

# 高效自修复聚硫-环氧材料的制备及修复性能

方永勤<sup>1</sup>, 吕梦力<sup>1</sup>, 许亮<sup>2</sup>

(1.常州大学设计研究院,江苏常州213164; 2.常州精细化工研究所,江苏常州213004)

**摘要:** 为避免树脂力学强度和自修复性能间的冲突,合成了一系列具有嵌段结构的聚硫-环氧树脂,并制备了基于该树脂的自修复弹性体/涂层,研究了修复效率的影响因素和涂层的修复性能。自修复效率测试表明,弹性体最佳的原料配比为E20环氧树脂与LP-3聚硫橡胶的摩尔比=2:1,固化剂为聚醚胺,并使用三乙胺催化修复过程。拉伸性能测试表明,固化后样品的拉伸强度为12.95 MPa,截断后经80 °C-24 h修复可恢复93.5%,修复3次后拉伸强度未见衰减。中性盐雾测试表明,聚硫-环氧自修复涂层具有良好的防腐性能,表面划痕经修复后可耐受72 h中性盐雾,完好涂层可耐168 h盐雾,具有应用潜力。

**关键词:** 自修复; 环氧; 聚硫橡胶; 嵌段结构; 涂层应用

**中图分类号:**                      **文献标识码:** A              **文章编号:** 1000-7555(2022)11-000

环氧树脂具有优异的力学性能、热稳定性和耐化学性<sup>[1]</sup>,广泛应用于涂料<sup>[2]</sup>、黏合剂<sup>[3]</sup>、绝缘材料等领域。环氧材料在加工或使用过程中易在内部产生微裂纹和结构缺陷,降低材料性能及使用寿命。受自然愈合的启发,自修复材料<sup>[4]</sup>可在特定条件下,借助修复剂填充或化学键重排实现材料的二次融合和结构修复,是近年来新材料领域的研究热点。

自修复技术可应用于多类高分子材料中,体现在环氧体系主要有外援型<sup>[5]</sup>和本征型<sup>[6]</sup>。外援型自修复体系通过将修复剂负载于载体中,并于特定条件下释放来实现材料的修复,该体系受修复剂的负载量限制而无法实现多次修复。本征自修复体系是通过共价键、非共价键的动态可逆变化来实现材料的重复性修复,价键类型包括氢键<sup>[7]</sup>、Diels-Alder反应<sup>[8]</sup>、酰脲键<sup>[9]</sup>、酯交换反应<sup>[10]</sup>和二硫键<sup>[11]</sup>等。其中,二硫键自修复体系可通过吸收热量或紫外线后发生交换反应来实现修复,自修复条件较温和。二硫键-环氧体系的修复效率取决于二硫结构单元的迁移位阻和重排活性。已报道的文献中,二硫键引入环氧树脂的手段主要是使用芳香胺二硫化物作为环氧固化剂<sup>[12]</sup>或用环氧氯丙烷修饰双(4-羟基苯

基)二硫化物构建环氧主链<sup>[13]</sup>。上述方法中,二硫片段周围的化学环境均为刚性交联结构而不利于链段迁移,进而降低修复效率( $\leq 85\%$ )或提高修复条件(温度120~180 °C,压力0.3 MPa),限制了环氧自修复体系的发展应用。

为了解决上述问题,本文以环氧树脂、端巯基聚硫橡胶和聚醚胺固化剂为原料,设计并合成了一种嵌段型环氧自修复树脂。该结构中环氧链段为刚性域,提供了稳定的交联结构;聚硫链段为柔性域,连续二硫片段易发生内旋转,提升自修复结构的迁移性、接触概率和自修复能力,其结构示意图和修复机理见Fig.1。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

聚硫橡胶LP-3: 工业级,日本东丽株式会社;环氧树脂E51, E44和E20: 环氧值0.51, 0.44和0.20,工业级,中国石化巴陵分公司;1,4-二氧六环: 试剂级,国药集团化学试剂有限公司;脂环胺固化剂PACM: 工业级,赢创德固赛有限公司;聚醚胺固化剂D400: 工业级,亨斯迈化工贸易(上海)有限公

