

一种超分子弹性体的制备及其自修复性能的研究 ——大学化学综合实验设计

张凌*, 康静

吉林大学化学学院, 长春 130012

摘要: 介绍了一个研究型大学化学综合实验——一种超分子弹性体的制备及其自修复性能的研究。主要包括聚合物复合物的制备、表征及修复性能研究。通过本实验的实践, 学生可以掌握超分子作用力的特点及其在制备可修复材料领域的应用。本实验有助于拓宽学生的化学视野, 对培养学生的创新能力和对知识的综合运用能力具有重要作用。

关键词: 自修复聚合物; 聚合物复合物; 超分子化学; 化学综合实验

中图分类号: G64; O6

Preparation of a Supramolecular Elastomer and Investigation of Its Self-Healing Property: A Comprehensive Chemical Experiment

Ling Zhang *, Jing Kang

College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China.

Abstract: A comprehensive chemistry experiment is recommended for the preparation of a self-healing supramolecular elastomer. In this experiment, the preparation method, structure characterization and the self-healing property of the polymeric complexes were mainly included. Through this experiment, students can master the characteristics of supramolecular interactions and their application in the field of preparing self-healing materials. This experiment helps broaden students' chemical vision, and plays an important role in cultivating students' innovative ability and comprehensive application ability of knowledge.

Key Words: Self-healing polymer; Polymeric complex; Supramolecular chemistry; Chemistry comprehensive experiment

聚合物材料已经被广泛地应用于人类生产和生活的各个方面。它在给人类生活提供便利的同时, 也造成了巨大的环境污染及原材料过度消耗等问题。自修复材料能够在一定条件下自发地修复物理损伤, 进而使材料的力学性能及功能得以恢复^[1,2]。开发具有自修复功能的聚合物材料可以有效地缓解聚合物过度使用给环境和能源带来的巨大危机^[1,2]。同时, 具有自修复功能的聚合物还可以有效地提高材料在使用过程中的安全性、可靠性及寿命^[1,2]。

根据制备机理的不同, 自修复材料通常可以分为外援型和本征型。外援型自修复材料通过将修复剂预先包埋在聚合物中, 当材料受损时, 包埋的修复剂就会被释放出来进而实现伤口的修复^[3]。外援型自修复材料的修复完全依赖于修复剂的释放, 一旦修复剂耗尽材料就丧失了修复功能。因此, 外援型自修复材料通常只能修复有限次数的损伤。与外援型自修复材料不同, 本征型自修复材料是

收稿: 2021-03-12; 录用: 2021-04-07; 网络发表: 2021-04-28

*通讯作者, Email: zhanglingchem@jlu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(21604030)

通过可逆共价键或超分子相互作用连接的^[4-6]。当材料受损时,材料内部的可逆共价键或超分子作用力就可以自发地或在外界刺激下打开,聚合物链段的运动能力可以使聚合物迁移并跨越伤口,使伤口闭合;之后,再通过可逆共价键或超分子相互作用力的重建使材料的性能得以恢复。本征型自修复材料因其在理论上可以无限次对伤口进行修复而备受关注。通常用于制备自修复材料的可逆作用力包括动态共价键,如二硫键、硼酯键、Diels-Alder反应、亚胺键等,及可逆的超分子相互作用,包括静电力、氢键、配位键、主客体相互作用等^[4-6]。在本实验中,我们将利用氢键作为推动力,学习聚合物复合物的制备过程及自修复性质。

1 实验目的

- 1) 了解超分子作用力的特点及其与共价键的区别;
- 2) 掌握基于可逆的超分子相互作用制备可修复材料的机理;
- 3) 掌握聚合物力学性能的测试方法及弹性体材料力学曲线的特点。

