

## 特约来稿

## 基于邻苯二酚氢键作用的自修复弹性体的合成与表征

王世祥<sup>1,2</sup>, 刘佳益<sup>1,2</sup>, 黄光速<sup>1,2</sup>, 吴锦荣<sup>1,2\*</sup>

(1. 四川大学 高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065; 2. 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065)

**摘要:**将邻苯二酚乙烯基单体(DMA)与丙烯酸丁酯(BA)通过自由基共聚得到无规聚合物BA-Co-DMA,并对其进行结构表征和性能测试。结果表明:邻苯二酚引入丙烯酸酯聚合物中,得到力学性能和自修复性能优异的热塑性弹性体;傅里叶变换红外光谱分析表明,BA-Co-DMA的邻苯二酚之间形成氢键,赋予其良好的自修复性能;原子力显微镜观察到的相分离表明,邻苯二酚基团之间的相互作用产生聚集体,在BA-Co-DMA中形成物理交联网络;高温促进了分子运动加剧,BA-Co-DMA断裂试样在60℃下修复12 h的自修复效果良好。

**关键词:**自修复;弹性体;邻苯二酚;丙烯酸丁酯;氢键;相分离;交联;合成;结构表征

**中图分类号:**TQ334.9

**文章编号:**1000-890X(2019)08-0563-06

**文献标志码:**A

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2019.08.0563

自修复弹性体在受损后能够全部或部分修复,在航空航天、交通运输、可穿戴电子器件和传感器等领域具有广阔的应用前景。为了实现自修复性能,需要在弹性体中构建氢键、配位键、离子键和 $\pi$ - $\pi$ 作用等动态键,这些动态键虽然可以赋予弹性体较高的自修复效率,但是其键能较低,使得弹性体的力学性能较差(拉伸强度往往低于4 MPa),研发兼具优异自修复性能和良好力学性能的弹性体成为材料领域的研究热点。

酚类物质广泛分布于自然界的高等植物、真菌、细菌以及动物等中<sup>[1-2]</sup>,其中最具代表性的邻苯二酚类衍生物以其独特的物理性质和化学性质在生物系统的生化过程中起着重要作用,成为近20年来生物化学和材料领域的研究热点<sup>[3-6]</sup>。

20世纪80年代,J. H. Waite等<sup>[7]</sup>在贻贝的多酚提取液中首次发现儿茶酚类衍生物的粘性蛋白及其具有可以粘附几乎一切物质的性质。之后众多研究者对这一物质及其粘附性展开了大量研究,

并促进该领域取得重大进展。从分子层面上,人们利用化学手段揭示了邻苯二酚及其氧化物邻苯醌可与有机体在界面产生氢键作用<sup>[8]</sup>,亦可与无机体在界面产生与金属和非金属原子的配位络合作用<sup>[9]</sup>,这正是其强大粘附力的来源。另外,这些结构之间还可以形成氢键、邻苯二酚-金属离子配位键、B—O键等动态非共价键以及氧化型邻苯二酚的共价交联,这使人们看到邻苯二酚的这些性质在材料增强增韧、仿生自修复、生物医药、电化学等领域的应用前景<sup>[10-14]</sup>。此后,人们的研究专注于通过分子设计、化学合成以及控制聚合方法,获得结构和功能上可调控的聚合物大分子。

本工作选择两种单体,通过引入邻苯二酚结构,合成一种高性能自修复弹性体,并通过核磁共振氢谱和红外光谱表征结构,同时测试力学性能并分析微观形貌,为制备兼具优异自修复性能和良好力学性能的聚合物提供思路。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料和试剂

丙烯酸丁酯(BA),纯度为99%,日本东京化成工业株式会社产品;四硼酸钠,纯度为99%,

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51873110)

**作者简介:**王世祥(1991—),男,河南商丘人,四川大学在读硕士研究生,主要从事自修复弹性体的研究。

\*通信联系人(wujinrong@scu.edu.cn)

