

改性白炭黑/改性硅橡胶复合弹性体的自修复性能

陈巍, 贺佳卉, 程德康, 熊传溪*

(武汉理工大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 采用六甲基二异氰酸酯半封端的脲基嘧啶酮对硅橡胶和白炭黑进行改性, 制备具有自修复性能的改性白炭黑/改性硅橡胶复合弹性体。研究表明: 复合弹性体中存在氢键作用, 其具有良好的自修复性能; 随着改性白炭黑用量的增大, 复合弹性体的初始及自修复拉伸强度均增大, 但自修复效率略微降低; 改性白炭黑对复合弹性体的力学性能及自修复性能均有增强作用。

关键词: 自修复; 改性; 白炭黑; 硅橡胶; 复合弹性体; 力学性能

中图分类号: TQ333.93; TQ330.38⁺3

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)02-0091-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.02.0091



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

修复型及自修复型高分子材料的缺陷能够被动修复或者自主修复, 达到增加材料功能性、可靠性及延长材料使用寿命的效果。这类材料的不断发展引发了全球研究者的兴趣^[1-5]。根据是否外加修复剂可将自修复材料分为外援型^[6]和本征型^[7]两大类。外援型自修复材料通过向聚合物基体中加(埋)入装有修复剂的微胶囊或中空纤维等以实现修复效果。本征型自修复材料不需要外加修复剂, 利用分子网络中可逆的动态化学作用^[8]或超分子作用^[9-10]自发或在一定外界刺激下实现材料的自修复。大量利用非共价键体系制备的具有一定结构与性能的超分子聚合物材料, 如氢键、离子键、 π - π 堆积以及金属配位体系的聚合物材料被报道^[11-13]。在聚合物合成的发展中使用氢键来实现创新性功能的想法已经引起人们的极大兴趣^[14]。

硅橡胶材料具有热稳定性好、生物相容性高、表面张力低及易加工成型等优异性能, 因此对硅橡胶材料的研究一直受到广泛关注^[15-16]。此外, 由于硅橡胶聚合度的高度可调控性, 可以使材料呈现出不同的形态, 如液态、固态等, 并且其分子链两端可以接枝端羟基、端羧基等反应基团, 因而经常被用于超分子领域。C. H. Li等^[17]以线性聚二甲

基硅氧烷低聚物为基体, 通过引入 Fe^{3+} 与2,6-吡啶二甲酰胺的金属配位体系而制备出不需要外部刺激可在室温下自修复的高强度、高延展性材料。然而硅橡胶材料存在强度低的缺点, 可以传统材料补强机理为依据, 利用具有超分子基团改性的填料与基体聚合物基团互补结合来实现超分子结构补强。

本工作采用白炭黑为添加剂, 原因有以下两点: 一是白炭黑对硅橡胶基体的补强效果好且与硅橡胶具有良好的相容性; 二是白炭黑表面含有丰富的羟基, 经硅烷偶联剂改性后提供了2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶(UPy)基团的接枝位点。图1为经 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(硅烷偶联剂KH550)及六亚甲基二异氰酸酯半封端的脲基嘧啶酮(UPy-NCO)两次改性后的白炭黑粒子与超分子硅橡胶基体间相互作用示意。通过这种结构设计, 期望改性白炭黑不仅可以改善团聚问题而在硅橡胶基体中均匀分散, 而且改性白炭黑粒子

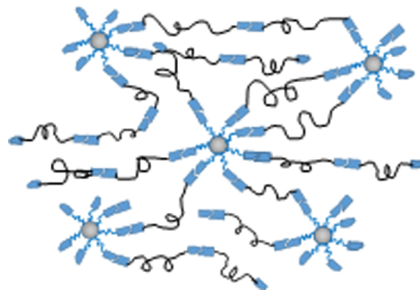


图1 改性白炭黑粒子与超分子硅橡胶基体相互作用示意

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51673154)