2 实验原理

在溶液中混合带有“互补”超分子作用力的两种或多种聚合物,这些聚合物就可以在溶液中基于超分子相互作用以及聚合物链段的相互缠结形成聚合物复合物^[2,7]。本实验中,我们选取聚甲基丙烯酸(PMAA)和聚环氧乙烷(PEO)作为聚合物复合物的构筑基元,它们两者可以通过氢键作用形成PMAA-PEO复合物。当该复合物材料受损时,可以在伤口处加几滴水或对受损的材料进行加热处理,进而破坏PMAA与PEO之间的氢键并促进PMAA与PEO的链段运动,从而促进伤口处聚合物的重排而使伤口闭合。随着水分的蒸发或撤去热源,PMAA与PEO之间的氢键重新建立,材料完成自修复过程。

3 实验仪器与试剂

仪器:常规玻璃仪器,玻璃板若干,磁子和磁力搅拌器,pH计(FiveEasy Plus, METTLER TOLEDO, 中国),电子分析天平(ME204, METTLER TOLEDO, 中国),离心机(TG1650-WS, BIORIDGE, 中国),蠕动泵(BT100-2J, LongerPump, 中国),红外光谱仪(VERTEX 80V, Bruker, 德国),万能材料试验机(410R250 Tension Instrument, TEST RESOURCES Inc., 美国),光学显微镜(BX53M, Olympus, 日本)等。

试剂:PMAA(AR)平均分子量为55万,购于Alfa Aesar, PEO(AR)平均分子量为60万,购于Sigma-Aldrich, HCl(AR)购于国药集团化学试剂有限公司。

4 实验步骤

4.1 PMAA-PEO复合物的制备

(1) 称取一定量的PMAA粉末,用100 mL的容量瓶分别配制成浓度为2 mg·mL⁻¹、4 mg·mL⁻¹和8 mg·mL⁻¹的PMAA水溶液。同样方法配制100 mL浓度为2 mg·mL⁻¹和4 mg·mL⁻¹的PEO水溶液。

(2) 用pH计将所有PMAA和PEO溶液的pH调至2.0。

(3) 在磁力搅拌下,用蠕动泵或用滴管滴加的方法,以每秒1-2滴的速度将一定浓度100 mL的PMAA和100 mL PEO溶液同时逐滴滴加到500 mL的烧杯中。并在滴加的同时用磁力搅拌器以500 r·min⁻¹的搅拌速度对混合溶液进行搅拌。改变用于混合的PMAA及PEO的浓度,分别制备出4种不同复合比例的PMAA-PEO复合物,分别记为:PMAA2-PEO4 (PMAA 2 mg·mL⁻¹, PEO 4 mg·mL⁻¹, PMAA : PEO = 1 : 2), PMAA4-PEO4 (PMAA 4 mg·mL⁻¹, PEO 4 mg·mL⁻¹, PMAA : PEO = 1 : 1), PMAA8-PEO4 (PMAA 8 mg·mL⁻¹, PEO 4 mg·mL⁻¹, PMAA : PEO = 2 : 1)和PMAA8-PEO2 (PMAA 8 mg·mL⁻¹, PEO 2 mg·mL⁻¹, PMAA : PEO = 4 : 1)。在pH 2.0的条件下,PMAA和PEO可以基于氢键相互作用形

成PMAA-PEO复合物并从溶液中沉出。

(4) 待全部滴加完后继续搅拌10 min使PMAA和PEO充分结合。之后用离心的方法收集复合物沉淀，并用 $\text{pH} = 2.0$ 的HCl溶液清洗沉淀2–3次。