Adamas-Beta试剂有限公司产品;碳酸氢钠,纯度为99.5%,General-Reagent试剂有限公司产品;多巴胺盐酸盐,纯度为94%,J&K百灵威科技有限公司产品;无水硫酸镁,纯度为99%,成都市科隆化学制品有限公司产品;偶氮二异丁腈(AIBN),天津市科密欧化学制品有限公司产品;甲基丙烯酸酐、乙酸乙酯、四氢呋喃、无水乙醇和正己烷,Adamas上海泰坦科技有限责任公司产品。

## 1.2 主要设备与仪器

RE-52型旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂产品;Bruker ASCEND 400MHz型核磁共振波谱仪,瑞士布鲁克公司产品;Thermo-Fisher NIOOLET-560型傅里叶转换红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司产品;Instron5967型万能试验机,美国英斯特朗公司产品;Smart SPM型原子力显微镜,美国AIST-NT公司产品。

## 1.3 试样制备

### 1.3.1 邻苯二酚乙烯基单体(DMA)合成

参考文献[15],称取20 g四硼酸钠和8 g碳酸氢钠,将其在200 mL去离子水中溶解(碳酸氢钠能完全溶解而四硼酸钠有相当部分不能溶解),然后将溶液转移至500 mL三口烧瓶中。再称取10 g多巴胺盐酸盐加入三口烧瓶中,在氩气气氛下搅拌20 min。量取9.4 mL甲基丙烯酸酐,通过恒压漏斗逐滴加入三口烧瓶中。保持体系pH值在8以上,必要时加入适量 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液,在室温下反应14 h。向体系中加入150 mL乙酸乙酯,抽滤除去不溶物,分液。向水相中加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸,调节pH值至2以下;再加入150 mL乙酸乙酯萃取、分液,重复萃取操作两次,将得到的萃取液合并,加入无水硫酸镁过夜除水。过滤后将滤液通过旋转蒸发仪浓缩至约50 mL,向其中加入450 mL冷的正己烷,在剧烈搅拌下将悬浮体系在4 °C下反应12 h,得到尽可能多的产物(DMA)。最后过滤、减压、干燥,得到9.45 g产物。如有必要,可通过重结晶纯化产物。

### 1.3.2 聚合物BA-co-DMA的制备

通过碱性氧化铝柱除去BA中的阻聚剂,取15.36 g BA,4.42 g DMA,0.16 g AIBN以及40 mL无水乙醇加入100 mL三口烧瓶,形成亮黑色溶液。通过双排管使用冻-融循环除去氧气,在

70 °C氩气气氛下反应16 h。将聚合物溶液在去离子水中沉淀3次以除去多余的DMA单体及其均聚物,干燥后用四氢呋喃重新溶解,再在正己烷中沉淀3次以除去多余的BA及其均聚物,得到纯净的聚合物BA-co-DMA。

### 1.3.3 BA-co-DMA膜的制备

将一定质量的BA-co-DMA溶于四氢呋喃中,配置成 $1 \text{ g} \cdot (100 \text{ mL})^{-1}$ 的四氢呋喃溶液,再将其倒入平底光滑的聚四氟乙烯模具(100 mm×100 mm)中。然后在通风橱内蒸发溶剂至不再流动,再在真空烘箱中放置24 h以上,设定温度为40 °C,压力为10 kPa,得到厚度为0.8~1.2 mm的BA-co-DMA膜。

## 1.4 测试分析

(1)核磁共振氢谱。称取3~8 mg的BA-co-DMA试样,溶于0.55 mL氘代二甲基亚砜或氘代氯仿中,采用核磁共振波谱仪在室温下测试。小分子物质扫描次数为16,聚合物扫描次数为128。

(2)红外光谱。配置BA-co-DMA的氯仿稀溶液,将其滴1滴到溴化钾盐片上,待溶剂挥发干,利用红外光谱仪(采用透射模式)在室温下测试样品的红外光谱;对样品进行边加热边采集光谱,可获得样品的原位升温红外光谱。

