

# 以研促教：基于可逆 Diels-Alder 键的自修复聚氨酯的制备 在 高分子化学综合实验教学中的应用\*

钟江<sup>1\*\*</sup> 余滢滢<sup>1</sup> 吴学琦<sup>1</sup> 高飞<sup>1\*\*</sup> 钟玉婷<sup>2</sup>

(1. 江西科技师范大学化学化工学院 江西南昌 330013; 2. 江西科技师范大学教育学院 江西南昌 330013)

**摘要** 将基于可逆 Diels-Alder 键的自修复聚氨酯制备的科研成果应用到本科教学实验中, 有利于学生了解本征型自修复聚合物研究的前沿进展, 提高学生对高分子化学的兴趣与认知。该实验项目涵盖了缩聚反应、交联和聚合物的应力-应变行为等教学内容, 通过本实验, 不仅强化了学生的基础知识, 还增强了学生文献调研、分析问题和解决问题的能力。

**关键词** 以研促教 Diels-Alder 键 自修复 高分子化学

**DOI:** 10.13884/j.1003-3807hxjy.2022060230

高分子化学是高分子科学的三大领域之一, 所衍生出来的高分子化学实验也是各个高校化学与化工相关专业的专业基础课程之一。高分子化学实验是一门具有专业实践性的课程<sup>[1]</sup>, 可以加深学生对高分子化学基础知识的理解。通过实验教学, 可以培养学生对高分子化学的兴趣, 同时也能培养学生规范的实验操作能力和理论联系实际的学风<sup>[2]</sup>。但是在高分子化学实验中, 往往缺少一些较为前沿的研究实验<sup>[3]</sup>, 只凭借一些基础性的实验还不足以培养学生的科研能力。从查阅文献到设计实验以及完成实验, 大多数本科生无法熟练掌握, 但科研能力的训练对培养具有高创新性和强学习能力的人才至关重要。因此, 在 高分子化学实验中, 把教研团队已经完成或者已经发表的科研项目应用于教学实验中, 可以激发学生对科研和学习的兴趣, 培养学生的创新思维以及探究精神<sup>[4]</sup>。本校高分子化学教研团队将其最新的科研成果——基于可逆 Diels-Alder 键的自修复聚氨酯的制备, 作为一种难度适宜、综合性较强、具有教学意义的拓展实验成功地应用到了本科高分子化学实验教学中。

自修复材料一经问世便备受关注, 广泛应用于可穿戴电子设备<sup>[5]</sup>、涂层<sup>[6-8]</sup>、柔性传感器<sup>[9-10]</sup>和人造皮肤<sup>[11]</sup>等领域。根据自修复机理可分为本征型自修复和外援型自修复, 其中本征型自修复<sup>[12]</sup>是利用动态可逆共价键和动态可逆非共价键的作用赋予自修复性能, 例如二硫键、氢键、Diels-Alder 键、硼酸酯键等, 外援型自修复则是将修复剂引入

微胶囊<sup>[13]</sup>、微脉管<sup>[14]</sup>和中空纤维<sup>[15]</sup>中赋予自修复特性。Diels-Alder 键作为一种动态可逆共价键, 具有热可逆的特性, 低温可以生成 Diels-Alder 反应物, 高温会发生逆 Diels-Alder 反应。Diels-Alder 键的修复条件较为温和, 不需要加入催化剂, 副反应少, 且制备原材料价格低廉, 因此 Diels-Alder 键在自修复领域具有广泛的应用前景<sup>[16-17]</sup>。此外, 在 高分子化学实验中, 还未普及自修复材料的制备实验教学, 将“基于可逆 Diels-Alder 键的自修复聚氨酯的制备”科研成果应用于教学实验中可以填补这一空白。帮助学生了解自修复材料的机理, 掌握较为简单的自修复材料的制备过程, 同时在后续的性能表征中, 也能够帮助学生掌握一些科研所需的仪器并且具备数据处理的能力。该实验已经在本校 2018 级高分子材料与工程(涂料)专业以小班制的形式开展, 受到学生和教师的一致好评, 较为成功。

## 1 实验目的

- (1) 熟练掌握水性聚氨酯的合成;
- (2) 学习如何分析数据, 掌握 Origin 数据处理软件的使用;
- (3) 了解自修复材料的种类并且了解不同的修复机理。