作者简介: 陈巍(1990—), 男, 湖北荆门人, 武汉理工大学硕士研究生, 主要从事先进高分子材料的研究。

*通信联系人(cxiong@whut.edu.cn)

之间及与硅橡胶基体之间都可形成氢键,从而增大改性白炭黑/改性硅橡胶复合弹性体的氢键密度,提高修复强度。

1 实验

1.1 主要原材料

UPy,分析纯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司产品。1,6-己二异氰酸酯、白炭黑和硅烷偶联剂KH550,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品。N-甲基吡咯烷酮、三氯甲烷、异丙醚和正庚烷,分析纯;二月桂酸二丁基锡,化学纯,国药集团化学试剂有限公司产品。107室温硫化硅橡胶和固化剂,济南兴飞隆化工有限公司产品。

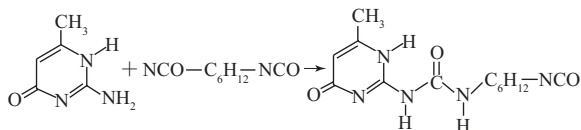
1.2 主要设备和仪器

FA2004N型电子天平,上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂产品;SZCL-2A型数显智能控温磁力搅拌器,武汉科尔仪器设备有限公司产品;DZF-6020型真空干燥箱,上海索普仪器有限公司产品;Nexus型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,美国Thermo Nicolet公司产品;DSC 8500型差示扫描量热(DSC)仪,美国PE公司产品;XPR-300C型光学显微镜,日本JVC公司产品;E44.104型微机控制电子万能试验机,美特斯工业系统(中国)有限公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 UPy-NCO

称取2.5 g的UPy加入到50 mL三口烧瓶中并充入氮气,50 °C恒温静置1 h。随后称取23.6 g的1,6-己二异氰酸酯和0.79 g的N-甲基吡咯烷酮(催化剂)并混合,将混合物缓慢滴加到三口烧瓶中,升温至100 °C后搅拌反应16 h。反应完成后,加入12.5 mL三氯甲烷,搅拌均匀后将产物缓慢滴入装有125 mL正庚烷和25 mL异丙醚混合溶剂的烧杯中,烧杯中有大量白色沉淀产生,液体静置至无沉淀析出。重复洗涤、抽滤3次的产物在60 °C下真空干燥10 h,最后得到约4 g白色粉末(UPy-NCO,产率约为68%)。UPy-NCO合成反应式如下:



1.3.2 硅烷偶联剂KH550改性白炭黑

称取4 g二氧化硅和100 mL的N-甲基吡咯烷酮加入到150 mL三口烧瓶中,室温下搅拌1 h。随后将1 g溶于15 mL的N-甲基吡咯烷酮的硅烷偶联剂KH550滴加入三口烧瓶内并充入氮气,在78 °C恒温搅拌反应2 h,反应结束后将产物抽滤并用无水乙醇洗涤3次,干燥后得表面氨基化的硅烷偶联剂KH550改性白炭黑。

1.3.3 UPy-NCO改性白炭黑

称取3 g的UPy-NCO白色粉末及2 g硅烷偶联剂KH550改性白炭黑,加入到50 mL三口烧瓶中,并加入30 mL三氯甲烷(溶剂)及少量月桂酸二丁基锡(催化剂),在氮气氛围下于60 °C恒温搅拌反应3 h。反应完成后即可得到UPy-NCO改性白炭黑。

1.3.4 改性硅橡胶

称取75 g的107室温硫化硅橡胶及1 g的UPy-NCO白色粉末加入到150 mL三口烧瓶中,再加入适量三氯甲烷(溶剂)及少量月桂酸二丁基锡(催化剂),在氮气氛围下于60 °C恒温搅拌反应16 h,反应结束即可得到改性硅橡胶。

1.3.5 改性白炭黑/改性硅橡胶复合弹性体

按比例称取UPy-NCO改性白炭黑和改性硅橡胶,搅拌均匀后加热至溶剂完全挥发,加入适量固化剂搅拌均匀后迅速倒入聚四氟乙烯模具中。放入通风橱内室温固化一定时间后即制成改性白炭黑/改性硅橡胶复合弹性体。