(3)力学性能。将BA-co-DMA膜裁成哑铃形试样,在室温下测试力学性能。

(4)微观形貌。配置BA-co-DMA的稀溶液,用匀胶机将其旋涂至硅片上,形成厚度极小的薄膜,用原子力显微镜观察其表面微观形貌。

(5)自修复性能。用光洁的刀片将裁好的哑铃形试样从中间切断,断面尽量整齐光滑,然后将断面完好接触,再将试样在一定条件下修复。

## 2 结果与讨论

### 2.1 核磁共振氢谱

BA-co-DMA的核磁共振氢谱见图1。

从图1可以看出,d峰为BA与氧原子相邻的亚甲基氢的特征峰,e峰为DMA两个酚羟基氢的特征峰,j峰为DMA氨基氢的特征峰。通过积分计算,可以得到DMA和BA物质的量比为1/5.8,与两种单体的投料比一致。本工作采用不同物质的量比

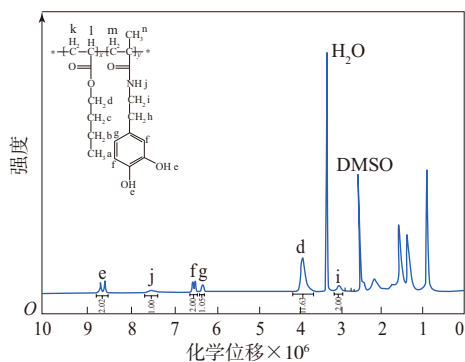


图1 BA-co-DMA的核磁共振氢谱

单体进行聚合,核磁共振氢谱结果显示,聚合物组成与单体投料比一致。

## 2.2 红外光谱

聚丙烯酸丁酯(PBA)和BA-co-DMA的红外光谱见图2。

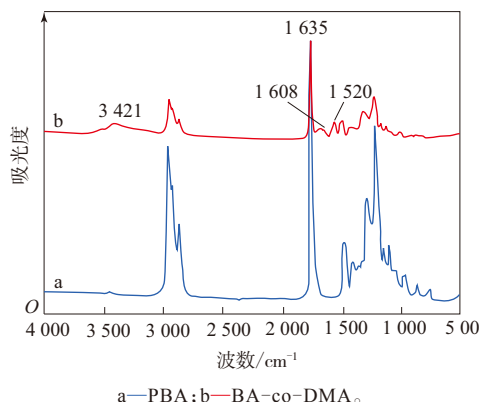
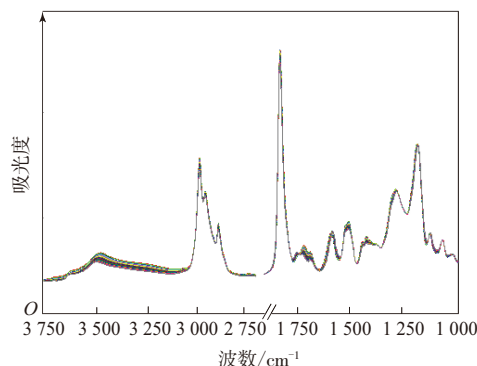


图2 PBA和BA-co-DMA的红外光谱

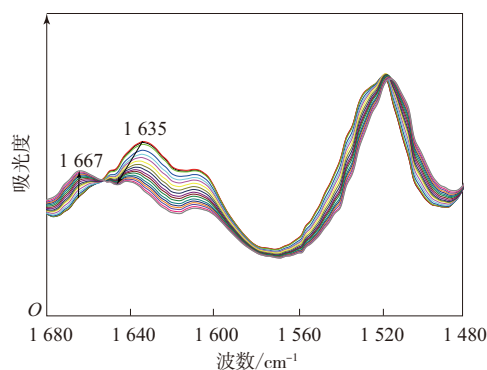
从图2可以看出,与PBA相比,BA-co-DMA成功引入邻苯二酚:波数1608和1520  $\text{cm}^{-1}$ 处分别出现苯环C—C键伸缩振动吸收峰和N—H键弯曲振动吸收峰,波数1635  $\text{cm}^{-1}$ 处出现邻苯二酚初级氧化型醌的C=O键的吸收峰,波数3421  $\text{cm}^{-1}$ 处为酚羟基吸收峰。

