

新材料与新技术

基于天然橡胶的自修复弹性体材料的合成及性能研究

王文远¹ 杨 风^{1*} 高瑞横¹ 焦 健² 方庆红¹

(1.沈阳化工大学材料科学与工程学院,沈阳 110142;2.吉林石化公司合成树脂厂,吉林 132021)

摘 要 采用乳液工艺,对天然橡胶(NR)依次进行环氧化和开环接枝改性,引入多重氢键和悬挂链,结合 NR 优异的高弹性,制备了具有自修复性能的接枝天然橡胶(GENR)。采用红外光谱仪、核磁共振氢谱仪、光学显微镜、万能拉伸机和动态粘弹谱仪分析了接枝产物的改性程度及改性程度和修复条件对修复效率的影响。结果表明:反应温度 50℃,pH=5 的反应条件下改性程度可达 20.8%(摩尔分数),且几乎没有副反应发生。1.0mm 厚的 GENR 20.8 片材在 50℃无任何外力下 21min 即可基本修复断面。GENR 20.8 在室温和 50℃下分别修复 2h,修复效率分别达到了 50.6%和 81.5%,显示出温和温度条件下快速、高效的自修复能力。氢键网络、弹性恢复以及悬挂链间的物理缠绕是本体自修复的主要机制。

关键词 天然橡胶,环氧化,接枝改性,自修复,乳液法

Synthesis and property of self-healing elastomer based on NR

Wang Wenyuan¹ Yang Feng¹ Gao Ruiheng¹ Jiao Jian² Fang Qinghong¹

(1.School of Materials Science and Engineering,Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142;2.Synthetic Resin Factory,China Petroleum Jilin Petrification Company, Jilin 132021)

Abstract The natural rubber (NR) was modified by epoxidation and grafting in order through emulsion process.The introduction of multiple hydrogen bonding and pendent group,combined with excellent high elasticity of NR,the grafted natural rubber (GENR) showed self-healing performance.Infrared spectroscopy (FT-IR) and nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) were used to analysis the degree of modification.Optical microscope (OM),universal tensile testing machine and dynamic viscoelastic spectrometer were used to evaluate the effect of degree of modification and self-healing conditions on the self-healing efficiency of GENR 20.8.The results showed that under the reaction conditions of 50℃ and pH=5,the modification degree was 20.8mol% and almost no side reactions occurred.The OM results showed that GENR 20.8 surfaces could self-healed in 21min basically in the absence of any external force.After the two sections of GENR 20.8 contacted at room temperature and 50℃ respectively for 2h,the self-healing efficiency were up to 50.6% and 81.5% separately,suggesting a rapid and efficient self-healing ability under mild temperature condition.The main self-healing mechanisms for this system were the hydrogen bond network,physical entanglement between pendent groups and elastic nature of NR.

Key words nature rubber,epoxidation,grafting,self-healing,emulsion method

天然橡胶(NR)具有优异的综合性能,应用广泛。为了满足不同领域的需求,对其进行改性十分必要而且重要。NR 的化学改性方法主要有氯化、磺化、加氢、环氧化和接枝^[1]。环氧化是指分子主链

上部分双键被氧化成环氧基团。由于环氧基团的引入,分子极性增加,分子间作用力增强,从而改善 NR 的某些性能,如其气密性、耐油性、抗湿滑性和粘接性等性能^[2-3]。此外,由于环氧基团具有很高的

基金项目:“十三五”国家重点研发计划课题(2017YBF0306902);中国科学院合成橡胶重点实验室开放课题(KLSR201702)

作者简介:王文远(1992-),男,硕士研究生,主要从事杜仲胶应用性能及功能研究。

联系人:杨风(1973-),女,博士,副教授,主要从事杜仲胶应用性能及功能研究。

反应活性,为其二次改性提供了极大的方便。接枝是橡胶改性的另一重要手段,橡胶接枝改性不仅可以明显改善因主链上大量双键存在而导致的耐候性差、耐化学药品性差^[4-5]。而且,根据接枝产物的微观结构和引入接枝单体的不同,还可赋予橡胶不同的功能^[6]和更高的热性能、静态和动态力学性能^[5,7]。

