

· 研究论文 ·

基于柔性酰肼的热塑性聚酰亚胺薄膜的制备及其自修复性能研究

郭卫平 何光 许青松* 张家霖 李琇廷 董杰 赵昕 张清华

(东华大学先进纤维材料全国重点实验室 材料科学与工程学院 上海 201620)

摘要 聚酰亚胺(PI)材料因其优异性能被广泛应用于诸多领域. 由于材料在使用中会不可避免地受到机械损伤, 因此设计开发自修复聚酰亚胺材料十分重要. 然而, 本征型自修复PI存在着自愈合性能与力学性能的矛盾. 针对该问题, 本研究将含有氢键给/受体的柔性己二酸二酰肼(ADH)通过三元共聚的方法引入到传统聚酰亚胺中, 得到了一种具有优异机械性能和自愈合特性的热塑性聚酰亚胺(H-TPI)薄膜. 研究表明, 柔性的ADH共聚后能够在相邻分子链之间形成具有温度响应性的氢键网络. 这一方面使得H-TPI的机械性能得到显著提升, 抗拉强度从111.7 MPa提高至130.5 MPa. 另一方面使得聚合物分子链运动能力提高, 进而赋予TPI薄膜优良的自修复能力, 在260 °C、15 MPa下, 5 min即可实现高效自修复, 愈合效率达到84.6%. 同时, H-TPI还具有较好的溶解性和熔融加工性. 本研究为高性能自修复聚酰亚胺材料的设计和制备提供了一种新的思路和路径.

关键词 柔性酰肼; 热塑性塑料; 聚酰亚胺; 自修复

引用: 郭卫平, 何光, 许青松, 张家霖, 李琇廷, 董杰, 赵昕, 张清华. 基于柔性酰肼的热塑性聚酰亚胺薄膜的制备及其自修复性能研究. 高分子学报, 2026, 57(3), 654–665.

Citation: Guo, W. P.; He, G.; Xu, Q. S.; Zhang, J. L.; Li, X. T.; Dong, J.; Zhao, X.; Zhang, Q. H. Preparation and self-healing performance study of thermoplastic polyimide films based on flexible hydrazide. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(3), 654–665.

聚酰亚胺(polyimide, PI)是一种具有酰亚胺环的芳香族聚合物, 具有优异的热稳定性、出色的机械性能以及耐化学性^[1–3], 广泛应用于航空航天、电气电子等领域^[4]. 然而, 在长期服役过程中, 它会持续受到机械、电、热应力等外部因素的作用. 在此过程中, 材料内部会逐步产生微观缺陷, 并且逐步发展扩大, 进而形成孔洞或宏观裂纹^[5]. 当这些损伤累积到一定程度时, 就可能引发设备的突发灾难性故障, 导致严重的安全事故, 给生产生活带来巨大隐患^[6].

自修复材料被认为是解决以上问题的方法之一^[7,8], 该策略可以大幅提高材料的可靠性, 延长使用寿命并有效降低成本^[9–11]. 自修复PI可以

自主修复损伤, 从而延长PI的使用寿命. 同时, 近年来高科技产业的迅猛发展, 进一步拉动了市场对PI材料的需求, 但大多数PI由于其特殊刚性结构而不溶解且不熔化, 导致其不能通过简单的加热或溶剂处理来回收, 难以实现自我修复和重复使用. 因此, 可自愈、可回收的PI材料受到了研究人员的广泛关注^[12].

目前自愈合聚合物的分类方法有很多, 根据材料修复机理不同, 可将其分为外援型自修复材料和本征型自修复材料^[13–15]. 外援型自修复聚合物通过在基体材料中加入预填充修复剂的胶囊或其他微结构, 来实现自修复. Kong等^[16]通过将易熔热塑性聚苯乙烯(PS)作为愈合剂掺入形状记忆

2025-10-22收稿, 2025-12-01录用, 2026-01-14网络出版.

基金项目: 国家科技重大专项(项目号 2024ZD0602500)和中央高校基本科研业务费专项(项目号 24D110627).

* 通信联系人, E-mail: qsxu@dhu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25277; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7528

PI基体中形成可以在高温下修复损伤的自修复形状记忆聚酰胺. 因为形状记忆效应可以促进损伤界面接触, 而熔融的PS可以在基体中流动, 因此能够有效修复裂纹、穿孔和切割损伤. 然而, 该方法过程较为复杂且实施成本较高^[17]. 本征型自修复聚合物是指在不外加修复剂的情况下, 利用自身含有的动态化学键或结构单元(如二硫键、氢键和狄尔斯-阿尔德反应等)来实现材料损伤处的自愈^[18-21]. 与外援型自修复相比, 本征型自修复的显著特征是不需要在材料内部埋植修复剂, 而是通过内在的可逆化学键实现重复多次自愈. 例如, Guo等^[22]构建了基于刚性聚酰胺-柔性聚氨酯(PI-PUU)的弹性体材料, PUU链段中的可逆氢键赋予材料优异的自修复性能. Wu等^[23]利用机器学习辅助和优化设计, 所得环氧树脂材料在室温下即可实现基于可逆氢键和动态二硫键的高效率自修复. 对于本征型自修复PI, Wan等^[24]通过将二硫键引入PI基体, 成功证明了受损PI在特定压力和温度条件下的自愈能力. Lee等^[25]通过将传统聚氨酯与功能性PI共混, 设计了一种自修复聚合物材料, PU链段运动能力强, 使其具有自修复性能, 但在共混过程中2种聚合物相容性的巨大差异会导致相分离, 从而影响其机械性能. 总的来说, 自修复需要断裂界面接触以及聚合物链运动扩散2个条件. 然而, 对于PI来说, 聚合物链的刚性结构虽然赋予材料很强的力学性能, 但也阻碍了分子链的相互扩散. 如果降低PI的刚性, 增强分子链的自由运动, 自愈能力将相应提高, 但PI的机械强度可能会减弱^[26, 27]. 因此, 调和PI的机械强度和自愈能力之间的矛盾是当前自修复PI领域的主要挑战.

针对以上问题, 本研究通过三元共聚的方法, 在聚酰胺分子链上引入含有氢键给/受体的柔性链段, 形成三元共聚H-TPI. 聚合采用典型的两步法: 以4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)为二酐单体, 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)和己二酸二酐(ADH)为二胺单体, 共聚得到聚酰胺酸(PAA)前驱体溶液. 随后将前驱体溶液铺膜并热亚胺化, 最终得到聚酰胺结构(H-TPI). 一方面, 由于分子间氢键的设计, H-TPI具有优异的机械性能; 另一方面, 由于第三单体中的柔性结构, 聚合物链段在自修复所需温度下更容易运动, 从而促进了自修复性能的提升. 此外, 还研究了

基团比例对材料自修复性能的影响. 研究表明, 由于柔性链段和氢键交联网络的存在, 制备的薄膜不仅表现出良好的机械性能, 抗拉强度达到了130.5 MPa, 还同时表现出优异的自修复能力, 在260 °C、15 MPa条件下, 5 min即可达到84.6%愈合效率.

1 实验部分

1.1 实验原料

4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA, 纯度99%)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA, 纯度99%), 购自天津众泰材料科技有限公司; 己二酸二酐(ADH, 纯度99%), 购自上海麦克林生化科技有限公司; *N*-甲基吡咯烷(NMP), 购自国药集团化学试剂有限公司. 其中, NMP使用前用分子筛除水.

1.2 聚酰胺酸溶液的制备

ODA和ADH为二胺单体, ODPA为二酐单体, 控制ODA与ADH的摩尔比, 采用两步法制备了一系列含酰胺键的聚酰胺, 分别命名为H-TPI-0、H-TPI-1、H-TPI-2、H-TPI-3和H-TPI-4, 如表1所示. 以H-TPI-1为例, 具体步骤如图1所示: 先将ODA (7.26 g, 36 mmol)置于烧瓶中于氮气气氛下搅拌溶解, 0.5 h后将ADH (0.70 g, 4.0 mmol)加入. 1 h后改为冰水浴将反应体系温度降至0 °C, 然后边搅拌边分批加入ODPA (12.49 g, 40 mmol), 在氮气氛围下搅拌反应12 h, 得到黏稠状聚酰胺酸(PAA)溶液.