BA-co-DMA的升温红外光谱见图3。

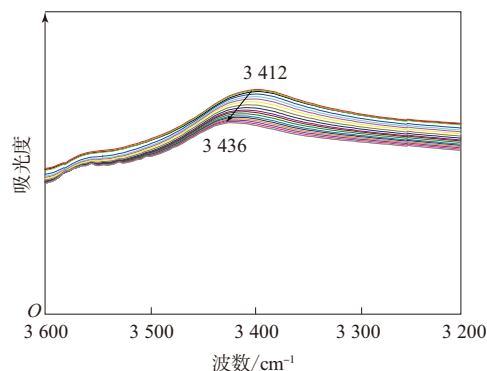
从图3可以看出:随着温度升高,波数1635  $\text{cm}^{-1}$ 处初级氧化型醌C=O键吸收峰强度减弱,并向高波数小幅移动(约为7  $\text{cm}^{-1}$ ),波数1667  $\text{cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰,为邻苯二酚的完全氧化型邻苯醌C=O键的吸收峰;波数3412  $\text{cm}^{-1}$ 处O—H键吸收峰强度减弱并向高波数方向移动至3436  $\text{cm}^{-1}$ 处。这表明随着温度升高,邻苯二酚向其氧化型



(a) 全局图



(b) 局部图



(c) 局部图

箭头表示温度升高方向:25~125  $^{\circ}\text{C}$ 。

图3 BA-co-DMA的升温红外光谱

醌式结构转变,羟基减少,因此氢键受到破坏且数量减少(见图4)。

## 2.3 力学性能

BA-co-DMA膜的拉伸应力-应变曲线见图5。

从图5可以看出:BA-co-DMA膜具有较高的力学强度和韧性;在拉伸速率为100  $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 下,BA-co-DMA膜的拉伸强度达到4 MPa;在拉伸速率为50  $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 下,拉断伸长率超过600%。众所周

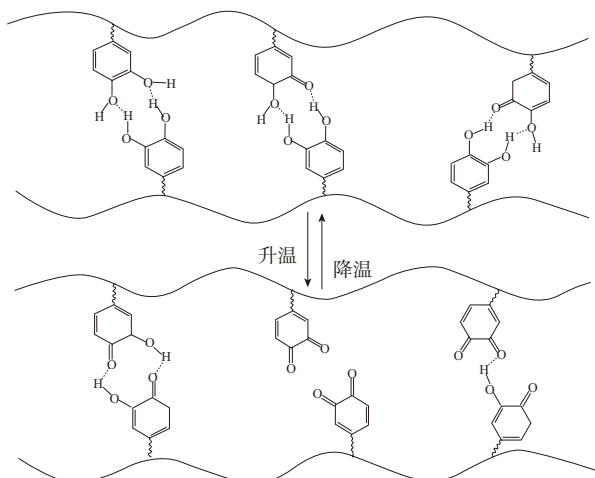
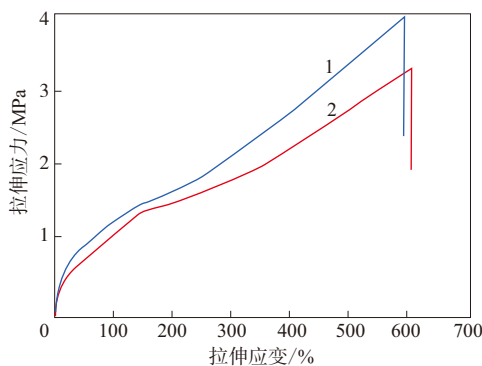