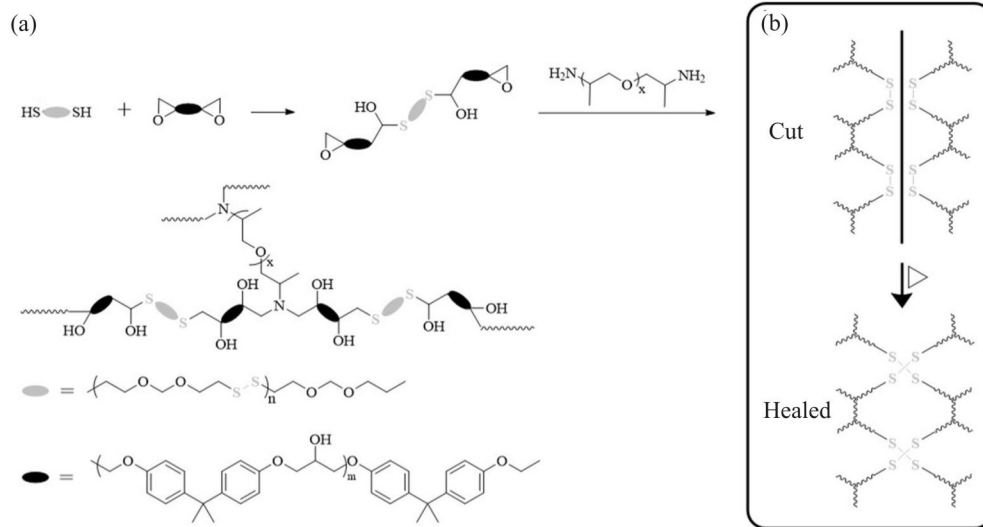


Fig.1 (a) Structure of self-healing epoxy material and (b) self-healing mechanism

司;多硫醇固化剂PTMP、三乙胺(TEA)、4-二甲氨基吡啶(DMAP)、1-甲基吡咯烷(MPO):试剂级,上海九鼎生物科技有限公司;聚硅氧烷消泡剂BYK066N:工业级,毕克助剂(上海)有限公司。

## 1.2 制备过程

**1.2.1 聚硫-环氧树脂的合成:**将聚硫橡胶LP-3和环氧树脂(E51, E44和E20)按摩尔比1:2加入到1,4-二氧六环中,混合均匀后,滴加树脂总质量0.1%的三乙胺,升温至60~70℃反应3h得到聚硫-环氧树脂。

**1.2.2 弹性体及涂层的制备:**将1.2.1节制得的聚硫-环氧树脂树脂与固化剂按环氧基团与胺氢的摩尔比为1:1混合,再加入树脂质量1%的三乙胺,0.05%的消泡剂BYK066N,在800 r/min分散20 min后得自修复涂料。将涂料置于锡纸模具中80℃固化3h,100℃固化2.5h,室温熟化3d后脱模进行力学性能测试和修复循环测试。将涂料按照国标GB/T 1727—1992刮涂于马口铁测试板,干膜厚度(70±10) μm,室温固化7d后进行划痕修复测试和中性盐雾试验。

## 1.3 测试与表征

**1.3.1 仪器测试:**采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR6700,美国Thermo Fisher),在25℃用KBr压片法进行分析,波数范围为400~4000 cm<sup>-1</sup>;凝胶渗透色谱(Breeze GPC,美国Waters)测试以四氢呋喃为溶剂,流速1.0 mL/min,柱温和检测温度均为35℃;差示扫描量热(Diamond DSC,美国Perkin Elmer)测试在氮气保护下进行,升温速率为20℃/min,温度范

围—70~150℃;拉伸性能测试(WDT-10,济南九望仪器有限公司)的样片制备按照国标GB/T 1040.3/5A制样,有效尺寸为1 mm(T)×4 mm(W)×25 mm(L),拉伸速度为50 mm/min;中性盐雾测试按照国家标准GB/T 177,采用FR-1202标准型盐水喷雾试验机(上海发瑞仪器科技有限公司)进行。

**1.3.2 自修复效率测试:**将模切后样片居中切断,断面于室温贴合30 s,80℃修复24 h,按标准GB/T 1040.1.2006进行拉伸测试,测定修复后样品的拉伸强度,再与原始数据对比,计算公式如式(1)

$$\eta_{\sigma} = \sigma_{\text{healed}} / \sigma_{\text{original}} \quad (1)$$

式中:  $\eta_{\sigma}$ ——拉伸强度修复效率;  $\sigma_{\text{healed}}$ ——修复后拉伸强度;  $\sigma_{\text{original}}$ ——原始拉伸强度。

