

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.06.001

# 高强度自修复聚氨酯弹性体的制备及性能\*

李千龙<sup>①</sup> 王梓豪<sup>①</sup> 陈 康<sup>①</sup> 管晓霞<sup>②</sup> 汤凯月<sup>②</sup> 周伟良<sup>②</sup> 肖乐勤<sup>②</sup>

①南京理工大学钱学森学院(江苏南京,210094)

②南京理工大学化学与化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 针对自修复材料力学性能和自修复性难以兼顾的问题,采用传统预聚体法,引入含双硫结构的交联剂,制备得到既具有一定力学强度、又具有良好自修复性的聚氨酯弹性体。采用红外光谱进行化学结构表征;采用邵氏硬度计进行硬度测定;采用万能力学试验机考察了不同条件下的自修复效率;通过三维视频显微镜和拍照记录弹性体自修复过程;采用热重分析仪对样品进行热性能表征。结果表明,双硫键被成功引入弹性体中,弹性体邵氏硬度大多可达 50 HA 以上。升高温度和延长时间都能提高弹性体的自修复效率:24 h 时,自修复效率从 25 ℃ 的 31.3% 升高到 80 ℃ 的 99.5%;在 80 ℃ 下,自修复效率从 2 h 的 48.4 % 提高到 24 h 的 99.5%。双硫交联剂质量分数的增加也有利于自修复,弹性体的自修复效率从 PUSS-3 的 54.5% 提高到 PUSS-6 的 99.5%。热重分析显示,弹性体的热稳定性随双硫质量分数的增加而略有下降,但所有弹性体的 5% 热失重温度都高于 265.0 ℃。

[关键词] 双硫键;自修复;氢键;聚氨酯;弹性体

[分类号] TJ04 ;V512+.3

## Preparation and Performances of Self-Healing Polyurethane Elastomers with High Strength

LI Qianlong<sup>①</sup>, WANG Zihao<sup>①</sup>, CHEN Kang<sup>①</sup>, JIAN Xiaoxia<sup>②</sup>, TANG Kaiyue<sup>②</sup>, ZHOU Weiliang<sup>②</sup>, XIAO Leqin<sup>②</sup>

① Tsien Hsue-shen College, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

② School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] The polyurethane elastomers with high mechanical strength and excellent self-healing properties were synthesized by traditional prepolymer method by introducing disulfide crosslinking agent to balance contradictions between mechanical properties and self-healing properties of self-healing materials. FT-IR was used to characterize the chemical structure. The hardness were measured by Shore hardness tester. The universal testing machine was used to test the self-healing efficiency at different conditions. The healing process were recorded by three-dimensional video microscope and photographing. And the thermal properties of the samples were characterized by a thermogravimetric analyzer. The results show that the disulfide structure is successfully introduced into the polyurethane elastomer, and most of Shore hardness of elastomer can reach more than 50 HA. Increasing temperature and prolonging time can improve self-healing efficiency of the elastomer. After 24 h of self-healing, the self-healing efficiency increases from 31.3% at 25 ℃ to 99.5% at 80 ℃. And at 80 ℃, the self-healing efficiency increased from 48.4% in 2 h to 99.5% in 24 h. The increase of the content of disulfide cross-linking agent is also beneficial to self-healing, and the healing efficiency of the elastomer has increased from 54.5% of PUSS-3 to 99.5% of PUSS-6. Thermogravimetric analysis shows that the thermal stability of the elastomer decreases slightly with the increase of disulfide content, but the 5% thermal weight loss temperature of all elastomers is higher than 265.0 ℃.

[KEYWORDS] disulfide bond; self-healing; hydrogen bond; polyurethane; elastomer

\* 收稿日期:2021-04-13  
基金项目:基础加强计划技术领域基金(2019-JCJQ-JJ-364);上海航天科技创新基金(SAST2020-096)  
第一作者:李千龙(2000-),本科生,主要从事高分子材料聚氨酯方面的研究。E-mail:Li\_QianLong@outlook.com  
通信作者:管晓霞(1980-),副研究员,博士,主要从事高分子材料和含能材料研究。E-mail:jxx259@njust.edu.cn