1.4 测试分析

(1) FTIR分析。采用Nexus型FTIR仪表征试样的化学结构,波长扫描范围为400~4 000 cm^{-1} 。

(2) DSC分析。采用DSC 8500型DSC仪测试试样的DSC曲线,测试温度范围为-80~150 °C,升降温速率为10 °C·min⁻¹。

(3) 光学显微镜分析。将试样用刀片从中间切断后快速将断面拼接并放置于载玻片上并紧密接触,每间隔一段时间采用XPR-300C型光学显微镜对试样接触面进行观察,并拍照记录不同修复时间内试样自修复效果。

(4) 力学性能测试。裁切5 mm×50 mm的长方形试样,采用E44.104型微机控制电子万能试验机测试试样的拉伸应力-应变曲线,测试标距为20

mm, 拉伸速率为 $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$; 将新试样从中间切断后快速将断面紧密贴合放置不同时间, 测试不同修复时间下试样的拉伸应力-应变曲线, 观察试样自修复效果。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

UPy和UPy-NCO的FTIR谱如图2所示。

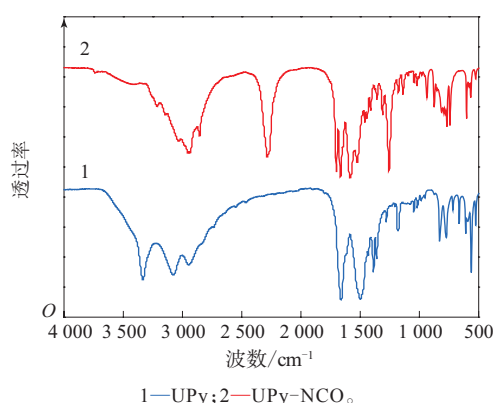


图2 UPy和UPy-NCO的FTIR谱

由UPy-NCO的合成反应式可以看出该反应的关键在于UPy中的氨基($-\text{NH}_2$)与异氰酸酯基($-\text{NCO}$)的反应。图2显示UPy的FTIR谱线中 $-\text{NH}_2$ (3335 cm^{-1}) 伸缩振动峰消失, 转变为UPy-NCO的FTIR曲线中 $-\text{NH}-$ (3215 和 3146 cm^{-1}) 的特征峰, 并且在 1667 和 1585 cm^{-1} 处出现酰胺基团特征峰, 表明两个基团成功反应。且UPy-NCO的FTIR谱线中 2284 cm^{-1} 处也出现了一NCO的特征峰, 表明UPy单元上成功地接入了一NCO。

改性白炭黑的FTIR谱如图3所示。

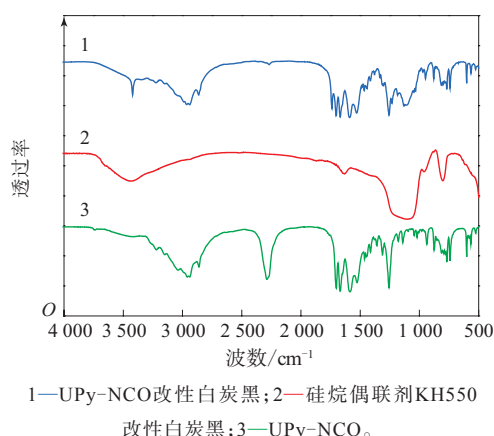


图3 改性白炭黑的FTIR谱

从图3可以看出: 硅烷偶联剂KH550改性白炭黑的FTIR谱线中 1093 , 802 和 471 cm^{-1} 处为二氧化硅的特征吸收峰, 3434 cm^{-1} 处为羟基($-\text{OH}$)和 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动特征吸收峰; 此外, 在 2800 以及 1250 cm^{-1} 处可以观察到硅烷偶联剂KH550中的亚甲基在改性过后出现的一个肩峰, 证明硅烷偶联剂KH550对白炭黑改性成功。比较UPy-NCO改性白炭黑与UPy-NCO的FTIR谱线, 发现UPy-NCO改性白炭黑的FTIR谱线在 2284 cm^{-1} 处没有出现 $-\text{NCO}$ 的特征峰, 在 1109 和 800 cm^{-1} 处出现了二氧化硅的特征吸收峰, 表明UPy-NCO成功接枝到硅烷偶联剂KH550改性白炭黑上。

