多巴胺-Fe^{3+}/天然橡胶复合材料的制备及性能研究

刘学通[1] 张志菲[1] 杨 琨[1,2*]

(1.青岛科技大学,橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省橡塑材料与工程重点实验室,青岛 266042;2.天津科技大学化工与材料学院,天津 300457)

摘 要 将多巴胺(DOPA)和 Fe^{3+} 的动态可逆配位键引入到高分子材料中,是制备具有自修复性能高分子材料的有效方法。利用碳纳米管(CNT)表面包覆的 DOPA 与 Fe^{3+} 之间的配位作用,制备出具有自修复性能的复合材料。结果表明:Fe^{3+} 与 DOPA 可形成 3 种配位结构,其中三配位复合材料的力学强度最高可达 4.3MPa。另外,DOPA 与 Fe^{3+} 的配位结构及 DOPA 含量都会影响复合材料的修复性能。随 DOPA 含量增加,复合材料中配位键含量提高,修复后强度可达 1.2MPa。

关键词 自修复,碳纳米管,配位键,天然胶乳

Preparation and property of DOPA-Fe^{3+}/NR composite

Liu Xuetong[1] Zhang Zhifei[1] Yang Kun[1,2]

(1.Key Laboratory of Rubber-plastics, Ministry of Education/Shandong Provincial Key Laboratory of Rubber-plastics, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042; 2.College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457)

Abstract The introduction of dopamine (DOPA) and Fe^{3+} dynamic reversible coordination bonds into polymer materials was an effective method for preparing polymer materials with self-healing properties. The composite materials with self-repairing properties was prepared by introducing the coordination between Fe^{3+} and DOPA coated on carbon nanotube (CNT) surface into NR. The results shown that three coordination structures were obtained between Fe^{3+} and DOPA, and the mechanical strength of the three-coordinate composite can reach 4.3MPa. In addition, the coordination structure and DOPA content both had an effect on the repair performance of the composite. With the increase of DOPA content, the content of coordination bond in the composite material increased, and the strength after repair can reach 1.2MPa.

Key words self-healing, CNT, coordination bond, natural latex

自修复性能是自然界生物所具有的能力。一直以来,人们都致力于将这种受生物启发的能力应用到各种高分子材料的研究中。这些具有自修复性能的材料可以自发地或者在受外部刺激下修复自身出现的损伤。最常用到的修复方法是利用非共价键的相互作用,比如氢键[1-3]、金属配位作用[4-7]、离子相互作用[8-9]等。与不可逆共价键相比,这些化学键具有可逆性,能够赋予材料自修复能力。

橡胶是一种非常重要的高分子材料,因其具有优越的机械性能和高弹性在各个领域都有广泛应用。自修复橡胶材料的研发也是各国科学家关注的前沿课题。Li 等[10]将 2,6-吡啶二甲酰胺和 Fe^{3+} 形成的配位键引入到硅橡胶中,得到了一种高拉伸性能、高介电强度、自主自愈的硅橡胶材料。Montarnal 等[11]利用酯交换反应制备出能够可逆排列拓扑结构的硅橡胶,这种硅橡胶利用局部加热使分子链发生流动,修复材料受到的损伤。Xu 等[4]利用 Zn^{2+} 的静电作用,在天然橡胶中加入甲基丙烯酸锌,制备出具有修复功能的天然橡胶,使其在室温下就能够自修复裂纹。

基金项目:国家自然科学基金(51403115);青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室开放基金(KF2017008)

作者简介:刘学通(1993-),男,硕士,主要研究方向为功能高分子材料。

联 系 人:杨琨。

近年来，多巴胺(DOPA)和 Fe^{3+} 的动态配位在自修复材料中的应用受到越来越多的关注，尤其在水凝胶、聚氨酯[12-14]等材料方面取得了很大进展，但是在橡胶材料领域却鲜有应用。许多研究已经证明，DOPA 很容易接枝或涂覆在各种各样材料的表面[15-16]。碳纳米管(CNT)是橡胶材料中一类很重要的补强填料，通过与橡胶基体的相互作用提高橡胶的力学强度、导电性能和导热性能等[17-18]。本研究利用 DOPA 和 Fe^{3+} 配位，设计出一种自修复的复合材料。不同以往，直接将 DOPA 接枝到聚合物分子链上，是利用一种更为简单的制备方法，将 DOPA 包覆在 CNT 表面，再引入 Fe^{3+} 与 DOPA 配位后加入到天然胶乳中，制备出一种具有自修复性能的复合材料。