## 引言

聚氨酯黏合剂是新型高能推进剂的核心组分,在配方中起着基体和骨架的作用。微裂纹的产生不但会导致推进剂整体力学性能下降,甚至会给推进剂的正常工作带来安全隐患<sup>[1]</sup>。在聚氨酯黏合剂的结构中引入自修复官能团,利用其内部分子结构的可逆反应或者大分子扩散,可望减少或者避免该类型隐患。基于动态可逆系统的自修复聚合物包括双硫键、Diels-Alder、亚胺键、氢键和金属配位等<sup>[2-5]</sup>。其中,基于双硫置换反应的可逆共价相互作用,双硫键可通过适度的刺激(包括热、光和 pH)激活动态键的动态缔合或解离<sup>[6-8]</sup>,从而实现材料的自修复。但双硫键的动力学性质在赋予材料自修复性能的同时,也会使得材料强度降低,这也是该类型自修复材料一直亟需解决的难题。

Liu 等<sup>[9]</sup>采用脂肪族二硫化物制备了自修复和可循环利用的交联聚(硫代氨基甲酸酯-氨基甲酸酯),由不对称二异氰酸酯得到的热固性弹性体拉伸强度为 1 MPa,常温 48 h 后,自修复效率达到 85.6%。黄晓文等<sup>[10]</sup>采用预聚法制备了多官能度巯基封端聚氨酯低聚物,利用 NaI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 将巯基氧化为双硫键,获得含双硫键的交联型聚氨酯,拉伸强度为 0.8 MPa,自然光线下 48 h 后,自修复效率达到 95%。Kim 等<sup>[11]</sup>报道了一种易加工的室温快速自修复的芳香族双硫聚氨酯弹性体,其拉伸强度为 6.76 MPa,延伸率达到 900% 以上,室温 2 h 后自修复效率达到 88%。王巍巍<sup>[12]</sup>采用两步法制备了聚氨酯自修复弹性体,拉伸强度提高到 4 MPa;其利用分子间氢键作用和双硫键的动态易位交换共同完成自修复,60 ℃ 下 12 h 后,自修复效率达 93%。Gao 等<sup>[13]</sup>进一步制备了基于多硫化物的聚氨酯弹性体,拉伸强度达到 5.8 MPa,75 ℃ 下 24 h 和 100 ℃ 下 4 h 后,自修复效率分别达到 90.8% 和 93.1%;而且发现,多硫化物链段分子的柔性和较低交联度有利于增强密封剂网络的可修复性。由此可见,目前双硫型自修复材料的修复效率和强度不能兼得。

营晓霞等<sup>[14]</sup>早期曾制备了聚叠氮缩水甘油醚基自修复黏结剂,拉伸强度为 1.03 MPa,60 ℃ 下 24 h 的自修复效率达 98.2%。为了加快自修复速率,进一步制备了双硫型聚四氢呋喃聚氨酯<sup>[15]</sup>,当双硫质量分数达到 6% 时,弹性体拉伸强度为 5.01 MPa,60 ℃ 下 6 h 的自修复效率达到 100%,强度较前期

材料有一定提高。

为了进一步提高该类型材料的强度,并协调弹性体强度与自修复性间的矛盾,利用聚合物型双硫交联剂,采用预聚体法制备得到高强度、高自修复效率的聚氨酯弹性体,在对不同结构和不同条件下自修复效率进行考察的基础上,对聚氨酯弹性体的硬度和热稳定性进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:聚四氢呋喃(PTMEG),数均分子量 2 000;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),阿拉丁试剂;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;1,4-丁二醇(BDO),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;双硫交联剂,分析纯,武汉卡诺斯科技有限公司;乙酸乙酯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

主要仪器:IS10 红外光谱仪,美国尼高力仪器公司,扫描频率 500~4 000 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为 52,扫描分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>;Instron 3367 万能力学试验机,美国英斯特朗公司,拉伸速率 100 mm/min;HiROX KH-1000 三维视频显微镜,美国科视达公司,放大 50 倍;HTS-200A 邵氏硬度计,上海精密仪器仪表有限公司;TGA/SDTA851e 同步热分析仪,梅特勒-托利多公司,氮气,25~500 ℃,升温速率 5 ℃/min。

### 1.2 制备过程

采用传统预聚体法,在 N<sub>2</sub> 气氛下,将脱水处理的 PTMEG、IPDI 和微量 DBTDL 在 80 ℃ 下预聚 2 h;得到端—NCO 预聚体后,加入计量比的 BDO 和双硫交联剂,在 60 ℃ 下继续反应 0.5 h;然后倒入聚四氟乙烯模具中,80 ℃ 下 24 h 固化成型,得到自修复型聚氨酯弹性体。体系的 *R* 值(—NCO 与—OH 的摩尔比)控制为 1.1。其中,双硫质量分数为 3%、4%、5% 和 6% 的弹性体分别命名为 PUSS-3、PUSS-4、PUSS-5 和 PUSS-6。