**1.3.3 表面划痕修复测试:**使用刃宽0.1 mm刀片在样品表面划刻一道深度1~2 mm、长度5~10 mm的划痕。将样品置于80℃烘箱中,使用光学显微镜记录划痕随时间变化的修复情况。

**1.3.4 涂层修复盐雾测试:**在制备的马口铁测试板表面制造一道穿透涂层的X型划痕,长度3~5 cm,经80℃修复24 h后,在试板上制造另一道X型对比划痕,进行中性盐雾测试,考察修复行为对涂层防腐性能的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱表征

实验原料与制备的聚硫-环氧树脂、自修复弹性体的FT-IR谱图见Fig.2。

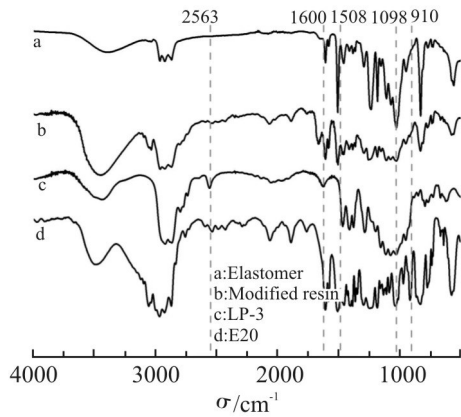


Fig.2 FT-IR spectra of raw materials and products

由 Fig.2 可知, 波数  $2500\text{ cm}^{-1}$  处为巯基的伸缩振动峰,  $1588\text{ cm}^{-1}$  和  $1505\text{ cm}^{-1}$  处为芳环的骨架振动,  $1098\text{ cm}^{-1}$  处为 C—O—C 伸缩振动的吸收峰,  $910\text{ cm}^{-1}$  处为环氧基团特征峰。与反应原料的红外光谱相比, 聚硫-环氧树脂中巯基的伸缩振动峰消失, 环氧

特征吸收峰强度下降, 表明巯基与环氧基开环共聚; 弹性体中环氧基团特征峰消失, 聚醚吸收峰增强, 表明树脂已充分交联固化。

## 2.2 环氧树脂种类对自修复性能的影响

参照 1.2.1 节, 固定环氧树脂与聚硫橡胶的摩尔比为 2: 1, 聚醚胺 D400 为固化剂, 1% 三乙胺为催化剂, 考察环氧树脂种类对固化后弹性体玻璃化转变温度、力学性能和自修复性能的影响, 结果见 Fig.3。

由 Fig.3 可知, 随着环氧树脂相对分子质量增大, 对应自修复弹性体的玻璃化转变温度由  $-20.86\text{ }^{\circ}\text{C}$  上升至  $5.62\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 拉伸强度由  $2.03\text{ MPa}$  上升至  $12.95\text{ MPa}$ ; 自修复效率由  $96.1\%$  下降至  $93.4\%$ 。环氧树脂的相对分子质量越大, 交联后形成的网络结构越稳定, 使得拉伸强度和相变温度同步上升; 但交联结构对自修复效率的影响较小, 温和条件下三者均可大于  $93\%$ , 高于同类文献中  $83\%$  修复效率<sup>[12]</sup>。

现有文献中的二硫键修复结构均分布于固化点

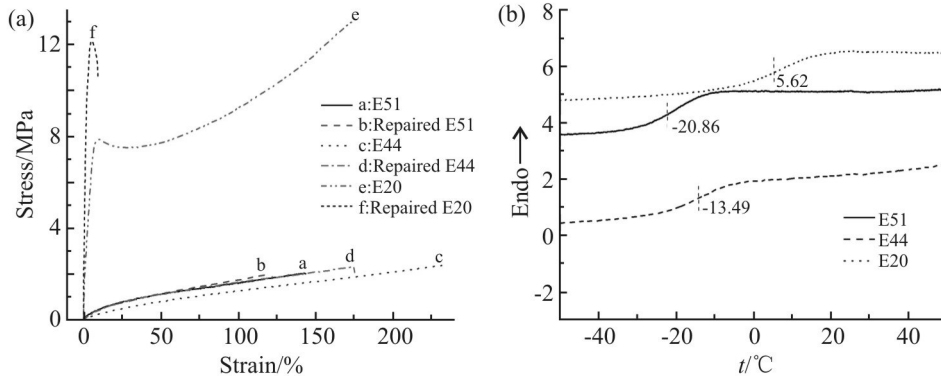


Fig.3 (a) Stress-strain curves before and after repair and (b) DSC curves with different epoxy resins

