

特约来稿

含牺牲键橡胶的研究进展

刘英俊, 唐征海, 王 术, 张旭辉, 刘 斌, 郭宝春*

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要: 烯烃橡胶的强韧化通常通过引入纳米补强剂实现, 但补强剂增强的方法存在一些限制。牺牲键是自然材料具有高强韧性的原因之一。利用牺牲键独特的耗能机制, 将牺牲键策略引入到烯烃橡胶网络中为其强韧化和功能扩展提供了新思路。介绍了含牺牲键橡胶通过牺牲键断裂和释放隐藏键长耗散能量的耗能机制, 综述了通过直接或者简单化学改性的策略将牺牲键引入到橡胶中从而实现对橡胶的增强增韧效应, 展望了含牺牲键橡胶的设计与合成、牺牲键在橡胶中的协同效应以及含牺牲键橡胶的功能化应用的发展方向。

关键词: 烯烃橡胶; 牺牲键; 增强增韧; 构筑方法; 能量耗散

中图分类号: TQ330.1⁺5

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)09-0643-09

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.09.0643



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

烯烃橡胶广泛应用于减震件、轮胎和密封件等胶料中。然而, 大多数纯胶力学性能较差, 严重限制其实际应用。目前, 烯烃橡胶的强韧化通常通过引入纳米补强剂实现(一些具有应变结晶能力的橡胶, 例如天然橡胶, 其模量的提高也须通过纳米补强剂的引入), 即通过纳米补强剂的取向和流体力学效应获得足够的强度和模量。纳米补强剂的引入有两种方式, 一种直接将纳米补强剂(如炭黑、粘土和碳纳米管等)与橡胶共混^[1]; 另一种通过相分离形成纳米相畴, 包括不饱和羧酸金属盐(例如丙烯酸锌)增强的橡胶^[2-3]、弹性离聚体^[4](例如金属氧化物交联的羧基橡胶)和含硬段的热塑性弹性体^[5](例如苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物等)。上述两种补强剂增强的方法存在一些限制。例如, 热塑性弹性体永久变形大, 在许多场合应用受到限制; 不饱和羧酸金属盐增强的橡胶和弹性离聚体仅限于一些特种橡胶; 外加补强剂的方法应用灵活且可以获得很高强度的胶料, 但一般需要加入数十份甚至上百份补强剂, 面临着补强剂分散/聚集、界面调控、弹性下降和高加工

能耗等问题。更为关键的是, 上述两种补强剂增强的方法未考虑弹性体网络自身的强度, 即弹性体网络自身强度依然无法突破。有研究^[6]采用化学改性的方法在橡胶分子链中接枝极性单体, 通过增加橡胶内聚能来增强, 但强度提升非常有限(无法达到实用程度), 且拉断伸长率下降明显。人们也尝试在橡胶网络中引入能量耗散单元(例如含滑环的弹性体^[7])以提升力学性能, 但该方法分子设计过程复杂, 无法用于通用二烯烃橡胶基体[顺丁橡胶、丁苯橡胶(SBR)、聚异戊二烯橡胶(IR)等]。因此, 发展新的橡胶增强方法, 尤其是实现通用二烯烃橡胶的本征增强(不依赖于纳米补强剂)具有重要的科学价值和现实意义。

自然界中的蛛丝、骨骼和贻贝足丝等具有很高的强度与韧性^[8-9]。研究证明这些天然材料内含有的可耗散能量单元的多层次结构是其具有优异力学性能的重要原因^[10-12], 例如动物骨骼中基于钙离子的配位键^[13]以及贻贝足丝角质层中富含配位键的微区^[14]等, 这些耗能单元结构被称为牺牲键。牺牲键在材料受力变形过程中能承担一部分力, 在聚合物主链共价键断裂之前发生破坏并耗散能量, 从而对材料起到增强增韧的效果。牺牲键包括可逆牺牲键、非可逆牺牲键和可牺牲微区, 如图1所示。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0306905)

作者简介: 刘英俊(1991—), 女, 山东潍坊人, 华南理工大学在读博士研究生, 主要从事二烯烃橡胶可交换键的设计及其强韧化方面的研究。

*通信联系人(psbcguo@scut.edu.cn)