## 2 样品制备

### 2.1 文献调研

在实验课的前 2 周, 指导学生通过知网和

\* 国家自然科学基金项目 (22165011); 江西科技师范大学教学改革项目 (XJJG-20-61-60); 江西省高校教改项目 (JXJG-22-10-9); 江西省学位与研究生教改项目 (JXYJG-2022-170)

\*\* 通信联系人, E-mail: jiangzhong@jxstnu.com.cn; gaofeiziyi@126.com

Web of Science 利用自修复、Diels-Alder 键、聚氨酯等关键词查询关于热动态 Diels-Alder 键的自修复机理, 调研关于 Diels-Alder 键自修复材料的最新研究进展。通过阅读近几年的文献, 围绕不同自修复机理分类、Diels-Alder 键、四重氢键与水性聚氨酯等 4 个方面写出一篇综述, 交流讨论基于可逆 Diels-Alder 键的自修复水性聚氨酯材料的制备路线。

## 2.2 试剂和仪器

实验药品: 外-3,6-环氧-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐、3-氨基-1,2-丙二醇、2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶、六亚甲基二异氰酸酯、2-氨基-1,3-丙二醇、聚四氢呋喃 ( $M_n=1\ 000$ )、异佛尔酮二异氰酸酯、2,2-二羟基甲基丙酸、1,4-丁二醇、甲醇, 以上试剂购自上海麦克林生化科技有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺、丙酮、*N,N*-二甲基乙酰胺、无水乙醇、石油醚、乙酸乙酯、甲苯, 以上试剂购自西陇科学; 二月桂酸二丁基锡、三乙胺、糠醇, 以上试剂购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。所有试剂均为分析纯。

实验仪器: 集热式恒温加热磁力搅拌器 (DF-101S, 巩义市予华仪器有限公司), 电热鼓风干燥箱 (DHG-9053A, 上海一恒科学仪器有限公司), 真空干燥箱 (DHG-9051A, 上海一恒科学仪器有

限公司), 电子天平 (YP20002, 上海光正医疗仪器有限公司), 超声波清洗器 (KQ-300, 昆山市超声仪器有限公司), 核磁共振波谱仪 (AV-400, 美国 Bruker 公司), 动态热机械分析仪 (TAQ800, 美国 TA 仪器公司)。

## 2.3 Diels-Alder 交联剂的合成

将 42.75 g 外-3,6-环氧-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐 (FA) 溶于 60 mL 乙醇, 加入三颈烧瓶中并在 65 °C 磁力搅拌, 同时取 23.4 g 3-氨基-1,2-丙二醇溶于 15 mL 无水乙醇后加入恒压滴液漏斗中以 1 d/s 的速率滴入三颈瓶中, 反应至体系变为澄清透明, 保持冷凝回流。待恒压滴液漏斗内反应物滴加完毕, 升温至 85 °C, 磁力搅拌反应 1 h, 产物分相, 将下部分产物用石油醚洗涤 2 次, 乙酸乙酯快速洗涤 1 次, 真空干燥获得 DA-二醇。取 4.75 g DA-二醇、50 mL 甲苯加入三颈烧瓶中保持冷凝回流, 于 120 °C 磁力搅拌反应 30 min, 将澄清液体倒入烧杯中, 用保鲜膜密封放入冰箱, 降温重结晶, 获得 HEMI。将 1.68 g HEMI 与 1.17 g 糠醇溶于 30 mL 甲苯中, 在 75 °C 充分反应 30 min, 获得淡黄色沉淀, 将所得产物真空干燥, 获得 Diels-Alder (DA) 交联剂 (具体合成路线见图 1)。

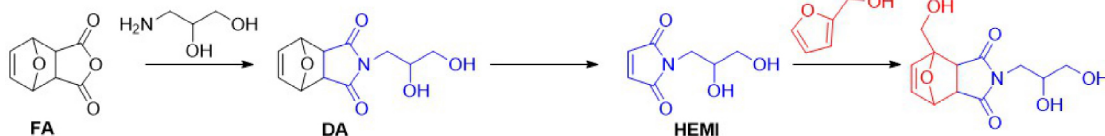


Fig 1 Schematic diagram of the synthesis of DA crosslinker

图 1 DA 交联剂的合成示意图

在此操作中, 请学生交流讨论合成的 DA 交联剂中 3 个羟基的活性差异, 及其对材料的力学性能和自修复性能会产生何种影响。

## 2.4 UPY-二醇的合成

将 5 g 2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶与 40.32 g 六亚甲基二异氰酸酯加入三颈烧瓶中, 于 100 °C 氮气环境下磁力搅拌反应 1.5 h。将产物用石油醚洗涤 3 次, 减压抽滤, 真空干燥得到 Upy-NCO。取 14.67 g Upy-NCO, 6.8 g 2-氨基-1,3-丙二醇, 200 mL *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 加入三颈烧瓶, 在 100 °C 氮气环境下, 磁力搅拌反应 1 h, 获得澄