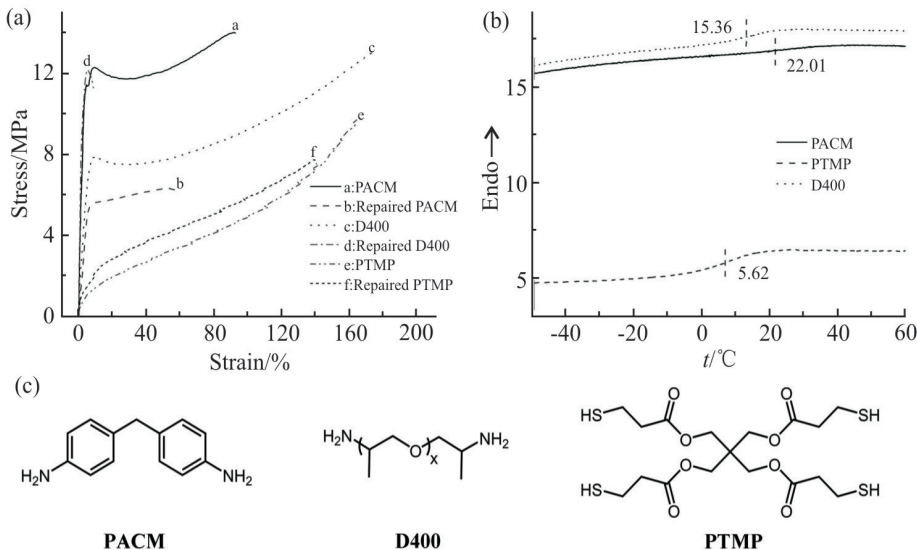


Fig.4 (a) Stress-strain curves before and after repair, (b) DSC curves with different curing agents and (c) structures of curing agents

位周围,交联位阻降低了二硫键的迁移活性和自修复能力。本文制备的嵌段式分布结构使得柔性聚硫片段与刚性环氧片段分别处于不同的微相区域。即使环氧片段交联形成网状骨架结构,具有自修复功能的二硫键依然位于柔性片段中,通过链段的内旋转绕过交联位阻,实现自修复结构的接触与破损的融合。由于交联强度对弹性体的自修复性能影响较小,环氧树脂相对分子质量增大,拉伸强度上升,后续实验选择E20型环氧树脂为改性树脂的刚性片段。

### 2.3 固化剂对自修复性能的影响

参照1.2.2节,固定E20与LP-3的摩尔比为2:1制备聚硫-环氧树脂,固化时控制环氧基团与氨基的摩尔比为1:1,1%三乙胺为催化剂,考察固化剂种类对弹性体玻璃化转变温度、力学性能和自修复性能的影响,结果见Fig.4。

由Fig.4可知,使用4,4'-二氨基二环己基甲烷(PACM)为固化剂交联的弹性体拉伸强度最大为13.96 MPa,但其自修复效率最低仅为45.3%;聚醚二胺(D400)为固化剂交联的弹性体的拉伸强度稍低为12.96 MPa,自修复效率为93.4%;季戊四醇四-3-

硫基丙酸酯(PTMP)的拉伸强度最低为9.71 MPa,自修复效率为79.6%。

弹性体的拉伸强度取决于刚性片段的交联程度, $-NH_2$ 的环氧开环活性优于 $-SH$ ,因此PACM和D400为固化剂的拉伸强度优于PTMP。自修复效率取决于链段的变形能力,PACM中的二环己基具有较大的空间位阻,固化后使得刚性片段失去变形能力,整体玻璃化转变温度升高至22.01 $^{\circ}C$ ,自修复能力最差。PTMP中的一SH具有活化二硫键的作用<sup>[14]</sup>,但四官能度爪型结构限制了分子链的迁移能力,虽然玻璃化温度下降至9.71 $^{\circ}C$ ,但自修复效率依然低于90%。D400的主链为可旋转变形的聚醚链段,可满足固化后弹性体的结构变形需求,玻璃化转变温度下降至5.62 $^{\circ}C$ ,自修复效率达到93.4%。

