

综述·专论

本征型自修复橡胶材料的研究进展

蒋业华¹, 李本新¹, 孙 翀¹, 赵树高¹, 张志菲^{2*}

(1. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省橡塑材料与工程重点实验室, 山东 青岛 266042; 2. 滨州学院 化工与安全学院, 山东 滨州 256601)

摘要:介绍本征型自修复橡胶材料的研究进展。本征型自修复橡胶材料是利用自身的可逆交联化学反应来修复损伤, 不添加修复剂就能实现多次修复。基于可逆非共价键的自修复方法包括利用氢键、离子键和配位键形成的交联网络实现橡胶材料的自修复, 基于可逆共价键的自修复包括利用Diels-Alder反应和二硫键可逆反应实现橡胶材料的自修复, 利用橡胶的环氧化也可实现橡胶材料的自修复。本征型自修复橡胶材料可多次修复和循环利用, 不同方法制备的自修复橡胶材料的修复率不同, 希望通过适合的工艺制备兼顾良好物理性能和自修复性能的橡胶材料。

关键词:本征型; 自修复; 橡胶材料; 可逆非共价键; 可逆共价键; 循环利用

中图分类号: TQ330.1+7

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)04-0313-07

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.04.0313



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶是一类特殊的热固性材料, 因其具有独特的高弹性和优异的力学性能而得到广泛应用。但是橡胶制品在加工和使用过程中受到机械应力时会出现微裂纹, 且微裂纹的生长和聚集会导致橡胶材料破坏, 从而影响橡胶制品的使用性能和安全性能, 缩短橡胶制品的使用寿命^[1]。因此, 修复橡胶材料的微裂纹、恢复其力学性能成为亟待解决的问题。此外, 交联是橡胶材料获得优异物理性能的必要条件^[2], 但交联形成的不可逆交联网络使橡胶材料的回收利用成为一个难题。近年来, 由于自然资源的稀缺性以及人们环保意识的不断增强, 废旧橡胶的回收利用日益受到重视。自修复橡胶材料的出现为解决上述问题提供了新途径。这种利用光、辐射、温度等外界条件或者完全自发地对损伤进行修复的材料^[3], 其使用寿命大幅延长^[4-5]。近些年来, 对自修复材料的研究报道主要集中于水凝胶^[6-8]、弹性体^[9-13]、树脂^[14-17]和涂料^[18-20]等材料, 对自修复橡胶材料的研究报道比较

少, 但随着自修复技术的发展和应用的需要, 自修复橡胶材料的研究越来越受到重视。

目前, 根据是否添加修复剂可以将橡胶材料的自修复方式分为外援型自修复和本征型自修复两种。外援型自修复是在材料基体中预埋修复剂来实现材料损伤后的修复。S. R. WHITE等^[21]将含有液体二环戊二烯微胶囊和催化相粒子埋置入材料基体, 首先开发了外援型自修复材料。此后又出现了中空纤维自修复材料^[22-23]和微脉管型自修复材料^[24-26]。但是, 微胶囊自修复材料只能在固定位置进行单一修复^[27], 并且由于微胶囊大多与橡胶基体相容不好, 会引起橡胶材料裂纹萌生以及对力学性能产生不利影响, 同时影响橡胶材料的流变性能和固化行为。微脉管自修复材料虽然可以进行多次修复^[28], 但修复剂用量依旧有限且注入技术复杂, 同时随着修复次数增加, 修复成功率明显下降, 另外该自修复材料的制备工艺比较复杂, 稳定性较差, 当加工过程中有较大的剪切力

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51403115); 滨州学院博士学位人员及具有硕士学位的高级职称人员科研启动费项目(801002019076)

作者简介: 蒋业华(1994—), 女, 山东济宁人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事自修复橡胶的研究。

*通信联系人(zhifeizh@163.com)

引用本文: 蒋业华, 李本新, 孙翀, 等. 本征型自修复橡胶材料的研究进展[J]. 橡胶工业, 2021, 68(4): 313-319.

Citation: JIANG Yehua, LI Benxin, SUN Chong, et al. Research progress on intrinsic self-healing rubber[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(4): 313-319.