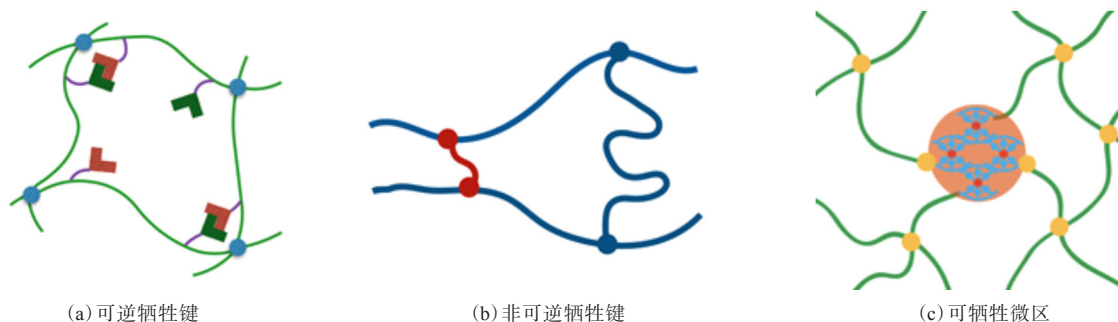


图1 牺牲键分类

1 牺牲键的增强机理

1.1 可逆牺牲键

氢键、配位键以及离子键等弱键都属于可逆牺牲键。可逆牺牲键的作用机理包含3个方面。

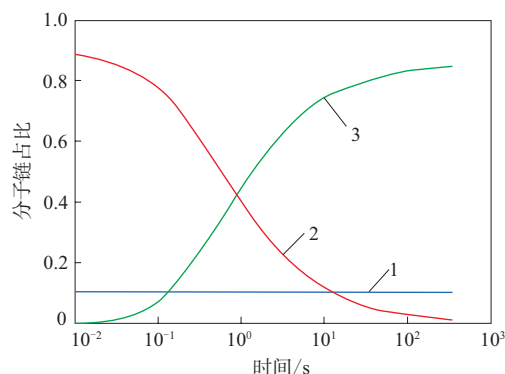
(1) 弱键作为物理交联点可以提高聚合物网络的交联密度,从而提高聚合物的模量。(2) 材料在受载荷而发生形变的过程中,弱键优先于聚合物主链共价键发生断裂,在耗散大量能量的同时避免材料出现应力集中而发生过早破坏,且断裂的弱键在聚合物形变过程中又能重新形成,从而能够持续地起到很好的增韧效果。(3) 被牺牲键隐藏的环状分子链(隐藏键)得到释放,需要更多能量来降低体系的熵值和增加焓,聚合物的拉断伸长率会增大。

R. Long等^[15]利用建立的三维有限元应变本构模型计算得到了材料在拉伸过程中不同类型弹性分子链的比例随时间的演变曲线。结果表明,随着时间的延长,物理交联分子链数量占分子链总量的比例逐渐下降,而断开后重新形成的物理交联分子链数量占分子链总量的比例逐渐上升,证明了物理交联点在材料拉伸过程中持续地断裂和重构(见图2)。这体现了可逆牺牲键作用机理的第2个方面。

G. E. Fantner等^[16-17]利用原子力显微镜(AFM)研究了天然材料中牺牲键和隐藏键的能量耗散机理。应力-应变曲线表明:随着应变的增大,牺牲键优先于共价键断裂而耗散一定能量并释放隐藏键;当应变进一步增大时,隐藏键被拉伸并消耗更多能量直至主链断裂(见图3)。

1.2 非可逆牺牲键

在聚合物网络中引入共价键短链或刚性网



1, 2和3分别为单位体积中化学交联分子链数量、物理交联分子链数量和断开后重新形成的物理交联分子链数量占分子链总量的比例。

图2 拉伸过程中各种弹性分子链比例随时间的变化

络,其在外力作用下可优先于主链断裂以充当牺牲键。例如,在交联网络中引入多官能的交联点,可在交联点间构筑长度不一的分子链^[18];或在交联密度小的柔性网络中引入交联密度大的刚性网络以形成互穿的聚合物网络,两个网络中分子链的变形能力会存在较大差别^[19-20]。在较小应变下,短链或刚性网络贡献模量并可以维持材料的高弹性;当应变增大时,短链或刚性网络会优先被拉伸直至断裂,此过程会耗散大量能量并诱导长链或柔性网络取向,从而获得高强度。因此,非可逆牺牲键的主要增强机制是顺序出现短链或刚性网络取向、断裂以及长链或柔性网络取向。由于短链或刚性网络由共价键连接,因此该能量耗散过程不可逆。

1.3 可牺牲微区

若聚合物分子链经弱键作用可以缔合成微米尺度的微区,且微区之间以强界面结合的方式均匀分布在聚合物网络中,则可形成类似嵌段共聚物的相态结构^[21-22]。由于缔合微区内存在大量

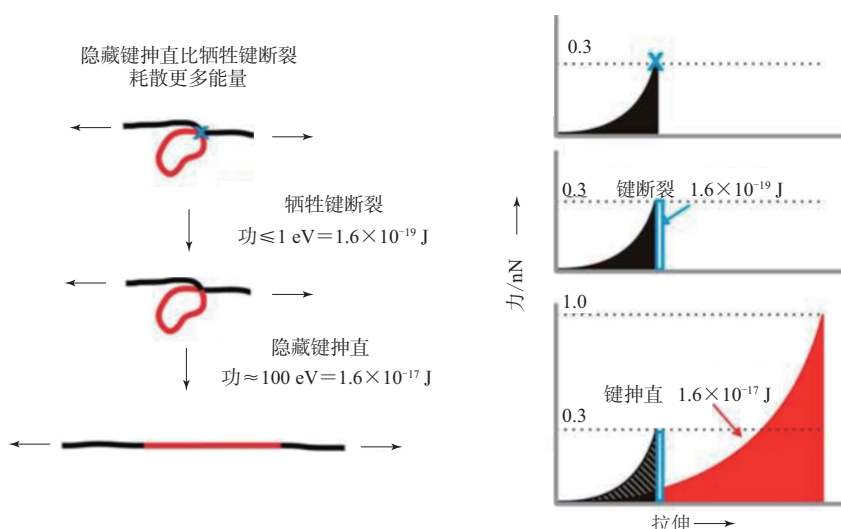


图3 牺牲键和隐藏键增强增韧机理以及对应的AFM载荷-变形曲线

弱键,能量密度较高,缔合微区内的玻璃化转变温度往往高于室温,因此可充当物理交联微区,从而显著提高聚合物的模量;另一方面,聚合物受力变形时,可牺牲微区内的弱键会逐渐断裂并耗散能量,抑制应力集中,起到增强增韧效果。

2 牺牲键在增强增韧橡胶中的应用

2.1 含可逆牺牲键的橡胶材料

氢键、配位键以及离子键等由于键能低,在受到加载力作用时,较易断裂而耗散能量,而且可逆牺牲键的断裂/重构提供了持续的能量耗散,实现了弹性体的增强增韧。此种情况下被拉伸试样在一定条件下停留后可以完全恢复初始物理性能。