Table 1 Feeding ratios of the 3 kinds of monomers during the polymerization of H-TPI.

Series	<i>n</i> (ODPA) (mol%)	<i>n</i> (ODA) (mol%)	<i>n</i> (ADH) (mol%)
H-TPI-0	100	100	0
H-TPI-1	100	90	10
H-TPI-2	100	80	20
H-TPI-3	100	70	30
H-TPI-4	100	60	40

1.3 含有柔性酰胺的H-TPI薄膜的制备

采用溶液浇铸法制备具有柔性酰胺的热塑性聚酰胺薄膜, 过程如图2所示. 将聚酰胺酸溶液通过铜网过滤后浇铸在干净平坦的玻璃板上. 随后分别在40、60 °C处理2 h, 而后80 °C处理20 h, 使溶剂NMP充分蒸发并形成聚酰胺酸

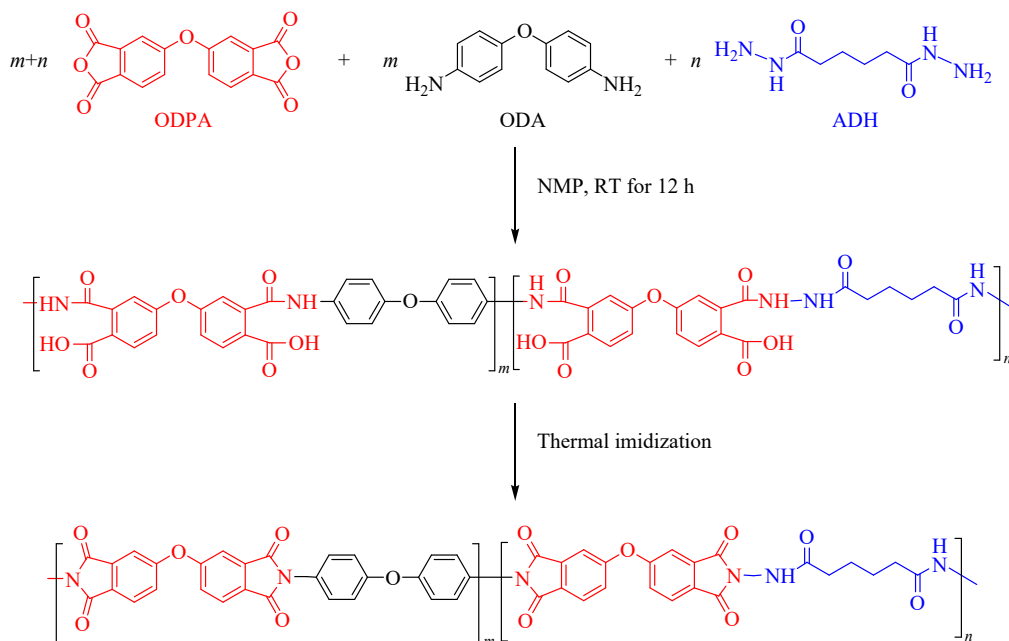


Fig. 1 Polymerization process of the H-TPI.

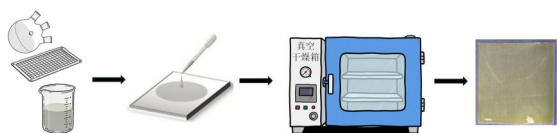


Fig. 2 Scheme for the preparation of H-TPI films.

PAA 前驱体膜. 继而将 PAA 膜在真空下, 250 °C 进一步热处理 4 h, 以进行亚胺化反应使其完全转化为聚酰亚胺, 而 ODPA/ODA 均聚结构 PAA 膜需要在 300 °C 热处理 4 h 来充分亚胺化.

1.4 结构与性能表征

采用 iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet, USA)测定产物的傅里叶变换红外光谱(FTIR), 选用全反射模式扫描范围为 4000~500 cm^{-1} , 扫描 32 次, 分辨率为 4 cm^{-1} . 原位升温 FTIR 测试方法如下: 将 PI 薄膜放入带有加热装置中, 选用透射模式在扫描波数为 4000~500 cm^{-1} 范围内进行样品信息采集. 扫描温度范围为 50~220 °C, 每隔 10 °C 进行采样, 每个采样点保温 5 min, 采集升温过程中的红外数据. 采用 Bruker Avance 400 核磁共振仪, 以 DMSO- d_6 为溶剂, 对 H-TPI 薄膜进行核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)测试. 采用 Rigaku 公司的 D/Max-2550 PC 型 X 射线多晶衍射仪(XRD)测试薄膜的聚集态结构, 射线源为 Cu $K\alpha$ 靶(波长 $\lambda=0.154$ nm), 测试区间为 5°~50°, 扫描速度和步长分别为 5 s/step、0.02 (°)/step.

采用 Netzsh 209F3 热重分析仪(TGA)测试

H-TPI 样品的热稳定性能, 样品质量为 5~10 mg, 在氮气氛围下, 测试温度为 50~800 °C, 升温速率为 10 °C/min, 气体流量 20 mL/min. 采用 TA instrument 公司 Q800 型动态热机械分析仪(DMA)测试 H-TPI 薄膜的热机械性能, 扫描频率为 1 Hz, 温度范围为 50~350 °C, 升温速率为 5 °C/min. 采用美国 TA 仪器公司的 TA Q20 示差扫描量热仪(DSC)表征 PI 的玻璃化转变温度(T_g), 样品质量为 5~10 mg, 测试温度为 50~400 °C, 升温速率为 10 °C/min, 氮气流速 50 mL/min. 使用长春新科公司的 WDW3020 型万能材料试验机测试薄膜的力学性能, 测试速率为 5 mm/min, 测试样品宽度为 5 mm. 将薄膜用手术刀切断后拼在一起, 采用热压机进行自愈合实验, 用光学显微镜观察自愈合效果, 后用拉伸机测试其自愈合后的力学性能.

2 结果与讨论

2.1 化学结构表征

H-TPI 薄膜的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 3(a)所示, 在 $\delta=10.8$ 附近出现酰胺单元($-\text{CO}-\text{NH}-$)对应的质子的特征峰, 表明含有氢键的第三单体 ADH 被成功聚合到 PI 分子链中. 随着 ADH 投料比的提高, 酰胺基团特征峰的强度也随之提高. 图 3(b)为 H-TPI-3 薄膜的 $^1\text{H-NMR}$ 图, H-TPI 上每个质子都能与相应的特征峰对应. 其中, H-TPI 结构中 ADH