自修复是指材料本身对缺陷自我判断、控制和恢复的一种能力^[8]。材料在服役期间受到热、机械、化学和紫外光辐照等外界刺激作用,易于引发材料内部产生局部损伤或微裂纹。这些微损伤进一步发展则引发宏观裂纹从而导致材料失效。自修复材料可以自我检测、并通过一定的机制自行修复微损伤,从而明显提高材料的安全性,延长材料的使用寿命。这一特性对航空航天、生物、海洋、建筑及汽车工业等领域具有重要的意义。因此,自修复材料正成为材料科学和工程领域关注的焦点和研究的热点^[9-11]。迄今,天然橡胶自修复材料的研究主要集中在其硫化胶的自修复行为。Rahman 等^[12]研究了不同环氧度和不同交联密度的环氧化天然橡胶硫化胶的自修复性能,发现只有在高环氧度、轻度交联条件下,环氧化天然橡胶硫化胶才具有自修复能力。章明秋等^[13]利用甲基丙烯酸铜(MA-Cu)作为催化剂,高温下引发天然橡胶硫化胶二硫键或多硫键的硫交换反应,制备了高温下具有自修复能力的硫化天然橡胶。

本研究拟通过环氧化及后续环氧基团与正硅酸乙酯水解产物之间的开环接枝在 NR 分子中引入多重氢键和可相互缠绕的悬挂链,使 NR 改性材料在温和温度条件下具备自修复能力。

1 实验部分

1.1 原料

天然橡胶(NR,工业品),西双版纳景阳橡胶有限公司;甲酸(88%,wt,质量分数,下同)、双氧水(30%)、正硅酸乙酯(TEOS,分析纯)、无水乙醇(分析纯),天津市大茂化学试剂厂,可直接使用;石油醚 60-90(分析纯)、NaOH(分析纯),天津市大茂化学试剂厂,配制成 10% 的水溶液使用。

1.2 天然橡胶自修复弹性体(GENR)的合成

以改性程度 20.8% (摩尔分数) 为例。向 500mL 三口瓶中加入 10g NR 和 150mL 石油醚 60-90,在 50℃ 恒温水浴中搅拌 60min,再加入适量去离子水配制了天然胶乳液,按比例 $[C=C]/[HCOOH]/[H_2O_2]=1:0.8:2$ 加入甲酸和双氧水,

50℃ 下反应 2h,环氧化反应结束后,取出部分试样以备检测,然后加入 10% NaOH 水溶液调节体系 pH=5;另在 50mL 烧杯中按体积比 4.3:4.3:1:1 加入甲酸、去离子水、TEOS 和无水乙醇,25℃ 下搅拌 10min 至澄清后将反应液按 1mL/2min 速率滴加到三口瓶中,继续搅拌反应 1h;产物经乙醇沉淀、蒸馏水洗涤,剪成小块,室温真空干燥,所得样品标记为 GENR 20.8。根据改性程度的不同,其他依次标记为 GENR 6.6、GENR 20.7、GENR 18.4、GENR 19.7、GENR 19.0、GENR 13.6、GENR 16.4。

1.3 测试与表征

将样品溶解在氯仿中,KBr 片上涂膜,使用红外光谱仪(FT-IR,Nicoletis 10 型,美国 Thermo Fisher 公司)进行分析;采用核磁氢谱仪(¹H-NMR,UNITY 300 型,美国 Varian 公司)测试试样的改性程度,溶剂氘代氯仿,内标四甲基硅烷,频率 500MHz,室温,按式(1)计算改性程度(M,%,摩尔分数);采用光学显微镜定性观察并记录 GENR 的自修复行为,放大倍数 50 倍,将 GENR 压制成 5.4mm×3.8mm×1.0mm 片材,从中间切开后自然拼接,在 50℃ 下观察其自修复行为;按 GB/T528—2009,使用电脑系统拉力试验机(TCS-2000 型,中国高铁检测仪器有限公司)进行拉伸性能测试,拉伸速度为 500mm/min。其中,修复试样的制备是将原试样从中间切断后自然拼接,在一定温度下修复一定时间后进行拉伸试验,多次修复试样为拉断后试样断面自然接触修复后进行再次拉伸试验,自修复效率(η ,%)按式(2)计算;采用流变仪(DHR-2 型,美国 TA 公司)对试样进行动态流变测试,频率 0.01~550rad/s,温度 100℃,预设应变 5%,剪切模式。

$$M\% = \frac{A_{2.70}}{A_{2.70} + A_{5.12}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $A_{5.12}$ 为双键碳上不饱和质子吸收峰的峰面积; $A_{2.70}$ 为环氧基团碳上次甲基质子共振峰的峰面积。

$$\eta\% = \frac{R_{m1}}{R_{m0}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, R_{m0} 为原试样的拉伸强度,MPa; R_{m1} 为修复后试样的拉伸强度,MPa。