具体的制备流程如图 1 和图 2 所示。

### 1.3 交联密度测定

采用平衡溶胀法。取质量为  $m_0$  的聚氨酯弹性体于小试瓶中,以甲苯为溶胀溶剂浸泡样品 24 h;取出样品并擦拭表面残留溶剂,得到溶胀后弹性体质量  $m_1$ 。溶胀度  $q$  计算公式为  $q = (m_1 - m_0)/m_0$ 。然后,根据文献计算每克弹性体中网络链的物质的量,即交联密度<sup>[16]</sup>。

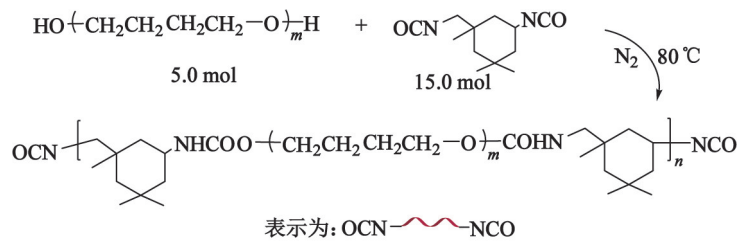


图 1 预聚反应方程式

Fig. 1 Prepolymerization reaction equation

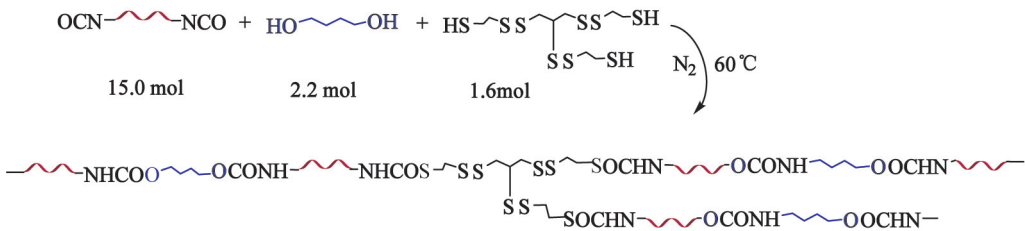


图 2 扩链和交联反应方程式

Fig. 2 Reaction equation of chain extension and crosslinking

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

对不同双硫含量的聚氨酯弹性体进行红外光谱测试,结果如图 3 所示。

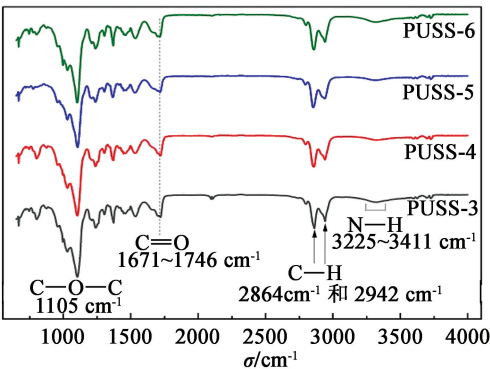


图 3 聚氨酯试样的红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of polyurethane samples

从图 3 可以看出:2 280 ~ 2 260  $\text{cm}^{-1}$ 处,IPDI 中—NCO基团的特征吸收峰在谱图上完全消失,表明其基本反应完全;双硫交联剂中—SH 基团对应的位于 2 566  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰在反应后消失,表明—SH 反应完全。其中,1 105  $\text{cm}^{-1}$ 处为 C—O—C 伸缩振动峰;1 671 ~ 1 746  $\text{cm}^{-1}$ 和 3 225 ~ 3 411  $\text{cm}^{-1}$ 分别对应于 C=O 键和 N—H 键的伸缩振动峰;2 864  $\text{cm}^{-1}$ 和 2 942  $\text{cm}^{-1}$ 处为 C—H 不对称和对称伸缩振动峰。由于硬段中氨基甲酸酯中的氢原子可以与羰

基 (C=O) 形成氢键,将 1 671 ~ 1 746  $\text{cm}^{-1}$ 范围内的 C=O 峰通过 Gauss 拟合<sup>[15]</sup>计算其氢键化程度,结果列于表 1 中。