清透明液体。最后用石油醚-乙酸乙酯 (体积比 1:1) 混合溶剂将产物沉淀, 丙酮洗涤 3~5 次后, 减压抽滤, 真空干燥, 获得白色蓬松粉末状 Upy-二醇 (具体合成路线见图 2)。

在此操作中, 请学生重点思考异氰酸酯和胺、羟基的反应活性差异, 及为何能生成设计的分子结构。

## 2.5 自修复聚氨酯的合成

将一定量的 Upy-二醇 0.4 mol (1.6 g) 溶于 10 mL *N,N*-二甲基乙酰胺加入三颈烧瓶中, 超声分散 20 min, 然后加入 10 g 聚四氢呋喃 (PT-MEG, 分子量—1 000), 95 °C 搅拌 30 min 后, 充

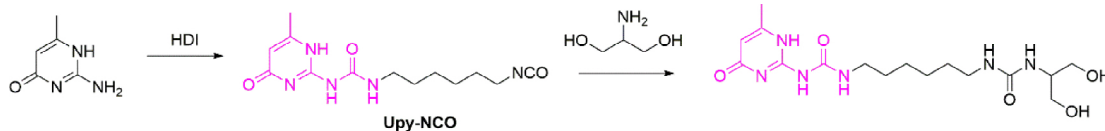


Fig 2 Schematic diagram of the synthesis of UPY-diol

图 2 UPY-二醇的合成示意图

入氮气除湿。再加入 8.89 g (4 mol) 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 催化剂二月桂酸二丁基锡 (DBTDL) 0.065 mL, 在氮气条件下, 90 °C 机械搅拌 30 min, 使其充分反应, 反应体系为澄清透明状态。反应结束后往体系中加入 1.34 g 2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA), 0.032 g (根据交联剂比例调整) 1,4-丁二醇 (BDO) 在 85 °C 下搅拌 30 min 进行扩链。加入交联剂 Diels-Alder (DA) 2.14 g (0.8 mol), 保持机械搅拌速率不变, 80 °C 反应 30 min。结束后加入 2 mL 甲醇封端, 室温机械搅拌反应 15 min 后, 加入与 2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA) 等物质的量的 1.385 mL 三乙胺 (TEA), 反应 15 min, 中和成盐。最后加入一定量去离子水高速搅拌进行相反转, 调节至适当固含量后倒入聚四氟乙烯膜具中室温静置除泡后, 在 90 °C 真空干燥 12 h 后取出获得薄膜 (具体合成路线见图 3)。由于干燥时间较长, 可以安排小组在第二天的课余时间联系教师取出样品, 或安排实验员老师统一收取, 再分给各小组。

该步合成工艺为示范指导, 可以鼓励学生调整二元醇的添加顺序及相反转的工艺。在合成过程中, 学

生需观察体系的黏度变化, 并说明原因。重点思考在聚氨酯合成中,  $r$  值的意义及其在生产实践中的意义。

通过上述方法制得不同 DA 交联剂含量的聚氨酯, 设置探究 DA 交联剂含量对聚氨酯自修复性能的影响拓展实验 (具体配方见表 1), 可安排 4 个不同的小组分别做不同 DA 交联含量的聚氨酯样品, 1 号空白样可以由老师实验前准备。

### 3 表征分析与性能测试

#### 3.1 结构分析: 验证 DA 键交联剂以及 UPY-二醇的合成

对合成的产物进行结构分析, 以此来验证是否成功制备出了 DA 键交联剂以及 UPY-二醇。学生在学习有机化学实验、仪器分析实验等课程后已初步具备结构分析的基础, 但缺乏更多的实际应用。在本次高分子化学实验中加入结构分析, 可以进一步培养学生分析未知化合物结构的能力。在本实验中, 指导学生通过  $^1\text{H NMR}$  对所合成的 DA 键交联剂以及 UPY-二醇小分子进行结构分析, 验证是否成功制备出所需要的产物, 以确保能继续进行接下来的实验内容。在学生通过核磁共振波谱仪获得 DA 键交联剂以及 UPY-二醇的  $^1\text{H NMR}$  谱图后,

