

离聚物型自修复高分子材料的研究进展

胡 涛^{1,2,3}, 张子靖^{1,2,3}, 蔡 诚^{1,2,3}, 龚兴厚^{1,2,3}, 吴崇刚^{1,2,3*}

(1.湖北工业大学绿色轻工材料湖北省重点实验室, 武汉 430068; 2.绿色轻质材料与加工湖北工业大学协同创新中心, 武汉 430068; 3.湖北工业大学材料与化学工程学院, 武汉 430068)

摘要:自修复是指材料在受到损伤后可自行修复,并在一定程度上恢复其力学性能的特性,对提高材料的使用寿命及安全性具有重要意义。离聚物中的离子基团在一定条件下由于静电相互作用及与主链的不相容性而相互聚集,形成动态可逆的物理交联点,从而赋予了离聚物材料在无外加修复剂的条件下即可实现自修复的特性。本文系统评述了离聚物型高分子材料的自修复过程与机理、常用的离聚物体系、激发离聚物自修复行为的方式及影响离聚物自修复特性的因素。

关键词:离聚物; 自修复; 多重离子对; 物理交联

引言

自修复型高分子材料是指高分子材料在受到损伤后可在宏观和微观自行修复,并在一定程度上恢复其力学性能的一类高分子材料。依据修复的特征,自修复型高分子材料可分为本征型和外援型两大类。外援型聚合物自修复材料通常是指向聚合物基体中引入包覆有修复剂的微胶囊、微管或中空纤维等的复合材料。当材料受到损伤时,包覆层破裂并释放出修复剂,修复剂之间相互反应从而完成修复过程。如 White 等^[1]首次向环氧树脂中同时引入了包覆有环戊二烯修复剂的微胶囊和分散于基体中的 Grubbs 催化剂,当复合体系受到损伤时,微胶囊破裂,修复剂释放出来并与催化剂反应,形成新的聚合物从而实现裂纹的修复。本征型聚合物自修复材料则是指聚合物通过大分子链自身的运动、缠结或可逆的化学反应(Diels-Alder 反应、可逆酰肼键的形成、可逆双硫键的形成、硼酸酯键的形成等)、非共价键作用(超分子相互作用,如氢键、离子键、 π - π 堆叠等)而引发修复功能的一类高分子材料。外援型自修复材料由于受修复剂的限制而无法实现多次修复,且修复的效果强烈依赖于修复剂的包覆效果。本征型自修复则可利用聚合物本身的结构特性,实现多次自修复,具有良好的研究价值与潜在的应用前景。

有关外援型和本征型聚合物自修复材料的研究进展已有相关的文献报道^[2~4],本文仅对离子交联型聚合物(即离聚物)通过离子键作用的本征型自修复高分子材料的研究进展进行综述。

离子交联型聚合物,又称离聚物或离聚体,是指侧含有少量($\leq 15\%$ (mol))离子侧基的高聚物,其离子基团伴随有抗衡离子(反离子)的存在并通过共价键连接到非离子性聚合物主链上。一般的离子基团为 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{PO}_3^{2-}$ 等阴离子以及铵和吡啶鎓等阳离子,相应的抗衡离子可为碱金属、碱土金属、过渡金属等阳离子及氟、氯、溴及甲苯磺酸根等阴离子^[5]。由于静电相互作用及与非离子性主链的不相容性,离聚物中的阴、阳离子对会相互聚集并与主链产生微相分离。当相互聚集的离子基团达到一定数量(十几到几十个离子对)时会形成多重离子(或多重离子对),在离聚物内部形成如图 1 所示的梯度结构^[6]。多重离子对会使邻近的聚合物链运动能力受到限制,形成物理交联点。由于离子相互作用具有动

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.09.003

收稿:2019-03-11;修回:2019-06-24;

基金项目:国家自然科学基金(51703053),湖北省自然科学基金(2016CFB205),绿色轻工材料湖北省重点实验室开放基金(省重点实验室科[2015]1 号,201511-2),湖北工业大学博士科研启动基金(BSQD14007);

作者简介:胡涛(1986-),女,博士/讲师,主要从事离子改性有机硅功能材料及其衍生物研究,E-mail: hutao@hbut.edu.cn;

* **通讯联系人:**吴崇刚(1974-),男,博士/教授,主要从事离子性聚合物及其衍生功能与高性能材料研究。E-mail: cgwu@hbut.edu.cn.

