

特约来稿

接枝 β 寡肽制备强韧热塑性聚异戊二烯

许燃,白思杰,徐云祥*

(四川大学 高分子科学与工程学院,四川 成都 610065)

摘要:通过新癸酸钕/三异丁基铝/二异丁基氯化铝稀土配位聚合,将异戊二烯(IP)单体和羟基异戊二烯衍生物(IP-OH)无规共聚得到了热塑性羟基聚异戊二烯(PIP-OH),并接枝 β -丙氨酸四肽(β 4A),合成了热塑性 β 四肽聚异戊二烯(PIP- β 4A)。结果表明: β 4A增强和增韧了PIP-OH,PIP- β 4A的拉伸强度为12.07 MPa,为PIP-OH拉伸强度的44.7倍;红外光谱、X射线衍射光谱以及原子力显微镜分析证明 β 4A在PIP基体中形成 β -折叠片层,这是PIP- β 4A性能优异的主要原因。

关键词:聚异戊二烯;寡肽; β -折叠片层;配位聚合;羟基

中图分类号:TQ334;TQ330.1

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)11-0803-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.11.0803



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

异戊橡胶(IR)具有高延展性、高弹性和耐寒性,因此常与其他橡胶配合应用于轮胎、密封件、减震器等制品中,是一种具有重要战略意义的材料^[1-3]。为提高橡胶材料力学性能,往往采用硫化交联,但这种共价交联方式导致橡胶制品难再加工和回收。大量废弃的橡胶制品被焚化、填埋或以低附加值形式回收,导致环境问题和资源浪费^[4-5]。因此,在赋予橡胶优异的物理性能的同时,如何使之兼具可回收性是日前亟待解决的问题。

氢键由于具有方向性和可逆性被利用于可回收高强橡胶网络结构中^[6-7]。例如将氢键作为牺牲键引入橡胶交联网络中,可提高橡胶的强度^[8]。但无序氢键对橡胶性能改善有限,而将氢键单元的聚集状态由离散氢键调整为有序氢键聚集是进一步提高橡胶强度的有效方法^[9]。

种类和结构组成可调的寡肽在有序氢键聚集体的设计中尤其重要。科研工作者们已经开发了許多方法,例如调节多肽种类^[10]和多肽长度^[11]以改变其二级结构,从而在弹性体基体中产生 β -片层纤维纳米微晶^[12]或 α -螺旋结构^[13],提高交联网络强度

和延展性。形成 β -折叠片层的氨基酸残基一般不大,而且不带同种电荷,这样有利于多肽链的伸展,而甘氨酸和丙氨酸在 β -折叠片层结构中出现的概率最高^[14]。Y. ZHAO等^[15]报道了接枝寡聚 β -丙氨酸的聚异丁烯热塑性弹性体;M. TANG等^[16]报道了基于寡聚 α -丙氨酸修饰的聚异戊二烯热塑性弹性体。研究^[17]发现, β -丙氨酸较 α -丙氨酸更易形成 β -折叠片层结构。寡肽自组装形成的极小的薄片状 β -折叠片层结构对弹性体的强度和韧性至关重要。

本工作采用新癸酸钕[Nd(VO)₃]/三异丁基铝[Al(*i*-Bu)₃]/二异丁基氯化铝/[Al(*i*-Bu)₂Cl]稀土配位聚合,用二异丁基氯化铝[Al(*i*-Bu)₂H]屏蔽羟基对催化体系的毒化作用,将异戊二烯(IP)单体和羟基异戊二烯衍生物(IP-OH)共聚合成热塑性羟基聚异戊二烯(PIP-OH);进一步将 β -丙氨酸四肽(β 4A)与PIP-OH接枝,合成热塑性 β 四肽聚异戊二烯(PIP- β 4A)。本工作对PIP-OH和PIP- β 4A的结构进行表征,并测试其力学性能,表明 β 4A在PIP中易形成 β -折叠片层结构,其对弹性体的强度和韧性至关重要。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51973126)

作者简介:许燃(1995—),男,湖北荆州人,四川大学硕士研究生,主要从事异戊橡胶合成与改性研究。

*通信联系人(yxxu@scu.edu.cn)

引用本文:许燃,白思杰,徐云祥.接枝 β 寡肽制备强韧热塑性聚异戊二烯[J].橡胶工业,2021,68(11):803-808.