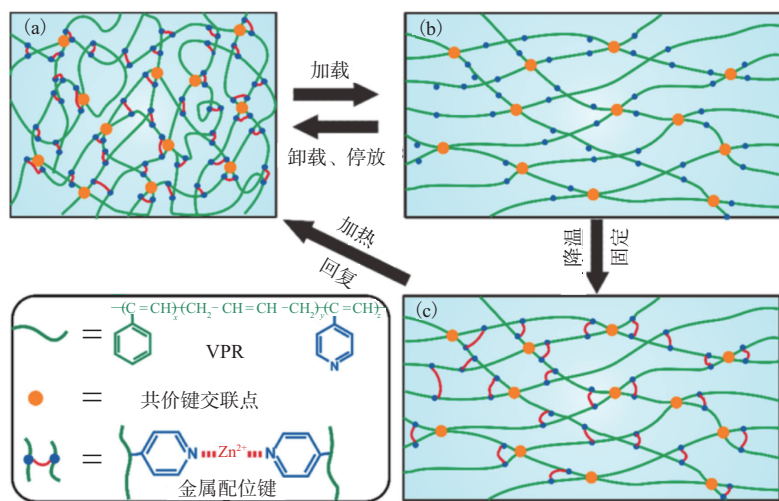
配位键被广泛用作设计牺牲键,这主要是因为配位键键能高,断裂时耗散的能量大且配体种类较多^[23-24]。Z. Tang等^[25]通过开炼将氯化锌(ZnCl_2)、硫黄和促进剂混入丁苯吡橡胶(VPR),在硫黄硫化的VPR中构筑了 Zn^{2+} -吡啶配位键作为牺牲键,从而实现了VPR的高效增强增韧(见图4)。当添加10份 ZnCl_2 时,VPR的拉伸强度从3.5 MPa增大到27.8 MPa,同时断裂韧性从 $6.3 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 增大到 $38.7 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 。本研究通过红外光谱等测试证明了配位键的存在,利用循环拉伸试验表明了 Zn^{2+} -吡啶配位键的可逆耗能机制,采用流变、应力松弛等测试证明了牺牲键的优先断裂特性。另外, Zn^{2+} -吡啶配位键赋予了材料形状记忆的能力。由于材料受力变形而断开的金属配

位键通过降温会重新形成并得到临时形状[见图4(b)→(c)];升温时配位键会解离,临时形状被释放,材料又能回到原来的形状[见图4(c)→(a)]。

J. Liu等^[26]通过化学改性的方法在IR中引入马来酐酐,再利用3-氨基-1,2,4-三唑与酐酐的反应在IR分子链中接枝三唑配体并形成羧基基团(IR-ATA),氨基三唑与羧酸之间能形成多重氢键。然后将IR-ATA与硫黄和促进剂在开炼机上共混,在硫黄硫化的IR-ATA中构筑了氢键。此外,通过在开炼过程中进一步加入 ZnCl_2 ,即在含有氢键的交联网络中构筑了 Zn^{2+} -三唑配位键。通过氢键和配位键的引入显著提高了硫化胶的力学性能。当引入氢键后,硫化胶的模量显著提高,300%定伸应力从约2 MPa提升至约8 MPa;进一步引入 Zn^{2+} -三唑配位键后,300%定伸应力高达18 MPa,拉伸强度接近30 MPa。

M. C. Luo等^[27-28]首先通过化学改性在IR中引入羟基官能团,然后利用羟基与异氰酸酯(NCO)间的反应将NCO-(2-脲-嘧啶酮)(UPy)接枝到IR分子链上,UPy之间可形成氢键充当牺牲键,显著提升了IR的强度和韧性,IR的拉伸强度从3 MPa提升至14 MPa。

一些研究者为了改善补强剂在聚合物基体中的分散性、制备综合性能优异的聚合物复合材料,在聚合物基体与补强剂的界面相构筑可逆牺牲键以实现强的界面相互作用。J. Huang等^[29]将茶多酚修饰的石墨烯与VPR混合并加入 ZnCl_2 ,从而



(a) 含有 Zn^{2+} -吡啶配位键的硫黄交联VPR网络结构；(b) 橡胶拉伸和卸载过程中 Zn^{2+} -吡啶配位键的可逆断裂；

(c) 通过 Zn^{2+} -吡啶配位键的可逆形成, 在低温下赋予橡胶临时形状。

图4 含 Zn^{2+} -吡啶配位键的硫黄交联VPR网络及增强增韧机理

在复合材料中构筑了吡啶- Zn^{2+} -儿茶酚的界面结构。界面牺牲键的构筑, 不仅确保了石墨烯在基体中的均匀分散以及基体与界面间的有效应力传递, 而且外力下牺牲键发生断裂, 耗散大量的能量并促进了橡胶分子链取向。与不添加 ZnCl_2 的试样相比, 含牺牲键的试样强度可达 14 MPa, 是空白试样强度的 2 倍。另外, 牺牲键的引入显著提高了结合胶含量, 并且通过流变和循环拉伸测试证明了牺牲键的优先断裂特性和耗能机理。