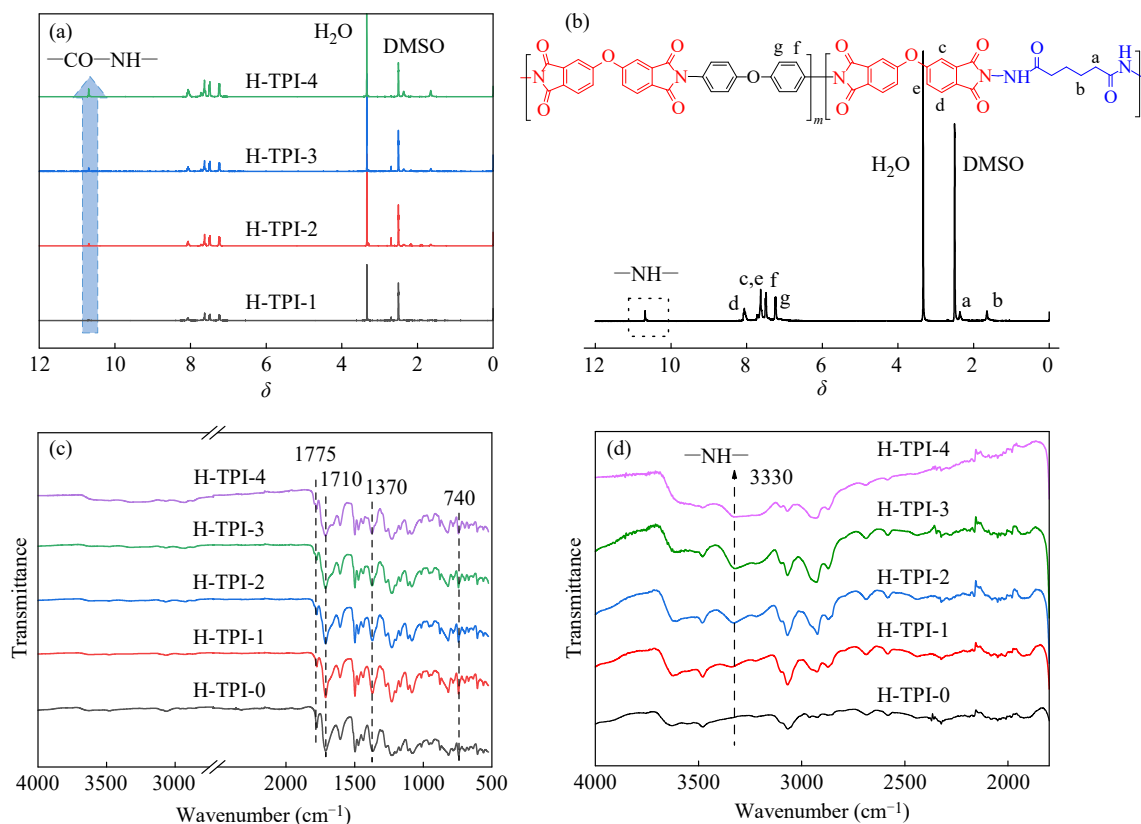


Fig. 3 Characterization on the chemical structures of the H-TPIs. $^1\text{H-NMR}$ spectra of H-TPIs (a) and H-TPI-3 (b); FTIR spectra of H-TPIs (c) and the enlarged areas in the range of $4000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ (d).

上亚甲基质子出现在 $\delta=2.36$ (H_a)和 $\delta=1.64$ (H_b), ODA 芳香族苯环上的质子位于 $\delta=7.6$ ($\text{H}_{c,e}$)和 8.0 (H_d), 而 $\delta=7.2$ (H_g)和 7.5 (H_f)对应着 ODA 苯环中的质子. 上述分析结果初步表明, 已经成功合成出含有柔性酰肼的 H-TPI.

进一步用 FTIR 表征聚合产物的化学结构, 图 3(c) 为 H-TPI 膜的 FTIR 图, 由图中可以看出 H-TPI 膜均存在酰亚胺环的特征吸收峰, 1775 和 1710 cm^{-1} 处分别对应酰亚胺环中 $\text{C}=\text{O}$ 的对称伸缩振动和不对称伸缩振动, 1370 cm^{-1} 处为 C-N-C 键的伸缩振动及 740 cm^{-1} 为亚胺环羰基的弯曲振动峰. 值得注意的是含 ADH 链段的共聚 H-TPI, 其热亚胺化反应是在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行, 这低于传统 ODA/ODA 体系 TPI 的热亚胺化温度 ($300\text{ }^\circ\text{C}$), 与早期的研究结果保持一致^[28]. 这是因为 ADH 中柔性酰肼单元的引入可以提高分子链的运动能力, 从而降低亚胺化反应所需的活化能. 上述 FTIR 结果进一步证明含有酰胺键的 H-TPI 成功合成.

近年来, 氢键作用被证明是提升聚合物力学和耐热性能的一种有效方法. 通过在聚合物链内

和链间引入氢键作用力, 可以有效地限制链段运动, 从而提高聚合物的机械性能和热性能^[29]. 采用 FTIR 研究 H-TPI 样品中的氢键作用情况, 结果表明, 与自由 N-H 键的伸缩振动吸收峰 ($3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$) 相比, H-TPI 中酰胺单元所属 N-H 键的伸缩振动峰出现在 3330 cm^{-1} 附近, 明显向低波数范围移动, 如图 3(d) 所示. 这表明 H-TPI 中形成了氢键.

进一步地, 通过分析不同 ADH 含量 H-TPI 系列膜 N-H 和羰基基团特征峰的频移, 对氢键的形成进行更深层次研究. 图 4(a) 显示波数在 $1800\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的羰基伸缩振动, 对于含有 ADH 的 H-TPI 薄膜, FTIR 光谱中应有 3 种羰基伸缩振动峰, 其中 2 种来自 ODA 中酰亚胺环的羰基, 第 3 种来自 ADH 中的酰胺键的羰基. 通常, 在 1775 和 1710 cm^{-1} 附近可以观察到酰亚胺环中的羰基特征峰, 另一种酰胺键上的羰基特征峰出现在 1670 cm^{-1} 附近. 在图 4(a) 中可观察到酰亚胺环上的羰基峰没有发生明显的频移, 表明 ODA 中酰亚胺环上的羰基不参与氢键的形成. 而伴随着 ADH 含量的提高, 酰胺键的羰基振动峰向

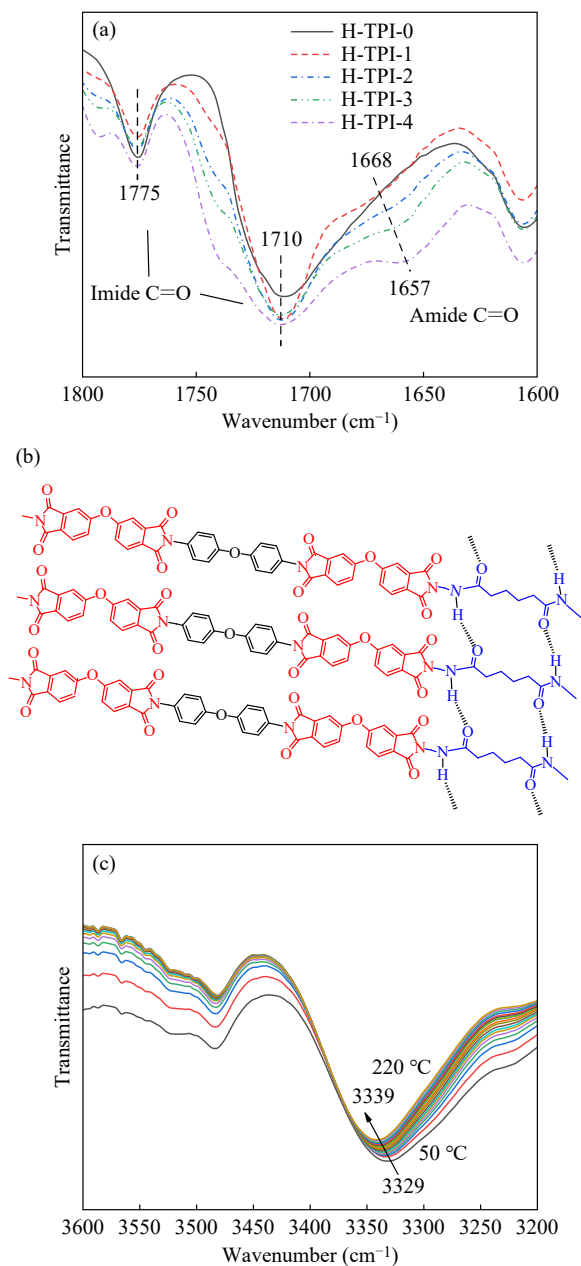


Fig. 4 Study on the hydrogen bonds within the H-TPIs: (a) FTIR spectra of H-TPI films at 1800–1600 cm^{-1} ; (b) Proposed hydrogen-bonding interaction within the H-TPI; (c) Variable-temperature FTIR spectra of H-TPI-3 in the temperature range of 50–220 $^{\circ}\text{C}$.