表 1 拟合的羰基的氢键化程度

Tab. 1 Fitted hydrogen bonding degree of carbonyl %

样品	$w$ (氢键化羰基)	$w$ (游离羰基)
PUSS-3	69.48	30.52
PUSS-4	71.94	28.06
PUSS-5	76.34	23.66
PUSS-6	77.46	22.54

从表 1 中可以看出:在羰基伸缩振动区,氨基甲酸酯中的 N—H 与 C=O 之间存在较强的相互作用,氢键化程度大多都达到了 70% 以上;且随着双硫浓度的增加,形成氢键的 C=O 数量逐渐增加,游离 C=O 数量减少。

2.2 弹性体的自修复性

2.2.1 弹性体自修复过程

将弹性体切断后,置于 80  $^\circ\text{C}$ 烘箱中 24 h。取出并进行拉伸测试发现,试样即使发生了缩颈现象,也没有被拉断,这一过程如图 4 所示。

2.2.2 弹性体结构对自修复性的影响

为了考察弹性体结构对自修复性能的影响,将有裂缝的弹性体在 80  $^\circ\text{C}$ 下修复 24 h 后,进行拉伸测试,并与无裂缝原样的拉伸强度进行比较,计算自修复效率,结果如图 5 和表 2 所示。

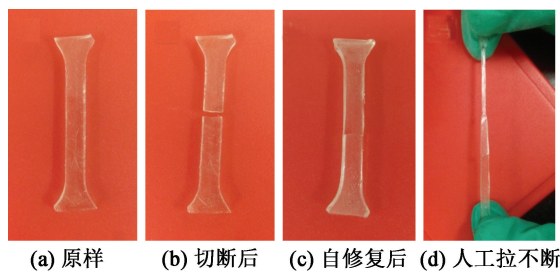


图 4 弹性体自修复照片

Fig. 4 Self-healing photos of polyurethane

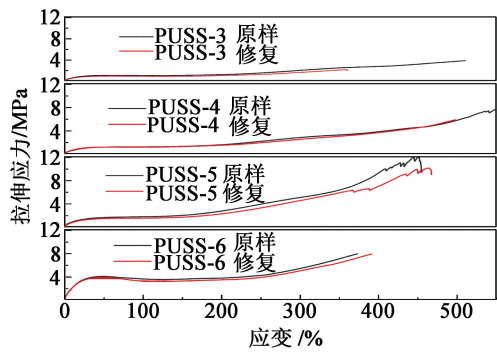


图 5 不同双硫含量样品的拉伸应力-应变曲线

Fig. 5 Tensile stress-strain curves of samples with different disulfide concentrations

表 2 不同双硫质量分数时样品的拉伸强度和自修复效率

Tab. 2 Tensile strength and self-healing efficiency of samples with different disulfide concentrations

样品	$w(\text{S-S})/\%$	拉伸强度/MPa		自修复效率/%
		原样	自修复后	
PUSS-3	3	3.73	2.03	54.5
PUSS-4	4	8.02	5.80	72.3
PUSS-5	5	11.90	10.05	84.5
PUSS-6	6	7.88	7.85	99.5

从图 5 可见:随着双硫交联剂用量的增加,体系的拉伸强度先增加、后降低;PUSS-5 的拉伸强度最大,为 11.90 MPa;PUSS-6 的拉伸强度只有 7.88 MPa。这和体系采用的交联剂分子结构较大有关。随着交联剂用量增加,体系交联密度增加,因此拉伸强度提高。但是随着交联剂的进一步增加,软链段的规整排列被限制,而且双硫质量分数也增加,双硫键(S—S)的键能(约 240 kJ/mol)低于碳碳键(C—C)的键能(约 350 kJ/mol),因而导致其拉伸强度降低。弹性体断裂伸长也具有相同的变化趋势,当双硫质量分数低时,体系中分子链间相对独立而易产生相对滑移,而且由于一定数量游离的链段未参与

交联反应,致使断裂伸长率较高,PUSS-4 的断裂伸长率达到 559%;当双硫质量分数增大后,三维网状结构令分子链间彼此制约,阻止了相对滑移,从而使断裂伸长率减小。