Z. Chen 等^[30] 利用茛苳醇与还原石墨烯 (GNs) 之间的 π - π 相互作用将茛苳醇吸附到石墨烯片层上, GNs 上残余的环氧和羟基以及茛苳醇中的羟基依次与二异氰酸酯和聚乙二醇齐聚物反应得到聚氨酯齐聚物改性的 GNs (HO-GNs), 最后将 HO-GNs 和聚氨酯 (PU) 通过溶液共混成膜的方式制备了 HO-GN/PU 复合材料。当受到外力作用时, 茛苳环与 HO-GNs 发生相对滑移, 同时 π - π 相互作用不断地断裂和重构, 该过程可耗散大量能量; 当茛苳环完全被拽离 HO-GNs 片层时, 隐藏的链段被释放出来, 使复合材料本身的拉伸伸长率得到很好地保留 (见图 5)。拉伸试验结果表明, 与不含 GNs 的试样相比, 含有 2 份 HO-GNs 的试样的拉伸强度由 20.3 MPa 提升至 30.6 MPa, 弹性模量也提高了 1 倍。

在类玻璃高分子 Vitrimer 中加入补强剂是提高其物理性能最常用的方式, 然而补强剂的加入

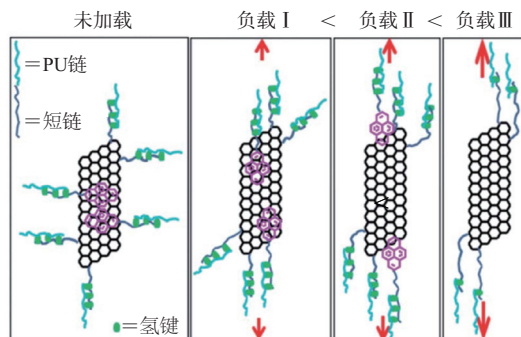


图5 HO-GN/PU复合材料的增韧机理
(牺牲键断裂和隐藏长度释放)

会限制聚合物分子链的运动能力, 阻碍其网络结构重排, 不利于复合材料的高温动态性能^[31-33]。将可逆牺牲键引入可交换交联的橡胶中, 利用可逆牺牲键在高温下解离的特性以及在室温下独特的耗能机理, 可达到在不影响材料高温动态特性的前提下, 显著提高材料在室温下的强韧性。例如, Y. Liu 等^[34] 将癸二酸和 N-乙酰甘氨酸 (NAG) 与环氧天然橡胶 (ENR) 共混热压, 基于羧基与环氧基反应生成可交换的 β -羟基酯键, 实现 ENR 交联的同时在网络中接枝酰胺官能团 (见图 6)。酰胺键之间形成的氢键可作为可逆牺牲键, 在试样拉伸过程中优先于共价键断裂并耗散能量, 同时提高试样强度、模量和韧性 (见图 7)。此外, 由于氢键在高温下解离, 而且 NAG 的接枝增大了体系中 β -羟基酯键的浓度, 使得交联网络应力松弛速率

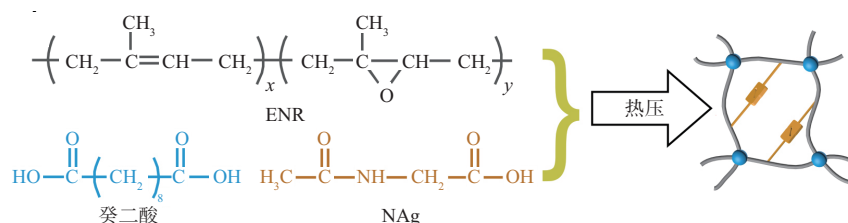
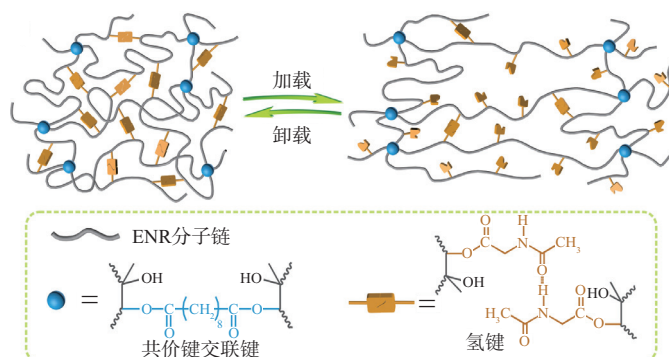
图6 含有氢键和 β -羟基酯键交联ENR的制备

图7 交联ENR在外力下通过可逆氢键断裂/重构机制的能量耗散示意

加快。

另外, Y. Liu等^[35]还将 Zn^{2+} -咪唑配位键引入到硼酸酯键交联的橡胶网络中, 制备了具有高力学性能、抗蠕变和可塑性的Vitrimer弹性体。 Zn^{2+} -咪唑配位键作为牺牲单元, 通过可逆的断裂和重构, 在保持弹性体拉伸伸长率的同时, 显著提高了弹性体的模量、强度和韧性。此外, Zn^{2+} -咪唑配位键可以作为交联点限制链段运动, 提高网络在服役温度下的抗蠕变能力; 而高温下 Zn^{2+} -咪唑配位键解离不会影响网络结构重排, 使弹性体能够重塑形和重复加工。

2.2 含非可逆牺牲键的橡胶材料

当牺牲键为共价键时, 通过牺牲键的优先断裂可提供非可逆的能量耗散机制。弹性体中非可逆牺牲键的构筑方法主要有以下两类: 以多官能交联剂为交联中心, 在两个交联点间构筑长度不均一的链段, 其中较短链作为可牺牲键, 长链维持网络弹性和完整性; 在交联密度小的柔性网络中引入交联密度大的刚性网络形成聚合物互穿网络, 其中交联密度大的刚性网络作为可牺牲键, 交联密度小的柔性网络维持材料完整性。