1　实验部分

1.1　原料

碳纳米管(CNT，纯度＞90%；—COOH 质量含量 1.55%，长度 10～30μm)，中国科学院成都有机化学有限公司；多巴胺盐酸盐(DOPA，相对分子质量 189.64，分析纯)，合肥博美生物科技有限公司；$FeCl_3$(分析纯)，上海沃凯生物技术有限公司；天然胶乳(NRL，固含量 60%)，产地泰国。

1.2　DOPA 与 Fe^{3+} 配位结构(Fe[DOPA]$_X$)混合溶液的制备

将等量 DOPA 分别溶于 3 份 100mL 去离子水中，然后按 n(DOPA)∶n(Fe^{3+})＝3∶1的比例加入 $FeCl_3$ 溶解完全，然后将溶液稀释 10 倍，最后滴加 NaOH 分别将溶液的 pH 调至 10.0、8.0 和 4.0。

1.3　DOPA 包覆 CNT 的制备

先将 0.5g CNT 分散在 500mL 去离子水中，超声 1h，制得 CNT 悬浮液，将三(羟甲基)氨基甲烷(Tris，0.606g)溶于悬浮液中，滴加盐酸(HCl)将 pH 调节到 8.5 左右[19]，最后加入 DOPA[0.5g，m(CNT)∶m(DOPA)＝1∶1]搅拌 24h。抽滤、洗涤，得到的 DOPA 改性 CNT 产物记作 DOPA-CNT。

1.4　含有 Fe[DOPA]$_X$ 的天然橡胶复合材料的制备

含有 Fe[DOPA]$_X$ 的天然橡胶复合材料的制备工艺流程见图 1。

第一步：取上述 DOPA-CNT 重新分散于 200mL 去离子水中，然后加入 $FeCl_3$[0.34g，n(DOPA)∶n(Fe)＝3∶1]，用 NaOH 调节 pH，使 Fe^{3+} 与 DOPA-CNT 上的 DOPA 发生配位，得到 DOPA 与 Fe^{3+} 配位改性的 CNT(CNT-Fe[DOPA]$_X$)[20]，抽滤，洗涤。

第二步：将 CNT-Fe[DOPA]$_X$ 加入到 NRL(35g)中，搅拌 1h，使 CNT-Fe[DOPA]$_X$ 在 NRL 中均匀分散。60℃下真空干燥 8h。

第三步：模压成型条件温度 160℃，压力 10MPa，时间 10min，最后得到含有 CNT-Fe[DOPA]$_X$ 的天然橡胶复合材料(NR-CNT-Fe[DOPA]$_X$)。

不同 DOPA 含量的三配位复合样品(NR-CNT-Fe[DOPA]$_3$Y，其中 Y 为 DOPA 质量，m_{CNT}＝0.5g)制备参照上述方法。复合样品分别记作 1#(NR-CNT-Fe[DOPA]0.5)、2#(NR-CNT-Fe[DOPA]$_2$0.5)和 3#(NR-CNT-Fe[DOPA]$_3$0.5)。