时,其三维立体结构容易被破坏。

本征型自修复材料是利用自身的可逆交联化学反应来修复损伤,不添加修复剂就可以实现多次修复。根据可逆交联化学键的不同,橡胶材料自修复的方法分为两类:基于可逆非共价键的自修复和基于可逆共价键的自修复。相比外援型自修复橡胶材料,本征型自修复橡胶材料具有更多的优势。本文介绍本征型自修复橡胶材料的研究进展。

1 基于可逆非共价键的自修复

1.1 氢键

由于氢键的可逆性,基于氢键形成的超分子交联网络^[29]可实现材料的自修复,这种基于氢键可逆性的自修复机制可用于橡胶材料的自修复设计。

P. CORDIER等^[30]通过氢键作用制备了一种超分子橡胶材料。与传统硫黄交联橡胶材料形成鲜明对比的是,这种橡胶材料的切断面紧密贴合,在室温下即可实现自修复,修复后的橡胶材料能够恢复其原始伸长率,并且修复可以重复多次。此外,切断橡胶材料立即接触进行修复时,修复时间越长,修复率越高,修复时间为180 min时,修复率可以达到100%;但切断橡胶材料间隔6 h再接触进行修复时,修复率明显降低。L. CORTE等^[31]通过一个类似于滑车的试验探索了由超分子低聚物交联的橡胶材料的自修复性能。结果表明,切断橡胶材料在室温下储存12 h仍然可以修复,但在90 °C下退火1~2 h后无法完成修复。这种橡胶材料自修复性能的失活对温度非常敏感。

氢键抗蠕变能力差,在常温下其交联材料缺乏长期稳定性。单可逆氢键交联的自修复聚合物材料强度比普通共价交联的自修复聚合物材料低得多,在可逆交联网络中引入共价交联可以提高材料的强度。J. R. WU等^[32]设计和制备了双交联网络弹性体,通过可逆氢键和强迫共价键实现在分子尺度上的混合来构建弹性体的均匀交联网络,由此获得的混合弹性体非常坚韧,断裂能量与天然橡胶(NR)相当。此外,这种弹性体在室温下就可以实现自修复,修复后拉伸强度可与现有自修复聚合物的原始强度相媲美。这种理念可用于

开发具有实际用途且坚韧的自修复橡胶材料。

D. WANG等^[33]提出了一种将非共价交联与共价交联结合构建具有智能自修复和形状记忆能力的多功能橡胶材料的方法。首先利用可逆离子氢键反应,制备含羧酸和氨基的互补聚丁二烯低聚物,然后由三官能团巯基通过巯基-烯反应获得共价交联橡胶材料。由于可逆的离子氢键,合成的共价交联橡胶材料具有自修复和形状记忆功能。在室温下,低共价交联密度的橡胶材料在没有外部刺激下也可保持卓越的自修复能力;高共价交联密度可提高橡胶材料强度并且诱发形状记忆功能,但有效修复需要在高温时才能发生。这一方法为制备具有多种功能的智能聚合物材料开辟了新的途径,也可以扩展到探索其他类型的动态非共价与共价相互作用的领域。

1.2 离子键

引入离子缔合已被证明是实现橡胶材料自修复性的最有效途径之一。C. H. XU等^[34]通过控制过氧化物诱导硫化过程,将甲基丙烯酸锌接枝到NR分子链上生成大量的离子交联网络,成功地制备了以离子交联为主的可逆超分子交联网络NR材料。结果表明,在室温下修复30 s,NR材料的拉伸强度和拉伸伸长率能够恢复50%以上,修复5 min,NR材料的应力-应变性能能够恢复95%以上,且由于离子交联的温度敏感性,低温下NR材料也具有较好的自修复性能。在此基础上,Z. F. ZHANG等^[35]将甲基丙烯酸锌接枝到三元乙丙橡胶(EPDM)分子链上,制备了具有自修复能力的EPDM材料。结果表明:在100 °C时EPDM材料经过1 h的修复,强度能够恢复95%以上;共价交联可以改善EPDM材料的物理性能,但阻碍了其自修复;加入50%的液体橡胶,可有效提高EPDM材料的自修复能力;提高修复温度和延长修复时间均可使EPDM材料获得较高的自修复率。