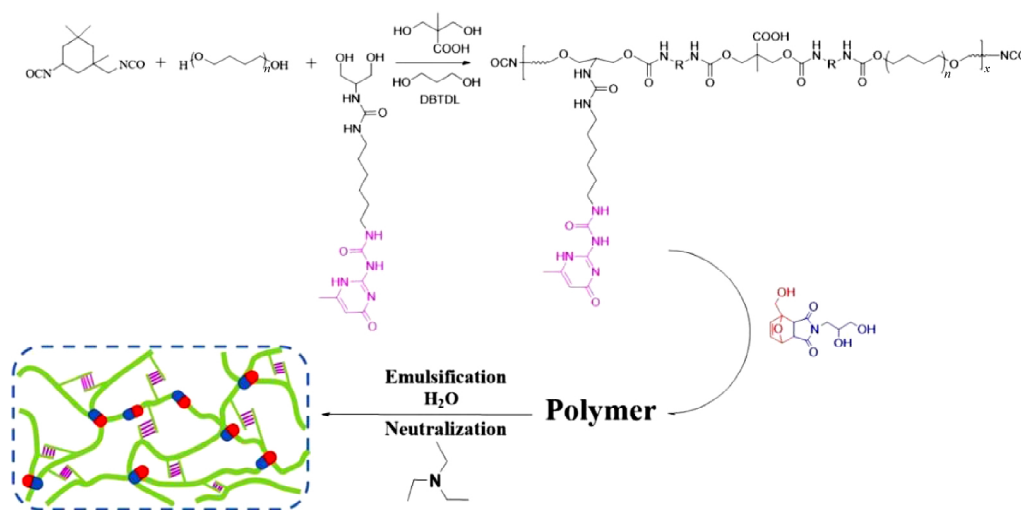


Fig 3 Schematic diagram of polyurethane synthesis

图 3 聚氨酯的合成示意图

表 1 不同 DA 键含量的聚氨酯组成

Table 1 Composition of polyurethane with different DA bond content

编号	IPDI/mol	PTMEG /mol	DMPA/mol	UPY-二醇/mol	BDO/mol	DA 交联剂/mol
1	4	1	1	0.4	0.0137	0
2	4	1	1	0.4	0.0104	0.20
3	4	1	1	0.4	0.0071	0.40
4	4	1	1	0.4	0.0037	0.60
5	4	1	1	0.4	0.0004	0.80

教导他们如何对谱图信息中的 H 原子化学位移进行归属分析<sup>[18-19]</sup>, 以 2018 级高分子材料与工程(涂料)专业第一小组所测得的核磁数据为例。DA 交联剂: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm): 6.52 (br, 2H), 5.10 (s, 1H), 4.92 (br, 1H), 4.75 (br, 1H), 4.55 (br, 1H), 4.03 (d, 2H), 3.25 (d, 2H), 3.04 (d, 1H), 2.91 (d, 1H); UPY-二醇: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm): 5.76 (s, 1H), 5.62 (s, 1H), 3.51~3.23 (m, 3H), 2.71 (s, 1H), 2.49 (s, 1H), 2.09 (s, 1H)。根据文献的谱图信息, 可以发现成功合成出了 DA 交联剂和 UPY-二醇, 但是有许多杂质, 这可能是由于学生操作不当未完全提纯导致的。

### 3.2 自修复时间的测定

由于 Diels-Alder 键在高温下维持的时间越长, 发生逆反应的 Diels-Alder 键越多, 从而影响了自修复效率, 自修复时间较短也会影响修复效率。为了让学生能够清楚地知道为什么修复时间不能过短, 也不能过长, 引导学生进行自修复时间的测定。教师指导学生通过拉力机测试在 120 °C 时不同时间下的自修复效率, 以此来确定具有最佳自修复效率的时间。自修复效率 ( $\eta$ ) 定义为修复后的拉伸强度 ( $\sigma_{\text{healed}}$ ) 与初始的拉伸强度 ( $\sigma_{\text{original}}$ ) 的比值, 见公式 (1):

$$\eta = \frac{\sigma_{\text{healed}}}{\sigma_{\text{original}}} \times 100\% \quad (1)$$