Citation: XU Ran, BAI Sijie, XU Yunxiang. Preparation of strong and tough thermoplastic polyisoprene by grafting β -oligopeptides[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(11): 803-808.

1 实验

1.1 主要原材料

3,4-二氯-1-丁烯,分析纯(AR),湖北鸣泰化学有限公司产品。乙二醇(EG)和氢氧化钙[Ca(OH)₂],工业级;1,2-二溴乙烷,试剂级(RG);碘化钠(NaI),AR;镁屑,成都科龙化工试剂厂提供。7-溴庚酸乙酯,AR;二异丁基氯化铝,RG;四氯合铜酸二锂(Li₂CuCl₄),RG;四氢铝锂(LiAlH₄),RG;N,N'-二琥珀酰亚胺基碳酸酯(DSC),AR;新癸酸铵,RG,上海迈瑞尔化学技术有限公司产品。三异丁基铝和二异丁基氯化铝,RG,道生化工科技有限公司产品。β-丙氨酸四肽,自制^[16]。

1.2 主要仪器

Bruker AVANCE III HD 400 型核磁共振(NMR)仪,瑞士布鲁克公司产品;Nicolet iS10型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,美国赛默飞世尔科技公司产品;Ultimaiv IV型X射线衍射(XRD)仪,日本理学公司产品;Instron万能试验机,美国英斯特朗公司产品;Smart SPM型原子力显微镜(AFM),美国AIST-NT公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 PIP-OH的制备

正己烷和四氢呋喃(THF)在氩气(Ar)氛围下通过钠/二苯甲酮回流除水,然后再蒸馏使用。异

戊二烯使用前在氩气氛围下通过氢氧化钙回流5 h以上,再蒸馏使用。

PIP-OH的合成路线如图1所示,所有制备操作均在氩气氛围下进行。

第1步,2-氯-1,3-丁二烯格氏试剂的制备。将氢氧化钙(8.15 g, 1.2 mol)溶于乙二醇中,升温至100 °C,逐滴滴加3,4-二氯-1-丁烯(23.2 g, 0.187 mol),收集产物2-氯-1,3-丁二烯,无水干燥后直接进行后续反应。将预先处理的镁屑(0.85 g, 33.885 mmol)加入无水四氢呋喃中,在氩气气氛下加入1,2-二溴乙烷(0.3 mL, 3.38 mmol)、氯化锌(ZnCl₂)溶液(0.2 mL, 0.7 mol · L⁻¹四氢呋喃溶液),再逐滴滴加2-氯-1,3-丁二烯与1,2-二溴乙烷(0.3 mL, 3.38 mmol)的混合溶液,制得2-氯-1,3-丁二烯格氏试剂。

第2步,IP-OH的合成。将7-溴庚酸乙酯溶于丙酮中,并加入碘化钠,在52 °C下反应4 h,得到7-碘庚酸乙酯(12.2 g, 43.0 mmol)。在冰浴下,加入四氯合铜酸二锂(13.0 mL, 0.1 mol · L⁻¹四氢呋喃溶液),随后逐滴加入第1步制得的2-氯-1,3-丁二烯格氏试剂,滴加完成后温度升至室温。最后在0 °C下滴加四氢铝锂(3 g, 2.5 mol · L⁻¹四氢呋喃溶液),反应3 h,缓慢加水淬灭,并用无水乙醚萃取。粗产品通过层析硅胶柱提纯,得到IP-OH。