A. DAS等^[36]通过对溴化丁基橡胶(BIIR)进行改性,将BIIR的溴基团转化为离子咪唑溴化基团,成功制备了具有物理交联能力的可逆离子缔合物。结果表明,该BIIR材料完全切断再修复后仍能保持其原有的特性,如弹性模量、拉伸强度和拉伸伸长率等,且其自修复后的性能优于传统BIIR材料。这种新型自修复橡胶材料的制备工艺简

单,不需要交联剂,为自修复橡胶材料技术的发展开辟了新的途径。

X. YANG等^[37]基于溴化天然橡胶与不同胺类反应的方法,提出了一种通过离子交联与纳米结构相结合以制备设计简便、高效、高灵敏度的自修复橡胶传感器的方法。这种传感器有望在软机器人和运动检测仪等电子设备领域得到广泛应用。

将橡胶与炭黑等补强填料混合是生产高性能橡胶制品的必要条件之一^[38]。S. R. KHIMI等^[39]制备了具有自修复特性的离子交联NR材料,并研究炭黑对NR材料力学性能和自修复性能的影响。结果表明:在室温下硫酸锌可作为NR的可逆离子交联剂实现NR的交联,此方法获得的NR材料不需要外界刺激即可实现自修复;未填充炭黑的NR材料在1 min内拉伸性能能够恢复60%,在10 min内几乎完全恢复,添加炭黑后NR材料的自修复率降低了30%~40%。由此可见,添加炭黑后,NR材料的可逆交联受到破坏,影响其自修复率。H. H. LE等^[40]制备了一种以碳纳米管(CNTs)为填料的BIIR/NR共混自修复材料。结果表明,CNTs显著提高了BIIR/NR共混自修复材料的拉伸强度和导电率,而且不影响BIIR相的自修复率,该材料的工业应用潜力大。

1.3 配位键

基于可逆配位键实现聚合物材料自修复的原理是在聚合物基体中引入金属离子,通过金属离子与配体之间的可逆配位作用,形成超分子交联网络而获得自修复功能^[10,41-42]。橡胶材料的自修复也可通过设计配位交联网络来实现,并且已经取得了一些进展。

Z. F. ZHANG等^[43]提出了一种设计配位交联橡胶材料的简单方法:通过在丁腈橡胶(NBR)基体中引入新癸酸钴,利用新癸酸钴与NBR分子链上的氰基之间的可逆配位作用来实现NBR材料的自修复和回收利用;可逆配位交联网络的形成使NBR材料具有良好的韧性和拉伸性能。金属离子-配位键的可逆性使橡胶材料具有自修复能力和再成型能力,再加工后经过自修复,其拉伸性能可恢复到原来的水平。

D. YU等^[44]采用二步法制备了一种新型自修复硅橡胶材料,首先将合成的氨丙基甲基苯基聚硅

氧烷(AMPS)与水杨醛反应获得席夫碱-AMPS,然后将席夫碱-AMPS与醋酸铜作用形成配位交联网络。 Cu^{2+} 与橡胶分子链上席夫碱配体之间的可逆配位作用赋予硅橡胶优异的自修复性能。与其他基于氢键或Diels-Alder反应的自修复硅橡胶材料相比,具有这种可逆配位交联网络具有较高的自修复能力,如将材料切断成两部分,30 °C时在模具中放置1 h,宏观修复率可以达到87%。该自修复硅橡胶材料修复条件温和,修复效果好,在生物防污行业具有广阔的应用前景。

X. Y. JIA等^[45]将钴(II)三唑复合物加入聚二甲基硅橡胶中制得具有溶致变色性能的自修复硅橡胶材料。Y. Y. HAN等^[46]通过聚多巴胺对环氧天然橡胶(ENR)改性,利用 Fe^{3+} 与多巴胺的可逆配位作用制备自修复ENR材料,开发了一种具有自修复性能、灵敏度高的应变传感器。