E. Ducrot等^[20]将轻度交联的丙烯酸酯弹性体(第1重网络)溶胀在丙烯酸酯单体(第二单体)中, 接着通过紫外光(UV)辐照引发第二单体聚合制

备了双网络弹性体。被溶胀的第1重网络发展为各向同性的预伸张网络, 在外力作用下作为牺牲键优先断裂, 显著提升了弹性体的强度和韧性。为了进一步提高第1重网络的预伸张程度, 可将制备的双网络弹性体浸泡在丙烯酸酯单体中后再次经UV引发聚合, 引入第3重网络。试验结果表明: 双网络丙烯酸酯弹性体的拉伸强度为6.5 MPa, 比初始拉伸强度提升了12倍; 进一步引入第3重网络后, 拉伸强度提升至初始拉伸强度的58倍, 通过将发光分子引入交联网络中, 证明了所制备材料具有优异力学性能的原因是由于后续引入的刚性链优先、逐步断裂。

S. Wu等^[18]通过熔体接枝的方法在IR上接枝了马来酸酐, 然后将接枝的橡胶与胺钝化的碳点在密炼机中共混, 再通过开炼的方式将硫黄和促进剂混入橡胶后热压硫化。其中, 碳点表面的胺基可与马来酸酐反应生成酰胺键, 酰胺键之间能形成氢键; 另外, 碳点还作为多功能的交联点, 可以连接长短不一的链段。基于该多重可牺牲单元界面的构筑, 材料的力学性能得到大幅度提升。例如, 含有5份碳点的材料的拉伸强度由17 MPa提高到34 MPa, 断裂韧度由 $30 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 提高到 $67 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 。该体系的增强增韧机理如图8所示: 材料受到外力时, 氢键优先于共价键断裂, 并促进

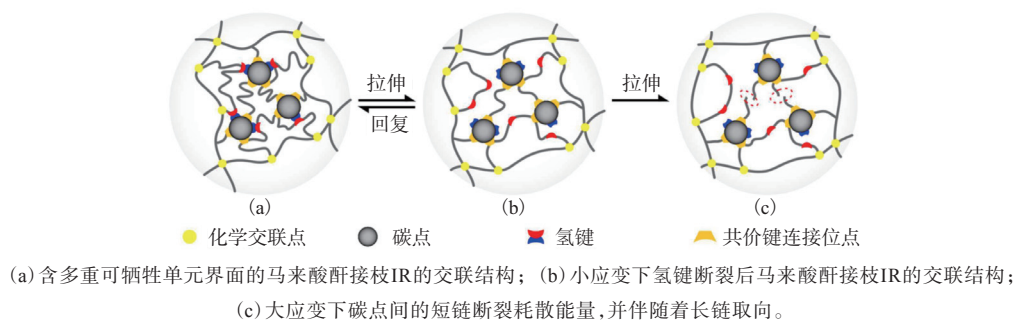


图8 含胺基碳点的马来酸酐接枝的IR在不同拉伸应变下的结构示意图

碳点连接的短链取向;进一步拉伸材料时,短链断裂并释放出隐藏长度,使橡胶分子链进一步取向,提高了橡胶的应变诱导结晶程度。结果材料的强度和模量显著提高,而拉断伸长率几乎保持不变。

Y. Liu等^[31]和Z. Tang等^[36]利用多官能团的交联剂(颗粒),在橡胶与交联剂的界面处构筑可交换的 β -羟基酯键,制备了具有高强度、可塑和可重复加工的共价键交联橡胶材料。其中,多官能团的交联剂之间通过长短不一的橡胶分子链相连,由于在拉伸过程中短链作为牺牲键优先断裂而避免材料出现应力集中,使网络结构重排,从而对材料起到增强增韧的作用。

2.3 含可牺牲微区的橡胶材料

当弱键通过相互作用形成相分离结构,这些相分离微区与橡胶基体具有强的界面结合。可牺牲微区具有较高的模量,类似于弹性体中的物理交联区,可以显著提升材料的模量。另外,由于位于微区内的弱键键能较低,材料受力变形过程中微区会发生形变、断裂并耗散能量,从而提高材料

的强度和韧性。微区内断裂的弱键可以通过一定时间的恢复或升温过程重构。

贻贝足丝中存在着典型的牺牲微区结构。贻贝足丝的拉伸强度和拉伸模量极高,拉断伸长率大于100%,是一种具有超高力学强度的天然材料^[37]。贻贝足丝角质层的硬度比中心纤维的硬度高3~4倍,拉断伸长率与中心纤维类似,因而力学性能更加优异^[14]。这是由于贻贝足丝角质层中存在一些硬质微区,微区内具有高浓度的 Fe^{3+} -儿茶酚配位键,这一独特结构使得贻贝足丝角质层兼具高强度、高硬度和可拉伸的特性(见图9)^[14,38]。

J. Huang等^[39]将硫黄交联的SBR浸泡在含4-苯基-1,2,4-三唑啉-3,5-二酮(TAD)的二氯甲烷溶液中,通过三唑啉二酮点击化学法在SBR交联网络中引入由脲基基团形成的氢键。因交联网络的“笼效应”促进了脲基的非均匀分布,导致形成氢键多重体。这些多重体进一步与附近的聚合物链节聚集在一起形成微相分离,其网络结构如图10所示。这种基于氢键团簇的牺牲键,能够大量地耗散能量,显著改善改性SBR的物理性能,并在室