硅橡胶的FTIR谱如图4所示。

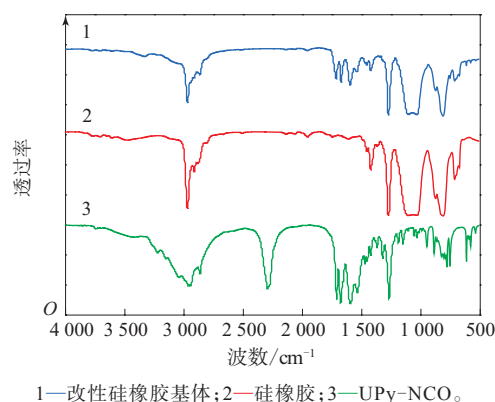


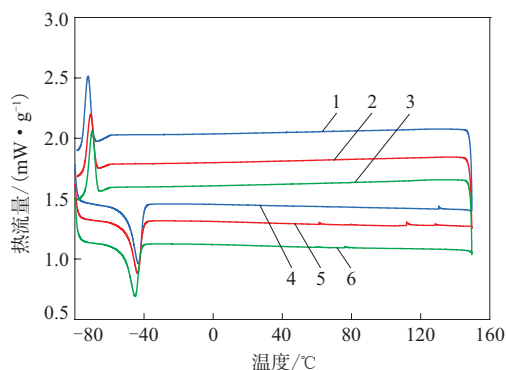
图4 硅橡胶的FTIR谱

改性硅橡胶的制备机理主要在于UPy-NCO中 $-\text{NCO}$ 与硅橡胶中端 $-\text{OH}$ 的反应。比较图4中改性硅橡胶与UPy-NCO的FTIR谱可以明显地看出前者中没有 $-\text{NCO}$ 的特征峰, 但存在 $\text{Si}-\text{O}$ 键 (1093 和 1024 cm^{-1} 处) 及 $\text{Si}-\text{C}$ 键 (864 和 801 cm^{-1} 处) 的一系列特征峰, 表明UPy-NCO成功对硅橡胶进行改性。

2.2 DSC分析

改性白炭黑/改性硅橡胶复合弹性体的DSC曲线如图5所示, 图中上半部分为降温曲线, 下半部分为升温曲线。

从图5可以看出, 3个试样均在一 73°C 附近出现了明显的放热峰, 在一 43°C 附近出现了明显的吸热峰, 说明试样在低温条件下发生结晶行为。根据超分子的经典理论学说, 氢键具有高度的选择性和方向性, 当小分子物质通过单一氢键形成超分子结构时会造成最终产物容易结晶。本研究



1和4—改性硅橡胶基体;2和5—复合弹性体(改性白炭黑质量分数为0.02);3和6—复合弹性体(改性白炭黑质量分数为0.04)。

图5 改性白炭黑/改性硅橡胶复合弹性体的DSC曲线
测试过程中试样先从150℃降温到-80℃并以此作为温度起点进行循环测试,受UPy基团间的氢键作用,改性硅橡胶试样及复合弹性体试样均在一73℃附近发生结晶,在-43℃附近出现晶体熔融吸热峰。比较3条DSC曲线发现,随着改性白炭黑含量的增大,复合弹性体的结晶峰向高温方向偏移,熔融峰向低温方向偏移。分析认为是由于改性白炭黑与改性硅橡胶的UPy间形成氢键,改性硅橡胶分子链的规整性增加,最后导致复合弹性体的结晶温度升高。