### 2.4 催化剂对自修复性能的影响

参照1.2.2节,固定E20环氧树脂与聚硫橡胶的摩尔比为2:1,以聚醚胺D400为固化剂,考察催化剂对材料的自修复性能影响,结果见Fig.5。

由Fig.5可知,未添加催化剂的自修复效率仅为41.3%,随着催化剂碱性提升,自修复效率上升至

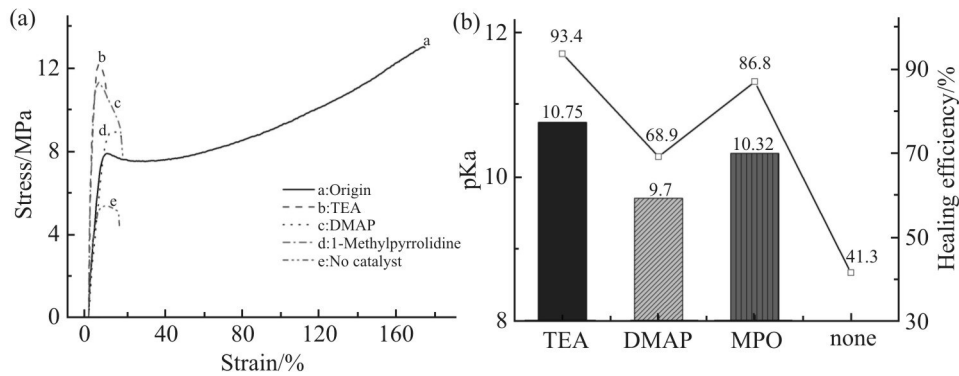


Fig.5 (a) Stress-strain curve before and after repair with different catalysts and (b) comparison of catalyst alkalinity

