

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.10.007

羧基型配位复合弹性体制备及性能

赵雅晴¹, 田国锋², 武嘉², 孟迎迎¹

(1. 山东师范大学化学化工与材料科学学院, 济南 250014; 2. 山东东辰瑞森新材料科技有限公司, 济南 250014)

摘要:以 Mg^{2+} 配位交联聚丙烯酸(PAA)为配位交联组分,以丙烯酸羟乙酯(HEA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸(MAA)共聚物为共价交联组分,尿素为催化剂,配位交联组分与共价交联组分原位复合制备了含羧基的配位交联复合弹性体。随着 Mg^{2+} 与 PAA 中羧基的物质的量之比由 0.2 : 1 增加到 0.4 : 1,复合弹性体的拉伸强度增大。复合弹性体经过拉伸、机械疲劳、自恢复性等机械性能测试, Mg^{2+} 与 PAA 中羧基最优物质的量之比为 0.4 : 1 时,复合弹性体在拉伸应变为 558%,拉伸强度达 3.07 MPa; 压缩应变为 78%,压缩强度达 6.9 MPa; 其应变能为 1.35 MJ/m³, 100% 模量为 2.21 MPa; 此复合弹性体连续弯曲 800 次后,破裂强度为 1.9 MPa; 此复合弹性体在拉伸应变为 20% 时,单次拉伸和 500 次拉伸循环后,自恢复性最优; 在压缩应变为 38% 时,单次压缩和连续压缩 150 次后,自恢复性最优。此复合弹性体在压缩应变为 38% 时,单次压缩和连续压缩 150 次后,自恢复性最优。展现了高强度、高韧性、优异的耐疲劳性和自恢复性,在增韧弹性体、抗疲劳弹性体等方面具有应用潜力。

关键词: 配位; 弹性体; 原位复合; 自恢复性

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)10-0034-05

Preparation and Properties of Carboxyl Type Coordination Composite Elastomer

Zhao Yaqing¹, Tian Guofeng², Wu Jia², Meng Yingying¹

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, China;

2. Shandong Dongchen Ruisen New Material Technology Co. Ltd., Jinan 250014, China)

Abstract : Metal ion coordination elastomers have developed toughened elastomers and fatigue-resistant elastomers due to their excellent mechanical properties including tensile stress, compression stress, and fatigue resistance. Mg^{2+} coordination cross-linked polyacrylic acid (PAA) is used as the coordination cross-linking component, and hydroxyethyl acrylate (HEA), hydroxyethyl methacrylate (HEMA), and methacrylic acid (MAA) copolymers are used as the covalent cross-linking component, urea is served as the catalyst, the coordination component and the covalent cross-linking component are in situ complexed to prepare a carboxyl-containing coordination cross-linked composite elastomer. With the increase of the molar ratio of Mg^{2+} to carboxyl groups in PAA increases from 0.2 : 1 to 0.4 : 1, the tensile strength of the composite elastomer increases. After tensile, mechanical fatigue, self-healing and other tests, when the optimal molar ratio of carboxyl Mg^{2+} to carboxyl groups in PAA is 0.4 : 1, this elastic has a tensile strength of 3.07 MPa at tensile strain of 558%, and the compressive strength is 6.9 MPa at compressive strain of 78 %, the strain energy is 1.35 MJ / m³, 100% modulus is 2.21 MPa; after 800 consecutive bendings, the breaking strength is 1.9 MPa. The elastomer exhibit excellent self-recovery at the tensile strain of 20% after a single tensile and 500 tensile cycles. The elastomer display excellent self-recovery after a single compression and 150 consecutive compressions at the compression strain of 38%. The elastomer demonstrates high strength, high toughness, excellent fatigue resistance and self-healing properties, and is potentially used in toughened elastomers, fatigue-resistant elastomers, etc.