对照样品的制备：将 DOPA-CNT 直接加入到 NRL 中，搅拌、干燥，模压成型得到对照样品(NR-CNT-DOPA0.5)。

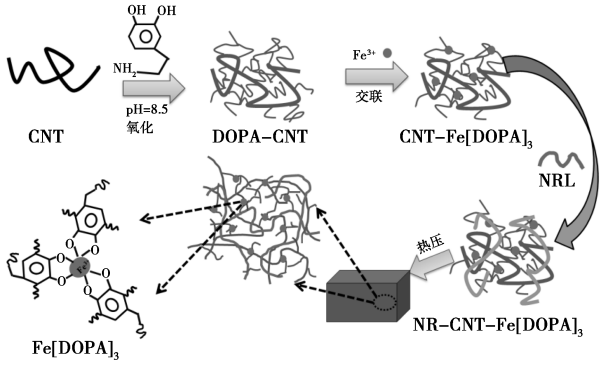

图 1　R-CNT-Fe[DOPA]$_3$ 复合材料的工艺流程

1.5　测试方法

采用紫外荧光光谱仪(UV-Vis，UV-2550 型，Shimadzu 公司)分析 DOPA 与 Fe^{3+} 的配位结构，每隔 0.5～2h 进行一次紫外扫描，波长范围 200～800nm；采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR，VERTEX 70 型，德国布鲁克公司)分析 CNT 改性前后的结构变化情况，4000～400cm^{-1}；采用拉曼光谱仪(Raman，RamLab-010 Invia 型，Renisaw 公司)分析 CNT 改性前后的结构变化情况，激发光波长 785nm，采集时间为 10s；采用动态力学性能分析仪(DMA，Q800 型，美国 TA 公司)分析复合材料的动态力学性能，测试条件：采用拉伸形变模式，频率 10Hz，温度范围－100～100℃，升温速率 3℃/min；采用透射电子显微镜(TEM，JEM-2100 型，日本电子公司)分析 DOPA 改性 CNT 后表面形貌的变化情况；采用 X-射线能谱(EDS，JSM-7500F 型，日本电子公司)分析 DOPA-CNT 上 DOPA 与 Fe^{3+} 的配位；采用体视显微镜(SMZ1500 型，日本尼康公司)

分析材料表面划痕;采用拉力试验机(Z005 型,德国 Zwick/Roell 公司)测试复合材料的拉伸强度,测试条件:常温拉伸(23℃),速率 500mm/min。

2 结果与讨论

2.1 UV-Vis 分析

图 2 为不同 pH 下,DOPA 和 $FeCl_3$ 混合物在不同作用时间下的 UV-Vis 谱图。从图 2(a)可以看出,在 pH＝4 的水溶液中,配位化合物分别在 280nm 和 700nm 处出现吸收峰,其中 280nm 为 DOPA 本身的吸收峰,700nm 处为 Fe^{3+} 和 DOPA 形成 Fe[DOPA]单配体结构的吸收峰。随着时间的变化,Fe[DOPA]峰位出现轻微的移动。同样,在 pH＝8 的水溶液中[图 2(b)],除了在 280nm 处 DOPA 的吸收峰以外,在 570～590nm 出现明显的吸收峰,此处的吸收峰随着时间的变化峰位也出现轻微改变,这是因为 Fe^{3+} 和 DOPA 形成了 $Fe[DOPA]_2$ 二配位结构。并且从图 2(c)中可以看出,配位化合物除了 280nm 处 DOPA 的本身吸收峰外,在 600～620nm 出现新的吸收峰,这是 DOPA 与 Fe^{3+} 反应形成 $Fe[DOPA]_3$ 三配位结构的吸收峰。随着时间的变化,280nm 处吸收峰的强度逐渐降低,600～620nm 处配位吸收峰的位移发生明显移动。这说明在 pH＝10 的水溶液中,随着时间的增加 DOPA 与 Fe^{3+} 反应生成 $Fe[DOPA]_3$ 配位键,从而导致 280nm 处的吸收强度减小,并且由于 $Fe[DOPA]_3$ 配位键之间不断发生交换重排,导致其吸收峰发生移动。所以从紫外光谱中可以发现 $Fe[DOPA]_3$ 配位键比 $Fe[DOPA]_2$ 和 Fe[DOPA] 配位键有更强的作用效果。

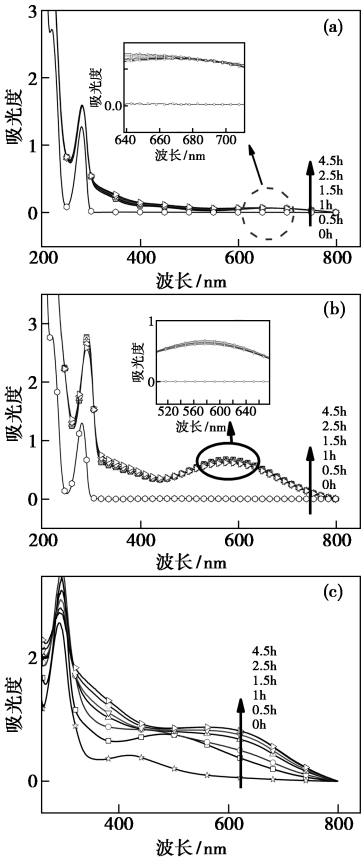

图 2 不同 pH 下 DOPA 和 Fe^{3+} 配位的化合物 UV-Vis 谱图(插图为局部放大图)
[(a)pH＝4;(b)pH＝8;(c)pH＝10]

2.2 FT-IR 和 RL 分析

图 3 为 DOPA-CNT 的 FT-IR 谱图。由图可见,1615cm^{-1} 和 3420cm^{-1} 分别为 DOPA 上苯环和邻苯二酚官能团的特征吸收峰。DOPA 包覆后的 CNT 在相同位置出现这两个特征峰,表明 DOPA 成功包覆在 CNT 表面。