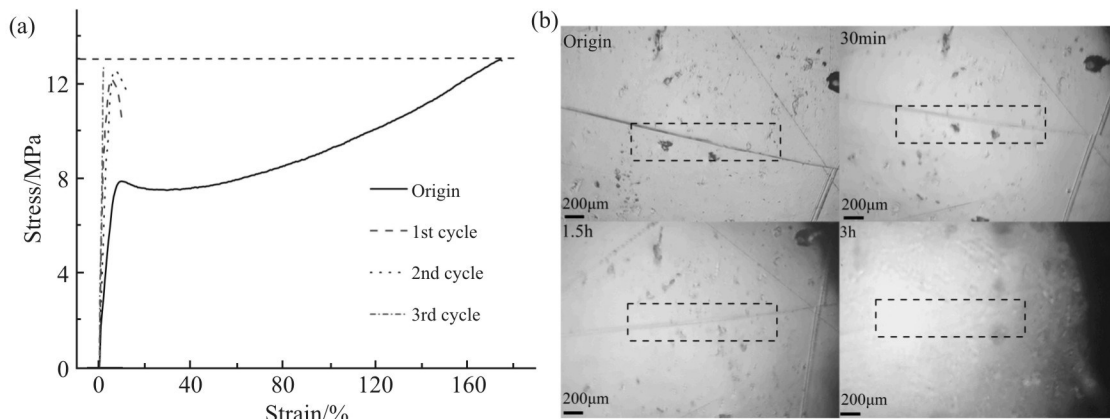


Fig.6 Results of (a) cyclic repair and (b) scratch repair



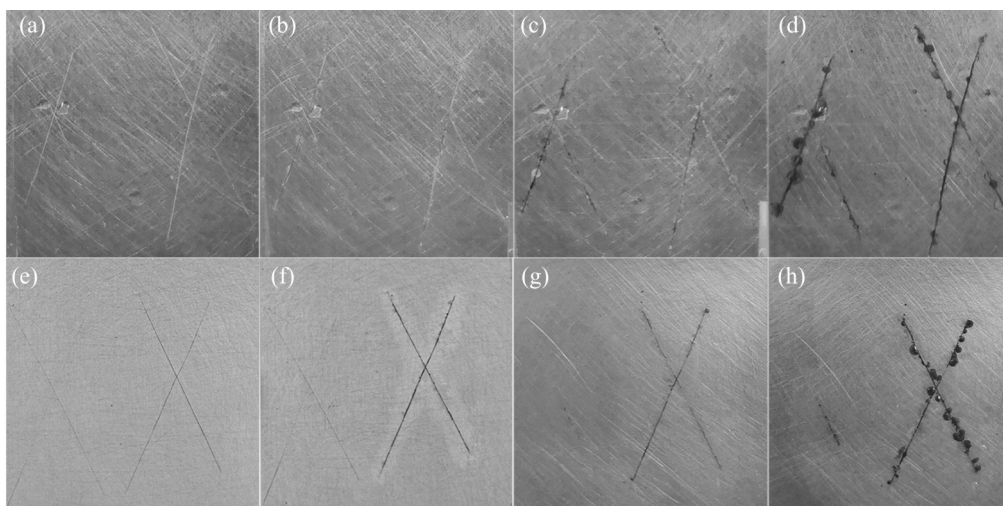


Fig.7 (a) Original surface of reference coating; (b~d) surface of reference coating after salt spray testing 1 d, 3 d and 7 d; (e) original surface of self-healing coating; (f~h) surface of self-healing coating after salt spray testing 1 d, 3 d and 7 d

93.4%。二硫键在碱性条件下可发生断裂<sup>[14]</sup>,并催化二硫键交换反应,提升修复效率。三乙胺的碱性最强,且具有良好的体系相融性,故选择三乙胺作为体系催化剂。

### 2.5 循环修复及划痕修复

参照 1.2.2 节,固定 E20 环氧树脂与聚硫橡胶的摩尔比为 2:1,以聚醚胺 D400 为固化剂,1%三乙胺为催化剂构建弹性体,并对同一样品的断面进行多次修复,考察修复次数对材料力学性能的影响,结果见图 6(a)。在 1~3 次修复循环后的拉伸强度修复效率均大于 90%,表明该体系可多次高效修复且修复效率无明显降低。

参照 1.3.3 节,考察样品表面划痕在 80 °C 环境中 30 min, 1.5 h 和 3 h 后的表面形貌,结果见图 6(b)。发现在修复 30 min 后,样品划痕弥合变浅,修复 1.5 h 后划痕接近消失,3 h 后修复完全,损伤无法观测。说明该体系具有良好的划痕修复性能,能应对使用中的细小损伤。

### 2.6 涂层修复盐雾测试

选用性能最佳的聚硫-环氧修复体系进行涂层修复盐雾测试,E20 为对照样,样板左侧划痕为修复划痕、右侧为参比划痕,结果如图 7 所示。E20 不含二硫键,不具备自修复性能,图 7(a)为原始对照样,24 h 后修复划痕及参比划痕均出现黑色锈斑和黄色锈蚀(图 7(b)),72 h 后锈蚀面积扩大并出现鼓包(图 7(c)),168 h 后涂层鼓包面积增大并出现变形起翘现象(图 7(d)),防护性能失效。图 7(e)为原始弹性修复涂层,参比划痕 24 h 后边缘出现水印(图 7(f)),72 h 后水印面积增大并出现黄色锈蚀(图 7

(g)),168 h 后出现褐色鼓包(图 7(h))。划痕修复处体现了高效的自修复性能,72 h 后无明显锈蚀(图 7(g)),168 h 后部分划痕处出现轻微锈蚀(图 7(h)),这归因于相邻参比划痕处的渗水,涂层完好区域无腐蚀现象。这体现了弹性修复涂层良好的防腐性能和自修复性能。

## 3 结论

以环氧树脂、端巯基聚硫橡胶为原料树脂,聚醚胺为固化剂,三乙胺为催化剂,设计并合成了一种嵌段型环氧自修复材料。该结构中环氧链段为刚性域,提供了稳定的交联结构;聚硫链段为柔性域,易发生旋转变形,提升了自修复能力;两者呈嵌段分布,避免了固化树脂力学强度和自修复性能间的冲突。最佳样品的拉伸强度达 12.9 MPa,截断后在中等温度(80 °C)的拉伸强度修复效率达 93%,同时实现了良好的力学强度和修复效率。相同点位 3 次修复循环后修复效率保持稳定(92%~97%);划痕损伤响应迅速,3 h 后修复完全,可满足多种修复需求。涂层修复实验表明聚硫-环氧自修复涂层修复后仍具备良好的防腐性能,表面划叉处经修复后可耐受 72 h 中性盐雾,完好涂层 168 h 无腐蚀痕迹,在防护材料领域展现了应用前景。

### 参考文献:

- [1] Duan H, Chen Y, Ji S, *et al.* A novel phosphorus/nitrogen-containing polycarboxylic acid endowing epoxy resin with excellent flame retardance and mechanical properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121916.