态可逆性,即这些物理交联点能够较在一定的条件下被破坏与重建,赋予了离聚物在被破坏之后自修复的特性。此外,不同多重离子对(可逆聚集体)密度可实现多重时间尺度上的重建与修复,从而使得离聚物特别适合用作自修复材料。

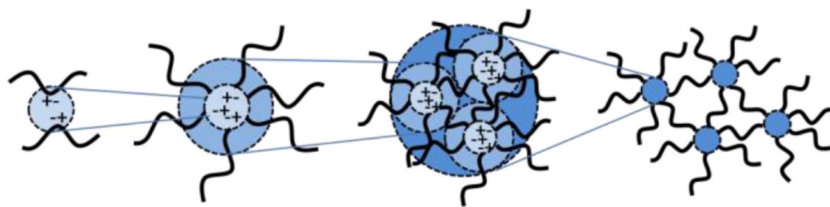


图 1 离聚物内梯度结构示意图^[6]

Figure 1 Schematic illustration of hierarchical structure in ionomers^[6]

1 离聚物型自修复材料的修复机理

1.1 离聚物的结构与形态特征

Yarusso 等^[7]采用小角 X 射线衍射(SAXS)研究离聚物的形态与结构时发现,在熔体中直至温度为 300℃,多重离子对仍然存在,为无序状态。与不含离子对的基体聚合物相比,这种离子对的存在能够显著提高熔体强度或粘度。离子作用也不宜过强,否则加工困难。为平衡流动性和弹性,离子跃迁成为了重要的条件^[8],即离子在不同的多重离子对和离子簇中可以跳跃,从而使连接离子基团的大分子链段产生松弛行为,也保证了聚合物在部分离子相互作用解离的情况下仍能扩散和流动。在自修复的过程中,这种平衡使得聚合物熔体显示弹性行为并保持足够的可加工特性^[9]。

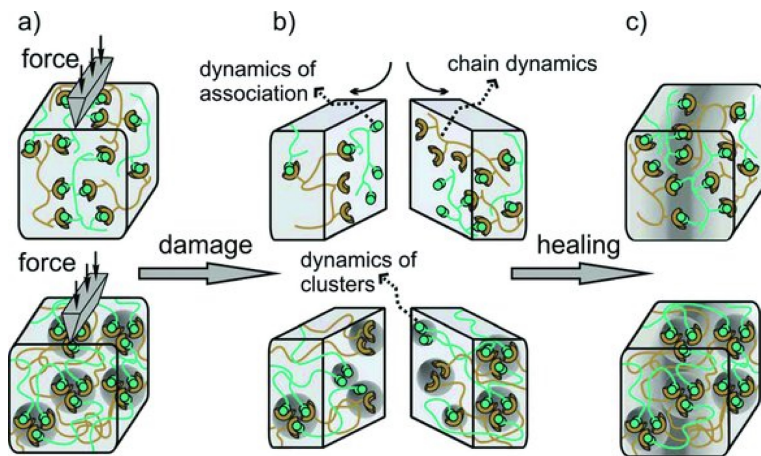
Tadano 等^[10]报道了 EMAA 离聚物(部分中和的乙烯-甲基丙烯酸共聚物)中多重离子对在受热情况下形态的变化,即有序-无序转变模型。该模型认为离聚物的形态受温度控制,可分为三相:第一相或称有序态,由规整的多重离子对、结晶 PE 及无定型区构成;当温度升高至有序无序转变温度(T_{dis}),多重离子对的有序排列被破坏,伴随着物理交联点的解离;当温度进一步升高至熔点(T_m),聚合物结晶区熔融,但熔体中仍包含无序的多重离子对。反过来,当温度逐渐从熔点之上下降时,重结晶可以快速进行,但多重离子对的重排则需要通过一个较慢的松弛过程。上述转变亦被认为对离聚物的自修复过程有重要的作用。

1.2 离聚物的自修复机理

作为超分子链的一种,离聚物的自修复过程一般也可用超分子相互作用来解释,如图 2 所示。首先,基于超分子相互作用的材料是由传统的聚合物主链与其上连接的超分子键构成,这些超分子键能够反复形成与断裂。当此类材料受到外界作用而破坏时,在被破坏的界面处存在一些解离的超分子键,它们具有重新结合的能力。因此,只要使被破坏的界面接触在一起,即可促使超分子键重新形成,从而完成材料的修复过程。

早在 2001 年,Fall^[12]在采用多种动力学和流变学的方法研究一系列商业化离聚物的性能时发现,离聚物材料在被高速冲击的子弹穿透破坏时,摩擦产生的热能由子弹转移至离聚物材料的受冲击区,会激发离聚物的自修复行为。此外,作者发现,受冲击区域周围的聚合物与基体之间瞬时温差较大,从而使聚合物内部产生了一个性能渐变区,即由弹性网络(未受冲击区)逐渐过渡至高度黏性的、可流动的聚合物熔体区(受冲击区)。作者认为,这种弹性与黏性共存的特性是实现聚合物在受到冲击后自修复的必要条件。基于这一理论,离聚物收到冲击破坏后的修复机理可以看成是弹性响应和黏性响应共同作用的结果。