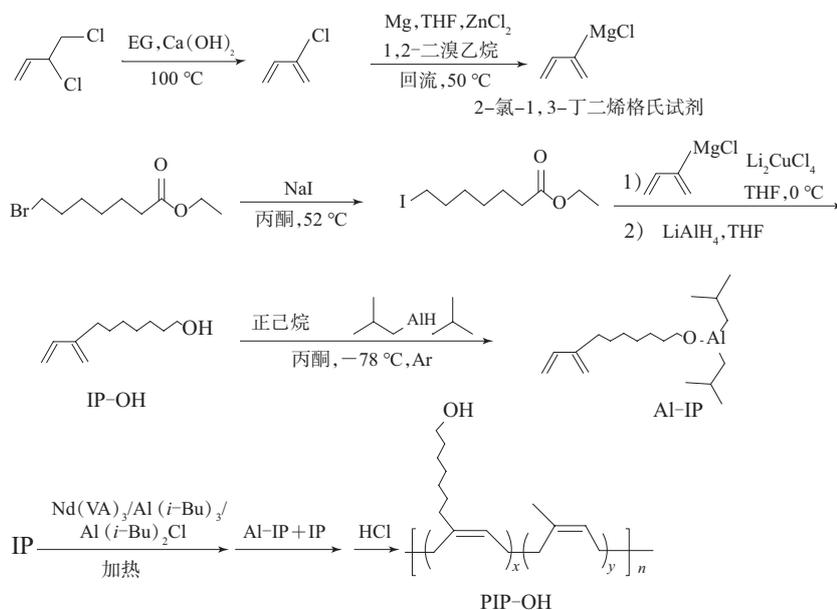


图1 PIP-OH的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of PIP-OH

第3步, 将IP-OH金属化保护得到Al-IP。除水后的IP-OH (8.33 g, 49.54 mmol) 加入超干正己烷, 置于反应瓶中, 用液氮/丙酮冷却至78 °C。然后, 滴加二异丁基氢化铝 (49.54 mmol, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 正己烷溶液), 反应过夜, 制得Al-IP, 将其反应溶液放入手套箱, 测定其固含量为 $57.25 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

第4步, PIP-OH的合成。将新癸酸钕 (278 μL , 0.044 mmol)、异戊二烯 (176 μL , $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 正己烷溶液)、三异丁基铝 (800 μL , $1.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲苯溶液) 和二异丁基氯化铝 (110 μL , 0.088 mmol) 加入反应瓶, 陈化得到预催化溶剂。随后将异戊二烯 (330 mmol, $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 正己烷溶液) 和 Al-IP (1.54 mmol, $57.25 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 正己烷溶液) 置于无水无氧的安瓿中, 加入预催化溶剂, 在50 °C下聚合反应过夜。将所得聚合物分别用酸化水和酸化乙醇洗涤、干燥, 得到18.6 g无色固体PIP-OH, 收率为83.04%。

1.3.2 PIP- β 4A的制备

PIP- β 4A的合成路线如图2所示。

第1步, 将叔丁氧羰基 β 丙氨酸四肽[Boc- β -Ala₄-OCH₂Ph (Ph为苯基)] (500 mg, 1.01 mmol)

溶于二氯甲烷中, 再滴入三氟乙酸 (TFA, 10 mL), 在室温下搅拌过夜, 再通过旋转蒸发浓缩获得 β 4A, 所得产物无需进一步纯化即可直接用于第3步反应。

第2步, 将N,N'-二琥珀酰亚胺基碳酸酯 (DSC, 76.8 g, 300 mmol) 和4-二甲氨基吡啶 (DMAP, 36.9 g, 300 mmol) 溶于四氢呋喃和N,N'-二甲基甲酰胺 (DMF) 的混合溶液中, 再加入3 g PIP-OH的THF溶液。蒸发浓缩后的反应液倒入丙酮中, 收集沉淀物并干燥, 得到灰色弹性体PIP-DSC。

第3步, 将2.88 g PIP-DSC溶于四氢呋喃中, 缓慢向其中加入 β 4A (510 mg, 1.014 mmol) 和N,N'-二异丙基乙胺 (DIPEA, 5.5 mL) 溶液, 室温下搅拌。蒸发浓缩后的反应液倒入水中, 收集沉淀物并干燥得到灰色弹性体PIP- β 4A。通过核磁共振氢谱 (¹H NMR) 计算, 弹性体PIP-OH中羟基被 β 4A修饰的比例约为100%。