- [2] Kabeb S M, Hassan A, Ahmad F, *et al.* Synergistic effects of hybrid nanofillers on graphene oxide reinforced epoxy coating on corrosion resistance and fire retardancy[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139: 51640.
- [3] Turani M, Baggio A, Casalegno V, *et al.* An epoxy adhesive crosslinked through radical- induced cationic frontal polymerization[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021,306: 2100495.
- [4] 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.
- [5] 万里鹰,周微,肖春平,等. 呋喃环氧树脂微颗粒/环氧树脂复合材料的制备及多次自修复性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(4): 142-148.
- Wan L Y, Zhou W, Xiao C P, *et al.* Preparation of furan epoxy resin microparticles/epoxy resin composites and their repeated self- healing properties[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(4): 142-148.
- [6] Li W, Dong B, Yang Z, *et al.* Recent advances in intrinsic self-healing cementitious materials[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: 1705679.
- [7] He M, Chen X, Liu D, *et al.* Two- dimensional self- healing hydrogen- bond- based supramolecular polymer film[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30: 961-965.
- [8] 赵凯锋,张士玉,王晓飞,等. 一种基于Diels-Alder可逆共价键自修复聚合物的合成及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(12): 8-16.
- Zhao K F, Zhang S Y, Wang X F, *et al.* Preparation and properties of thermally reversible self-healing polymer based on diels-alder reversible covalent bond[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2017, 33(12): 8-16.
- [9] 莫相全,黄成进,陈柯颖,等. 基于酰胺键的松香基聚合物凝胶的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(6): 124-129.
- Mo X Q, Hang C J, Chen K Y, *et al.* Preparation and properties of rosin- based polymer gel via acylhydrazone bond[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(6): 124-129.
- [10] Fu D, Pu W, Wang Z, *et al.* A facile dynamic crosslinked healable poly(oxime-urethane) elastomer with high elastic recovery and recyclability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 18154-18164.
- [11] Zhao L, Yin Y, Jiang B, *et al.* Fast room-temperature self-healing siloxane elastomer for healable stretchable electronics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 573: 105-114.
- [12] Li Z, Zhong J, Liu M, *et al.* Investigation on self-healing property of epoxy resins based on disulfide dynamic links[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 38: 932-940.
- [13] Memon H, Wei Y. Welding and reprocessing of disulfide-containing thermoset epoxy resin exhibiting behavior reminiscent of a thermoplastic[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137: 49541.
- [14] Pepels M, Filot I, Klumperman B, *et al.* Self-healing systems based on disulfide - thiol exchange reactions[J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4: 4955-4965.

## Preparation and Repair Performance of Highly Efficient Self-Healing Polysulfide-Epoxy Materials

Yongqin Fang<sup>1</sup>, Mengli Lü<sup>1</sup>, Liang Xu<sup>2</sup>

(1. *Design Research Institution of Changzhou University, Changzhou 213164, China;*

2. *Changzhou Finechemical Insititute, Changzhou 213004, China*)

**ABSTRACT:** Here, a series of polysulfide-epoxy resins with block structure were prepared to avoid the conflict between the mechanical strength and self-healing properties. Besides, self-healing elastomers/coatings based on these resins were prepared to investigate the factors influencing the repair efficiency and self-healing properties in the applications. Self-repair efficiency tests indicate that the best raw material resins for the elastomer is E20 epoxy resin and LP-3 polysulfide rubber (mole ratio of 2:1), and the curing agent is polyetheramine D400. In addition, the catalyst plays an important role in repair process, and 1% triethylamine was utilized to catalyze the healing reaction. Tensile tests show that the tensile strength of the cured sample is 12.95 MPa, and the fractured sample can be repaired to 93% of original strength (repair conditions: 80 °C, 24 h). The tensile strength of the elastomer doesn't decay after three times of repair. The neutral salt spray test indicates that the polysulfide-epoxy self-healing coating possesses the excellent corrosion resistance and the scratched surface can withstand 72 h neutral salt spray after healing. Besides, the intact coating could withstand 168 h salt spray, which has application potential.

**Keywords:** self-healing; epoxy; polysulfide; block structure; coating application