低波数方向频移从 1668 cm^{-1} 处移至 1657 cm^{-1} , 表明分子链间氢键的强度也随之加强, 以上数据说明, H-TPI 中氢键是在酰胺键上的 C=O 和 N-H 之间形成的^[30], 如图 4(b) 所示。

据报道, 氢键对温度敏感, 这种相互作用在高温条件下会被破坏^[31]. 为了进一步确认氢键的存在, 对 H-TPI-3 进行原位升温 FTIR 测试以观察 N-H 振动峰 3350 cm^{-1} 处的变化. 如图 4(c) 所

示, 当 H-TPI-3 薄膜加热到 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或更高时, N-H 峰从 3329 cm^{-1} 蓝移到 3339 cm^{-1} , 说明 PI 中的分子间氢键在升温过程中发生了解离^[32]. 这一现象进一步证实 PI 中氢键相互作用的存在及其温度依赖性。

2.2 透光性能分析

多数聚酰亚胺因分子链间的电荷转移络合物 (CTC) 效应, 吸收约 500 nm 波长处的光, 导致 PI 呈现淡黄色^[33]. 测量所使用的薄膜厚度约为 $30\text{ }\mu\text{m}$, 所有起始吸收光波长 (λ 值) 均 $\leq 400\text{ nm}$, 表明光的透射在可见光波长范围之前开始 (如图 5 所示). 在 500 nm 波长处, TPI 薄膜的光学透过率均在 60% 以上, H-TPI-0 的光学透过率最高为 78%, 随着 ADH 含量的增加, H-TPI 的光学透过率逐渐变小, 透光性能变差. ODA/ODA 薄膜光透过率高是由于聚合物分子链中含有柔性醚键, 减少了分子链间的 CTC 效应. 而在 H-TPI 中由于 ADH 的加入导致 H-TPI 分子链间形成大量氢键, 使得分子链紧密堆积, CTC 效应增强, 从而导致 TPI 透光性降低。

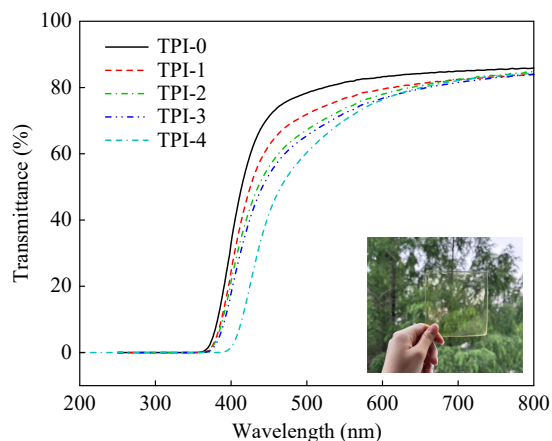


Fig. 5 Optical transmittance of the H-TPI films. The inset shows a representative photograph of the H-TPI-2 film.

2.3 XRD 分析

利用 X 射线衍射测试对不同 ADH 含量的 TPI 膜进行聚集态结构分析. 由图 6(a) 可以看出, 对于二元聚酰亚胺 (ODA/ODA), 在 $2\theta=13.66^{\circ}$ 处出现一个较宽的衍射峰, 加入第三单体 ADH 后, 13.66° 处的衍射峰逐渐移至 20.31° , 并且 H-TPI 膜衍射峰全为宽峰, 说明加入 ADH 的 H-TPI 膜为无定形结构. 根据布拉格方程 $\lambda = 2d\sin\theta$, 通过测量衍射峰的位置计算膜内平均分子链间距为

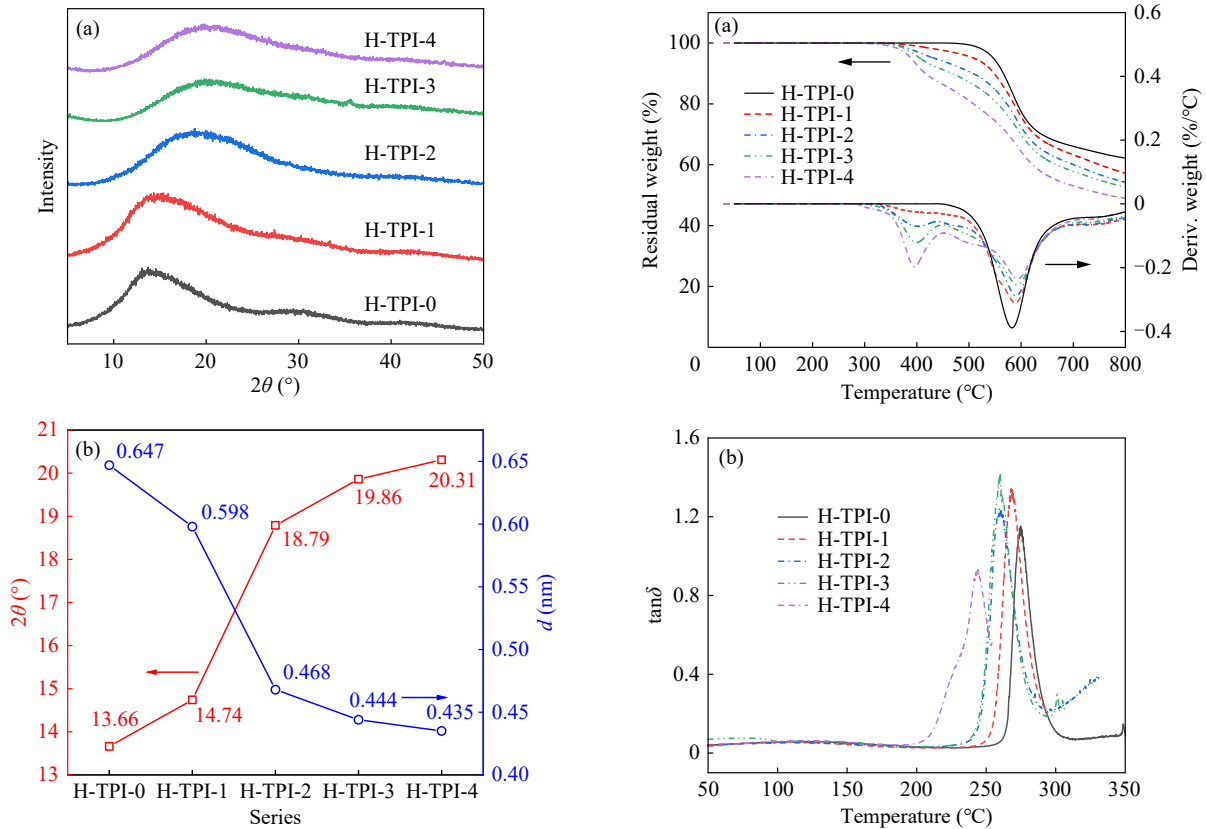


Fig. 6 (a) XRD patterns of H-TPI with different ratios of ADH; (b) 2θ degree and the molecular chain spacing (d) of H-TPIs.

0.435~0.642 nm (图6(b)), 说明随着 ADH 含量的增加, 2θ 不断变大, TPI 分子链间距离不断减小. 这是由于 ADH 中含有酰胺键 $-\text{NH}-\text{CO}-$, 形成了分子间氢键, 使分子链紧密堆积, 从而降低了 H-TPI 的分子链间距.

2.4 热性能分析

图7(a)为 H-TPI 膜的 TGA 和 DTG 曲线, 可以看出 TPI 膜表现出两阶段失重过程: 第一阶段失重发生在 283~451 °C 之间, 主要为第三单体 ADH 的分解. 该组分含有柔性脂肪链, 耐热性能较差; 第二阶段发生在 475~800 °C 对应着聚酰亚胺酰亚胺环的断裂及热降解. 如表 2 所示, 不加入 ADH 时均聚 ODPA/ODA(H-TPI-0) 分解 5% 的温度 (T_{d5}) 为 547 °C, 随着 ADH 含量的提升, T_{d5} 呈现下降趋势, T_{d10} 也呈现相同的规律, 表明随着 ADH 含量的增加, H-TPI 的热稳定性下降.