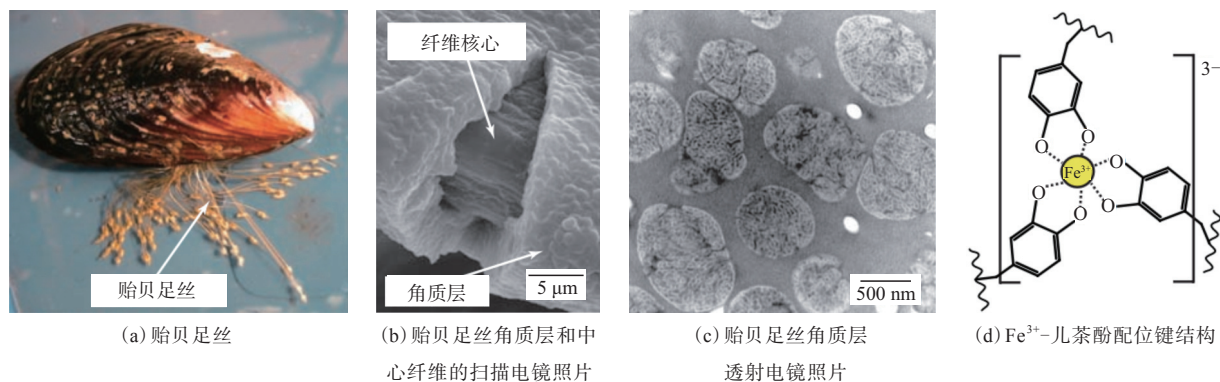


图9 贻贝足丝的牺牲微区结构

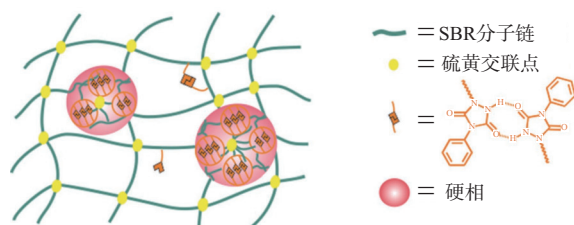


图10 SBR-TAD的网络结构示意图

温以上提供额外的较宽转变温度区域,赋予了改性SBR良好的三重形状记忆行为。

X. Zhang等^[40]将两种不相容的橡胶SBR和ENR在开炼机上共混[见图11(a)],ENR以微相结构分散于SBR中[见图11(b)];随后,将三氯化铁(FeCl_3)、硫黄和促进剂通过开炼混入橡胶并热压硫化[见图11(c)和(d)]。由于ENR和 FeCl_3 具有更好的亲和性,因而 FeCl_3 更倾向于在ENR相富集,从而在硫黄硫化的SBR网络中构筑了富含 Fe^{3+} -O配位键的ENR微区[见图11(d)]。一方面,该微区对SBR起到物理交联的作用,从而显著提高了硫化胶的模量;另一方面,微区中的 Fe^{3+} -O配位键在材料拉伸过程中优先于共价键断裂并耗散能量,赋予硫化胶高的强度和韧性。当加入1.5份 FeCl_3 时,具有仿生多相结构橡胶的弹性模量、强度和断裂韧度与纯SBR相比分别提升了2.8、7.0和11.4倍。

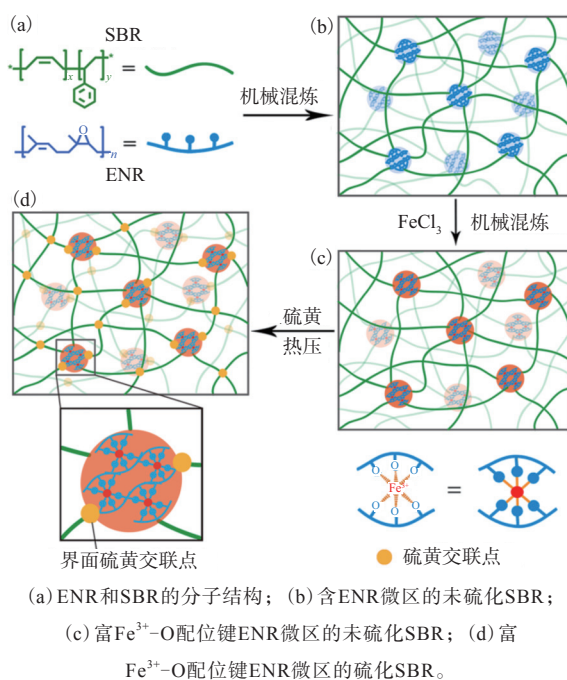


图11 仿生多相结构橡胶制备过程示意

3 展望

目前,牺牲键在橡胶中的构筑方法及其对橡胶强韧化机理的研究取得了重要进展,展现出有趣的性质和实际应用的潜力,其未来的发展方向如下。

(1) 目前在橡胶网络中构筑牺牲键大多需要对橡胶进行预改性,这使构效关系的研究受限。未来可从橡胶分子设计和合成的角度出发,将可以构筑牺牲键的官能团精准、可控地聚合到橡胶分子链中,以实现更加深入地从构效关系方面进行研究。

(2) 牺牲键的种类众多,且具有不同的键合强度和动态性,将两种及以上的牺牲键引入到橡胶网络中,可制备力学性能更加灵活可调的橡胶材料,有望实现更加显著的强韧化效果及扩展其功能性应用。

(3) 基于牺牲键具有极强的可设计性,键能具有较宽的可调范围,通过优化牺牲键结构可进一步调控材料的力学性能及其他功能特性,如形状记忆效应、含动态键聚合物网络的蠕变特性和动态性能等。

参考文献:

- [1] Guo B, Tang Z, Zhang L. Transport Performance in Novel Elastomer Nanocomposites: Mechanism, Design and Control[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 61: 29-66.
- [2] Shokrzadeh A, Naderi G, Esmizadeh E. Mechanical and Rheological Properties of Calcium Carbonate-filled Ethylene Propylene Diene Elastomer Reinforced by Metallic Acrylate Salt[J]. Fibers and Polymers, 2014, 15 (8): 1694-1700.
- [3] Chae H D, Basuli U, Lee J H, et al. Mechanical and Thermal Properties of Rubber Composites Reinforced by Zinc Methacrylate and Carbon Black[J]. Polymer Composites, 2012, 33 (7): 1141-1153.
- [4] Li L, Kim J K. Thermoreversible Cross-linking Maleic Anhydride Grafted Chlorobutyl Rubber with Hydrogen Bonds (Combined with Ionic Interactions) [J]. Rubber Chemistry and Technology, 2014, 87 (3): 459-470.
- [5] Sonnenschein M F. Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2006, 207 (8): 788.
- [6] Barra G M O, Crespo J S, Bertolino J R, et al. Maleic Anhydride Grafting on EPDM: Qualitative and Quantitative Determination[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 1999, 10 (1): 31-34.
- [7] Araki J, Kataoka T, Ito K. Preparation of a "Sliding Graft

- Copolymer": An Organic Solvent-soluble Polyrotaxane Containing Mobile Side Chains, and Its Application for a Crosslinked Elastomeric Supramolecular Film[J]. *Soft Matter*, 2008, 4 (2) : 245-249.
- [8] Degtyar E, Harrington M J, Politi Y, et al. The Mechanical Role of Metal Ions in Biogenic Protein-based Materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53 (45) : 12026-12044.
- [9] Becker N, Oroudjev E, Mutz S, et al. Molecular Nanosprings in Spider Capture-silk Threads[J]. *Nature Materials*, 2003, 2 (4) : 278-283.
- [10] Rief M, Gautel M, Oesterhelt F, et al. Reversible Unfolding of Individual Titin Immunoglobulin Domains by AFM[J]. *Science*, 1997, 276 (5315) : 1109-1112.
- [11] Chung J, Kushner A M, Weisman A C, et al. Direct Correlation of Single-molecule Properties with Bulk Mechanical Performance for the Biomimetic Design of Polymers[J]. *Nature Materials*, 2014, 13 (11) : 1055-1062.
- [12] Nabavi S S, Harrington M J, Fratzl P, et al. Influence of Sacrificial Bonds on the Mechanical Behaviour of Polymer Chains[J]. *Bioinspired Biomimetic and Nanobiomaterials*, 2014, 3 (3) : 139-145.
- [13] Harrington M J, Masic A, Holten A N, et al. Iron-clad Fibers: A Metal-based Biological Strategy for Hard Flexible Coatings[J]. *Science*, 2010, 328 (5975) : 216-220.
- [14] Thompson J B, Kindt J H, Drake B, et al. Bone Indentation Recovery Time Correlates with Bond Reforming Time[J]. *Nature Chemistry*, 2001, 414 (6865) : 773-776.
- [15] Long R, Mayumi K, Creton C, et al. Time Dependent Behavior of a Dual Cross-link Self-healing Gel: Theory and Experiments[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (20) : 7243-7250.
- [16] Fantner G E, Oroudjev E, Schitter G, et al. Sacrificial Bonds and Hidden Length: Unraveling Molecular Mesostructures in Tough Materials[J]. *Biophysical Journal*, 2006, 90 (4) : 1411-1418.
- [17] Wang W, Elbanna A. Crack Propagation in Bone on the Scale of Mineralized Collagen Fibrils: Role of Polymers with Sacrificial Bonds and Hidden Length[J]. *Bone*, 2014, 68 : 20-31.
- [18] Wu S, Qiu M, Tang Z, et al. Carbon Nanodots as High-functionality Cross-linkers for Bioinspired Engineering of Multiple Sacrificial Units toward Strong yet Tough Elastomers[J]. *Macromolecules*, 2017, 50 (8) : 3244-3253.
- [19] Gong J P. Materials Both Tough and Soft[J]. *Science*, 2014, 344 (6180) : 161-162.
- [20] Ducrot E, Chen Y L, Bulters M, et al. Toughening Elastomers with Sacrificial Bonds and Watching Them Break[J]. *Science*, 2014, 344 (6180) : 186-189.
- [21] Song P, Xu Z, Dargusch M S, et al. Granular Nanostructure: A Facile Biomimetic Strategy for the Design of Supertough Polymeric Materials with High Ductility and Strength[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29 (46) : 1704661.
- [22] Chen Y L, Kushner A M, Williams G A, et al. Multiphase Design of Autonomic Self-healing Thermoplastic Elastomers[J]. *Nature Chemistry*, 2012, 4 (6) : 467-472.
- [23] Yuan X, Shen F, Wu G, et al. Effects of Acrylonitrile Content on the Coordination Crosslinking Reaction between Acrylonitrile-butadiene Rubber and Copper Sulfate[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 459 (1-2) : 82-85.
- [24] 袁晓芳, 吴国章, 吴驰飞. 结晶水对硫酸铜与丁腈橡胶之间配位交联反应的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2006, 10 : 1978-1981.
- [25] Tang Z, Huang J, Guo B, et al. Bioinspired Engineering of Sacrificial Metal-ligand Bonds into Elastomers with Supramechanical Performance and Adaptive Recovery[J]. *Macromolecules*, 2016, 49 (5) : 1781-1789.
- [26] 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.
- [27] Luo M C, Zeng J, Fu X, et al. Toughening Diene Elastomers by Strong Hydrogen Bond Interactions[J]. *Polymer*, 2016, 106 : 21-28.
- [28] Luo M C, Zeng J, Xie Z T, et al. Impact of Hydrogen Bonds Dynamics on Mechanical Behavior of Supramolecular Elastomer[J]. *Polymer*, 2016, 105 : 221-226.
- [29] Huang J, Tang Z, Yang Z, et al. Bioinspired Interface Engineering in Elastomer/Graphene Composites by Constructing Sacrificial Metal-ligand Bonds[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2016, 37 (13) : 1040-1045.
- [30] Chen Z, Lu H. Constructing Sacrificial Bonds and Hidden Lengths for Ductile Graphene/Polyurethane Elastomers with Improved Strength and Toughness[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22 (25) : 12479-12490.
- [31] Liu Y, Tang Z, Chen Y, et al. Engineering of Beta-hydroxyl Esters into Elastomer-Nanoparticle Interface toward Malleable, Robust, and Reprocessable Vitrimers Composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10 (3) : 2992-3001.
- [32] Liu Y, Tang Z, Chen Y, et al. Programming Dynamic Imine Bond into Elastomer/Graphene Composite toward Mechanically Strong, Malleable, and Multi-stimuli Responsive Vitrimer[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 168 : 214-223.
- [33] Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, et al. Silica-like Malleable Materials from Permanent Organic Networks[J]. *Science*, 2011, 334 (6058) : 965-968.
- [34] Liu Y, Tang Z, Wu S, et al. Integrating Sacrificial Bonds into Dynamic Covalent Networks toward Mechanically Robust and Malleable Elastomers[J]. *ACS Macro Letters*, 2019, 8 : 193-199.
- [35] Liu Y, Tang Z, Wang D, et al. Biomimetic Design of Elastomeric Vitrimers with Unparalleled Mechanical Properties, Improved Creep Resistance and Retained Malleability by Metal-ligand Coordination[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7 (47) : 26867-26876.