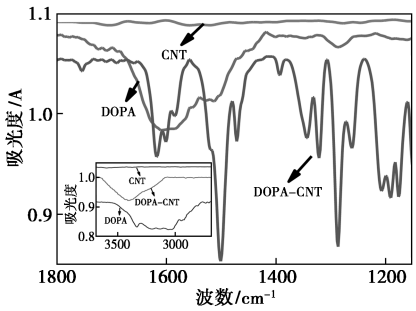

图 3 DOPA-CNT 的 FT-IR 谱图(插图为局部放大图)

图 4 为 DOPA-CNT 的 RL 谱图。由图可见,未改性 CNT 在 1350cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 出现两个明显的吸收峰,主要由 CNT 结构缺陷造成。并且 DOPA 由于苯环的拉伸变形在 1287cm^{-1} 和 1608cm^{-1} 处有峰出现。所以 DOPA 包覆 CNT 后,DOPA-CNT 在 1300cm^{-1} 和 1614cm^{-1} 出现了 DOPA 上苯环的拉伸变形峰,以及 CNT 本身在 1580cm^{-1} 和 1350cm^{-1} 处的峰。因此,DOPA 成功包覆在 CNT 的表面。

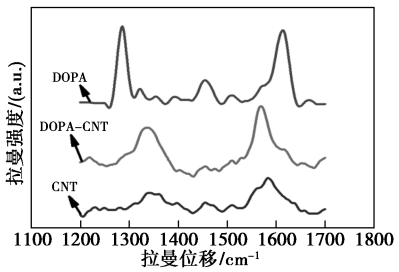

图 4 DOPA-CNT 的 RL 谱图

2.3 TEM 分析

CNT 和 DOPA-CNT 的 TEM 图及 DOPA-

CNT 的能谱(EDS)图见图 5。由图可见，DOPA-CNT 表面变得粗糙，出现明显的包覆层，厚度约 7nm 左右，这是 DOPA 自聚合包覆在 CNT 表面形成的。并且从 EDS 中可以清楚看到 Fe 元素存在于 DOPA-CNT 上。这是因为加入的 Fe^{3+} 已经成功与 CNT 表面上的 DOPA 配位。

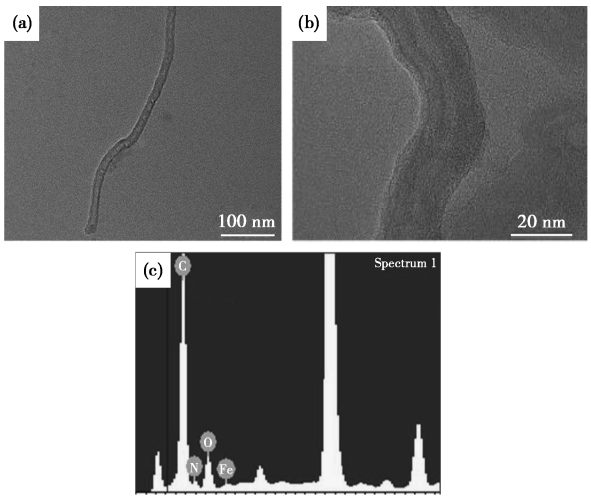

图 5　CNT(a，×10 万倍)和 DOPA-CNT 的 TEM 图(b，×40 万倍)及 DOPA-CNT 的 EDS 谱图(c)

2.4　力学性能分析

1#、2# 和 3# 对复合材料力学性能的影响见图 6。

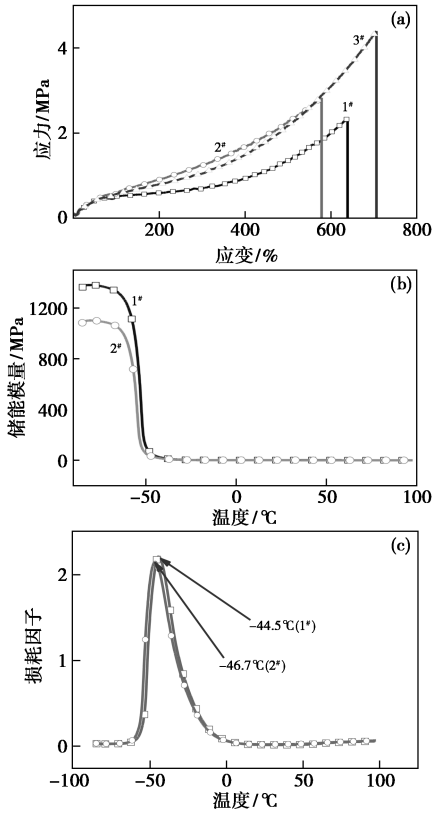

图 6　1#、2# 和 3# 对复合材料力学性能的影响[(a)应力-应变；(b)储能模量；(c)损耗因子]