2 结果与讨论

2.1 反应条件的影响

自修复弹性体的合成是首先对双键进行环氧化,即在受控条件下,主链部分双键被氧化成环氧基

团;然后,利用环氧基团与正硅酸乙酯水解产物之间的开环接枝反应在 NR 分子中引入多重氢键和可相互缠绕的悬挂链,结合 NR 优异的高弹性,使其呈现出自修复的能力。环氧化反应的关键在于在保证环氧化度的前提下避免生成呋喃环、自交联等副反应^[1]的发生。TEOS 水解、环氧基团的开环以及环氧基团和 TEOS 水解产物之间的开环接枝反应对体系 pH 都有很大的依赖。综上,反应条件,如反应温度、pH 和反应物用量不仅对环氧化及开环接枝反应有影响,也会影响副反应进行的程度。根据前期结果,重点研究了反应温度和 pH 对改性程度的影响,结果见表 1。改性程度代表已反应双键占初始双键的摩尔比。TEOS 水解反应适宜的温度一般为 25~60℃^[14],结合环氧化对反应温度的要求以及副反应的影响,选择反应温度 45~65℃。由表 1 可见,产物的改性程度随温度升高出现先增后降的趋势,50℃时改性程度最高达到 20.8%,超过 60℃后改性程度稍有降低,这是由于副反应速率增加的结果。对于 TEOS 的水解-缩合反应,酸性条件有利于 TEOS 水解,水解产物以硅羟基为主;碱性条件下缩合反应速率大于水解反应速率,易得到交联产物^[14]。本实验的目的在于构建多重氢键网络,因此在酸性条件下进行 TEOS 的水解反应。对于开环接枝过程,环氧基团在酸或碱的催化作用下都可以开环,同时还可能伴有重排和环化等副反应^[15]。根据表 1,酸性条件下产物的改性程度高于碱性条件下,中性条件下改性程度最低,pH=5 时的改性程度最高。这是由于,酸性条件更利于环氧基团的开环,但反应过程中 HCOOH 的浓度过高,会增加扩环、交联反应等副反应的速率。

表 1 反应条件对改性程度的影响(其中,[TEOS]/[C=C]=0.1)

样品	反应温度/℃	pH	改性程度/%
GENR 6.6	45	5	6.6
GENR 20.8	50	5	20.8
GENR 20.7	55	5	20.7
GENR 18.4	60	5	18.4
GENR 19.7	65	5	19.7
GENR 19.0	50	4	19.0
GENR 13.6	50	7	13.6
GENR 16.4	50	9	16.4

2.2 FT-IR 和 ¹H-NMR 分析

图 1(a)为 NR、环氧化天然橡胶(ENR)、GENR 13.6、GENR 16.4 和 GENR 20.8 的 FT-IR 谱图。

由图可知,NR 在 1373cm⁻¹处为甲基变形振动吸收峰,1454cm⁻¹处为亚甲基的弯曲震动吸收峰,1736cm⁻¹处为羰基的振动吸收峰,1543cm⁻¹处为蛋白质的酰胺特征吸收峰,1660cm⁻¹处为碳碳双键的振动吸收峰,836cm⁻¹为顺式-1,4-结构—C—H 面外弯曲振动^[16]。与 NR 相比,ENR 在 1252 和 873cm⁻¹处出现了环氧基团的特征吸收峰,证实发生了环氧化反应。与 NR 和 ENR 相比,GENR 在 1129cm⁻¹处出现一个新的吸收峰,归属于 Si—O 键的反对称振动吸收峰^[17],3414cm⁻¹处羟基峰明显增强,这些结果证实了环氧基团与 TEOS 之间发生了接枝反应,且分子链段中有硅羟基的存在,为引入多重氢键奠定了结构基础。此外,对比可以发现,碱性条件下所得 GENR 中酰胺基团的特征峰明显减弱,但酸性和中性条件下产物的酰胺基团明显,说明碱性条件下,酰胺基团与硅羟基发生了反应;而在酸性和中性条件下,与硅羟基发生反应的主要是环氧基团。

