compounds (PMB), which was then used as chain extender to react with isocyanate-terminated prepolymer based on poly(ε-caprolactone) (PHPU) to produce polyurethane (MBPU). The MBPU films were obtained through solvent evaporation technique. ^{1}H-NMR and FT-IR were adopted to confirm the chemical structure of PMB and MBPU. The TGA study indicates that introducing imine bonds decreases the initial decomposition temperature and improves the thermostability at higher temperatures. The results of DSC show that MBPU films exhibit a glass transition temperature of −14.8 ℃. Tensile tests manifest that MBPU possesses superior mechanical properties with the maximum tensile strength of 14.6 MPa and elongation at break of 937%. The self-healing properties of MBPU films were evaluated by qualitative and quantitative methods, and the results indicated that the self-healing efficiency approaches 90% after self-healing at 45 ℃ for 12 h, demonstrating good self-healing capability. This research could provide new insights and methods for developing self-healing polyurethane materials.

Keywords: polyurethane; self-healing; imine bonds