Z. CHENG等^[47]通过开环反应将多巴胺接枝在环氧化丁腈橡胶(ENBR)上,再引入 Fe^{3+} ,借助 Fe^{3+} 与邻苯二酚基团的可逆配位作用,制备了具有高强度和可回收性的ENBR材料,其拉伸强度可达到8.93 MPa,自修复率可达到90%。具备良好物理性能的可回收橡胶材料对于节约资源和保护环境具有重要的意义。

2 基于可逆共价键的自修复

可逆共价键比可逆非共价键的结合力大,可赋予橡胶材料良好的力学性能。用于制备橡胶材料的可逆共价键自修复方法有Diels-Alder反应和二硫键可逆反应等。

2.1 Diels-Alder反应

Diels-Alder反应是一个[4+2]环加成反应^[48],由亲二烯体和共轭二烯反应生成环状化合物。Diels-Alder反应的特征是热可逆性,因此可将其引入多种传统的聚合体系,可获得具有自修复功能的材料^[49-50]。

L. M. POLGAR等^[51]制备了一种将Diels-Alder反应作为热可逆交联方式的橡胶材料,具体方法为:将马来酸酐接枝到乙丙橡胶(EPR)骨架上,再用咪唑甲胺对马来酸酐进行改性,利用咪唑基与双马来酰亚胺发生Diels-Alder反应获得可逆交联网络,由于Diels-Alder交联键在高温(>150

℃)下断裂,而热退火(50~70℃)后再形成,使EPR材料获得自修复性能。EPR材料交联网络的可逆性通过红外光谱、溶解测试等得到了验证。L. M. POLGAR等^[52]将CNTs加入呋喃接枝的EPR,利用呋喃基和CNTs之间的Diels-Alder反应可成功制备完全可回收的导电纳米复合材料。研究表明,随着CNTs用量的增大,复合材料的交联密度明显增大,并保持了较高的拉伸性能。这为可回收新型应变传感器的制备提供了新的思路。

X. KUANG等^[53]将接枝呋喃基的丁苯橡胶和呋喃功能化的多壁碳纳米管(MWCNT-FA)与双官能团马来酰亚胺混合进行Diels-Alder反应,制备了可逆共价交联的橡胶复合材料,且MWCNT-FA用量越大,复合材料的自修复率越高。这种高性能自修复橡胶复合材料可作为智能材料应用于电子和工程领域。

2.2 二硫键可逆反应

二硫键在高温、紫外线和氧化还原条件下可引发链式交换反应^[54],并存在于大多数硫化胶中。二硫键的这种可逆反应已经成功地用于制备自修复橡胶材料,是一种较为经济和简单的自修复橡胶材料制备方法。

J. CANADELL等^[55]在橡胶网络中引入二硫基,利用二硫基与多硫键之间的置换反应,实现了共价交联橡胶材料的自修复,即在适当的温度下,橡胶材料的损伤会自动愈合,使物理性能完全恢复。

M. HERNÁNDEZ等^[56]对NR材料的自修复性能进行研究发现,通过调整硫黄用量、交联密度和二硫键/多硫键比,可使橡胶材料具备自修复能力。修复率取决于橡胶材料固化后的储存时间、损伤产生与重新接触的间隔时间以及实际的修复时间。

H. P. XIANG等^[57]通过新型催化剂有机络合物甲基丙烯酸铜(MA-Cu)来催化硫黄交联氯丁橡胶(CR)材料的二硫与多硫键的置换反应,实现了CR材料的自修复。结果表明,在传统的硫黄交联CR材料中添加MA-Cu,能够使其交联网络在120℃下动态地重新组合,赋予硫黄硫化CR材料重复自修复、重塑和循环利用的功能。H. P. XIANG等^[58]还以聚二甲基硅橡胶为主体材料、二硫键硅烷

为交联剂制备了自修复交联硅橡胶材料,这是在不需任何催化剂的条件下,利用二硫键在光照下的活性进行易位反应,实现了硅橡胶材料的自修复和多次回收利用。这种既经济又环保的二硫键可逆反应有望被普遍应用于自修复橡胶材料中。

3 其他自修复方法

A. RAHMAN等^[59]通过弯折外壳试验、弹道试验、傅里叶红外光谱、扫描电子显微镜和透射电子显微镜等测试手段研究不同环氧化程度ENR材料和NR材料的自修复行为。结果表明,极性开环基团的存在,能够赋予橡胶材料自修复性能,且环氧化程度较高的ENR材料能够有效愈合。