(5) 将不同比例的复合物沉淀分别涂抹于玻璃板上，在上端盖上另一块玻璃板并在上面施加500 g砝码。待复合物在室温下完全干燥后可得PMAA-PEO复合物片。

4.2 亚甲基蓝或罗丹明B染色的PMAA-PEO复合物的制备

为了证明材料的修复，我们分别用亚甲基蓝(蓝色)和罗丹明B(粉色)对材料进行染色处理。具体方法是：对于亚甲基蓝染色的蓝色PMAA-PEO复合物，当PMAA和PEO溶液配制好后，先用胶头滴管向100 mL一定浓度的PEO溶液中滴入浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液1滴，再调节PMAA和PEO溶液的 pH 至2.0。然后再按照4.1小节中同样的方法将PMAA和混有亚甲基蓝的PEO溶液进行混合制备蓝色的PMAA-PEO复合物。同样方法，罗丹明B染色的粉色PMAA-PEO复合物的制备方法与上述方法相似，只是需要将浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的罗丹明B溶液用胶头滴管加入到100 mL一定浓度的PMAA溶液中1滴，再调节溶液的 pH 至2.0。然后再混合粉色的PMAA和PEO溶液，制备粉色的PMAA-PEO复合物。

4.3 PMAA-PEO复合物室温自修复性能的研究

将干燥好的PMAA-PEO复合物片用手术刀切断，然后将切断的两块复合物的伤口对接好，在伤口处滴几滴水(室温修复)或将对接好的复合物放在热台上 60°C 加热(热刺激修复)半小时。之后，将样品在室温下干燥或撤去热源冷却至室温。此时，样品重新黏结到一起，且伤口消失，完成修复过程。

5 结果表征

5.1 PMAA-PEO复合物组成的表征

用核磁对复合物的组成进行表征。以PMAA4-PEO4复合物为例，取约10 mg的PMAA4-PEO4复合物置于装有1 mL的重水的PE管中，滴加三滴浓度为10% (质量分数)的NaOD的 D_2O 溶液，超声至完全溶解。碱性环境可以破坏PMAA与PEO之间的氢键相互作用，使复合物完全溶解并测试其核磁氢谱(如图1所示)。通过计算PEO中 CH_2 与PMAA中 CH_2 的核磁峰面积比，得出复合物中PMAA与PEO间的实际比例约为1 : 3。

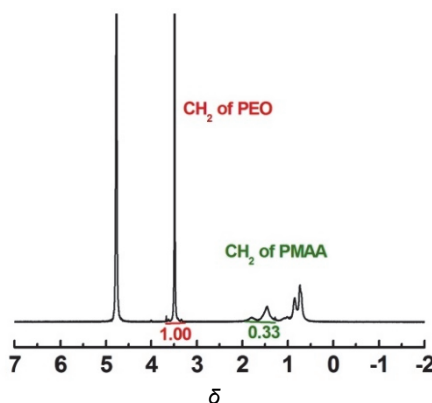


图1 PMAA4-PEO4复合物的部分核磁谱图

5.2 PMAA-PEO复合物内部作用力的表征

用红外光谱对复合物的组成及内部作用力进行表征。如图2所示，形成PMAA-PEO复合物后， $1700\text{--}1760 \text{ cm}^{-1}$ 处为PMAA中 $-\text{COOH}$ 基团的峰， 840 cm^{-1} 及 950 cm^{-1} 处的峰为PEO中 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 的峰。证明在复合物中同时存在PMAA和PEO。跟纯的PMAA的 $-\text{COOH}$ 基团的峰相比，PMAA-PEO复合物

在 $1700\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$ 处的峰明显变宽且向高波数方向移动,这主要是由于形成了PMAA-PEO间的氢键。红外光谱的数据证明了PMAA-PEO复合物中同时存在PMAA和PEO,且两者通过氢键相互作用结合形成聚合物复合物。