- [36] Tang Z, Liu Y, Guo B, et al. Malleable, Mechanically Strong, and Adaptive Elastomers Enabled by Interfacial Exchangeable Bonds[J]. *Macromolecules*, 2017, 50 (19) : 7584–7592.
- [37] Holten A N, Zhao H, Waite J H. Stiff Coatings on Compliant Biofibers: the Cuticle of *Mytilus Californianus* Byssal Threads[J]. *Biochemistry*, 2009, 48 (12) : 2752–2759.
- [38] Holten A N, Fantner G E, Hohlbauch S, et al. Protective Coatings on Extensible Biofibres[J]. *Nature Materials*, 2007, 6 (9) : 669–672.
- [39] Huang J, Zhang L, Tang Z, et al. Bioinspired Design of a Robust Elastomer with Adaptive Recovery via Triazolinedione Click Chemistry[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2017, 38 (7) : 1600678.
- [40] Zhang X, Liu J, Zhang Z, et al. Toughening Elastomers Using a Mussel-inspired Multiphase Design[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10 (28) : 23485–23489.

收稿日期: 2020-05-18

Research Progress of Rubbers with Sacrificial Bonds

LIU Yingjun, TANG Zhenghai, WANG Shu, ZHANG Xuhui, LIU Bin, GUO Baochun

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The strengthening and toughening of diene rubbers were usually achieved by introducing nano fillers, whereas this method had some limitations. Sacrificial bond was one of the important reasons why natural materials processed good strength and toughness. The introduction of sacrificial bonds into diene rubber networks was an alternative way to achieve strengthening and toughening of diene rubbers and expand their functional applications by using the unique energy dissipation mechanism of sacrificial bonds. In this review, the energy dissipation mechanism of rubbers containing sacrificial bonds by bond breaking and hidden length releasing to realize the strengthening and toughening effect. The introduction methods of sacrificial bonds into rubbers by direct or simple chemical modification strategy were reviewed. Besides, the development of the design and synthesis of rubbers containing sacrificial bonds, the synergistic effect of sacrificial bonds in rubbers and functional application of rubbers containing sacrificial bonds were discussed.

Key words: diene rubber; sacrificial bond; strengthening and toughening; construction method; energy dissipation

东营贝斯特化工科技有限公司两项科技成果通过工业和信息化部评价 2020年7月19日,工业和信息化部电子科学技术情报所在北京主持召开了由东营贝斯特化工科技有限公司(以下简称贝斯特)完成的“轮胎胎面用超细粒径BDX101炭黑生产方法”“超低多环芳烃炭黑产业化项目”科技成果评价会。评价委员会成员由中国化工学会、中国橡胶工业协会、中国石油和化学工业协会、清华大学、北京化工大学、中国化工集团公司以及北京橡胶工业研究设计院有限公司的10余位专家、教授和部委领导组成。

评价委员会听取了贝斯特的两个项目的技术研发报告,审查了相关资料,对项目研究的过程和细节以及内容进行了认真评估,一致认为:“轮胎

胎面用超细粒径BDX101炭黑生产方法”“超低多环芳烃炭黑产业化项目”的技术创新点清晰,分别通过设计炭黑反应炉、提高反应温度和设计专用炭黑反应炉、炭黑后处理装置等技术手段,达到提高炭黑比表面积和降低炭黑多环芳烃含量的目的,技术创新点的阐述符合评价要求。

通过对两个项目的经济效益和检测报告等资料进行详细审查,评价委员会认为,这两个项目均具有自主知识产权,技术水平先进,对于提高国产炭黑的质量和品牌影响力非常有益,社会效益也很明显,产品的应用前景较好,决定分别将其认定为达到国际先进水平和国际领先水平,并录入国家科技成果在线登记系统。

(东营贝斯特化工科技有限公司 王志文)