G. G. ZHANG等^[60]利用二元羧酸对环氧化三元乙丙橡胶(eEPDM)进行交联形成可交换的β-羟基酯键,并且在eEPDM中添加炭黑进行补强来实现材料的高物理性能。由于可交换β-羟基酯键的存在,eEPDM/炭黑复合材料生成的共价交联网络可以通过高温下的酯交换反应进行重排,并获得重塑和再生,重塑和再生的复合材料仍表现出优异的力学性能,且经过多次循环后,复合材料的拉伸应力-应变曲线几乎完全重合,可以满足实际应用的需要;此外,未固化EPR的加入可以显著提高eEPDM/炭黑复合材料的自修复率。

4 结论

当前,橡胶在轮胎、电缆、密封制品和鞋类等各个领域得到广泛应用,但由于橡胶材料本身的不可逆交联网络,其回收利用已经成为一个重要的环保问题。自修复橡胶材料可在早期阻止裂纹的扩展,从而大大延缓橡胶材料失效,延长其使用寿命,减少资源浪费。目前,本征型自修复橡胶材料因其修复率高、能够实现多次修复而备受青睐。不同方法制备的本征型自修复橡胶材料的修复率不同,对其自修复作用有待于进一步深入研究,以期通过适合的工艺制备兼顾良好物理性能和自修复性能的橡胶材料。

参考文献:

- [1] JONES A S, RULE J D, MOORE J S, et al. Life extension of self-

- healing polymers with rapidly growing fatigue cracks[J]. *Journal of the Royal Society Interface*, 2007, 4(13): 395–403.
- [2] VIEYRES A, APARICIO R P, ALBOUY P A, et al. Sulfur-cured natural rubber elastomer networks: correlating cross-link density, chain orientation, and mechanical response by combined techniques[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(3): 889–899.
- [3] 郭亚昆, 仲敬荣, 赵鹏翔, 等. 基于可逆共价键的自修复聚合物材料研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(12): 151–155.
- GUO Y K, ZHONG J R, ZHAO P X, et al. Self-healing polymers based on reversible covalent bond[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2016, 32(12): 151–155.
- [4] ZUEV V V, LEE J, KOSTROMIN S V, et al. Statistical analysis of the self-healing epoxy-loaded microcapsules across their synthesis[J]. *Materials Letters*, 2013, 94: 79–82.
- [5] MANGUN C L, MADER A C, SOTTOS N R, et al. Self-healing of a high temperature cured epoxy using poly (dimethyl siloxane) chemistry[J]. *Polymer*, 2010, 51: 4063–4068.
- [6] PHADKE A, ZHANG C, ARMAN B, et al. Rapid self-healing hydrogels[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(12): 4383–4388.
- [7] TUNCABOYLU D C, SARI M, OPPERMANN W, et al. Tough and self-healing hydrogels formed via hydrophobic interactions[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(12): 4997–5005.
- [8] ZHANG Y, YANG B, ZHANG X, et al. A magnetic self-healing hydrogel[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(74): 9305–9307.
- [9] FU D H, PU W L, WANG Z H, et al. A facile dynamic crosslinked healable poly (oxime-urethane) elastomer with high elastic recovery and recyclability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(37): 339–347.
- [10] LI C H, WANG C, KEPLINGER C, et al. A highly stretchable autonomous self-healing elastomer[J]. *Nature Chemistry*, 2016, 8(6): 618–624.
- [11] LAI Y, KUANG X, ZHU P, et al. Colorless, transparent, robust, and fast scratch-self-healing elastomers via a phase-locked dynamic bonds design[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(38). DOI: 10. 1002/adma. 201802556.
- [12] YANG X, GUO Y, LUO X, et al. Self-healing, recoverable epoxy elastomers and their composites with desirable thermal conductivities by incorporating BN fillers via in-situ polymerization[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 164: 59–54.
- [13] KANG J, SON D, WANG G J N, et al. Tough and water-insensitive self-healing elastomer for robust electronic skin[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(13): 1706846.
- [14] ALTHAQAFI K A, SATTERTHWAIT J, SILIKAS N. A review and current state of autonomic self-healing microcapsules-based dental resin composites[J]. *Dental Materials*, 2020, 36(3): 329–342.
- [15] HU Z, ZHANG D Y, LU F, et al. Multistimuli-responsive intrinsic self-healing epoxy resin constructed by host-guest interactions[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(14): 5294–5303.
- [16] ZHOU F T, GUO Z J, WANG W Y, et al. Preparation of self-healing, recyclable epoxy resins and low-electrical resistance composites based on double-disulfide bond exchange[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 167: 79–85.
- [17] KIM J R, NETRAVALI A N. Self-healing starch-based ‘green’ thermoset resin[J]. *Polymer*, 2017, 117: 150–159.
- [18] ZHOU H, WANG H, NIU H, et al. A waterborne coating system for preparing robust, self-healing, superamphiphobic surfaces[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(14). DOI: 10. 1002/adfm. 201604261.
- [19] QIAN H, XU D, DU C, et al. Dual-action smart coating with a self-healing superhydrophobic surface and anti-corrosion properties[J]. *Journal of Materials*, 2017, 5(5): 2355–2364.
- [20] GRIGORIEV D, SHCHUKINA E, SHCHUKIN D G. Nanocontainers for self-healing coatings[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 4(1): 1600318.
- [21] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic healing of polymer composites[J]. *Nature*, 2001, 409(6822): 794–797.
- [22] JOSEPH C, JEFFERSON A D, ISSACS B, et al. Experimental investigation of adhesive-based self-healing of cementitious materials[J]. *Magazine of Concrete Research*, 2010, 831: 847–852.
- [23] TABAKOVI A, POST W, CANTERO D, et al. The compartmented alginate fibers optimization for bitumen rejuvenator encapsulation[J]. *Smart Material Structures*, 2016, 25: 84–93.
- [24] TOOHEY K S, SOTTOS N R, LEWIS J A, et al. Self-healing materials with microvascular networks[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(8): 581–585.
- [25] TOOHEY K S, HANSEN C J, LEWIS J A, et al. Delivery of two-part self-healing chemistry via microvascular networks[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(9): 1399–1405.
- [26] HAMILTON A R, SOTTOS N R, WHITE S R. Self-healing of internal damage in synthetic vascular materials[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(45). DOI: 10. 1002/adma. 201002561.
- [27] HERNÁNDEZ SANTANA M, DEN BRABANDER M, GARCÍA S, et al. Routes to make natural rubber heal: a review[J]. *Polymer Reviews*, 2018, 58(4): 1–25.
- [28] PATRICK J F, ROBB M J, SOTTOS N R, et al. Polymers with autonomous life-cycle control[J]. *Nature*, 2016, 540(7633): 363–370.
- [29] LEHN J M. Supramolecular polymer chemistry—scope and perspectives[J]. *Polymer International*, 2002, 51(10): 825–839.
- [30] CORDIER P, TOURNILHAC F, SOULIÉ-ZIAKOVIC C, et al. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly[J]. *Nature*, 2008, 451(7181): 977–980.