Keywords : coordination ; elastomer ; in situ composite ; self-recovery

基金项目: 大学生创新训练项目 (S202010445142), 山东省自然科学基金项目 (ZR2020QB115)

通信作者: 孟迎迎, 博士, 研究方向为医用高分子材料、生物基高分子材料等

收稿日期: 2021-08-19

引用格式: 赵雅晴, 田国锋, 武嘉, 等. 羧基型配位复合弹性体制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(10) : 34-38.

Zhao Yaqing, Tian Guofeng, Wu Jia, et al. Preparation and properties of carboxyl type coordination composite elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10) : 34-38.

超分子弹性体与常规共价键弹性体有所不同,前者共价键网络结构中含有配位键、氢键等非共价键,这对提高弹性体的力学性能和功能性等方面非常重要^[1-3]。配位交联弹性体是基于金属离子-配体配位交联形成的配位弹性体材料,由于配体与金属离子的配位能力、构型多变,配位弹性体是在自愈合弹性体^[4-6]、增韧型弹性体^[7]等方面已得到开发与应用。在力学性能方面,配位键能提高共价交联网络的强度和自恢复性,在配位弹性体网络中起到能量耗散和增强力学性能的作用^[8-10]。在实际应用中,配位交联弹性体不仅要承受高强度,还要应变小,还需去除外力后能快速恢复原状,并且能展现出优异的耐疲劳性,这样的配位弹性体能大大拓宽其应用范围。提高配位弹性体力学性能的种类有:Xie Feng等^[11]将 Zn^{2+} 配位交联聚丁二烯-聚(苯乙烯-乙炔吡啶)制备的自恢复性弹性体,在拉伸强度为2.5 MPa,应变为500%。M. Hayashi^[12]利用 Zn^{2+} 配位交联丁二烯-苯乙烯-乙炔基吡啶橡胶得到拉伸强度为13 MPa的高强度弹性体。K. Chmielewski等^[13]利用 Fe^{3+} -儿茶酚为配位交联点,非晶环氧树脂(EP)为基质制得拉伸强度约30 MPa的增韧弹性体。以儿茶酚配体与金属离子配位,EP、橡胶和聚二甲基硅氧烷为高分子基质制备了各种功能性自恢复性弹性体^[14-16]。以上文献在耐机械疲劳、自恢复性等方面各有特点。

笔者利用配位交联网络组分与共价交联网络组分原位复合制备一种配位复合弹性体。该配位交联复合弹性体中含有共价交联网络组分——丙烯酸羟乙酯(HEA)-甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)-甲基丙烯酸(MAA)共聚物。配位交联网络组分为金属离子配位交联聚丙烯酸(PAA)。通过原位复合得到具有高强度、优异耐疲劳性能和自恢复性的配位交联弹性体。

1 实验部分

1.1 主要原材料

尿素(Urea)、甲基丙烯酸(MAA):天津市大茂化学试剂厂;

聚乙二醇二丙烯酸酯-200(PEGDA)、聚丙烯酸[PAA,重均分子量(M_w)=3 000]:美国Sigma-Aldrich公司;

丙烯酸羟乙酯(HEA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、光引发剂1173(2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮,光引发剂(HMPP)):上

海阿拉丁生化科技股份有限公司;

无水乙醇:国药集团化学试剂有限公司;

去离子水:自制。

1.2 仪器与设备

紫外灯:上海科兴仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS5型,美国赛默飞世尔公司;

动态扫描量热(DSC)仪:Q20 V24型,美国TA仪器公司;

扫描电子显微镜(SEM):NOVA NanoSEM 450型,日本株式会社日立高新技术公司;

拉力试验机:PT307型,普赛特检测设备有限公司;