从表 2 可见,随着双硫质量分数的增加,弹性体的自修复效率明显提高,从 PUSS-3 的 54.5% 提高到 PUSS-6 的 99.5%。分析认为,自修复的发生是由于断裂表面上出现许多开放动态双硫键,在外界干预下,重新建立黏结并恢复断裂界面的机械完整性<sup>[17-18]</sup>。同时也发现,双硫交联剂用量过大会导致弹性体力学性能下降,相比于 PUSS-5 的拉伸强度 11.90 MPa,PUSS-6 降到 7.88 MPa;表明双硫结构虽然有利于体系的自修复,但是不利于弹性体强度的提高。虽然双硫键自修复体系是一种络合型共价适应性网络,自修复时网络发生拓扑重排,网络结构仍能保持完整,但过多的双硫含量并不是最优选择。

2.2.3 温度对自修复性的影响

自修复效率不但与弹性体自身结构有关,而且与外界条件(温度和时间)也有直接关系。为此考察了 PUSS-6 弹性体在不同温度(25、40、60、80 ℃)下 24 h 后的自修复效率,结果如图 6 和表 3 所示。

图 6 的拉伸应力-应变曲线分为 3 个阶段:初始阶段,拉伸强度显著增大,是由弹性体中无规卷曲的链段被拉伸(即弹性形变)引起的;第二阶段,屈服点后,应力缓慢增长,但弹性体软段伸展导致的形变量很大,即发生了应变软化,曲线整体表现出平缓增势;第三阶段,拉伸应力-应变曲线又开始陡增,与弹性体中软链段的取向有关,也与聚氨酯硬段微区在高应力下的形变有关。

从表 3 可见:弹性体常温 25 ℃ 下的自修复效率为 31.3%;而温度升高到 80 ℃,自修复率达到 99.5%。出现该现象是因为升温加快了链段的运动

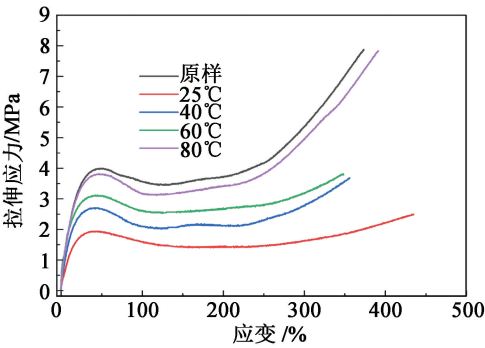


图 6 不同温度下 PUSS-6 自修复后的拉伸应力-应变曲线

Fig. 6 Tensile stress-strain curves of PUSS-6 after self-healing at different temperatures



表 3 不同温度下 PUSS-6 自修复后的拉伸强度和自修复效率

Tab.3 Tensile strength and self-healing efficiency of PUSS-6 after self-healing at different temperatures

自修复温度/ ℃	拉伸强度/MPa		自修复效率/ %
	原样	自修复后	
25		2.47	31.3
40	7.88	3.68	46.7
60		3.81	48.3
80		7.85	99.5

速率,链段运动促进了可逆键的快速置换,从而实现对损伤裂纹的修复,甚至穿过断裂的界面重新整合,相互渗透,实现材料强度的恢复。

对图 6 进一步分析,得到数据如表 4 所示。从表 4 可见,弹性体的弹性模量随自修复温度的升高而增加。这是由于升温修复使得弹性体反应程度得到进一步提高;同时,升温使得聚合物链段运动速率加聚,更容易规整排列,进而在相同应力下应变减小,表现为弹性模量增大。弹性体的屈服应力随自修复温度的变化比较明显,一般随着热处理温度升高,屈服应力会降低。但本文中,由于弹性体有裂纹,在较低温度下修复处理,试样自修复率较低,因此,变化规律完全相反,即屈服应力随自修复温度的升高而增大。

表 4 不同温度下自修复后 PUSS-6 的弹性模量和屈服应力

Tab.4 Elastic modulus and yield stress of PUSS-6 after self-healing at different temperatures

自修复温度/ ℃	弹性模量/MPa		屈服应力/MPa	
	原样	自修复后	原样	自修复后
25		11.13		1.94
40	20.39	16.05	3.99	2.68
60		19.67		3.10
80		20.06		3.79

2.2.4 时间对自修复性的影响

在 80 ℃ 下,对不同时间修复后的 PUSS-6 弹性体进行拉伸测试,结果如图 7 和表 5 所示。

从图 7 和表 5 中可见,自修复效率随自修复时间的延长而提高。自修复 2 h 后,短时间内切口处的氢键作用还未完全成形,而对于双硫键更是由于链段来不及完全伸展,导致不能全部发生动态置换反应,使得弹性体的拉伸强度为 3.81 MPa,自修复效率只有 48.4 %。6 h 后,起修复效果的基团作用明显,其中,氢键为分子间相互作用力,其键能比双硫共价键低,断裂与形成的速率也就大于双硫键,因