从图5还可以看出,3条DSC曲线分别在60, 110和130℃附近出现了很小的氢键分解峰,出现这种温度差别是因为改性硅橡胶及复合弹性体形成的氢键类型不同,如羟基间氢键、UPy间氢键等。

2.3 自修复性能

2.3.1 自修复过程的宏观照片

改性白炭黑/改性硅橡胶复合弹性体自修复过程的宏观照片如图6所示(改性白炭黑质量分数为0.02)。

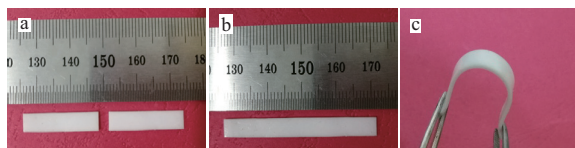


图6 改性白炭黑/改性硅橡胶复合弹性体自修复过程的宏观照片

将长方形试样从中间切断后快速将断面拼接合并放置,数分钟后观察试样,发现基本观察不到切口;1 h后将试样进行弯折[如图6(c)所示],试

样切口处没有发现破裂现象,且切口痕迹不明显,说明此复合弹性体进行了自修复且修复效果良好。需要注意的是,在进行修复试验时,试样切断后必须迅速将断面贴合,这是因为修复机理是利用官能团间的多重氢键作用,若断面长时间未相互接触,则氢键会在各自断面表面形成,从而失去自修复能力。

2.3.2 自修复过程的微观照片

为进一步观察改性白炭黑/改性硅橡胶复合弹性体的修复过程,将试样置于显微镜下,观察断面贴合初始、自修复5和12 h后试样的微观照片,如图7所示(改性白炭黑质量分数为0.02)。

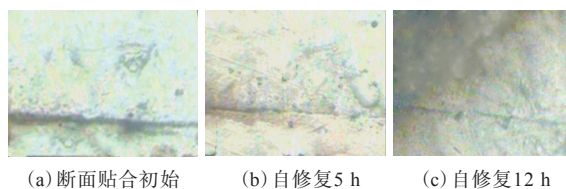


图7 改性白炭黑/改性硅橡胶复合弹性体自修复过程的微观照片(放大100倍)

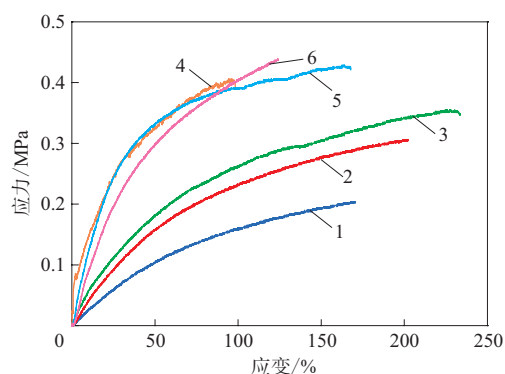
从图7可以看到,断面刚贴合时试样中间存在明显的缝隙,自修复5 h后试样中间的缝隙宽度变窄,自修复12 h后试样中间的缝隙宽度进一步变小且缝隙轮廓也变得模糊不清。以上过程证明了在氢键作用下复合弹性体发生了自修复作用。

2.3.3 力学性能

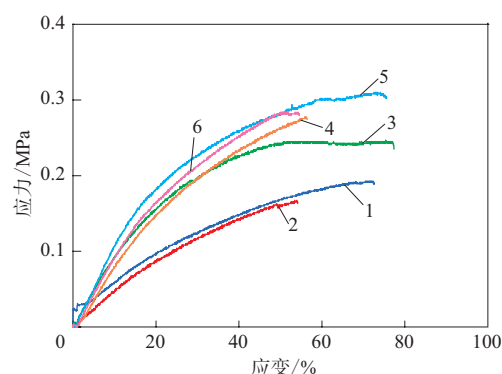
改性白炭黑/改性硅橡胶复合弹性体在原始状态及不同自修复时间时的拉伸应力-应变曲线如图8所示。