以 2018 级高分子材料与工程(涂料)专业第一小组所测得的应力应变数据(见图 4)为例: 15 min 时的自修复效率为 83.58%, 低于 30 min 时的 100%; 继续延长时间至 45 min, 自修复效率降低为 88.22%; 60 min 时自修复效率降低为 73.31%, 表明 30 min 是最佳的自修复时间。这是由于 120 °C 维持时间越长, 更多的 DA 键发生逆反应, 链段运动时间更久, 交联点打开的越多, 使得相较于更短时间内, 机械性能下降。

### 3.3 不同 DA 键含量对自修复效率的影响

本次实验中, 自修复聚氨酯的动态共价键作为动态交联结构引入高分子结构中, 一方面交联剂的用量会影响材料的力学性能, 另一方面动态键的含量会影响自修复效率。该部分实验项目的设置一是为了让学生进一步探索影响自修复效率的因素, 另一个目的是为了让学生能够更直观地体验到科研需要更细致、系统的方案设计, 激发他们对科研的兴趣, 进一步培养学生的研究能力以及分析问题的能

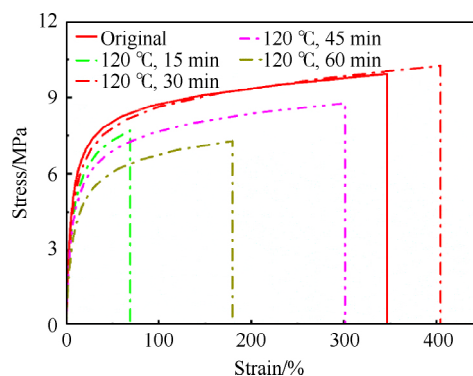


Fig 4 Tensile curves of samples with original samples after self-repair at different times

图 4 不同时间自修复后的样品与原样的拉伸曲线

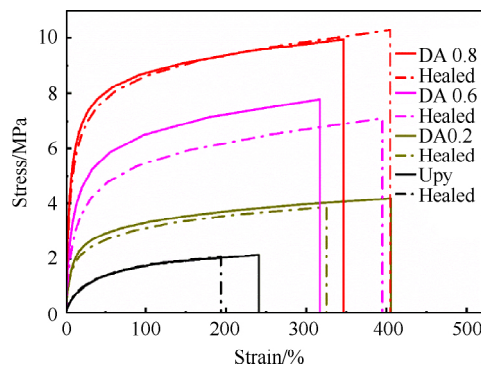


Fig 5 Self-healing efficiency for different DA bond contents

图 5 不同 DA 键含量的自修复效率

力。比较不同 DA 键含量的聚氨酯, 并且分析所测得样品的机械性能与自修复性能的差异。以 2018 级高分子材料与工程(涂料)1 班所测得的应力应变数据为例, 如图 5 所示。不加入 DA 交联剂时, 样品的自修复效率为 90.49%; 加入 0.2 mol 的 DA 交联剂, 自修复效率为 91.43%; 加入 0.6 mol 的 DA 交联剂时为 92.37%; 加入 0.8 mol 的 DA 交联剂时, 自修复效率为 100%。表明随着 DA 键含量的增多, 样品的自修复效率逐渐增加, 体系中的交联剂含量增大, 样品的拉伸强度也随之增大。

### 3.4 自修复机理

样品的自修复机理示意图如图 6 (a) 所示, 在自修复实验中, 用小刀划割薄膜时, 聚氨酯分子链的连接遭到破坏, 出现裂痕。将受损的样品加热至 120 °C, 链段的运动被激活, 使得在断面界面处的分子链获得初始黏附运动, 减少分子间的距离。接着在普通氢键等分子间吸引力的作用下加速了初始黏附或界面黏附。界面处的分子在构象熵的驱动下进一步相互扩散, 逐步修复裂纹。Diels-Alder 键和四重氢键的解离, 可能加速该扩散过程。将样品放置在 70 °C 的环境中, Diels-Alder 键与四重氢