图4 BA-co-DMA中邻苯二酚结构随温度变化示意



拉伸速率/( $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ): 1—100; 2—50。

图5 BA-co-DMA膜的拉伸应力-应变曲线知,PBA的玻璃化温度( $T_g$ )非常低(约为 $-55^\circ\text{C}$ ),室温下为粘流态液体,而BA与DMA共聚得到的BA-co-DMA具有相当好的力学性能。原因主要有以下两点:1)DMA双键上连接甲基,加上苯环结构,使得BA-co-DMA链柔顺性较低, $T_g$ 升高;2)邻苯二酚的羟基之间产生氢键作用,苯环之间的 $\pi$ - $\pi$ 电子作用产生堆叠,两种作用使邻苯二酚形成聚集体,造成BA-co-DMA微相分离,形成物理交联网络。

此外,对BA-co-DMA膜进行力学性能测试时发现,试样在到达拉伸率之前,出现类似于塑料的银纹化;而在达到拉伸率之后竟能够缓慢回复至原始长度,被夹具作用的试样两端的扭曲变形也能完全回复至原始形状。这些现象都说明BA-co-DMA膜中存在较强的网络结构。

#### 2.4 微观形貌

用原子力显微镜观察BA-co-DMA的微观形

貌,见图6。

从图6可以看出,BA-co-DMA中存在直径为 $200 \sim 300 \text{ nm}$ 的聚集体。分析认为,这可能是由于邻苯二酚相互作用产生聚集体,从而造成BA-co-DMA微相分离及形成物理交联网络。

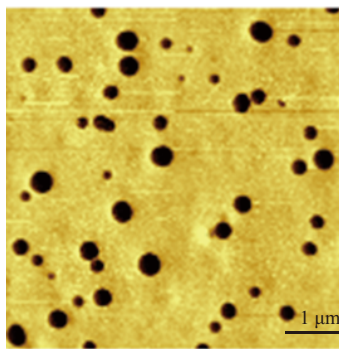
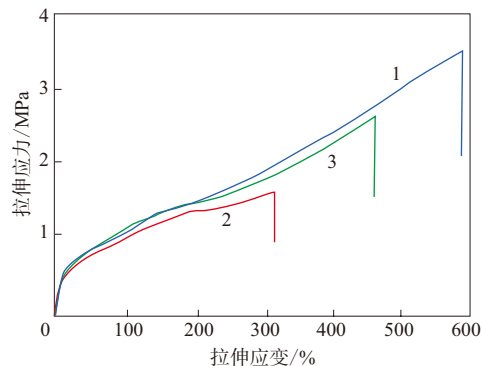


图6 BA-co-DMA膜的微观形貌

#### 2.5 自修复性能

从以上结果可知,BA-co-DMA产生了聚集体,这种聚集体产生主要是基于邻苯二酚之间的氢键作用。以下考察该现象对BA-co-DMA自修复性的影响。

修复BA-co-DMA膜的拉伸应力-应变曲线见图7。



1—原试样;试样修复条件:2— $25^\circ\text{C} \times 12 \text{ h}$ ;3— $60^\circ\text{C} \times 12 \text{ h}$ 。

图7 修复BA-co-DMA膜的拉伸应力-应变曲线

从图7可以看出:在 $25^\circ\text{C}$ (室温)下试样修复效果较差,而在 $60^\circ\text{C}$ 下修复 $12 \text{ h}$ ,试样的修复效果良好,说明温度对修复效率的影响显著。事实上 $60^\circ\text{C}$ 下修复试样在拉伸测试时没有从原断裂面断裂,说明原断裂面得到了充分修复,但拉伸强度和拉伸率仍达不到原始试样水平。分析认为,高温促使分子运动加剧,在试样断裂面破坏的氢键重新缔合,使断裂面得到一定修复;但在较高温