H-TPI 薄膜的 DMA 曲线和 DSC 曲线如图 7(b) 和 7(c) 所示, 数据列于表 2. 由图 7(b) 和表 2 可知, H-TPI 薄膜的玻璃化转变温度 (T_g) 均在 243 °C 以上, 且随着 ADH 含量的增加而逐渐变小. 这主要

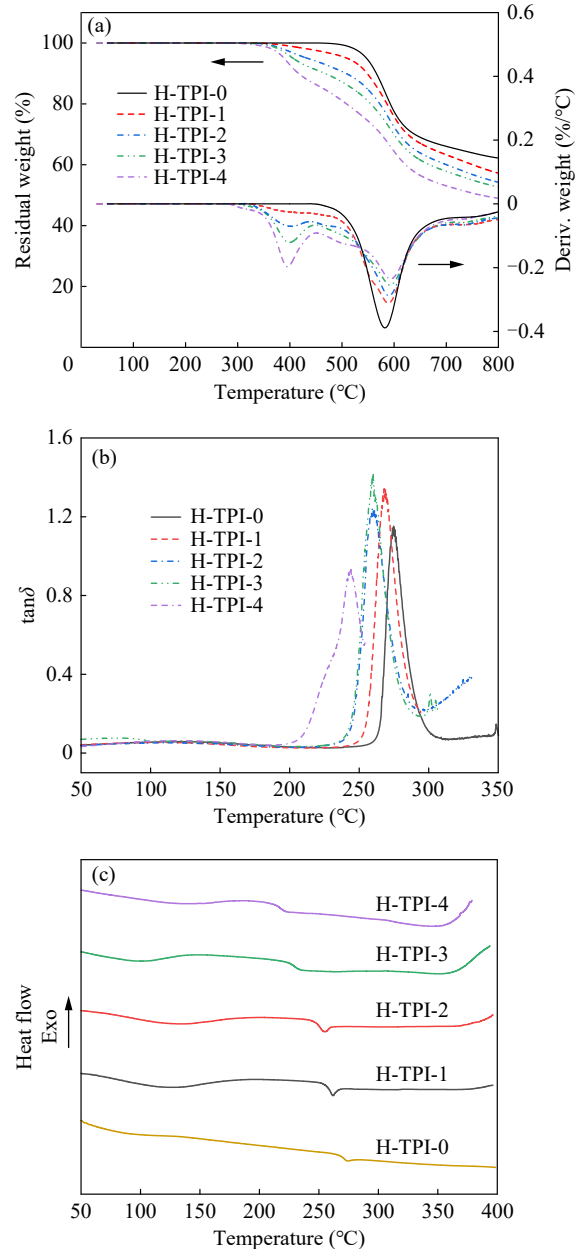


Fig. 7 Thermal properties of the H-TPI films: (a) TGA-DTG curves, (b) DMA curves, (c) DSC curves.

Table 2 Summary on the thermal properties of the H-TPIs.

Series	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)	T_{g-DMA}	T_{g-DSC}
H-TPI-0	547	566	274.8	271
H-TPI-1	510	548	268.6	258
H-TPI-2	433	507	260.2	249
H-TPI-3	406	468	259.3	229
H-TPI-4	389	417	243.5	217

是因为 ADH 的引入导致 H-TPI 主链中含有大量柔性的脂肪链结构和酰胺键. 虽然酰胺单元间形成的氢键增强了分子间的作用力, 但对于 T_g 而

言, 柔性结构的作用大于氢键作用, 导致H-TPI提高链段的运动能力, 因此薄膜的 T_g 随着ADH含量的提高而降低. DSC的 T_g 低于DMA的 T_g , 本质是因为DSC通过热流变化检测链段运动的“启动阶段”, 对应于玻璃化转变的起始阶段; 而DMA则是通过动态力学损耗检测链段运动的“活跃阶段”, 对应于玻璃化转变的中后期, 这就造成了2种检测手段得到 T_g 的差异^[34,35]. DSC测得的 T_g 变化规律与DMA变化一致, 且在升温过程中无明显的结晶熔融峰, 表明均聚ODPA/ODA及含ADH第三单体的H-TPI均为无定形结构, 这与XRD测试所得到的结果相符.

2.5 机械性能与自愈合性能

对不同ADH含量的H-TPI薄膜的机械性进

行测试, 拉伸强度和模量结果如图8(a)和8(b)所示. 由图8(a)可以看出, 抗拉强度随体系中ADH含量的增加而增加, 在H-TPI-4时达到最大值130.5 MPa. 这种趋势是由于随着ADH含量的增加, 氢键数量也随之增加, 分子链间的相互作用增强, 从而导致抗拉强度随之增强. 然而, 由图8(b)可以看出, H-TPI的模量变化呈现上升后下降的趋势, 当ADH为30 mol%时, H-TPI-3的模量达到最高1.93 GPa, 这是因为ADH中同时含有酰胺键和柔性脂肪链, 当ADH含量较少时, 酰胺键形成的氢键相互作用使得分子链运动困难, 可提高H-TPI的模量. 而当ADH达到40 mol%时, 柔性脂肪链段含量增多, 这使得H-TPI的分子链更容易旋转, 从而模量下降.

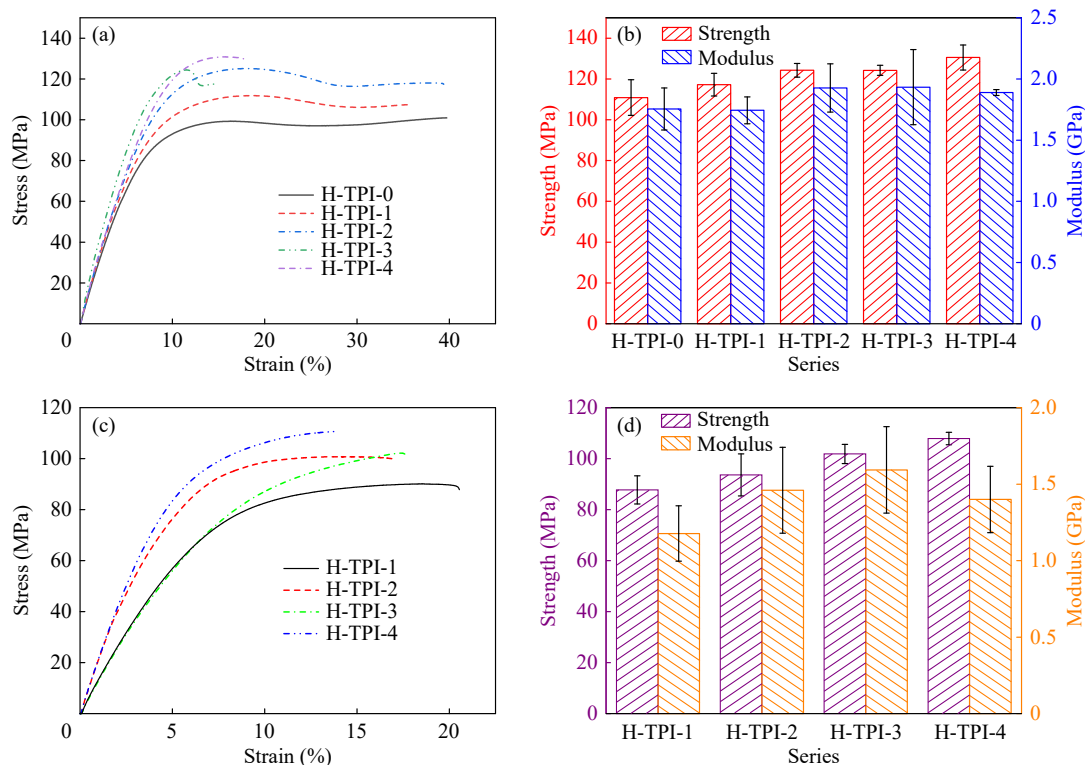


Fig. 8 Mechanical properties of the as-prepared H-TPIs (a, b) and those after self-healing (c, d). Tensile stress-strain curves (a) and tensile strength and modulus of the as-prepared H-TPI films (b). Tensile stress-strain curves (c) and tensile strength and modulus of H-TPI films after self-healing (d).