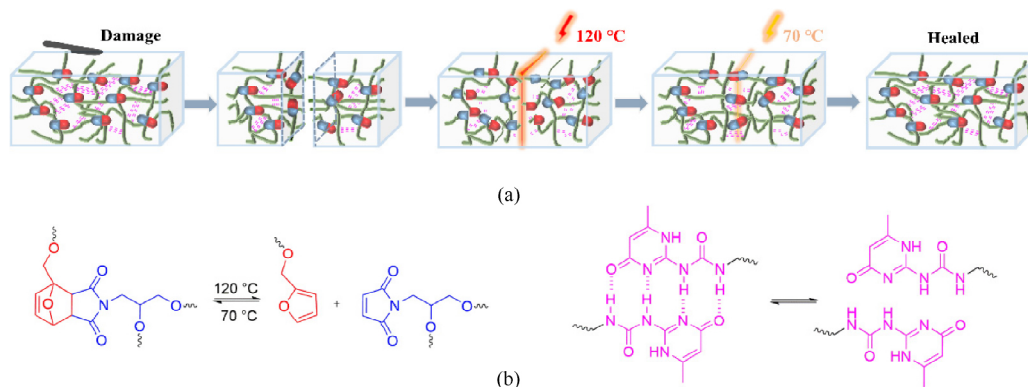


Fig 6 (a) Schematic illustration of self-healing mechanism for our samples; (b) Reversible Diels-Alder reaction and dissociation and association of quadruple hydrogen bonds

图 6 (a) 样品的自修复机理示意图; (b) Diels-Alder 反应与可逆四重氢键的示意图

键的重新结合,再形成聚合物的交联网络,并且在经过分子链的无序化后,完成自修复过程,从而恢复力学性能。可逆四重氢键与 Diels-Alder 可逆反应的反应机理见图 6 (b)。

#### 4 思考题

(1) 查阅关于自修复的相关文献,目前还有什么自修复方式,它们的自修复机理是怎么样的?

(2) 根据所查阅的文献,不同自修复方式的优缺点分别是什么?

(3) 自修复材料可以应用到什么领域?

(4) 实验过程中 DA 键含量越高,为什么力学性能会有所增加?

#### 5 实验注意事项

(1) 实验过程中需要高温,确保学生穿戴符合实验室规定。

(2) 严格按照实验步骤进行操作,防止实验失败。

(3) 实验过程中,使用核磁、拉力机等大型仪器时,要有教师在场指导。

(4) 实验中会用到甲苯等溶剂,反应必须在通风橱中进行。

### 6 实验教学特点及教学组织运行

#### 6.1 实验教学特点

(1) 以科研项目为参考,将科研融入到教学中<sup>[20]</sup>。通过把实验室的科研成果应用到高分子化学实验教学中,让学生接触到前沿的科研项目,培养学生的科研能力,激发他们对科研的探索兴趣。

(2) 在教学中,指引学生查阅文献,教导他们使用一些较为先进的仪器,更加有利于学生掌握科研方法,培养他们的科研素养。此外,所制得聚氨酯可以应用到涂层领域中,把理论联系到实际,让学生更直观地了解科研成果所能运用到的场景<sup>[21]</sup>。

#### 6.2 教学组织运行

本实验内容涉及到了制备过程、结构分析和性能测试,工作完整,教学内容丰富。该实验由于需要使用较为先进的仪器,故而适合大学本科三年级的学生开展,计划分为 4 周,教学计划具体如图 7 所示。每周教学时长为 4 个课时,总计 16 个课时,

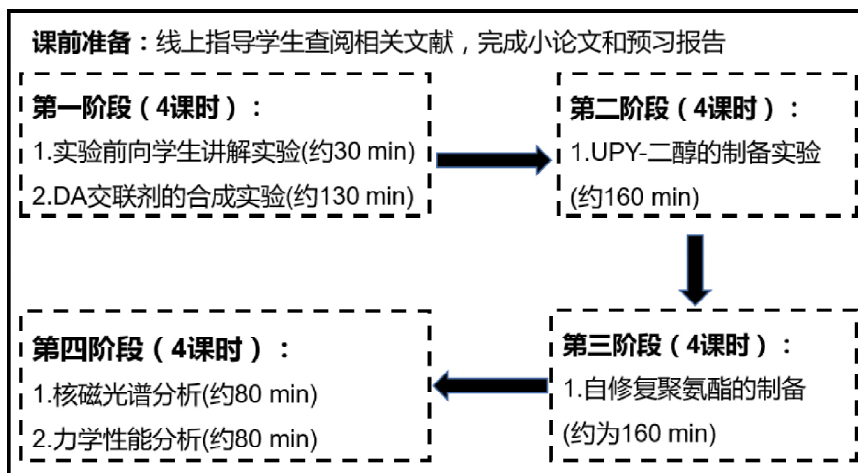


Fig 7 Instructional planning process

图 7 教学计划

本实验适宜以小班制的形式约为 40 人开展教学, 平均 3~4 人为一组。由于本实验具有一定的危险性, 需要教师安排好学生以小组为单位进行实验, 实验过程中严格遵守规定, 注意个人防护, 做到“反应在, 人就在”。