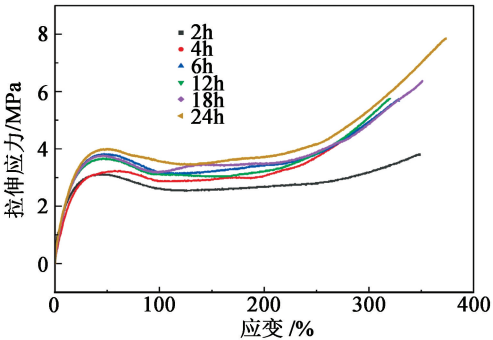


图 7 不同时间自修复后 PUSS-6 的拉伸应力-应变曲线  
Fig.7 Tensile stress-strain curves of PUSS-6 after self-healing at different times

表 5 不同自修复时间 PUSS-6 的拉伸强度和自修复效率

Tab.5 Tensile strength and self-healing efficiency of PUSS-6 after self-healing at different times

自修复时间/ h	拉伸强度/MPa		自修复效率/ %
	原样	自修复后	
2		3.81	48.4
4		4.73	60.0
6	7.88	5.74	72.8
12		5.75	73.0
18		6.37	80.8
24		7.84	99.5

而,此时主要由氢键发挥可逆相互作用,促使自修复效率明显提升,拉伸强度增加到 5.74 MPa,自修复率达到72.8 %。随着时间的进一步延长,双硫键动态可逆交换反应不断发挥主要作用,自修复效率增速变缓。结合 2.2.3 中温度对自修复效率的影响,自修复也符合时温等效原理,升高温度和延长对高分子链运动是等效的。此后一直到 24 h,双硫键和氢键的动态可逆反应基本已经达到平衡,最终达到99.5%的自修复效率。

2.3 自修复前、后的显微镜照片

采用三维视频显微镜观察 PUSS-6 弹性体的修复过程,如图 8 所示。从图 8 可见:随着时间的延长,裂缝越来越小;修复 4 h 后,裂缝仍明显;24 h 后,两者的切缝已经模糊不清,几乎融合在一起了。结合弹性体拉伸强度的数据可知,自修复 24 h 后虽然仍有轻微裂纹,但是自修复效率达到 99.5 %。

2.4 弹性体的硬度

为了进一步检测弹性体实际使用过程中局部对硬物的抵抗能力,进行了硬度测试,结果见表 6。

从表6可见:弹性体的邵氏硬度在50 HA左右,属于中等硬度材料,较不含双硫键的普通聚氨酯试样略低。据报道,普通聚氨酯弹性体的邵氏硬度

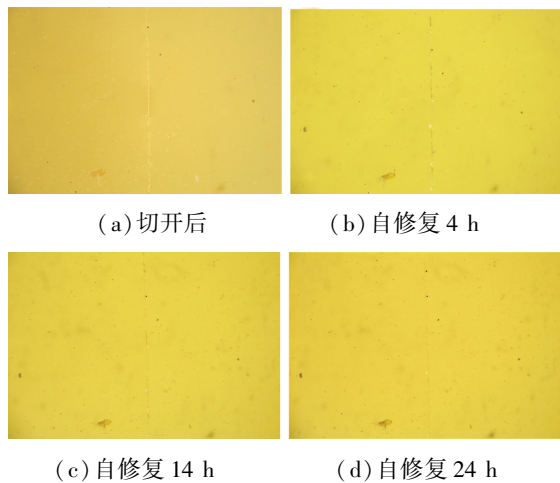


图 8 80 ℃ 时 PUSS-6 自修复过程的显微镜照片  
Fig. 8 Optical microscope images of self-healing process of PUSS-6 at 80℃

表 6 弹性体的交联密度和硬度

Tab. 6 Crosslink density and hardness of polyurethane elastomers				
样品	PUSS-3	PUSS-4	PUSS-5	PUSS-6
交联密度/ 10 <sup>4</sup> (mol · g <sup>-1</sup> )	1.05	1.86	2.75	3.52
邵氏硬度/HA	47.8	50.3	55.2	54.7