度下,氢键变得不稳定,试样内部聚集体因此受到破坏,故试样的物理交联网络遭受破坏,拉伸强度和拉断伸长率降低。

### 3 结论

(1)合成含有邻苯二酚官能团的DMA,并将其与极性相对较小的BA共聚,得到二者的无规共聚物BA-co-DMA。

(2)升温红外光谱分析表明,BA-co-DMA在邻苯二酚之间形成了氢键,且随着温度升高氢键被破坏,氢键赋予了聚合物良好的自修复性。

(3)力学性能测试表明,BA-co-DMA膜的拉伸强度达到4 MPa,拉断伸长率超过600%,力学性能较好,且BA-co-DMA膜在达到最大形变后仍能完全回复至原始形态。

(4)BA-co-DMA相分离现象表明,BA-co-DMA膜具有较好的力学性能且能够完全回复形变,可能是由于邻苯二酚之间的相互作用产生聚集体,聚合物内部形成物理交联网络。

(5)高温促使分子运动加剧,使BA-co-DMA断裂面破坏的氢键重新缔合,断裂面得到一定修复,在60℃下修复12 h的BA-co-DMA膜具有良好的修复效果。

### 参考文献:

- [1] Dai J, Mumper R J. Plant Phenolics: Extraction, Analysis and Their Antioxidant and Anticancer Properties[J]. *Molecules*, 2010, 15: 7313–7352.
- [2] Crozier A, Jaganath I B, Clifford M N. Dietary Phenolics: Chemistry, Bioavailability and Effects on Health[J]. *Natural Product Reports*, 2009, 26, 1001–1043.
- [3] Faure E, Falentin-Daudré C, Jérôme C, et al. Catechols as Versatile Platforms in Polymer Chemistry[J]. *Progress in Polymer Science*,

- 2013, 38: 236–270.
- [4] Sedó J, Saiz-Poseu J, Busqué F, et al. Catechol-based Biomimetic Functional Materials[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25: 653–701.
- [5] Lee B P, Messersmith P B, Israelachvili J N, et al. Mussel-Inspired Adhesives and Coatings[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2011, 41: 99–132.
- [6] Zhang H, Zhao T, Newland B, et al. Catechol functionalized Hyperbranched Polymers as Biomedical Materials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 35: 1566–1572.
- [7] Waite J H, Tanzer M L. Polyphenolic Substance of *Mytilus Edulis*: Novel Adhesive Containing L-dopa and Hydroxyproline[J]. *Science*, 1981, 212(4498): 1038–1040.
- [8] Schnurrer J, Lehr C M. Mucoadhesive Properties of the Mussel Adhesive Protein[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 1996, 141: 251–256.
- [9] Pillai K V, Renneckar S. Cation-interactions as a Mechanism in Technically Lignin Adsorption to Cationic Surfaces[J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(4): 798–804.
- [10] Dalsin J L, Hu B H, Lee B P, et al. Mussel Adhesive Protein Mimetic Polymers for the Preparation of Nonfouling Surfaces[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(14): 4253–4258.
- [11] Dalsin J L, Lin L, Tosatti S, et al. Protein Resistance of Titanium Oxide Surfaces Modified by Biologically Inspired mPEG-DOPA[J]. *Langmuir*, 2005, 21(2): 640–646.
- [12] Tyson C A, Martell A E. Equilibria of Metal Ions with Pyrocatechol and 3, 5-di-tert-butylpyrocatechol[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1968, 90(13): 3379–3386.
- [13] Sever M J, Wilker J J. Absorption Spectroscopy and Binding Constants for First-row Transition Metal Complexes of a DOPA-containing Peptide[J]. *Dalton Transactions*, 2005(6): 813–822.
- [14] 赵敏. 一种用于橡胶材料自修复的微胶囊的制备方法[J]. *橡胶工业*, 2015, 62(4): 244.
- [15] Lee H, Lee B P, Messersmith P B. A Reversible Wet/Dry Adhesive Inspired by Mussels and Geckos[J]. *Nature*, 2007, 448(7151): 338–341.