控制步进电机滑台:北京中科吉明科技有限公司。

1.3 配位交联复合弹性体的制备过程

Mg^{2+} 配位交联复合弹性体制备。把13.3 mmol的PAA, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、尿素、0.65 mL的HEA, 0.3 mL的HEMA, 0.2 mL的MAA, 80 μL 的光引发剂1173, 35 μL 的PEGDA-200溶于水和乙醇中, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量按 Mg^{2+} 与PAA中羧基的物质的量之比0.2:1, 0.3:1, 0.4:1计算, 水和乙醇溶剂总质量为7.5 g。混合溶液在常温下搅拌0.5 h, 混合均匀后, 超声3 min除气泡。把透明溶液倒入聚四氟乙烯模具中, N_2 保护紫外聚合, 密封模具后放入烘箱中加热8 h, 除去溶剂后即得到配位交联复合弹性体。配位复合弹性体命名为HHM-PAA1-Mgx ($x=0.2 \sim 0.4$), 其中 x ($x=0.2 \sim 0.4$):1指 Mg^{2+} 与PAA中羧基的物质的量之比。未加入 Mg^{2+} 的弹性体命名为HHM-PAA, 未加入PAA, Mg^{2+} 的弹性体命名为HHM。

1.4 性能测试与表征

FTIR:以KBr压片薄膜测试;

DSC: N_2 流速50 mL/min, 以10 $^\circ\text{C}$ /min速度升温, 温度范围-40~150 $^\circ\text{C}$;

SEM:喷金镀膜, 在电流40 mA下喷涂30 s;

能谱表征:在SEM中以电子束激发金属原子产生特征X射线能谱, 显示特征频率上的信号幅度, 即能显示C, O, Mg 3种元素;

拉伸性能:测试样条为哑铃状薄膜, 宽度10 mm, 厚度(1.5 ± 0.05) mm, 标距5 mm, 拉伸速度10 mm/min, 拉伸循环速度10 mm/min, 室温;

压缩性能:柱形弹性体高度8.0 mm, 直径

5 mm,压缩速度 10 mm/min;

弯曲性能: 样品条长 3.5 cm,宽 0.5 cm,厚度 1.5 mm,弹性体弯曲角度约 150°。

2 结果与讨论

2.1 配位交联复合弹性体结构表征

(1) FTIR 表征。

图 1 为配位交联复合弹性体的 FTIR 谱图。以 HHM-PAA1-Mg0.4 配位交联复合弹性体含有 HHM 共价交联组分和 Mg^{2+} 配位交联网络组分。共价交联网络 HHM 含有酯基特征峰 (1729 cm^{-1}), 而复合弹性体中也出现酯基特征峰 (1729 cm^{-1}), 并且出现了新的特征峰 (1585 cm^{-1}), 此特征峰为羧酸根中羰基的非对称伸缩振动峰, 这是尿素被加热分解生成 NH_3 , 在弹性体内部结构中 H^+ 结合生成铵根离子。说明配位交联弹性体网络结构中确实包含配位交联网络组分和共价交联网络组分。为与配位弹性体比较, 不加入 Mg^{2+} 的 HHM-PAA 弹性体的 FTIR 谱图, 只含有酯基 1729 cm^{-1} , 未有新峰。也说明 HHM-PAA1-Mg0.4 配位交联复合弹性体中确实存在共价交联组分和配位组分。