在70 ~ 90 HA 之间<sup>[16]</sup>。这是由于体系中含有一定量的可逆双硫键,其键能比碳碳键的键能低,结构也没有碳碳键型聚氨酯稳定,当硬物刺入弹性体表面时,更容易发生形变。随着双硫含量的增加,弹性体的硬度先增加后略有降低。结合平衡溶胀法对体系交联密度计算表明:随着双硫含量的增加,弹性体的交联密度增大,分子间作用力增强,这是导致硬度增加的原因;尽管体系中双硫键能较碳碳键能低,而且双硫键之间会发生可逆置换反应,导致链段柔韧性增加,但是这一化学键的变化,不足以与增大的交联密度相抗衡,所以最终表现为邵氏硬度随双硫含量的增加而升高。但交联密度进一步增加,软链段的规整排列被限制,宏观表现为拉伸强度和硬度都下降。上述结果也表明:尽管含可逆双硫键的体系会发生置换反应,但是只有在新键形成时,旧键才会发生断裂,故该体系的交联密度是恒定的,材料在使用时能保持完整的交联网络,不会发生由可逆反应导致的聚合物骨架降解等问题。

2.5 弹性体的热重分析

根据力学性能分析结果可知,制备的弹性体在常温下具有一定拉伸强度和硬度。为了考察其高温下的结构稳定性,进行了 TG 测试,结果见图 9。

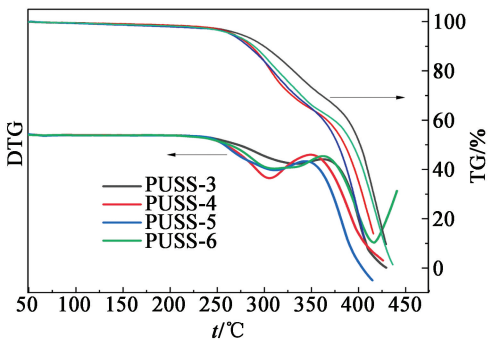


图 9 弹性体的 TG 和 DTG 曲线  
Fig. 9 TG and DTG curves of polyurethane elastomers

从图 9 可见,弹性体的热失重包括两个阶段。第一阶段(215 ~ 350 ℃)主要是聚氨酯硬段的分解,包括脲键和氨基甲酸酯键的分解;第二阶段(350 ~ 450 ℃)为聚氨酯中软段结构,包括醚键和亚甲基的分解<sup>[19]</sup>。其中,第一阶段失重随双硫含量的增加而略有增加,5% 热失重温度随双硫含量的增加而略有降低;由于测量中 PUSS-4 样品量较少,导致结果稍有例外,如表 7 所示。这一结果表明:随着双硫含量的增加,弹性体的热稳定性略有下降,这可能与双硫键键能较碳碳键的键能低有关,这也证明了双硫含量高虽然对自修复有利,但是对弹性体热稳定性略有影响。

表 7 弹性体的初始失重和 5% 热失重温度

Tab. 7 Weight loss at first stage and 5% thermal weight loss temperature of polyurethane elastomers		
样品	初始失重/%	5% 热失重温度/℃
PUSS-3	30.7	274.7
PUSS-4	35.0	267.7
PUSS-5	33.4	265.0
PUSS-6	37.4	266.3

3 结论

- 1) 采用双硫交联剂,通过预聚体法制备了双硫型高强度自修复聚氨酯弹性体,通过 FT-IR 证实了弹性体制备成功,而且拟合得到该弹性体中氢键质量分数在 70% 以上。
- 2) 随着双硫交联剂用量的增加,弹性体的拉伸强度先增加后降低。拉伸强度(11.90 MPa)最大的 PUSS-5,自修复效率为 84.5%;而拉伸强度为 7.88 MPa 的 PUSS-6,自修复效率达到 99.5%。
- 3) 对于 PUSS-6,当自修复温度从 25 ℃ 提高到 80 ℃,24 h 的自修复效率从 31.3% 提高到 99.5%。因此,升高温度仍是提高弹性体自修复效率的主要

因素。

4)弹性体的邵氏硬度在 50 HA 左右,属于中等硬度材料,5% 热失重温度最小值为 265.0 ℃ ,表明弹性体热稳定性良好。

参 考 文 献

[1] TU J, XU H, LIANG L, et al. Preparation of high self-healing efficient crosslink HTPB adhesive for improving debonding of propellant interface [J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44:19184-19191.