1.4 测试分析

1.4.1 ¹H NMR谱

用NMR仪测试, 温度为室温, 频率为400 MHz, 溶液为氘代氯仿, 参比试样为四甲基硅烷 (TMS)。

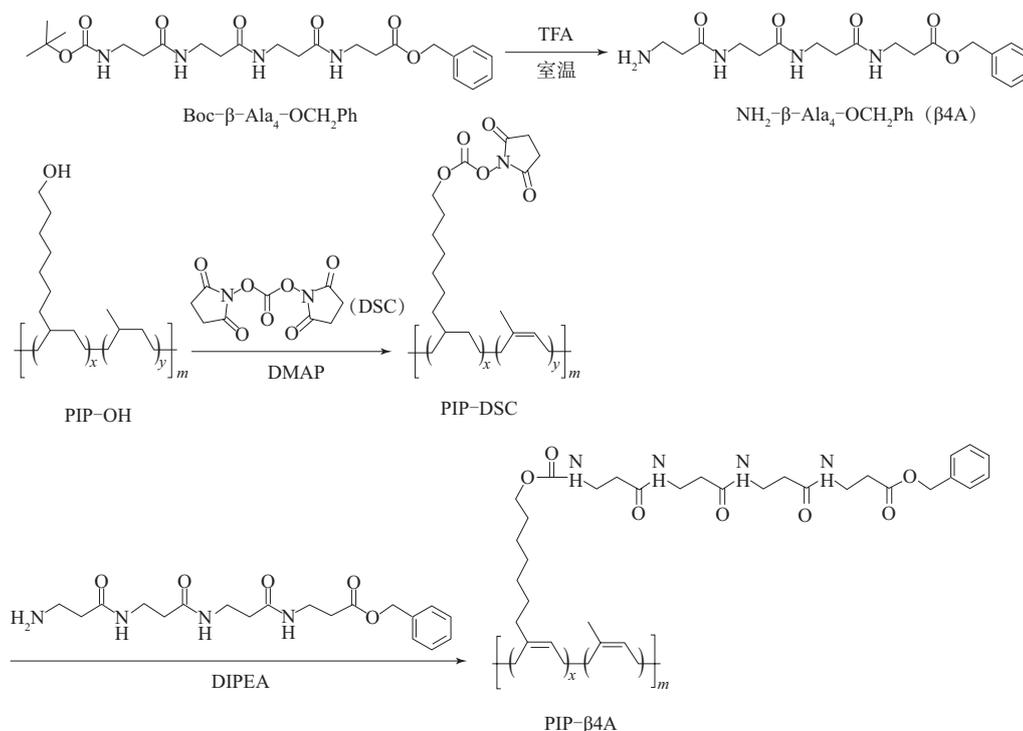


图2 PIP- β 4A的合成路线

Fig. 2 Synthesis route of PIP- β 4A

1.4.2 FTIR谱

用FTIR仪测试,波长范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.4.3 XRD谱

用带有平行光束光学附件的XRD仪测试。

1.4.4 力学性能

在室温下以 $100\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 的拉伸速率在万能试验机上测试。

1.4.5 AFM分析

用弹簧常数为 $3\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 的硅树脂尖端(NSG 10),在共振频率 228.9 kHz 下进行测试。

2 结果与讨论

2.1 PIP-OH和PIP-β4A的接枝结构表征

PIP-OH的 $^1\text{H NMR}$ 谱见图3。

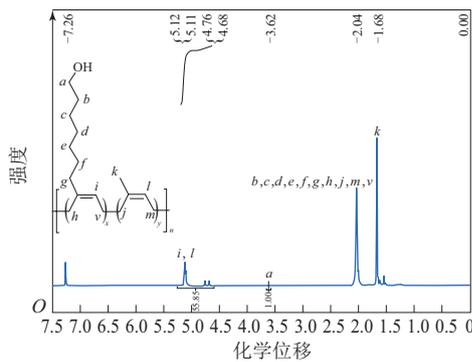


图3 PIP-OH的 $^1\text{H NMR}$ 谱

Fig. 3 $^1\text{H NMR}$ spectrum of PIP-OH

从图3可以看出:本工作成功将IP-OH与异戊二烯共聚,制得PIP-OH;对 $^1\text{H NMR}$ 谱积分,可知聚合物中羟基的物质的量分数约为 $1/112$ 。然后将PIP-OH接枝β4A,制得PIP-β4A。

PIP-β4A的 $^1\text{H NMR}$ 谱如图4所示,对图4的 $^1\text{H NMR}$ 谱积分可以得出,接枝的β4A的物质的量分数约为 $1/114$ 。

2.2 PIP-β4A的次级结构分析

对PIP-OH和PIP-β4A中的寡肽聚集状态进行研究,PIP-OH和PIP-β4A的FTIR如图5所示。

从图5可以看出:波数 $2\,960\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_2-$ 的特征吸收峰,波数 $2\,917$ 与 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_3$ 的特征吸收峰,波数 $1\,664\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}=\text{C}$ 的特征吸收峰等^[18-19];PIP-β4A谱中波数 $1\,540$, $1\,632$ 和 $1\,702\text{ cm}^{-1}$ 处为β-折叠片层结构的特征吸收峰^[20]。