从图8(a)可以看出:随着改性白炭黑用量的增大,复合弹性体的拉伸强度逐渐增大,从0.20 MPa增大到0.45 MPa,提高2倍以上;拉断伸长率则随改性白炭黑用量的增大呈现先增大后震荡减小的趋势,且在改性白炭黑质量分数为0.02时达到最大值。由于改性白炭黑属于无机刚性填料,因此其用量过大时会在一定程度上减小复合弹性体的拉断伸长率。

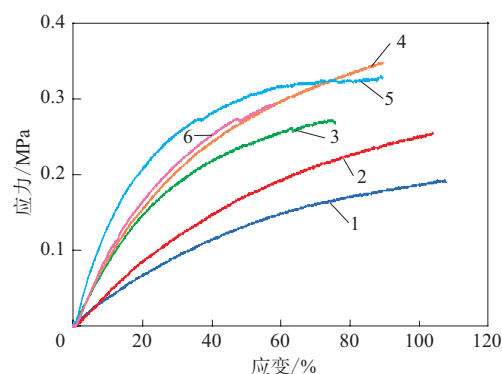
从图8(b)和(c)可以看出,复合弹性体的自修复拉伸强度基本高于改性硅橡胶,说明改性白炭黑的添加并没有损害材料的自修复性能,但添加量对材料的拉伸强度和自修复拉伸强度有一定的影响。这一是基于白炭黑本身的增强作用,二是



(a) 初始状态



(b) 修复24 h



(c) 自修复48 h

1—改性硅橡胶基体;复合弹性体中改性白炭黑质量分数:2—0.01;
3—0.02;4—0.03;5—0.04;6—0.05。

图8 改性白炭黑/改性硅橡胶复合弹性体的
拉伸应力-应变曲线

改性白炭黑与改性硅橡胶的UPy间的氢键作用导致改性白炭黑在增大材料强度的同时也增大了氢键密度,从而改善了材料的自修复强度。

3 结论

(1) 采用UPy-NCO成功改性了硅橡胶和白

炭黑。

(2) 在改性硅橡胶及改性白炭黑/改性硅橡胶复合弹性体中存在氢键作用,依氢键类型不同,其断裂温度分别为60,110和130 °C,复合弹性体的结晶温度在-73 °C附近,熔融温度在-43 °C附近。

(3) 改性白炭黑/改性硅橡胶复合弹性体具有良好的自修复性能,随着改性白炭黑用量的增大,复合弹性体的初始及自修复拉伸强度均增大,但自修复效率略微降低;改性白炭黑对复合弹性体的力学性能及自修复性能均有增强作用。

参考文献:

- [1] Bergman S D, Wudl F. Mendable Polymers[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18 (1) : 41-62.
- [2] Burattini S, Greenland B W, Chappell D, et al. Healable Polymeric Materials: A Tutorial Review[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39 (6) : 1973-1985.
- [3] Murphy E B, Wudl F. The World of Smart Healable Materials[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35 (1-2) : 223-251.
- [4] Seiffert S, Sprakel J. Physical Chemistry of Supramolecular Polymer Networks[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41 (2) : 909-930.
- [5] Syrett J A, Becer C R, Haddleton D M, et al. Self-healing and Self-mendable Polymers[J]. Polymer Chemistry, 2010, 1 (7) : 978-987.
- [6] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, et al. Autonomic Healing of Polymer Composites[J]. Nature, 2001, 409 (6822) : 794-797.
- [7] Kuhl N, Bode S, Boser K, et al. Acylhydrazones as Reversible Covalent Crosslinkers for Self-healing Polymers[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25 (22) : 3295-3301.
- [8] Liu Y L, Chuo T W. Self-healing Polymers based on Thermally Reversible Diels-Alder Chemistry[J]. Polymer Chemistry, 2013, 4 (7) : 2194-2205.
- [9] Herbst F, Döhler D, Michael P, et al. Self-healing Polymers via Supramolecular Forces[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2013, 34 (3) : 203-220.
- [10] Espinosa L M, Fiore G L, Weder C, et al. Healable Supramolecular Polymer Solids[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 40 (49-50) : 60-78.
- [11] Brunsveld L, Folmer B J B, Meijer E W, et al. Supramolecular Polymers[J]. Chemical Reviews, 2001, 101 (12) : 4071-4098.
- [12] Fang L, Olson M A, Benítez D, et al. Mechanically Bonded Macromolecules[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39 (1) : 17-29.
- [13] Burnworth M, Knapton D, Rowan S, et al. Metallo-supramolecular Polymerization: A Route to Easy-to-process Organic/Inorganic Hybrid Materials[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2007, 17 (1) : 91-103.
- [14] Yan X, Wang F, Zheng B, et al. Stimuli-responsive Supramolecular