由图 6(a)可知，三配位结构复合材料力学强度为 4.3MPa，而没有配位结构复合材料的力学强度为 2.31MPa。这是由于 $Fe[DOPA]_3$ 配位结构在复合材料中起到交联作用，从而提高了拉伸强度。由图 6(b)可知，当温度低于 −50℃ 时，复合材料 NR-CNT-$Fe[DOPA]_3$0.5 的储能模量(E')明显高于没有配位结构的 NR-CNT-DOPA0.5 复合材料，可能是因为三配位结构在复合材料中形成了以 CNT 为中心的交联结构，从而提高了复合材料的模量。由图 6(c)可知，三配位结构复合材料玻璃化转变温度(T_g)比没有配位结构复合材料的 T_g 高 2℃ 左右，这是因为配位交联网络的存在使得分子间的相互作用增强，链的运动变得困难，从而使 T_g 升高。通常情况下橡胶在硫化交联之后，损耗因子(tanδ)会降低，然而由于 $Fe[DOPA]_3$ 是一种动态的配位键，在断裂-连接过程中，配位键能够吸收能量，因此 tanδ 不但没有降低反而升高，从而提高了橡胶的阻尼性能。

本研究的目的是把 DOPA 引入到 NR 中，通过 DOPA 与 Fe^{3+} 之间的配位作用，赋予材料自修复性能。用刀片在 NR-CNT-$Fe[DOPA]_3$0.5 和 NR-CNT-DOPA0.5 表面划一道裂口，然后将带有划痕的两个样品在常温条件下修复 24h，其变化情况见图 7。由图可见，未修复之前，NR-CNT-$Fe[DOPA]_3$0.5 和 NR-CNT-DOPA0.5 表面均存在明显的裂口，当室温修复 24h 之后，NR-CNT-$Fe[DOPA]_3$0.5 表面的裂口闭合，而 NR-CNT-DOPA0.5 表面仍存在明显的裂口。这说明 NR-CNT-$Fe[DOPA]_3$0.5 中的 $Fe[DOPA]_3$ 在复合材料修复过程中发挥着重要作用。

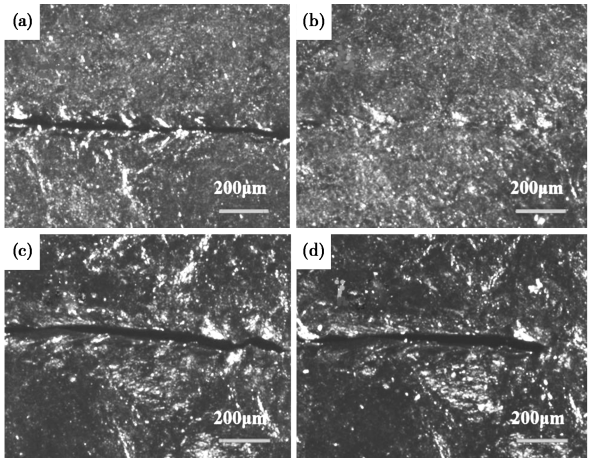

图 7　NR-CNT-$Fe[DOPA]_3$0.5(a—b)和 NR-CNT-DOPA0.5(c—d)修复性能对照图(×50 倍)[(a)、(c)修复前；(b)、(d)修复后]

不同因素对复合材料修复性能的影响见图 8。从图 8(a)可见，常温修复 24h 后，随着 DOPA 含量的提高，复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都得到提高。当 DOPA 含量达到 1.5g 时，复合材料的拉伸强度达到 1.2MPa，这是因为随着 DOPA 含量的提高，涂覆在 CNT 表面的 DOPA 厚度和均匀度提高，从而提高了 CNT 在复合材料中的分散，并且体系中 $Fe[DOPA]_3$ 配位键数量增多，复合材料力学性能越好。不同配位键 $Fe[DOPA]_X$ 对复合材料修复性能产生不同的影响。由图 8(b)可知，常温修复 24h 后，复合材料的拉伸强度随着 DOPA 与 Fe^{3+} 配位数量的增加而提高，含有 $Fe[DOPA]_3$ 配位结构复合材料的拉伸强度得到最大程度的恢复。这主要是因为三配位结构 $Fe[DOPA]_3$ 比二配位 $Fe[DOPA]_2$ 和一配位 Fe[DOPA]能够在复合材料中起到更好的交联作用，从而提高了复合材料的力学性能。从图 8(c)可见，NR-CNT-$Fe[DOPA]_3$0.5 的修复时间越长，拉伸强度恢复的越多。