我们还研究了H-TPI的自愈合性能. 以H-TPI-1薄膜为例, 将薄膜用手术刀切断后拼在一起, 采用热压机进行自愈合实验, 在260 °C、15 MPa下热压8 min, 断裂损伤完全愈合, 薄膜表面观察无裂纹, 并且ADH含量越多, 自愈合时间越短, 热压时间也随之变短, 如H-TPI-4热压5 min即可实现自愈合, 后采用万能拉伸机测试愈合后

H-TPI薄膜的机械性能. 测试的结果如图8(c)和8(d)所示, 在这一系列的膜中, H-TPI-4的抗拉强度最大为110.5 MPa, ADH含量越多, 自修复后的机械性能也越强, 模量的变化与切断前一致且符合规律变化. 表3所示为不同比例样品的愈合效率, 即自修复后最大的抗拉强度与切断前抗拉强度的比值. 由表3可知, H-TPI系列膜的愈合

Table 3 Self-healing efficiency of H-TPI films.

Series	Healing efficiency (%)
H-TPI-1	80.6
H-TPI-2	80.0
H-TPI-3	81.3
H-TPI-4	84.6

效率均达到80%以上, 其中H-TPI-4的愈合效率最高为84.6%。以上结果证明, H-TPI系列样品具有良好的自愈合性能, 能够在260 °C实现较高效率的自我修复, 且耐热性优于大部分常见自修复材料^[36, 37]。

为进一步探索H-TPI薄膜的愈合机理, 以不含ADH的H-TPI-0样品及典型性H-TPI-4为例进行分析, 利用光学显微镜观察愈合前后2个样品的微观形貌, 如图9所示。对于不含ADH的H-TPI-0薄膜样品而言, 由于温度和压力的影响, 裂缝间距变小, 但不存在自愈合现象, 即H-TPI-0

几乎不具有自愈合性能(图9(a₁)~9(a₃)). 而在相同实验条件下, 含有ADH的H-TPI-4样品则裂缝消失, 实现了较为完全的愈合(图9(b₁)~9(b₃)). 这一结果证明, ADH是赋予材料自愈合性能的关键。之后, 进一步研究了H-TPI-4愈合前后的力学性能及宏观变化情况。图10(a)为愈合前后H-TPI-4膜的数码照片对比, 在260 °C、15 MPa条件下断裂的膜经过5 min热压处理, 可以重新黏合, 表面无明显裂痕, 愈合后的薄膜抗拉强度达到110.5 MPa, 愈合效率高达84.6% (图10(b)). 当薄膜受到断裂损伤时, 在外界热压作用协助下, 相较于刚性较强的传统PI, 三元共聚H-TPI由于ADH所具有的脂肪链结构, 且此时氢键处于解离状态, 因此有利于聚合物膜断裂面的接触及进一步的分子链运动, 从而得到较好的愈合效果。进一步地, 回到常温后, 薄膜中的氢键重新形成, “锁定”愈合状态并进一步增强愈合效果^[22, 23, 38]。

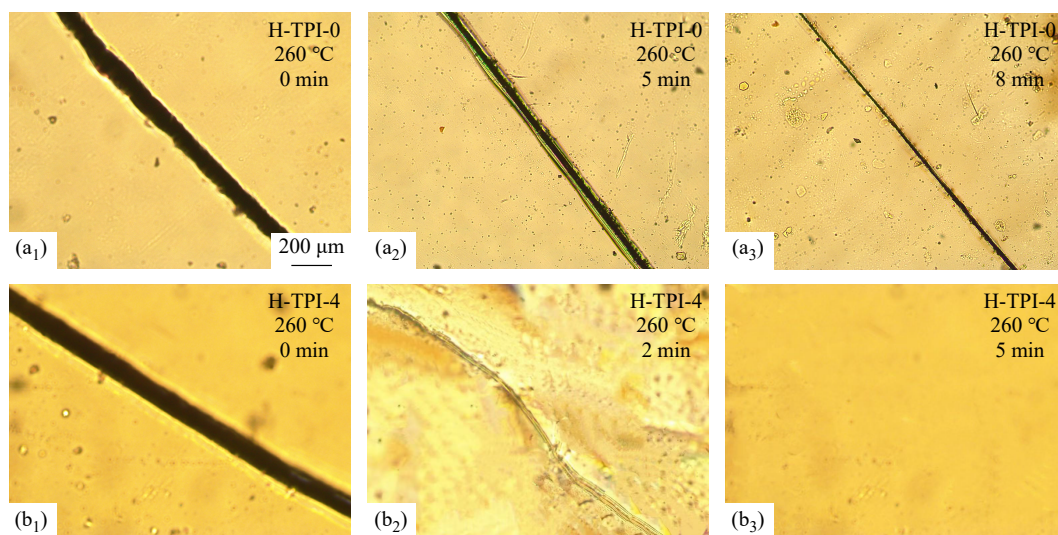


Fig. 9 Self-healing of crack in H-TPI-0 at 260 °C for 0 min (a₁), 5 min (a₂), and 8 min (a₃); Self-healing of crack in H-TPI-4 at 260 °C for 0 min (b₁), 2 min (b₂), and 5 min (b₃).

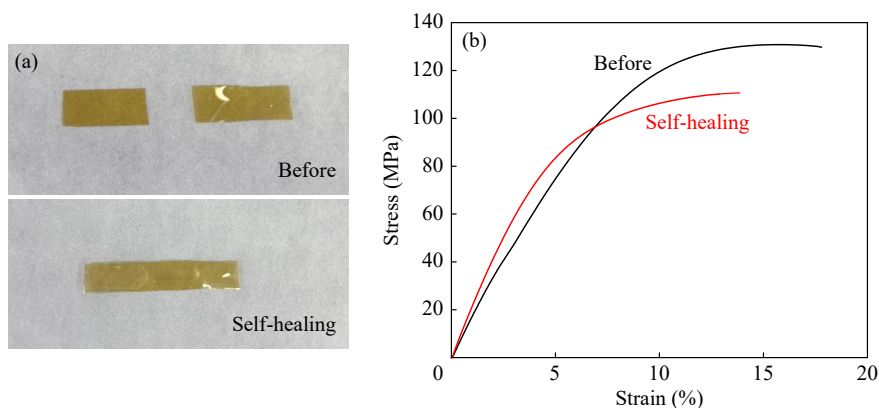


Fig. 10 (a) H-TPI-4 film before and after self-healing; (b) Tensile stress-strain curves of H-TPI-4 film.

2.6 溶解及熔融加工性能

可加工性是热塑性聚酰亚胺的重要参数之一。因此测试了H-TPI在不同溶剂中(DMAc: *N,N*-二甲基乙酰胺; DMF: *N,N*-二甲基甲酰胺; *m*-Cresol: 间甲酚; DMSO: 二甲基亚砷; THF: 四氢呋喃; Acetone: 丙酮)的溶解能力, 结果如表4所示。按照薄膜在溶剂中的溶解状况大致可分成如下几种情况: 室温可溶(++), 加热可溶(+), 部分溶解(+/-)和不溶(--). 由表4可以看出, ODA/ODA薄

膜不溶于上述有机溶剂, 而加入第三单体ADH后H-TPI表现出优良的溶解性能。在室温下, 共聚H-TPI薄膜均可溶解于NMP、DMAc、DMF等高沸点的极性溶剂, 不溶于低沸点的THF。还进一步研究了H-TPI薄膜的熔融再加工性能。将H-TPI薄膜剪碎置于350 °C、20 MPa热压机下进行熔融热压成型, 时间为1.5 min, 如图11所示, 样品可重新成型为均匀完整的薄膜。以上数据表明, H-TPI具有良好的溶解性和熔融加工性。

Table 4 Solubility of H-TPI films in some representative solvents.

TPI	NMP	DMAc	DMF	<i>m</i> -Cresol	DMSO	CHCl ₃	THF	Acetone
H-TPI-0	--	--	--	--	--	--	--	--
H-TPI-1	++	++	++	+	+	+/-	--	--
H-TPI-2	++	++	++	+	+	+/-	--	--
H-TPI-3	++	++	++	+	+	+/-	--	--
H-TPI-4	++	++	++	+	+	+/-	--	--



Fig. 11 Reprocessing of H-TPI films by hot-press method using H-TPI-2 film as an example.