Polymeric Materials[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41 (18) : 6042-6065.

[15] 张素文, 邱秀菊, 孟建文, 等. 医用硅橡胶导管的表面改性及其亲水性和抗菌性研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(8) : 611-614.

[16] 葛铁军, 张美玲. OPS/乙烯基硅橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡

胶工业, 2019, 66(9) : 657-660.

[17] Li C H, Wang C, Keplinger C, et al. A Highly Stretchable Autonomous Self-healing Elastomer[J]. Nature Chemistry, 2016, 8 (6) : 618-624.

收稿日期: 2019-11-16

Self-healing Properties of Modified Silica/Modified Silicone Rubber Composite Elastomer

CHEN Wei, HE Jiahui, CHENG Dekang, XIONG Chuanxi

(Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The silica and silicone rubber were modified by using ureidopyrimidinone which was end-capped with hexamethyldiisocyanate (UPy-NCO), and the modified silica/modified silicone rubber composite elastomer with self-healing property was prepared. The testing results showed that hydrogen bonding existed in the composite elastomer, which had a good self-healing property. With the increase of the addition level of modified silica, the initial tensile strength of the composite elastomer increased, and the tensile strength after self-healing also increased, but the self-healing efficiency decreased slightly. It was found that modified silica enhanced not only the mechanical property but also self-healing property of the composite elastomer.

Key words: self-healing; modification; silica; silicone rubber; composite elastomer; mechanical property

橡胶低温复塑(再生)成套设备开发成功

2019年12月24日, 河北瑞威科技有限公司旗下石家庄卓度橡塑设备有限公司研发的“橡胶低温复塑(再生)成套设备及应用技术”项目顺利通过河北省石家庄市科学技术局组织的项目验收。

该成套设备(见图1)是针对废旧橡胶绿色循环利用设计开发的, 将两台专用密炼机串联, 第1台密炼机提供机械剪切力, 使胶粉与助剂强力混

合, 然后通过油压拉杆放料至第2台密炼机, 进行补充混炼和降温, 第2台密炼机连接锥形双螺杆以强制出料至专用双阶螺杆挤出机, 挤出的胶条或胶片经过水冷和风干装备, 即制得复塑(再生)产品。

该整套设备通过自动上料系统使物料进入两台密炼机和螺杆挤出机, 每台设备的温度控制在80~90℃; 开发并安装了橡胶门尼粘度在线检测系统, 实现了全封闭物料流通, 大大减小了废气排放量。

该整套设备已经获得国家知识产权局授权发明专利1项(CN 106313362B)、实用新型专利4项(CN 206170608U, CN 206170394U, CN 206170388U和CN 208745089U), 并成功应用到丁腈手套复塑(再生)、丁基橡胶复塑(再生)和轮胎胶粉复塑(再生), 为橡胶行业提供了绿色清洁生产新思路。

(河北瑞威科技有限公司 王 媛)



图1 橡胶低温复塑(再生)成套设备