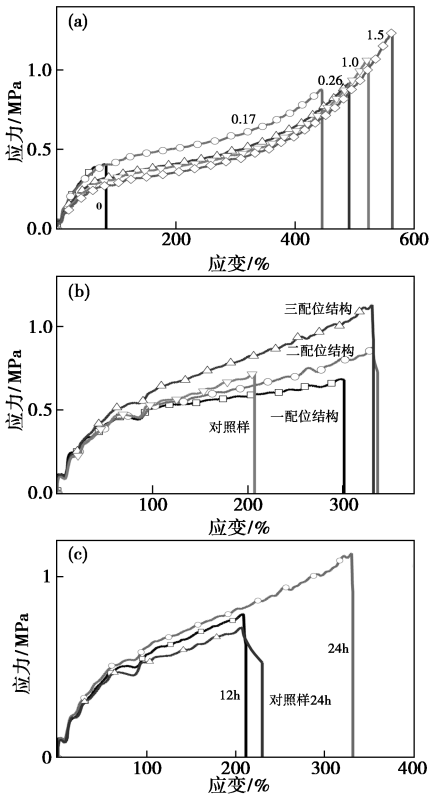

图 8 不同因素对复合材料修复性能的影响

[(a)不同 DOPA 含量复合材料；(b)不同配位结构复合材料；(c)不同修复时间的三配位复合材料]

3 结论

将 $Fe[DOPA]_3$-CNT 加入到 NRL 中，制备出在室温下具有一定自修复性能的复合材料。Fe^{3+} 与 DOPA 能够形成 3 种配位结构，三配位复合材料力学强度最大，可达到 4.3MPa；在复合材料中，随着 DOPA 含量的增加，复合材料中配位键含量提高，并且 CNT 表面的 DOPA 涂层厚度提高，从而提高了 CNT 在基体材料中的分散性；由于 $Fe[DOPA]_3$ 具有动态可逆性，因此在复合材料受到外力时，配位键可以消耗能量，从而提高复合材料的阻尼性能。

参考文献

[1] Li G. Poly(vinyl alcohol)-poly(ethylene glycol) double-network hydrogel: a general approach to shape memory and self-healing functionalities[J]. Langmuir, 2015, 31(42): 11709-11716.

[2] Nakahata M, Takashima Y, Yamaguchi H, et al. Redox-responsive self-healing materials formed from host-guest polymers[J]. Nature Communications, 2011, 2(1): 511.

[3] Schussele A C, Nubling F, Thomann Y, et al. Self-healing rubbers based on NBR blends with hyperbranched polyethylenimines[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2012, 297(5): 411-419.

[4] Xu C, Cao L, Lin B, et al. Design of self-healing supramolecular rubbers by introducing ionic cross-links into natural rubber via a controlled vulcanization[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(27): 17728-17737.

[5] Kim B J, Oh D X, Kim S, et al. Mussel-mimetic protein-based adhesive hydrogel[J]. Biomacromolecules, 2014, 15(5): 1579-1585.

[6] Martin R, Rekondo A, Echeberria J, et al. Room temperature self-healing power of silicone elastomers having silver nanoparticles as crosslinkers[J]. Chemical Communications, 2012, 48(66): 8255-8257.

[7] Shi Y, Wang M. A conductive self-healing hybrid gel enabled by metal-ligand supramolecule and nanostructured conductive polymer[J]. Nano Letters, 2015, 15(9): 6276-6281.

[8] Hohlbein N, Shaaban A, Bras A R, et al. Self-healing dynamic bond-based rubbers: understanding the mechanisms in ionomeric elastomer model systems[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(32): 21005-21017.

[9] Rahman M A, Penco M, Peroni I, et al. Self-repairing systems based on ionomers and epoxidized natural rubber blends[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(12): 4865-4874.

[10] Li C, Wang C, Keplinger C, et al. A highly stretchable autonomous self-healing elastomer[J]. Nature Chemistry, 2016, 8(6): 618-624.

(下转第 229 页)