图 1(b)为 NR 与 GENR 的 ¹H-NMR 谱图。由图可知,1.67 为 NR 顺式-1,4-异戊二烯单元上甲基的质子吸收峰;1.9~2.1 处为 NR 顺式-1,4-结构上与双键相邻的亚甲基的质子特征峰;5.12 为 NR 顺式-1,4-结构双键上不饱和质子吸收峰^[18]。环氧化及开环接枝后在 2.7 和 3.5 各出现一个新的吸收峰,分别归属于环氧基团上次甲基质子和环氧基团开环产生的羟基特征吸收峰^[19]。根据文献^[20]若在环氧化反应过程中发生了反式开环或扩链等副反应,会在 3.01 和 1.03 处出现二醇的特征吸收峰,在 3.91 和 1.12 处出现环醚的特征吸收峰。但在此反

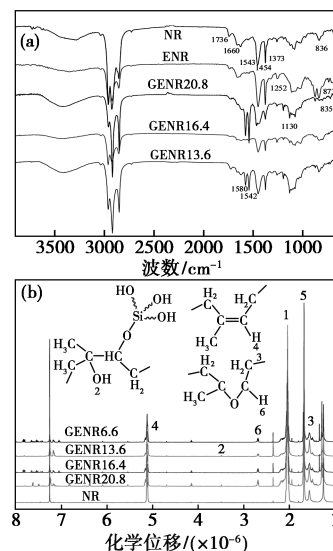


图 1 NR、ENR、GENR 13.6、GENR 16.4 和 GENR 20.8 的 FT-IR 谱图(a)和 ¹H-NMR 谱图(b)

应的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图上未出现这些特征吸收峰,证实无副反应发生。

2.3 GENR 自修复性能的定性分析

GENR 20.8 切断面在 50°C 无外力条件下随时间的变化情况见图 2。由图可知,接枝产物 GENR 20.8 的切断面随时间的延长逐渐愈合,21min 后基本完全修复。这说明 GENR 可在温和温度条件下自修复。

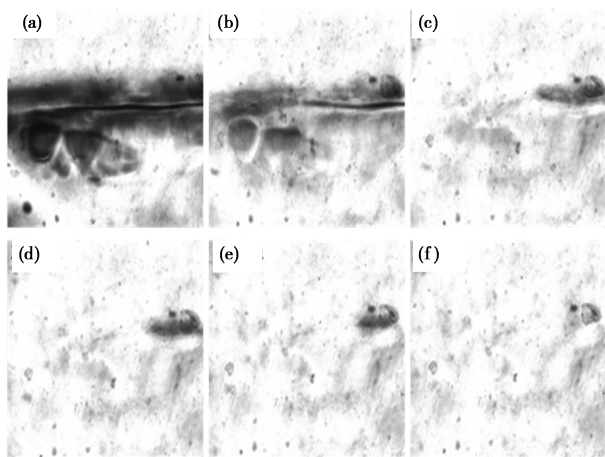


图 2 不同时间下 GENR 20.8 的光学显微镜图
[(a)0;(b)1min;(c)5min;(d)10min;(e)15min;(f)21min]

2.4 修复条件对自修复效率的影响

图 3 为修复温度、修复时间和修复次数对 GENR 20.8 应力-应变曲线的影响,相关数据见表 2。由表可知,GENR 20.8 在温和温度条件下显示出了优异的自修复性能。室温 25°C 下修复 2h,修复效率可达 50.6%; 50°C 修复 2h,自修复效率提高到 81.5%。进一步提高修复温度到 70°C ,2h 的自修复效率反而下降到 40.7%。这是由于在 70°C ,氢键作用减弱^[21],主要以弹性收缩为主是修复效率下降的原因。延长修复时间,修复效率先显著提高,2h 后平稳增加,4h 后修复效率达到 71.4%。GENR 20.8 拉断后自然拼接,在 50°C 无其他外力条件下修复 2h,再次进行拉伸实验,如此反复。由图表可见,第一次修复效率可达 47.4%,第二次修复效率下降至 27.5%,这主要是随着修复次数的增加,断面不规则程度增加,难以充分接触的结果。在本研究体系中,赋予 GENR 体系在温和条件下快速、高效自修复行为的结构要素有三方面:第一,NR 富含双键、柔性的链结构赋予材料的高弹性,保证材料在受损后弹性恢复快速;第二,多重氢键的存在为温和温度下快速自修复提供了化学机制;第三,悬挂侧基间的物理缠绕。