3 结论

针对本征型自修复聚酰亚胺材料中, 自愈合性能与机械性能之间的矛盾问题, 通过三元共聚的方法, 在传统TPI结构ODPA-ODA中引入带有氢键给/受体的柔性第三单体己二酸二酰肼(ADH), 制备得到含有分子间氢键网络的新型聚酰亚胺(H-TPI)薄膜。研究表明, 该薄膜兼具良好的机械性能和自修复性能。一方面, 由于ADH的引入导致分子间氢键的形成, 使得H-TPI的抗拉强度由111.7 MPa提升至130.5 MPa; 另一方面, 在损伤修复过程中, ADH所形成的链

段具有较好的柔性, 同时其形成的氢键具有温度响应特性, 这赋予薄膜良好的修复效率和修复速度: 在260 °C、15 MPa下5 min即可达到84.6%的愈合效率。在后续研究中, 我们将进一步探究热压压力、温度等因素的影响。总之, 与传统的二元热塑性聚酰亚胺ODPA-ODA体系相比, ADH的引入有效缓解了自愈合性能与机械性能之间的矛盾问题。同时, H-TPI还展现出了良好的溶解性和熔融加工性, 从而为回收再加工奠定了基础。总之, 本研究为高性能自修复聚酰亚胺材料的设计和制备提供了一种新的路径, 有望应用机器人柔性组件、航空航天设备等多个领域。

REFERENCES

- 1 Saeed, M. B.; Zhan, M. S. Effects of monomer structure and imidization degree on mechanical properties and viscoelastic behavior of thermoplastic polyimide films. *Eur. Polym. J.*, **2006**, 42(8), 1844-1854.
- 2 Ai, D.; Li, H.; Zhou, Y.; Ren, L. L.; Han, Z. B.; Yao, B.; Zhou, W.; Zhao, L.; Xu, J. M.; Wang, Q. Tuning nanofillers in *in situ* prepared polyimide nanocomposites for high-temperature capacitive energy storage. *Adv. Energy Mater.*, **2020**, 10(16), 1903881.
- 3 Hasegawa, M.; Horie, K. Photophysics, photochemistry, and optical properties of polyimides. *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, 26(2), 259-335.

- 4 Liaw, D. J.; Wang, K. L.; Huang, Y. C.; Lee, K. R.; Lai, J. Y.; Ha, C. S. Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, 37(7), 907–974.
- 5 Wan, B. Q.; Li, H. Y.; Xiao, Y. H.; Yue, S. S.; Liu, Y. Y.; Zhang, Q. W. Enhanced dielectric and energy storage properties of BaTiO₃ nanofiber/polyimide composites by controlling surface defects of BaTiO₃ nanofibers. *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, 501, 144243.
- 6 Xu, J. H.; Liu, T.; Zhang, Y. Z.; Zhang, Y. N.; Wu, K.; Lei, C. X.; Fu, Q.; Fu, J. J. Dragonfly wing-inspired architecture makes a stiff yet tough healable material. *Matter*, **2021**, 4(7), 2474–2489.
- 7 Hager, M. D.; Greil, P.; Leyens, C.; van der Zwaag, S.; Schubert, U. S. Self-healing materials. *Adv. Mater.*, **2010**, 22(47), 5424–5430.
- 8 Liu, C.; Kelley, S. O.; Wang, Z. J. Self-healing materials for bioelectronic devices. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(35), 2470278.
- 9 White, S. R.; Sottos, N. R.; Geubelle, P. H.; Moore, J. S.; Kessler, M. R.; Sriram, S. R.; Brown, E. N.; Viswanathan, S. Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, **2001**, 409(6822), 794–797.
- 10 Chen, X. X.; Dam, M. A.; Ono, K.; Mal, A.; Shen, H. B.; Nutt, S. R.; Sheran, K.; Wudl, F. A thermally re-mendable cross-linked polymeric material. *Science*, **2002**, 295(5560), 1698–1702.
- 11 Hentschel, J.; Kushner, A. M.; Ziller, J.; Guan, Z. B. Self-healing supramolecular block copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(42), 10561–10565.
- 12 Kim, Y. N.; Jo, J. Y.; Park, J.; Lee, J.; Kim, J.; Jeon, D. Y.; Han, H.; Jung, Y. C. Challenge for trade-off relationship between the mechanical property and healing efficiency of self-healable polyimide. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(47), 54923–54932.
- 13 Choi, K.; Noh, A.; Kim, J.; Hong, P. H.; Ko, M. J.; Hong, S. W. Properties and applications of self-healing polymeric materials: a review. *Polymers*, **2023**, 15(22), 4408.
- 14 Hia, I. L.; Vahedi, V.; Pasbakhsh, P. Self-healing polymer composites: prospects, challenges, and applications. *Polym. Rev.*, **2016**, 56(2), 225–261.
- 15 Caruso, M. M.; Blaiszik, B. J.; Jin, H. H.; Schelkopf, S. R.; Stradley, D. S.; Sottos, N. R.; White, S. R.; Moore, J. S. Robust, double-walled microcapsules for self-healing polymeric materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, 2(4), 1195–1199.
- 16 Kong, D. Y.; Li, J.; Guo, A. R.; Zhang, X. T.; Xiao, X. L. Self-healing high temperature shape memory polymer. *Eur. Polym. J.*, **2019**, 120, 109279.
- 17 Trost, C. O. W.; Lassnig, A.; Kreiml, P.; Jörg, T.; Terziyska, V. L.; Mitterer, C.; Cordill, M. J. Enthalpy-driven self-healing in thin metallic films on flexible substrates. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(29), 2401007.
- 18 Je, P. C.; Sultan, M. T.; Selvan, C. P.; Irulappasamy, S.; Mustapha, F.; Basri, A. A.; Safri, S. N. A. Manufacturing challenges in self-healing technology for polymer composites: a review. *J. Mater. Res. Technol.*, **2020**, 9(4), 7370–7379.
- 19 An, Z. W.; Xue, R.; Ye, K.; Zhao, H.; Liu, Y.; Li, P.; Chen, Z. M.; Huang, C. X.; Hu, G. H. Recent advances in self-healing polyurethane based on dynamic covalent bonds combined with other self-healing methods. *Nanoscale*, **2023**, 15(14), 6505–6520.
- 20 Li, C. Y.; Wang, P.; Zhang, D. Self-healable, stretchable triboelectric nanogenerators based on flexible polyimide for energy harvesting and self-powered sensors. *Nano Energy*, **2023**, 109, 108285.
- 21 Huang, X. Y.; Zhu, H. Q.; Li, L. F.; Lv, T. C.; Li, H. Y.; Gu, J. J.; Wang, W.; Xue, B.; Lei, H.; Cao, Y. Tough, transparent, self-healing ionogel with exceptional moisture and impact resistance. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2025**, 43(9), 1483–1495.
- 22 Guo, Z. W.; Lu, X. Y.; Wang, X. H.; Li, X.; Li, J.; Sun, J. Q. Engineering of chain rigidity and hydrogen bond cross-linking toward ultra-strong, healable, recyclable, and water-resistant elastomers. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(21), e2300286.
- 23 Wu, H. T.; University, S.; Wang, H.; University, S.; Wang, C. C.; University, S.; Yuan, Z. Y.; University, S.; Xu, H.; University, S.; Zheng, J.; University, S.; Jiang, M. J.; University, S.; Wu, J. R.; University, S. Machine-learning-assisted design of mechanically robust room-temperature self-healing epoxy resins. *Macromolecules*, **2025**, 58(10), 5101–5109.
- 24 Wan, B. Q.; Dong, X. D.; Yang, X.; Zheng, M. S.; Chen, G.; Zha, J. W. High strength, stable and self-healing copolyimide for defects induced by mechanical and electrical damages. *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10(31), 11307–11315.
- 25 Lee, S.; Hong, P. H.; Kim, J.; Choi, K.; Moon, G.; Kang, J.; Lee, S.; Ahn, J. B.; Eom, W.; Ko, M. J.; Hong, S. W. Highly self-healable polymeric blend synthesized using polymeric glue with outstanding mechanical properties. *Macromolecules*, **2020**, 53(6), 2279–2286.
- 26 Nie, R. P.; Lin, H.; Li, Y.; Huang, H. D.; Yan, D. X.; Dai, K.; Lei, J.; Li, Z. M. Dynamic chemical bonds design strategy for fabricating fast room-temperature healable dielectric elastomer with significantly improved actuation performance. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 439, 135683.