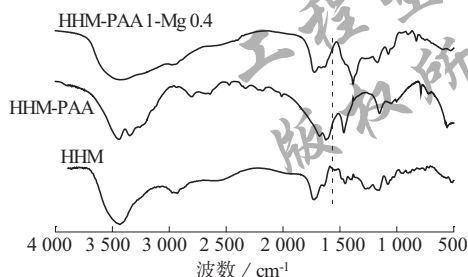


图 1 配位交联复合弹性体的 FTIR 谱图

(2) 配位交联复合弹性体的能谱及热表征。

为说明配位交联复合弹性体中含有 Mg 元素, 对弹性体的截面进行能谱表征, 以优化的 HHM-PAA1-Mg0.4 条件测试。图 2 为配位交联复合弹性体能谱; 图 3 为配位交联复合弹性体 SEM 照片。图 4 为韧致辐射背景信号。图 2 出现 C, O, Mg 3 种元素, 并且 Mg 元素均匀分布在弹性体上, 说明复合弹性体中确实存在 Mg。通过辐射背景测试也能显示出 C, O, Mg 3 种元素, Mg 元素的峰已在图 4 中标出。为反映弹性体内部特征, 对其截面进行微观表征, 其截面为致密状态, 说明弹性体网络结构紧密相连, 无空隙状态 (图 4)。由于弹性体具有一定弹性, 需对配位交联复合弹性体进行热性能表征, 图 5 为配位交联复合弹性体的 DSC 曲线。由图 5 可见, 玻璃化转变温度约为

38℃处有微弱的转折点, 其玻璃化转变温度不明显的原因可能是由于 Mg^{2+} 配位含量少导致。但在常温下 (26℃) 下仍具有一定的弹性, 在此温度下测试复合弹性体的力学性能也能展现优异的性能。