## 7 结语

高分子化学拓展实验通过以研促教、教研相容的方式, 围绕基于可逆 Diels-Alder 键的自修复聚氨酯的制备, 引导学生以 Diels-Alder 键、自修复、聚氨酯为关键词进行文献搜索, 合成自修复聚氨酯并进行结构表征和性能测试。该实验内容难度适中, 与科研前沿成果紧密联系, 能激励学生的学习兴趣与科研探究精神, 培养本科生的科研素养与创新思维, 因此该实验可以作为高校以小班制开设的高分子化学教学实验。通过实验中表征与性能测试的学习, 让本科生接触到了部分精密科研仪器, 也锻炼了数据处理能力。通过将科研内容融入到教学中, 更有利于本科生的培养, 提高教学效果。

## 参 考 文 献

- [1] 杜玺, 宋俊, 赵义平, 等. 广州化工, 2022, 50 (7): 160—162
- [2] 兰天宇. 广东化工, 2020, 47 (13): 176—177
- [3] 曾艳宇, 张发爱, 刘远立, 等. 科技风, 2020, DOI: 10.19392/j.cnki.1671-7341.202013085
- [4] 王丽梅. 化学工程与装备, 2011 (1): 219—220, 216
- [5] He C L, Liang F C, Veeramuthu L, et al. *Advanced Science*, 2021, 8 (21): 2102275
- [6] Liu C, Ma C F, Xie Q Y, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5 (30): 15855—15861
- [7] Di Credico B, Levi M, Turni S. *European Polymer Journal*, 2013, 49 (9): 2467—2476
- [8] Cui G, Zhang C, Wang A, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 155: 106231
- [9] Li S N, Zhou X, Dong Y M, et al. *Macromolecular Rapid Communications*, 2020, 41 (23): 2000444
- [10] Xu W Y, Wang W, Chen S M, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 586: 601—612
- [11] Kang J H, Son D, Wang G J N, et al. *Advanced Materials*, 2018, 30 (13): 1706846
- [12] 徐建强, 傅佳骏. *现代化工*, 2022, 42 (6): 64—68
- [13] Song Y K, Kim H W, Chung C M. *Polymers*, 2022, 14 (10): 2013
- [14] 马场浩, 杜晓渊, 胡仁伟, 等. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34 (1): 166—172
- [15] 韩珊, 张小龙, 郭岩东, 等. *化工新型材料*, 2018, 46 (10): 36—39
- [16] 彭燕, 侯雨佳, 申巧巧, 等. *高分子学报*, 2020, 51 (2): 158—165
- [17] Li G H, Xiao P S, Hou S Y, et al. *Carbon*, 2019, 147: 398—407
- [18] Chen S, Wang F, Peng Y, et al. *Macromolecular Rapid Communications*, 2015, 36 (18): 1687—1692
- [19] Song Y, Liu Y, Qi T, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57 (42): 13838—13842
- [20] 黄浩, 周欣然, 唐波, 等. *高分子通报*, 2018 (4): 100—105
- [21] 吕国诚, 郑红, 胡应模, 等. *神州*, 2012 (28): 162

## Research Promote Teaching: Preparation of Self-Healing Polyurethane Based on Reversible Diels-Alder Bonds Applied to Comprehensive Experiment Teaching of Polymer Chemistry

ZHONG Jiang<sup>1\*\*</sup> YU Mang-Mang<sup>1</sup> WU Xue-Qi<sup>1</sup> GAO Fei<sup>1\*\*</sup> ZHONG Yu-Ting<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China;

2. School of Education, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China)

**Abstract** The application of scientific research results of self-healable polyurethane based on the reversible Diels-Alder bond to the undergraduate teaching experiments helps students to understand the frontier progress of intrinsic self-healing polymers and improve their interests and cognition in the field of polymer chemistry. This experimental project covers the teaching content of polycondensation reaction, crosslinking and stress-strain behavior of polymer. Through this experiment, it not only strengthens the students' basic knowledge, but also enhances the students' ability to conduct literature research, analyze and solve problems.

**Keywords** research for teaching; Diels-Alder bonding; self-healing; polymer chemistry