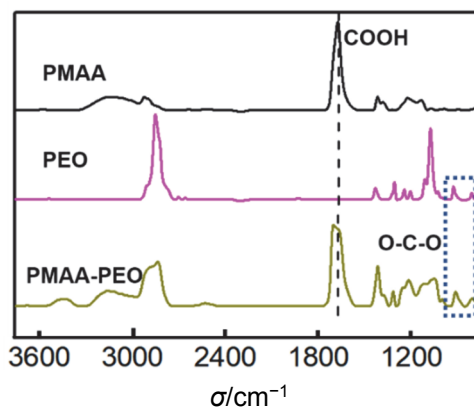


图2 纯的PMAA、PEO及PMAA-PEO复合物的红外光谱图

5.3 PMAA-PEO复合物力学性能的研究

将制备好的PMAA-PEO复合物片裁成小条(宽 $0.5\text{--}1\text{ cm}$,长 $2\text{--}3\text{ cm}$),并将样品条固定在万能材料试验机夹具的两端,以 $10\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 的拉伸速度测试PMAA-PEO复合物的力学性能。图3所示的是PMAA4-PEO4复合物的应力-应变曲线。同样方法,测试不同投料比的PMAA-PEO样品的力学曲线。讨论材料复合比例与机械性能间的关系。将样品置于不同湿度的环境中平衡 10 min ,之后再测试材料的力学性能,得到材料机械性能与湿度的关系。

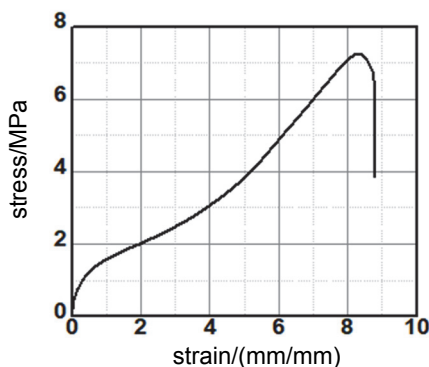


图3 PMAA4-PEO4复合物的应力-应变曲线

5.4 PMAA-PEO复合物的修复

PMAA-PEO复合物本身为无色透明的,通过将PMAA-PEO复合物染色可以更直观地观察其修复行为。如图4a所示,将蓝色和粉色的复合物分别沿中间切断,然后立即将不同颜色的复合物对接好,并在伤口处滴加几滴去离子水对材料进行修复。修复后两块复合物完全连接在一起。图4b为复合物修复前后样品的显微镜照片,从图中可以清楚地观察到修复后复合物的伤口完全闭合。从图4c中可以看出材料的力学性能已经基本完全修复了,修复效率高达98% (修复效率=修复后材料的断裂应力/修复前材料的断裂应力)。需要注意的是,材料修复时伤口的对接对实验结果的影响非常大,因此,在实验时不必过分追求修复效率的高低,只要对接好且材料修复后拉伸不断裂(如图4a iii所示)即可。

6 实验组织运行建议

(1) 本实验是利用可逆的超分子相互作用实现材料修复的，它与传统的共价键不同，建议本科高年级开设。建议学生课前充分做好预习，查阅相关书籍及文献资料，理解超分子作用力的特点及其与共价键的区别。理解本实验的设计原理。

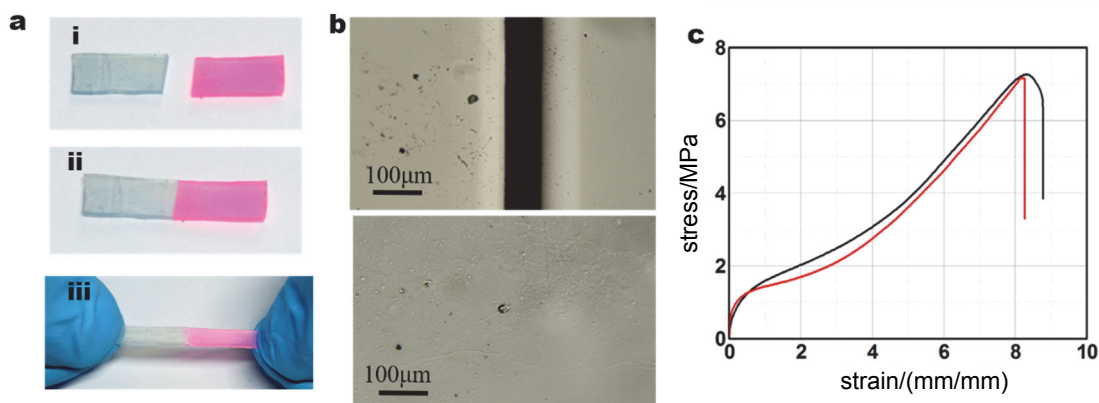


图4 PMAA4-PEO4复合物的修复

(a) 修复前i及修复后ii、iii的样品照片，样品大小 $4 \times 1 \text{ cm}^2$ ；(b) 修复前(上)及修复后(下)样品的显微镜照片；
(c) PMAA4-PEO4复合物修复前后的应力-应变曲线，其中，黑色曲线为修复前的，红色曲线为材料修复后的应力-应变曲线