- 27 Xu, J. H.; Li, Y. K.; Liu, T.; Wang, D.; Sun, F. Y.; Hu, P.; Wang, L.; Chen, J. Y.; Wang, X. B.; Yao, B. W.; Fu, J. J. Room-temperature self-healing soft composite network with unprecedented crack propagation resistance enabled by a supramolecular assembled lamellar structure. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(26), 2300937.
- 28 Nam, K. H.; Jin, J. U.; Lee, D. H.; Han, H.; Goh, M.; Yu, J.; Ku, B. C.; You, N. H. Towards solution-processable, thermally robust, transparent polyimide-chain-end tethered organosilicate nanohybrids. *Compos. Part B Eng.*, **2019**, 163, 290–296.
- 29 Shi, Y. K.; Wu, B. H.; Sun, S. T.; Wu, P. Y. Aqueous spinning of robust, self-healable, and crack-resistant hydrogel microfibers enabled by hydrogen bond nanoconfinement. *Nat. Commun.*, **2023**, 14(1), 1370.
- 30 Dong, J.; Yin, C. Q.; Zhang, Z. X.; Wang, X. Y.; Li, H. B.; Zhang, Q. H. Hydrogen-bonding interactions and molecular packing in polyimide fibers containing benzimidazole units. *Macromol. Mater. Eng.*, **2014**, 299(10), 1170–1179.
- 31 Zhang, Z. Q.; Lei, D.; Zhang, C. X.; Wang, Z. Y.; Jin, Y. H.; Zhang, W.; Liu, X. K.; Sun, J. Q. Strong and tough supramolecular covalent adaptable networks with room-temperature closed-loop recyclability. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(7), 2208619.
- 32 Wang, H.; Jin, B. Q.; Wu, H. T.; Wang, C. C.; Wu, J. R. Room-temperature self-healing glassy thermosetting polymers via defective network design. *CCS Chem.*, **2025**, 7(5), 1534–1542.
- 33 Yang, W.; Yuan, L.; Gong, K.; Zhang, R. H.; Lei, L.; Li, H. Methyl groups pendant on triphenylmethane toward modulating thermal stability and dielectric properties of the crosslinkable fluorinated polyimide films with high transparency. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2025**, 43(2), 316–327.
- 34 Luo, X.; Xie, S. J.; Liu, J.; Hu, H. B.; Jiang, J.; Huang, W.; Gao, H. Y.; Zhou, D. S.; Lü, Z. Y.; Yan, D. Y. The relationship between the degree of branching and glass transition temperature of branched polyethylene: experiment and simulation. *Polym. Chem.*, **2014**, 5(4), 1305–1312.
- 35 Guan, Y.; Wang, C. B.; Wang, D. M.; Dang, G. D.; Chen, C. H.; Zhou, H. W.; Zhao, X. G. High transparent polyimides containing pyridine and biphenyl units: synthesis, thermal, mechanical, crystal and optical properties. *Polymer*, **2015**, 62, 1–10.
- 36 Liu, J. D.; Du, X. Y.; Wang, C. F.; Li, Q.; Chen, S. Construction of triple non-covalent interaction-based ultra-strong self-healing polymeric gels via frontal polymerization. *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8(40), 14083–14091.
- 37 Zheng, N.; Xu, Y.; Zhao, Q.; Xie, T. Dynamic covalent polymer networks: a molecular platform for designing functions beyond chemical recycling and self-healing. *Chem. Rev.*, **2021**, 121(3), 1716–1745.
- 38 Li, Z. Q.; Zhu, Y. L.; Niu, W. W.; Yang, X.; Jiang, Z. Y.; Lu, Z. Y.; Liu, X. K.; Sun, J. Q. Healable and recyclable elastomers with record-high mechanical robustness, unprecedented crack tolerance, and superhigh elastic restorability. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(27), 2101498.

Research Article

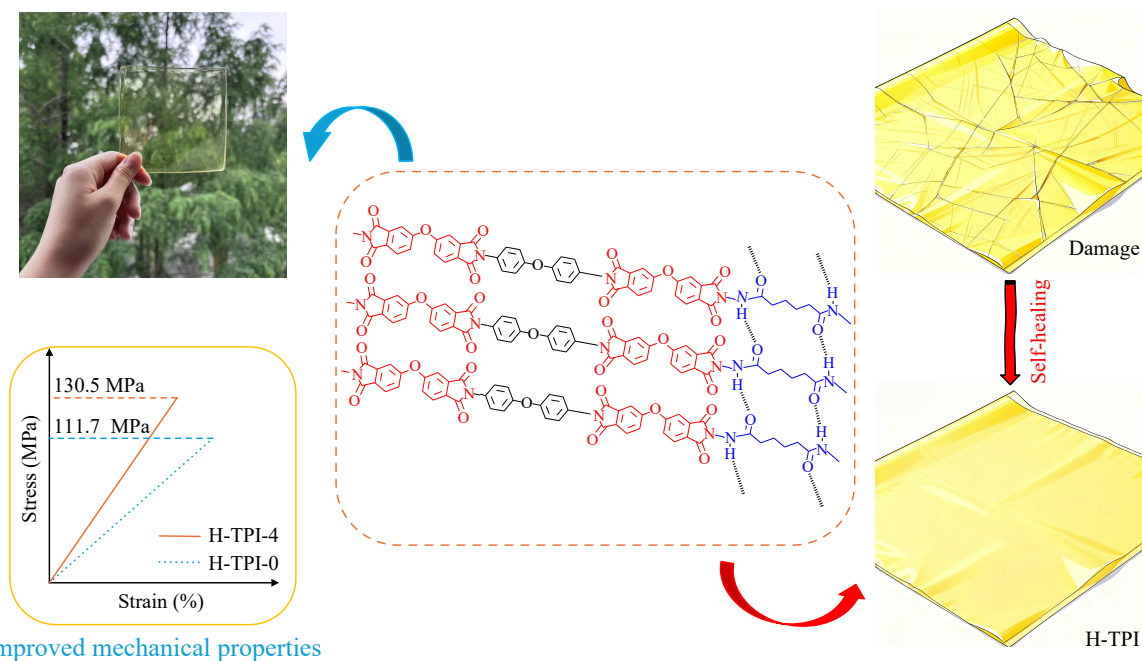
Preparation and Self-healing Performance Study of Thermoplastic Polyimide Films Based on Flexible Hydrazide

Wei-ping Guo, Guang He, Qing-song Xu*, Jia-lin Zhang, Xiu-ting Li, Jie Dong, Xin Zhao, Qing-hua Zhang
(State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Technology, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract Polyimide (PI) materials are widely used in many fields due to their excellent properties. During service, these materials inevitably suffer from mechanical damages, which seriously impair their service performance and lifetime, and may even lead to serious accidents. Therefore, the design and development of polyimide materials with self-healing properties have become great significant. However, for intrinsic self-healing PI, there exists a trade-off between self-healing performance and mechanical properties. To address this issue, in this study, flexible adipic dihydrazide (ADH) containing hydrogen bond donors/acceptors was introduced into traditional

* Corresponding author: Qing-song Xu, E-mail: qsxu@dhu.edu.cn

polyimide *via* ternary polycondensation, resulting in a hydrogen bond-containing thermoplastic polyimide (H-TPI) film that combines excellent mechanical properties and self-healing capabilities. Studies showed that after copolymerization with flexible ADH, a temperature-responsive hydrogen bond network could be formed between adjacent molecular chains. On one hand, this significantly enhanced the mechanical properties of H-TPI, with the tensile strength increasing from 111.7 MPa to 130.5 MPa. On the other hand, it improved the mobility of polymer molecular chains, thereby endowing the TPI film with excellent self-healing ability. Specifically, self-healing could be achieved within 5 min at 260 °C and 15 MPa, with a healing efficiency of 84.6%. This research provides a new idea and approach for the design and preparation of high-performance self-healing materials.



Keywords Flexible hydrazide; Thermoplastic; Polyimide; Self-healing