PIP-OH和PIP-β4A的XRD谱如图6所示。

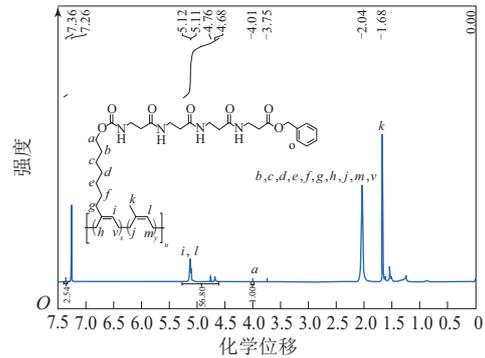


图4 PIP-β4A的 $^1\text{H NMR}$ 谱

Fig. 4 $^1\text{H NMR}$ spectrum of PIP-β4A

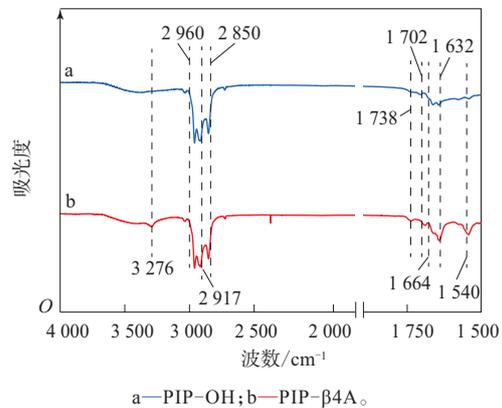


图5 PIP-OH和PIP-β4A的FTIR谱

Fig. 5 FTIR spectra of PIP-OH and PIP-β4A

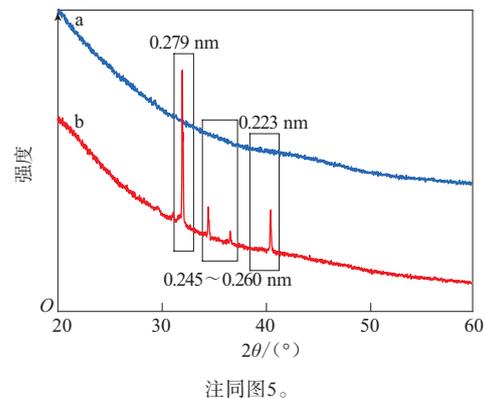


图6 PIP-OH和PIP-β4A的XRD谱

Fig. 6 XRD spectra of PIP-OH and PIP-β4A

从图6可以得出:在β-折叠片层中 $\text{O}\cdots\text{H}$ 距离 $\leq 0.22\text{ nm}$, $\text{O}-\text{N}$ 距离 $\leq 0.32\text{ nm}$, $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ 角度没有限制,在这两个距离中,因为氢键的旋转位置,允许距离增大 0.05 nm ^[21]。PIP-β4A在氢键距离为 0.279 nm 和 $0.22\sim 0.26\text{ nm}$ 处存在明显尖锐

衍射峰,此应为 β -折叠片中氢键的间距。这些都表明 β 4A的引入在PIP基体中形成 β -折叠片层结构。

2.3 PIP-OH和PIP- β 4A的力学性能

PIP-OH和PIP- β 4A的应力-应变曲线如图7所示。

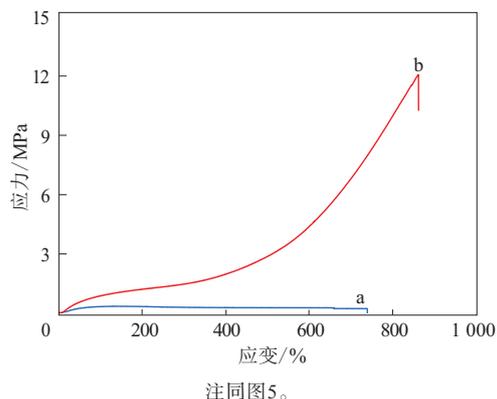


图7 PIP-OH和PIP- β 4A的应力-应变曲线
Fig. 7 Stress-strain curves of PIP-OH and PIP- β 4A

从图7可以看出:PIP-OH的拉伸强度为0.27 MPa,拉断伸长率为740%;而PIP- β 4A的拉伸强度达到12.07 MPa,为PIP-OH拉伸强度的44.7倍,拉断伸长率也达到了862%。