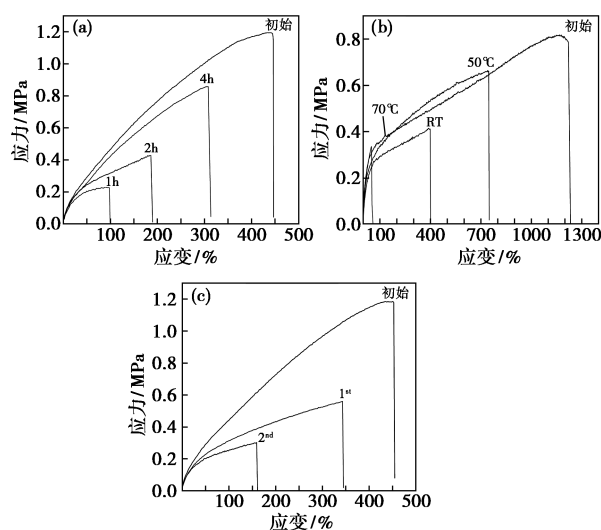


图 3 修复温度、修复时间和修复次数对 GENR 20.8 应力-应变曲线的影响
[(a) 50°C ;(b) 70°C ;(c) 50°C -2h]

表 2 修复温度、时间和修复次数对 GENR 20.8 修复效率的影响

温度/ $^\circ\text{C}$	时间/h	修复次数	修复效率/%
25	2	1	50.6
50	2	1	81.5
70	2	1	40.7
50	1	1	19.3
50	2	1	35.3
50	4	1	71.4
50	2	1	47.4
50	2	2	27.5

2.5 NR 与不同改性程度 GENR 的动态频率谱图

图 4 为 NR 与不同改性程度的 GENR 在剪切模式下的动态力学性能频率谱图。由图可知,随着频率的增加,NR 储能模量 G' 先急剧增加,而后增加幅度变缓;损耗模量 G'' 先急剧增加,然后出现平台。 $\tan\delta$ 则随着频率的增加持续降低。与 NR 相比,GENR 的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 基本随改性程度的增加呈下降趋势。这说明随着悬挂侧链的引入,GENR 的模量降低。 $\tan\delta$ 与改性程度之间的关系较为复杂,GENR 13.6 在频率为 $0.01\sim 10\text{rad/s}$ 范围内都明显低于 NR,但在更高频率下与 NR 相当;GENR 16.4 和 GENR 20.8 的 $\tan\delta$ 则提高。环氧基团和氢键网络的引入增加了分子运动过程中的分子内摩擦,因此 GENR 胶体网络受到剪切力时粘滞损耗增强。此外,值得注意的是,与 NR 相比,在

低频 $0.01 \sim 0.1 \text{ rad/s}$ 范围内,随着频率的增加,GENR 的 G' 和 G'' 曲线都出现了弥散的峰,且随着改性程度增加,该峰更明显。对应地, $\tan\delta$ 值在此频率范围内也出现了峰值。这应该是氢键网络断裂-重组动态平衡受频率的影响结果。

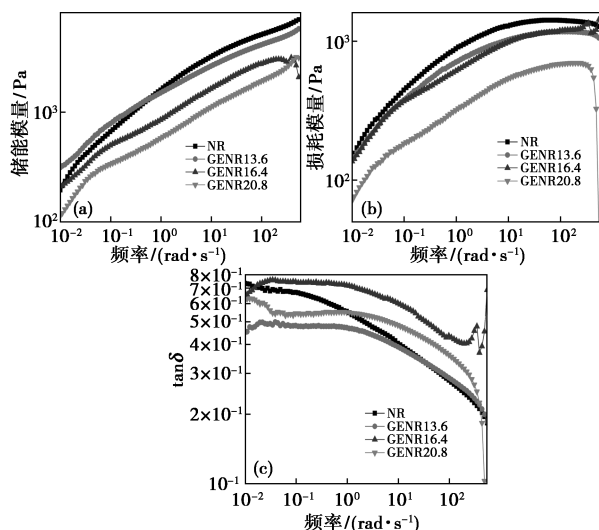


图4 NR与不同改性程度的GENR的动态力学性能频率谱图

[(a)储能模量;(b)损耗模量;(c) $\tan\delta$]