收稿日期: 2019-04-16

## Synthesis and Characterization of Self-healing Elastomers Based on Hydrogen Bonding of Catechol

WANG Shixiang<sup>1,2</sup>, LIU Jiayi<sup>1,2</sup>, HUANG Guangsu<sup>1,2</sup>, WU Jinrong<sup>1,2</sup>

(1. Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. National Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** In this study, a random copolymer (BA-co-DMA) of catechol vinyl monomer (DMA) and butyl acrylate (BA) was prepared, and its structure and properties were characterized. The results showed

that, when catechol was introduced into acrylate polymer, the resulted random copolymer was a thermoplastic elastomer with excellent mechanical properties and self-healing properties. FTIR measurement demonstrated that BA-co-DMA formed hydrogen bonds between catechol groups, which endowed the material with excellent self-healing properties. The phase separation observed by AFM revealed that the interaction between catechol groups led to the formation of aggregates and physical cross-linked network within the polymers. The fracture of BA-co-DMA sample could be self-repaired after 12 hours at 60 °C and the high healing efficiency was achieved by increasing the molecular mobility with high temperature.

**Key words:** self-healing; elastomer; catechol; butyl acrylate; hydrogen bond; phase separation; cross-linking; synthesis; structure characterization

普利司通 Turanza QuietTrack 轮胎提供全天候性能 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年4月29日报道:

普利司通美洲公司的最新 Turanza 旅行轮胎(见图1)以湿地、冬季和耐磨性能为突出特点,有 128 800 km (80 000英里)有限里程担保。



图1 Turanza QuietTrack 轮胎

普利司通称, 相对其替代的上代产品 Turanza Serenity Plus 轮胎, Turanza QuietTrack 轮胎的湿地牵引性能提高20%, 雪地牵引性能提高44% (这两项测试是以215/55R17轮胎装于BMW 328i车型进行的内部试验)。

该轮胎由普利司通4项新技术支撑。

**QuietTrack:** 轮胎因防止高频噪声、确保更安静行驶的新消声技术而得名。

**ComfortCruise:** 该技术采用圆形接地面, 并优化胎体形状, 减轻路面振动而行驶平稳, 提高了行驶舒适性能。

**HydroTrack:** 该技术利用全深胎面花纹沟和开放胎肩狭槽, 有助于加强排水, 减少湿滑风险。

**EdgePerformance:** 专利全深胎面设计确保轮胎在128 800 km的全寿命周期内的高使用性能。

Turanza QuietTrack 轮胎现有37个规格, 覆盖目前道路上行驶车型的86%以上。

(吴秀兰摘译 赵敏校)

**新型生物基橡胶技术通过中期检查** 2019年5月14日, 北京化工大学牵头的新型生物基橡胶材料制备技术及应用示范项目通过了科技部高技术研究发展中心组织的中期检查。

该项目由北京化工大学牵头, 联合沈阳化工大学、山东玲珑轮胎股份有限公司、彤程新材料集团股份有限公司等17家单位共同承担。

该项目围绕新型生物基橡胶材料制备及应用技术, 开发的强水剪切配合球磨技术与酶解预处理配合溶剂高效提取技术, 分别提高了蒲公英橡胶与杜仲橡胶的提胶率和纯度; 制备出高分子质量、低玻璃化温度的生物基衣康酸酯橡胶和生物基共聚酯橡胶; 试制出蒲公英橡胶雪地轮胎、杜仲橡胶全钢载重子午线轮胎、生物基衣康酸酯橡胶轮胎、蒲公英橡胶选矿内衬样片、杜仲橡胶基超耐磨输送带、生物基共聚酯橡胶增韧聚乳酸样品和耐低温密封样品。

项目中期检查采取现场检查 and 会议交流方式进行。项目专项办和专家组考察了生物基共聚酯弹性体百吨级试验线, 听取了项目负责人的中期执行情况汇报。

专家组质询和讨论后认为, 该项目达到了预期目标和考核指标, 总体进展良好, 同意通过中期检查。项目专家还就项目成果凝练、项目合作与衔接、推进项目成员单位之间的协同创新、项目财务管理等方面提出了建议和意见。

(摘自《中国化工报》, 2019-05-22)