[2] LI Y B, YANG Z J, ZHANG J H, et al. Novel polyurethane with high self-healing efficiency for functional energetic composites[J]. Polymer Testing, 2019, 76: 82-89.

[3] LI H, BAI J, SHI Z X, et al. Environmental friendly polymers based on schiff-base reaction with self-healing, remolding and degradable ability[J]. Polymer, 2016, 85: 106-113.

[4] YANG J X, LONG Y Y, PAN L, et al. Spontaneously healable thermoplastic elastomers achieved through one-pot living ring-opening metathesis copolymerization of well-designed bulky monomers [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(19): 12445-12455.

[5] LI C H, WANG C, KEPLINGER C, et al. A highly stretchable autonomous self-healing elastomer [J]. Nature Chemistry, 2016, 8(6): 618-624.

[6] AN S Y, NOH S M, NAM J H, et al. Dual sulfide-disulfide crosslinked networks with rapid and room temperature self-healability[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2015, 36(13): 1255-1260.

[7] GAO W T, BIE M Y, LIU F, et al. Self-healable and reprocessable polysulfide sealants prepared from liquid polysulfide oligomer and epoxy resin[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(18): 15798-15808.

[8] MICHAL B T, JAYE C A, SPENCER E J, et al. Inherently photohealable and thermal shape-memory polydisulfide networks [J]. ACS Macro Letters, 2013, 2(8): 694-699.

[9] LIU Q, LIU Y B, ZHENG H, et al. Design and development of self-repairable and recyclable crosslinked poly (thiourethane-urethane) via enhanced aliphatic disulfide chemistry[J]. Journal of Polymer Science, 2020, 58(8):1092-1104.

[10] 黄晓文, 张士玉, 赵凯锋, 等. 含双硫键的自修复交联聚氨酯弹性体的合成与性能[J]. 高分子通报, 2018(5): 67-72.

HUANG X W, ZHANG S Y, ZHAO K F, et al. Syn-

thesis and characterization of cross-linked self-healing polyurethane elastomer containing disulfide bonds [J]. Polymer Bulletin, 2018(5): 67-72.

[11] KIM S M, JEON H, SHIN S H, et al. Self-healing materials: superior toughness and fast self-healing at room temperature engineered by transparent elastomers [J]. Advanced Materials, 2018, 30(1): 1870001.

[12] 王巍巍. 热可逆自修复弹性体的制备、结构与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.

WANG W W. Studies on preparation, structure and properties of thermally reversible self-healing elastomers [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.

[13] GAO W T, BIE M Y, QUAN Y W, et al. Self-healing, reprocessing and sealing abilities of polysulfide-based polyurethane[J]. Polymer, 2018, 151: 27-33.

[14] 菅晓霞, 宋育芳, 赵盟辉, 等. GAP 基自修复粘结剂的制备及性能 [J]. 含能材料, 2019, 27(2): 131-136.

JIAN X X, SONG Y F, ZHAO M H, et al. Preparation and performance of self-healing binder based on GAP [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2019, 27(2): 131-136.

[15] JIAN X X, HU Y W, ZHOU W L, et al. Self-healing polyurethane based on disulfide bond and hydrogen bond [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(1): 463-469.

[16] 朱广超, 王贵友, 胡春圃. 交联密度对脂肪族聚氨酯弹性体结构与性能的影响 [J]. 高分子学报, 2011(3): 274-280.

ZHU G C, WANG G Y, HU C P. Effect of crosslink density on the structures and properties of aliphatic polyurethane elastomer [J]. Acta Polymerica Sinica, 2011(3): 274-280.

[17] KIM S M, JEON H, SHIN S H, et al. Superior toughness and fast self-healing at room temperature engineered by transparent elastomers [J]. Advanced Materials, 2018, 30(1): 1705145.

[18] NEVEJANS S, BALLARD N, FERNÁNDEZ M, et al. The challenges of obtaining mechanical strength in self-healing polymers containing dynamic covalent bonds [J]. Polymer, 2019, 179: 121670.

[19] 李春涛, 易玉华, 李宗景. 采用热重分析法预测 PTMG 型聚氨酯弹性体的使用寿命 [J]. 聚氨酯工业, 2015, 30(6):16-19.

LI C T, YI Y H, LI Z J. Service life prediction of PTMG polyurethane elastomer by thermogravimetry [J]. Polyurethane Industry, 2015, 30(6):16-19.