- [31] CORTE L, MAES F, MONTARNAL D, et al. Activation and deactivation of self-healing in supramolecular rubbers[J]. *Soft Matter*, 2012, 8 (5) : 1681–1687.
- [32] WU J R, CAI L H, DAVID A W. Tough self-healing elastomers by molecular enforced integration of covalent and reversible networks[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29 (38) . DOI: 10. 1002/adma. 201702616.
- [33] WANG D, GUO J, ZHANG N, et al. Intelligent rubber with tailored properties for self-healing and shape memory[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3 (24) : 12864–12872.
- [34] XU C H, CAO L M, LIN B F, et al. Design of self-healing supramolecular rubbers by introducing ionic cross-links into natural rubber via a controlled vulcanization[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8 (27) : 17728–17737.
- [35] ZHANG Z F, YANG K, ZHAO S G, et al. Self-healing behavior of ethylene propylene diene rubbers based on ionic association[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2019, 37: 700–707.
- [36] DAS A, SALLAT A, BÖHME F, et al. Ionic modification turns commercial rubber into a self-healing material[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7 (37) : 20623–20630.
- [37] YANG X, LIU J Z, ZHANG X X, et al. Scalable manufacturing of real-time self-healing strain sensors based on brominated natural rubber[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389. DOI: 10. 1016/j.cej. 2020. 124448.
- [38] RATTANASOM N, SAOWAPARK C T, DEEPRASERTKUL C. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler[J]. *Polymer Testing*, 2007, 26 (3) : 369–377.
- [39] KHIMI S R, SYAMSINARA S N, NAJWA T N L. Effect of carbon black on self-healing efficiency of natural rubber[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 17: 1064–1071.
- [40] LE H H, HAIT S, DAS A, et al. Self-healing properties of carbon nanotube filled natural rubber/bromobutyl rubber blends[J]. *Polymer Letters*, 2017, 11 (3) : 230–242.
- [41] BURNWORTH M, TANG L, KUMPFER J R, et al. Optically healable supramolecular polymers[J]. *Nature*, 2011, 472 (7343) : 334–337.
- [42] RAO Y L, CHORTOS A, PFATTNER R, et al. Stretchable self-healing polymeric dielectrics cross-linked through metal-ligand coordination[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138 (18) : 6020–6027.
- [43] ZHANG Z F, LIU X T, YANG K, et al. Design of coordination-crosslinked nitrile rubber with self-healing and reprocessing ability[J]. *Macromolecular Research*, 2019, 27 (8) : 803–810.
- [44] YU D, ZHAO X, ZHOU C, et al. Room temperature self-healing methyl phenyl silicone rubbers based on the metal-ligand cross-link: synthesis and characterization[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2017, 218 (8) . DOI: 10. 1002/macp. 201600519.
- [45] JIA X Y, MEI J F, LAI J C, et al. A self-healing PDMS polymer with solvatochromic properties[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 8928–8930.
- [46] HAN Y Y, WU X D, ZHANG X X, et al. Self-healing, highly sensitive electronic sensors enabled by metal-ligand coordination and hierarchical structure design[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (23) : 20106–20114.
- [47] CHENG Z, YAN M, CAO L, et al. Design of nitrile rubber with high strength and recycling ability based on Fe³⁺-catechol groups coordination[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58 (9) : 3912–3920.
- [48] TASDELEN M A. Diels-alder “click” reactions: recent applications in polymer and material science[J]. *Polymer Chemistry*, 2011, 2 (10) : 2133–2145.
- [49] TURKENBURG D H, FISCHER H R. Diels-alder based, thermo-reversible cross-linked epoxies for use in self-healing composites[J]. *Polymer*, 2015, 79: 187–194.
- [50] LIU Y L, CHUO T W. Self-healing polymers based on thermally reversible Diels-Alder chemistry[J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4 (7) : 2194–2205.
- [51] POLGAR L M, VAN DUIN M, BROEKHUIS A A, et al. Use of Diels-Alder chemistry for thermoreversible cross-linking of rubbers: the next step toward recycling of rubber products?[J]. *Macromolecules*, 2015, 48 (19) : 7096–7105.
- [52] POLGAR L M, CRISCITIELLO F, PICCHIONI F, et al. Thermoreversibly cross-linked EPM rubber nanocomposites with carbon nanotubes[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8 (2) : 58.
- [53] KUANG X, LIU G, DONG X, et al. Enhancement of mechanical and self-healing performance in multiwall carbon nanotube/rubber composites via Diels-Alder bonding[J]. *Macromolecular Materials & Engineering*, 2016, 301 (5) : 535–541.
- [54] XU Y, CHEN D. A novel self-healing polyurethane based on disulfide bonds[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2016, 217 (10) : 1191–1196.
- [55] CANADELL J, GOOSSENS H, KLUMPERMAN B. Self-healing materials based on disulfide links[J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (8) : 2536–2541.
- [56] HERNÁNDEZ M, GRANDE A M, DIERKES W, et al. Turning vulcanized natural rubber into a self-healing polymer: effect of the disulfide/polysulfide ratio[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4 (10) : 5776–5784.
- [57] XIANG H P, RONG M Z, ZHANG M Q. Self-healing, reshaping and recycling of vulcanized chloroprene rubber: a case study of multitask cyclic utilization of crosslinked polymer[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4 (5) : 2715–2724.
- [58] XIANG H P, RONG M Z, ZHANG M Q. A facile method for imparting sunlight driven catalyst-free self-healability and recyclability to commercial silicone elastomer[J]. *Polymer*, 2017, 108: 339–347.
- [59] RAHMAN A, SARTORE L, BIGNOTTI F, et al. Autonomic self-healing in epoxidized natural rubber[J]. *ACS Applied Materials &*