此外经测试,PIP-OH的断裂韧性为 $2.52 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$,而PIP- β 4A的断裂韧性达到 $31.21 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 。说明寡肽在PIP基体中自组装形成的 β -折叠片层聚集结构使其强度明显提高,即 β 4A的修饰极大地提高了弹性体的强度和韧性。

PIP- β 4A的拉伸循环应力-应变曲线见图8。

从图8可以看出,PIP- β 4A的能量损耗随着应变的增大明显提高,这说明拉伸过程中在外力的作用下,氢键逐渐解离造成了较大的能量耗散。

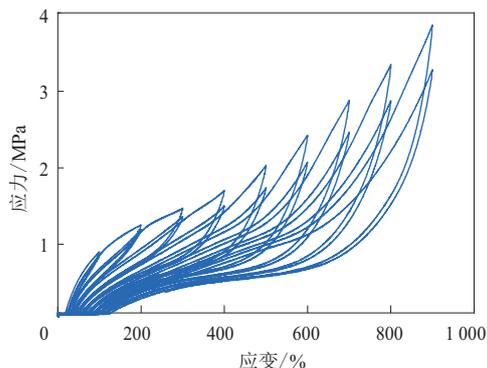
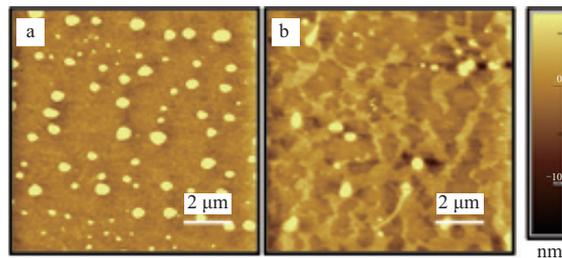


图8 PIP- β 4A的拉伸应力-应变曲线
Fig. 8 Tensile stress-strain curves of PIP- β 4A

在第1次拉伸循环之后,第2次拉伸循环出现了明显的应力软化现象,说明弹性体在第1次拉伸循环中部分氢键被破坏,其微观结构产生变化。

2.4 PIP-OH和PIP- β 4A的形貌分析

用AFM表征PIP-OH和PIP- β 4A的表面形貌,如图9所示。



注同图5。

图9 PIP-OH和PIP- β 4A的AFM高度图
Fig. 9 AFM altitude diagrams of PIP-OH and PIP- β 4A

从图9可以看出:PIP-OH形成了球形聚集,这是典型的PIP表面形貌;PIP- β 4A中寡肽自组装成均匀分布在PIP基体中的连续片状聚集,这表明了 β 4A在PIP基体相中形成了 β -折叠片层,并且 β -折叠片层是PIP- β 4A优异性能的重要原因。

3 结论

(1)通过稀土配位聚合,IP和IP-OH无规共聚,得到了羟基功能化的PIP-OH。

(2)PIP-OH接枝 β 4A,合成了PIP- β 4A, β 4A增强和增韧了PIP-OH,PIP- β 4A的力学性能远远高于PIP-OH。

(3)PIP- β 4A的IR,XRD和AFM结构表征以及力学性能分析证明, β 4A通过氢键在PIP基体中形成了 β -折叠片层,这是提高弹性体力学性能的主要原因。

参考文献:

- [1] ENDO M, NOGUCHI T, ITO M, et al. Extreme-performance rubber nanocomposites for and probing excavating deep oil resources using multi-walled carbon nanotubes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18 (22). DOI: 10. 1002/adfm. 200890096.
- [2] DENG F, ITO M, NOGUCHI T, et al. Elucidation of the reinforcing mechanism in carbon nanotube/rubber nanocomposites[J]. *ACS Nano*, 2011, 5 (5) :3858-3866.
- [3] FANG S, LI F, LIU J, et al. Rubber-reinforced rubbers toward the combination of high reinforcement and low energy loss[J]. *Nano*