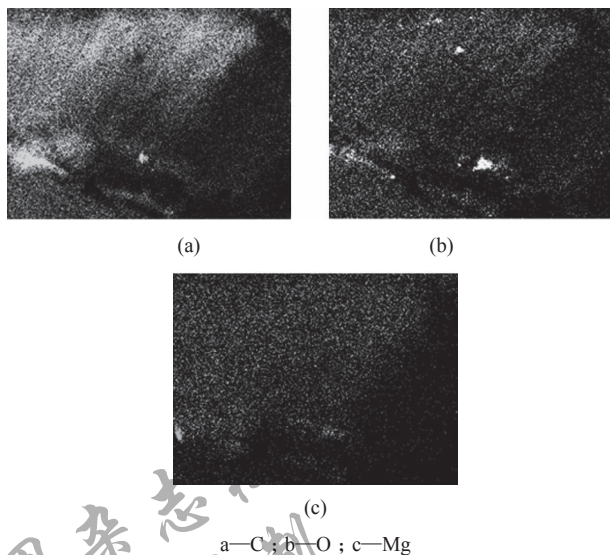


图 2 配位交联复合弹性体能谱

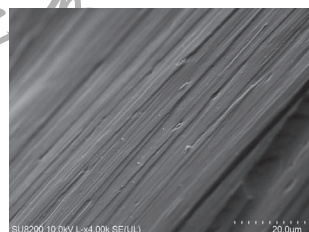


图 3 配位交联复合弹性体 SEM 图

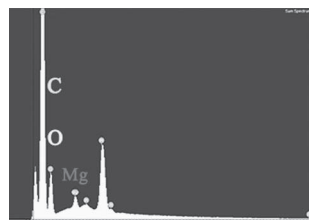


图 4 韧致辐射背景信号

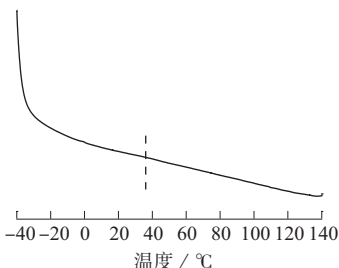


图 5 配位交联复合弹性体的 DSC 曲线

2.2 力学性能分析

(1) 拉伸及压缩性能。

通过拉伸强度和压缩强度性能测试, 来说明配位交联复合弹性体抵抗外力的能力和内部网络结构的变化。随着 Mg^{2+} 与羧基的比例逐渐增加, 拉

伸性能也逐渐增加。拉伸强度从 Mg^{2+} 与羧基的比例为 0.2 : 1 的 2.89 MPa 增加到 Mg^{2+} 与羧基的比例 0.4 : 1 的 3.07 MPa (图 6a)。当 Mg^{2+} 与 PAA 的羧基的物质的量之比为 0.4 : 1 时,拉伸强度最高,达到 3.07 MPa,应变最小,说明在此物质的量的配比之下具有最优的拉伸性能。 Mg^{2+} 与羧基的物质的量之比为 0.4 : 1 时为最优条件,其曲线下的面积为应变能达 1.35 MJ/m^3 ,拉伸应变为 100% 的强度为 2.21 MPa (100% 模量)。对 Mg^{2+} 与羧基的物质的量之比为 0.4 : 1, 0.3 : 1, 0.2 : 1 的 3 个条件进行压缩模式测试,在抗压强度达 6.9 MPa 时,0.4 : 1 的条件所需压缩应变最小(图 6b),展现出高的拉伸和压缩性能。

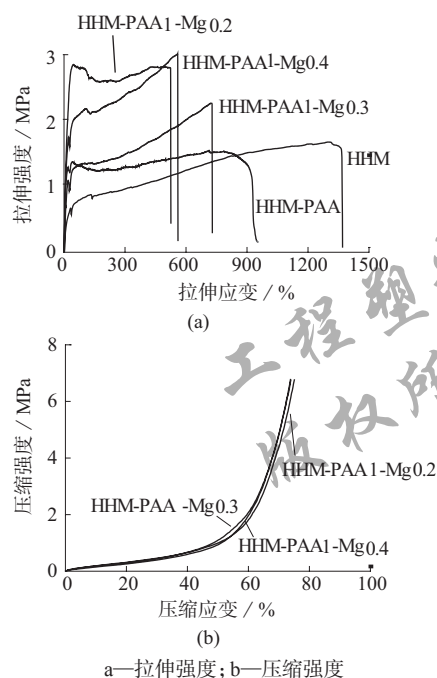


图 6 配位交联复合弹性体的拉伸强度和压缩强度

(2) 机械疲劳性能。

对各个条件的复合弹性体进行拉伸循环测试。图 7 为复合弹性体连续拉伸、弯曲前后的破裂强度。

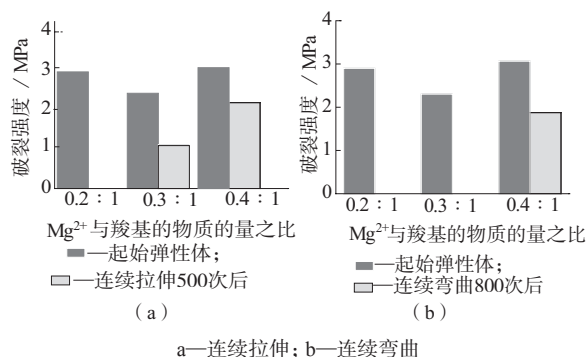


图 7 复合弹性体连续拉伸、弯曲前后的破裂强度

在拉伸应变 40%, 连续拉伸 500 次后, Mg^{2+} 与羧基物质的量之比为 0.2 : 1 时, 弹性体破裂, 而 0.3 : 1 和 0.4 : 1 的弹性体未破裂, 后者显现出一定的抗疲劳性(图 7a), 拉伸循环后的破裂强度约为 1 MPa, 2.1 MPa。在 Mg^{2+} 与羧基物质的量之比为 0.4 : 1 时, 抗拉伸疲劳性最优。对各个条件配位复合弹性体进行弯曲疲劳测试, 连续弯曲 800 次后, Mg^{2+} 与羧基物质的量之比为 0.2 : 1, 0.3 : 1 的弹性体破裂, 说明这两种弹性体的抗弯曲能力较差, 可能是配位的 Mg^{2+} 含量少, 共价交联组分与配位交联组分互相缠绕不紧密, 抗弯曲能力差。 Mg^{2+} 与羧基物质的量之比为 0.4 : 1 的条件, 弹性体经过连续弯曲后破裂强度约为 1.9 MPa (图 7b), 与前两者相比, 更能显现出抗弯曲性。