Interfaces, 2013, 5 (4) : 1494–1502.
[60] ZHANG G G, ZHOU X X, LIANG K, et al. Mechanically robust and recyclable EMDM rubber composites by a green cross-linking

strategy[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7 (13) : 11712–11720.

收稿日期: 2020-10-23

Research Progress on Intrinsic Self-healing Rubber

JIANG Yehua¹, LI Benxin¹, SUN Chong¹, ZHAO Shugao¹, ZHANG Zhifei²

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Binzhou University, Binzhou 256601, China)

Abstract: The research progress of intrinsic self-healing rubber materials was introduced. The intrinsic self-healing rubber material used its own reversible cross-linking chemical reaction to repair the damage, and could be repaired multiple times without adding a repair agent. Self-healing methods based on reversible non-covalent bonds included the use of cross-linked networks formed by hydrogen bonds, ionic bonds and coordination bonds to achieve self-healing function of the rubber materials. Self-healing methods based on reversible covalent bonds included the use of Diels-Alder reaction and disulfide bond. The use of rubber epoxidation could also realize the self-healing of rubber materials. The intrinsic self-healing rubber materials could be repaired and recycled for many times, and the repair proportion of the self-healing rubber materials prepared by different methods was different, and it was hoped that the rubber materials with good physical properties and self-healing properties could be prepared by suitable technology.

Key words: intrinsic; self-healing; rubber material; reversible non-covalent bond; reversible covalent bond; recycling

益阳橡机首套大规格串联式密炼机下线 益阳橡胶塑料机械集团有限公司(简称益阳橡机)生产的首台套GE420/GE800T大规格串联式密炼机新产品日前成功下线,并顺利通过国内客户的现场试车验收。该密炼机满足了大型轮胎厂的生产工艺技术需求,产品从设计到产成仅用了1年时间。

益阳橡机的GE420/GE800T大规格串联式密炼机新产品既能满足轮胎厂绿色轮胎的炼胶工艺,也特别适合白炭黑胎面胶的混炼,同时混炼节能增效作用明显,减少了胶料混炼段数,满足了轮胎厂的环保要求,其大产量、高效率、低能耗的优势,更能满足大型轮胎厂的生产需求。

当前,绿色橡胶制品及轮胎的研制成为全球橡胶工业的热点。轮胎厂对炼胶设备的环保、节能要求越来越高,白炭黑的使用对混炼过程中的温度控制要求更高,混炼过程决定了胶料最终的性能。因此,对节能环保高效的混炼体系的需求

非常迫切。串联式密炼机因高效率、低噪声、绿色环保、节能等诸多优点而得到广大轮胎及非轮胎橡胶行业客户的高度认可。然而其设计生产需要攻克的技术难点多、加工制造难度大。

2020年年初,益阳橡机组建了一支集技术、工艺等多部门联合的40多人骨干研发团队,从电气研发、机械设计、加工工艺等方面全方位对GE420/GE800T大规格串联式密炼机进行技术攻关。研发团队通过参与设备调试、调研、走访考察轮胎厂家,与客户设备、工艺技术人员、专家交流探讨,掌握串联密炼机应用的第1手数据,在此基础上有目标、有计划地对大产量、高效率、低能耗等关键技术问题进行多次试验论证和改进。项目组全体人员经过数月的奋战,解决了GE420/GE800T大规格串联式密炼机产品核心技术数据的问题,并进行产品组装,终于完成了产品的设计和生产,产品顺利下线,并受到多家客户的认可,一举获得10台套订单。

(摘自《中国化工报》,2021-03-03)