- Energy, 2021, 83 (4) : 105822.
- [4] SPERLING L H, MISHRA V. The current status of interpenetrating polymer networks[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 1996, 7 (4) : 197–208.
- [5] FANG Y, ZHAN M, WANG Y. The status of recycling of waste rubber[J]. *Materials & Design*, 2001, 22 (2) : 123–128.
- [6] 唐茂株, 徐云祥, 黄光速, 等. ω端基寡肽对聚异戊二烯橡胶拉伸及结晶性能的研究[C]. 中国化学会2017全国高分子学术论文报告会论文集. 成都: 中国化学会、国家自然科学基金委员会, 2017: 79–80.
- [7] HANG L T, VIET D Q, LINH N P D, et al. Utilization of leather waste fibers in polymer matrix composites based on acrylonitrile-butadiene rubber[J]. *Polymers (Basel)*, 2020, 13 (1) : 117.
- [8] LIU J, WANG S, TANG Z, et al. Bioinspired engineering of two different types of sacrificial bonds into chemically cross-linked cis-1, 4-polyisoprene toward a high-performance elastomer[J]. *Macromolecules*, 2016, 49 (22) : 8593–8604.
- [9] YOSHIDA S, EJIMA H, YOSHIE N. Tough elastomers with superior self-recoverability induced by bioinspired multiphase design[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27 (30). DOI: 10. 1002/adfm. 201701670.
- [10] CLARKE D E, PARMENTER C D J, SCHERMAN O A. Tunable pentapeptide self-assembled β-sheet Hydrogels[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57 (26) : 7709–7713.
- [11] SCAVUZZO J, TOMITA S, CHENG S, et al. Supramolecular elastomers: Self-assembling star-blocks of soft polyisobutylene and hard oligo (β-alanine) segments [J]. *Macromolecules*, 2015, 48 (4) : 1077–1086.
- [12] XU H Y, GU N. *Nanotechnology in Regenerative medicine and drug delivery therapy*[M]. Singapore: Springer Singapore, 2020: 311–360.
- [13] GU L, JIANG Y, HU J. Scalable spider-silk-like supertough fibers using a pseudoprotein polymer[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31 (48) : 1904311.
- [14] 傅明川. 氨基酸自身及氨基酸替代的邻近效应研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2014.
- [15] ZHAO Y, FU L, JIA L. Synthesis characterization, and mechanical and dynamic mechanical studies of β-alanine trimer-grafted SBR[J]. *Polymer*, 2018, 136 (2) : 62–70.
- [16] TANG M, ZHANG R, LI S, et al. Towards a supertough thermoplastic polyisoprene elastomer based on a biomimic strategy[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57 (48) : 15836–15840.
- [17] DHONDGE S S, PALIWAL R L, BHAVE N S, et al. Study of thermodynamic properties of aqueous binary mixtures of glycine l-alanine and β-alanine at low temperatures[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2012, 45 (1) : 114–121.
- [18] ROLERE S, LIENGPAYOON S, VAYSSE L, et al. Investigating natural rubber composition with Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy: A rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously[J]. *Polymer Testing*, 2015, 43 (5) : 83–93.
- [19] NALLASAMY P, MOHAN S. Vibrational spectra of cis-1, 4-polyisoprene[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2004, 28 (1) : 17–26.
- [20] HUANG W, KRISHNAJI S, HU X, et al. Heat capacity of spider silk-like block copolymers[J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (13) : 5299–5309.
- [21] PERCZEL A, GÁSPÁRI Z, CSIZMADIA I. Structure and stability of β-pleated sheets[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2005, 26 (11) : 1155–1168.

收稿日期: 2021-05-03

Preparation of Strong and Tough Thermoplastic Polyisoprene by Grafting β-oligopeptides

XU Ran, BAI Sijie, XU Yunxiang

(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In this study, hydroxyl functionalized thermoplastic polyisoprene (PIP-OH) was prepared by random copolymerization of isoprene (IP) and hydroxy isoprene derivatives (IP-OH) using rare earth coordination polymerization catalyst $\text{Nd}(\text{VA})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$. Thermoplastic β tetrapeptide polyisoprene (PIP-β4A) was synthesized by grafting β-alanine tetrapeptide (β4A) into PIP-OH. The results showed that β4A enhanced the strength and toughness of PIP-OH. The tensile strength of PIP-β4A reached 12.07 MPa, which was 44.7 times the tensile strength of PIP-OH. In addition, Fourier transform infrared spectrum, X-ray diffraction spectrum and atomic force microscope analysis confirmed that β4A formed β-folded sheets in the PIP matrix, which was the main factor for the excellent performance of PIP-β4A.

Key words: polyisoprene; oligopeptide; β-folded sheets; coordination polymerization; hydroxyl