(3) 自恢复性。

通过对 Mg^{2+} 与羧基物质的量之比为 0.4 : 1 的配位复合弹性体进行拉伸自恢复性测试见表 1。由表 1 可见, 在不同应变单次拉伸循环下测试自恢复性, 拉伸应变从 0 分别增加到 20%, 100%, 160%, 静置 1 min 后再拉伸循环一次, 自恢复性前后拉伸应变相同, 测定的自恢复率分别为 90%, 85%, 75%。在拉伸应变为 20% 时, 自恢复性能最优。这是由于在小应变下, 聚合链虽有滑移, 但其内部存储的能量足以抵抗这种外力拉伸的能量。500 次连续拉伸循环测试自恢复性。图 8 为连续拉伸循环下不同拉伸应变的自恢复曲线。由图 8 可见, 拉伸应变从 0 到 40% 时, 经过 500 次拉伸循环后, 静置恢复再测试拉伸强度达 1 MPa, 略低于拉伸循环前的拉伸强度, 说明在此配比下配位网络组分与共价交联组分的复合交联更能展现出优异的自恢复性。而拉伸应变从 0 到 80%, 循环 500 次后拉伸强度基本为 0, 说明在大的拉伸应变下, 此复合弹性体的自恢复性差。

表 1 单次拉伸不同的应变, 静置后的自恢复率

项目	拉伸应变 / %		
	20	100	160
自恢复率 / %	90	85	75

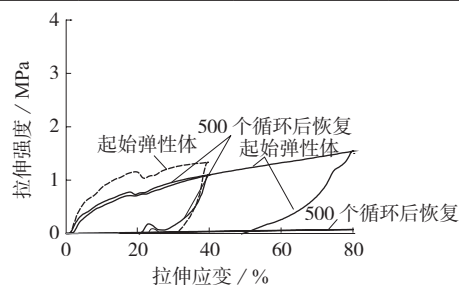


图 8 连续拉伸循环下不同拉伸应变的自恢复曲线

对配位复合弹性体进行压缩循环实验,经过单次压缩自恢复率见表2,连续压缩恢复后测试的曲线如图9所示。在压缩应变从0分别到38%,52%,67%时,自恢复率达90%,85%,80%,显现出优异的自恢复性。在压缩应变为38%时,自恢复性最高。经过150次连续压缩后,压缩应变从0到38%时,压缩强度基本恢复初始强度,说明其具有优异的耐机械压缩疲劳性。而在其它条件下的应变后,自恢复性都未恢复初始状态,说明在大的压缩应变状态下,弹性体聚合物链滑动、断裂等因素不利于弹性体的自恢复。

表2 单次压缩不同的应变,静置后的自恢复率

项目	压缩应变 / %		
	38	52	67
自恢复率 / %	90	85	80

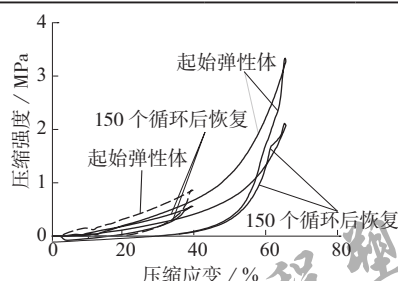


图9 连续压缩后的自恢复曲线

3 结论

配位交联复合弹性体以HEA, HEMA, MAA为共聚交联网络组分,起到支撑网络作用。通过FTIR表征确实存在配位交联网络组分和共价组分。 Mg^{2+} 配位交联聚丙烯酸主链上的羧基形成配位交联点,以尿素为催化剂控制羧基与 Mg^{2+} 的配位交联。形成的共聚物网络与配位交联网络紧密缠绕。经过力学性能测试,得出 Mg^{2+} 与聚丙烯酸中羧基的物质的量之比为0.4 : 1为最优物质的量之比,其拉伸应变为558%,拉伸强度为3.07 MPa。100%模量为2.21 MPa,破裂应变能为1.35 MJ/m³。连续弯曲800次后破裂强度降低较少。在应变20%时,单次拉伸和连续拉伸500次后,自恢复性最优。压缩应变38%,单次压缩和连续压缩后的自恢复性最优。配位复合弹性体展现出高强度、优异自恢复性和耐机械疲劳性,在耐疲劳弹性体等领域具有应用潜力。