电子版为彩图

(2) 复合物材料的机械性能受水和环境的湿度影响较大。为了避免水或环境中水分子对材料性能的影响，我们建议本实验分两次课进行，第一次课进行材料的制备，第二次课进行材料的表征和修复性能的研究，以保证PMAA/PEO复合物具有足够的时间进行干燥和保持材料内含水量的恒定。

(3) 需要说明的是，图4的实验结果是通过在伤口处加水修复的方法来对材料进行修复的，也可以通过加热的方式来对材料进行修复，两种方法修复效果相同，但是热修复更快，实验过程中教师可以根据课程时间选择合适的修复方式。

(4) 实验开始前建议用多媒体对实验原理、仪器设备的使用方法及注意事项进行观看并结合教师讲解。

(5) 本实验为综合性实验，涉及较多仪器的使用。建议复合物材料的制备可每名学生独立完成，材料表征部分可分组进行，每组2–3名同学，小组同学间可对比材料的力学性能，并讨论材料力学性能受哪些因素的影响及材料力学性能与修复性能的关系。

(6) 课后要求每名学生独立完成实验报告，鼓励学生积极思考，并对所得数据进行认真分析和整理，归纳总结。巩固实验成果，深刻理解超分子作用力特点，引导学生进一步思考，超分子作用力还可能在哪些领域发挥作用。

7 结语

本文介绍了一个大学化学综合实验，主要包含了聚合物复合物的制备方法、聚合物材料组成和结构的表征方法、聚合物材料力学性能的测试方法及材料可修复性能的研究等相关内容。可修复材料的制备是当今比较热门的科研方向，本实验将最新的科研成果转化为化学综合实验的教学内容，有助于引领学生了解最前沿的科研动向，激发学生对化学及科研的兴趣，培养学生的科研思路及素养。通过本实验，可以加深学生对超分子作用力特点的理解，掌握超分子相互作用与共价键的区别；并通过实验锻炼学生的基本操作能力，提高学生的实验技能。使学生掌握化学实验过程中材料的合

成及性能的特征方法, 掌握红外、核磁等大型仪器的使用及数据分析方法, 提高学生的综合能力和化学思维, 为学生日后工作及升学奠定基础。

参 考 文 献

- [1] Wang, Z.; Lu, X.; Sun, S.; Yu, C.; Xia, H. *J. Mater. Chem. B* **2019**, 7, 4876.
- [2] Li, Y. Y.; Sun, J. Q. *Acta Poly. Sin.* **2020**, 51, 791.
- [3] White, S. R.; Sottos, N. R.; Geubelle, P. H.; Moore, J. S.; Kessler, M. R.; Sriram, S. R.; Brown, E. N.; Viswanathan, S. *Nature* **2001**, 409, 794.
- [4] Lai, Y.; Kuang, X.; Zhu, P.; Huang, M.; Dong, X.; Wang, D. *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1802556.
- [5] Wang, Y.; Liu, X.; Li, S.; Li, T.; Song, Y.; Li, Z.; Zhang, W.; Sun, J. Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 29120.
- [6] Zhang, L.; Liu, Z.; Wu, X.; Guan, Q.; Chen, S.; Sun, L.; Guo, Y.; Wang, S.; Song, J.; Jeffries, E. M.; *et al.* *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1901402.
- [7] Guo, H. Y.; Fang, X.; Zhang, L.; Sun, J. Q. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 33356.