3 结论

采用乳液工艺对NR进行环氧化并进一步开环接枝,可成功在NR分子链中引入多重氢键和悬挂链。接枝NR在温和温度条件下显示出良好的自修复性能。切断面自然拼接后在无任何外力刺激下,21min即可完成修复。GENR 20.8在 50°C 下修复2h,修复效率达到81.5%,显示出温和温度条件下快速、高效的自修复能力。氢键网络、弹性恢复以及悬挂链间的物理缠绕是本体体系自修复的主要机制。

参考文献

- [1] 刘坚.天然橡胶的化学改性[J].特种橡胶制品,2001,22(3):51,57-60.
- [2] 李学岱,杨清芝,张殿荣.环氧化天然橡胶的基本性能[J].弹性体,1992,2(4):45-53.
- [3] 余和平,李思东.环氧化天然橡胶研究进展[J].橡胶工业,1998,45(4):246-252.
- [4] Kookarinrat C, Paoprasert P. Versatile one-pot synthesis of grafted-hydrogenated natural rubber [J]. Iranian Polymer Journal, 2015, 24(2): 123-133.
- [5] Watcharakul N, Poompradub S, Prasassarakich P. In situ silica

reinforcement of methyl methacrylate grafted natural rubber by sol-gel process[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2011, 58(2): 407-418.

- [6] Mohapatra S, Nando G B. Chemical modification of natural rubber in the latex stage by grafting cardanol, a waste from the cashew industry and a renewable resource[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(17): 5951-5957.
- [7] Kosugi K, Sutthangkul R, Chaikumpollert O, et al. Preparation and characterization of natural rubber with soft nanomatrix structure[J]. Colloid & Polymer Science, 2012, 290(14): 1457-1462.
- [8] 李思超,韩朋,许华平.自修复高分子材料[J].化学进展,2012,24(7):1346-1352.
- [9] Zhang Mingqiu, Rong Minzhi. Design and synthesis of self-healing polymers[J]. Science China Chemistry, 2012, 55(5): 648-676.
- [10] 赵翰文,冯利邦,史雪婷,等.热可逆自修复环氧树脂的合成与修复行为[J].高分子学报,2017(12):1-6.
- [11] 张兴才,容敏智,章明秋.自修复材料研究进展[J].宇航材料工艺,2006(1):1-4,63.
- [12] Rahman M A, Sartore L, Bignotti F, et al. Autonomic self-healing in epoxidized natural rubber[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2013, 5(4): 1494-1502.
- [13] 向洪平,容敏智,章明秋.硫化天然橡胶的本征自修复与固相回收加工[J].高分子学报,2017(7):1130-1140.
- [14] 余锡宾,吴虹.正硅酸乙酯的水解、缩合过程研究[J].无机材料学报,1996,11(4):703-707.
- [15] 罗章,李斌,姚薇,等.环氧化天然橡胶二次改性的研究进展[J].高分子通报,2016(6):38-43.
- [16] 王慧,张秀凤,栗付平,等.用高锰酸钾氧化法制备液体天然橡胶[J].合成橡胶工业,2016,39(1):29-32.
- [17] 辛帅,孙超,马凤国.正硅酸乙酯法乙烯基MQ硅树脂的结构及热性能研究[J].有机硅材料,2016,30(3):181-185.
- [18] 李承斌,王辉,冯喆,等.原位法制备环氧化天然橡胶及其表征[J].化工新型材料,2012,40(3):124-126,130.
- [19] 张治国,尹红.环氧乙烷和环氧丙烷开环聚合[J].化学进展,2007,19(1):145-152.
- [20] 冯玉红,李嘉诚,黄宝琛,等.环氧化反式-1,4-聚异戊二烯的合成[J].昆明理工大学学报(理工版),2002,27(4):138-142.
- [21] Antonio Feula, Alexander Pethybridge, Ioannis Giannakopoulos, et al. A thermoreversible supramolecular polyurethane with excellent healing ability at 45°C [J]. Macromolecules, 2015, 48(17): 6132-6141.

收稿日期:2017-12-08

修稿日期:2018-01-25