参考文献

- [1] Minato K, Mayumi K, Maeda R, et al. Mechanical properties of supramolecular elastomers prepared from polymer-grafted polyrotaxane[J]. *Polymer*, 2017, 128:386–391.
- [2] Tang Zhenghai, Huang Jing, Guo Baochun, et al. Bioinspired engineering of sacrificial metal–ligand bonds into elastomers with supramechanical performance and adaptive recovery[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(5):1 781–1 789.
- [3] Inna A, Kramarenko B E Y, Shamonin M. Magnetodielectric effect in magnetoactive elastomers: Transient response and hysteresis[J]. *Polymer*, 2017, 127:119–128.
- [4] Fang Xiuli, Zhang Huan, Chen Yinjun, et al. Biomimetic modular polymer with tough and stress sensing properties[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(16):6 566–6 574.
- [5] Zhang Huan, Chen Yinjun, Lin Yangju, et al. Spiropyran as a mechanochromic probe in dual cross-linked elastomers[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(19):6 783–6 790.
- [6] Cordier P, Tournilhac F, Soulie´–Ziakovic C, et al. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly[J]. *Nature*, 2008, 451(7 181):977–980.
- [7] Miro H, Matsushima S, Noro A, et al. Mechanical property enhancement of ABA block copolymer-based elastomers by incorporating transient cross-links into soft middle block[J]. *Macromolecule*, 2015, 48:421. DOI : 10.1021/ma502239w.
- [8] Han Jianjun, Lu Haifeng, Zhang Lin, et al. Coordination cross-linking gadolinium salt / acrylonitrile-butadiene rubber composite: its preparation, characterization, and functional properties[J]. *Polymer Composites*, 2013, 34(7):1 013–1 019.
- [9] Zhao Xin, Wu Yaobin, Du Yuzhang, et al. A highly bioactive and biodegradable poly(glycerol sebacate)-silica glass hybrid elastomer with tailored mechanical properties for bone tissue regeneration[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3(16):3 222–3 233.
- [10] Liu Haoran, Lin Xiao, Ni Xin, et al. A novel hydrogel-polydimethylsiloxane elastomer for wound dressing application[J]. *Ferroelectrics*, 2018, 523(1):104–111.
- [11] Xie Fang, Huang Chongwen, Wang Fei, et al. Carboxyl-terminated polybutadiene-poly(styrene-co-4-vinylpyridine) supramolecular thermoplastic elastomers and their shape memory behavior[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(19):7 322–7 330.
- [12] Hayashi M, Noro A, Matsushita Y. Highly extensible supramolecular elastomers with large stress generation capability originating from multiple hydrogen bonds on the long soft network strands[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2016, 37(8):678–684.
- [13] Chino K, Ashiura M. Thermoreversible cross-linking rubber using supramolecular hydrogen-bonding networks[J]. *Macromolecules*, 2001, 34:9 201–9 204.
- [14] Mou Haiyan, Shen Fei, Shi Qingfeng, et al. A novel nitrile butadiene rubber / zinc chloride composite: Coordination reaction and miscibility[J]. *European Polymer Journal*, 2012, 48(4):857–865.
- [15] Emmanouela F, Cristiani T R, Eisenbach C D, et al. Toughening elastomers using mussel-inspired iron-catechol complexes[J]. *Science*, 2017, 358(6 362):502–505.
- [16] Zhang Xuhui, Hai Tangzheng, Chun Guobao, et al. Enabling design of advanced elastomer with bioinspired metal-oxygen coordination[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(47):32 520–32 527.