此后,Kalista^[13]研究了 EMAA 离聚物的自修复行为,认为自修复主要包含以下三步:(1)冲击过程,高速冲击的子弹将能量以弹性储能和非弹性耗能的形式转移给聚合物,同时,由于摩擦效应产生的热能

图 2 基于超分子相互作用的聚合物材料的自修复过程^[11]Figure 2 Self-healing process of a polymeric material based on supramolecular interactions^[11]

转移至聚合物,使局部聚合物熔融;(2)变形过程,熔体的弹性特征使聚合物拉伸或伸展至较高的应变直至破坏,子弹穿透聚合物并产生一个空洞,而后,在弹性储能及周围未受影响区域的聚合物柔韧性的双重作用下,聚合物能够弹性回复到原始位置;(3)修复过程,仍处于熔融态的聚合物碎片重新粘合、互相扩散从而完全愈合空洞,同时,在更长的时间下,冲击区域的力学强度随物理交联点的重建而恢复。此外,聚合物结构的完整性使熔体具有足够的强度,不至于因聚合物的流动产生其它不利影响。相态分析结果表明,宏观自修复可通过重结晶快速完成,但力学强度的回复则依赖于更长时间的物理交联点的重建。熔融状态聚合物的粘弹性是由于多重离子对(无序)的存在,使得聚合物熔体在产生大伸长应变的同时,有较好的运动能力,并保持结构的完整性。而离子跃迁则确保聚合物链能够松弛,从而促进了上述过程的进行。因此,离聚物成功修复依赖于熔体的弹性回复与受冲击区域物理交联点的重建两个过程。作者进一步研究^[14]发现,在不同测试温度下对样品进行冲击破坏时,自修复程度会因为引入了非冲击所致的高温而被部分抵消。若对整个样品进行加热至趋于熔融状态,则会降低样品的弹性,并导致其回复到受冲击之前的位置及恢复受破坏表面的结合能力降低。

Huber 和 Hinkley^[15]研究离聚物在不同冲击速率下的修复行为时亦发现,自修复包含快速的接触回复和慢速的性能回复两个连续的过程。此外,他们的研究也表明,受损区域的愈合首先必须通过弹性形变,以恢复大应变,而后,聚合物的黏性流动能够有效促进修复。弹性回复在热的作用下可以加速,但若热作用于非受冲击区,温度升高会导致储存的弹性能流失,从而使修复受阻。因此,材料局部而非整体受热是自修复过程中的关键因素。

Varley^[16]的研究认为,离聚物在受热情况下的转变过程对自修复行为至关重要,即离聚物材料在受到穿刺冲击后,冲击产生的热能耗散。自修复通过两步实现:(1)固化,或者重结晶;(2)物理交联点的重构。该理论认为,重结晶可以快速发生,但聚合物的力学强度的恢复则依赖于物理交联点的重构,是一个缓慢的过程。此外,作者认为:(1)受冲击区域须熔融才能导致自修复现象的产生;(2)熔体的弹性回复效应与聚合物分子链的运动能力之间须有一个平衡才能有更好的自修复效果;(3)离子对的聚集既是熔体具备弹性特征的关键因素,亦是促进自修复过程的重要因素。此外,作者发现,当冲击试验在较高的温度下进行,自修复能力减弱。外界干涉向聚合物中引入热能意味着当冲击出现时,整个聚合物而非受冲击的局部区域向熔融状态进一步靠近,这反过来促进了额外的拖拉作用和形变,打破了弹性回复和聚合物熔体相互扩散之间的平衡。作者^[17]在研究 Surlyn 8940(部分中和的乙烯-甲基丙烯酸共聚物,杜邦公司产品)在受到纺锤体的冲击穿刺后的自修复机理时发现,聚合物在实现修复之前必须先熔融(破坏区),且聚合物熔体的弹性是由于处于无序状态下簇相中的离子对(离子簇)之间不断跃迁而使

大分子松弛赋予的。纺锤体的温度愈高,穿透区的温度愈高,塑性形变的程度愈低,熔体的弹性愈显著,弹性回复的程度愈高,自修复的程度亦愈高。为获得有效的修复,需平衡弹性回复与聚合物黏性流动之间的关系。此外,作者通过对比实验发现,不含离子的聚合物(PP和LDPE)与Surlyn相比几乎无修复的特性,且材料的塑性形变程度远高于Surlyn,聚合物熔体几乎无弹性,表明聚合物熔体具备弹性,即多重离子对的存在,是自修复的关键因素。

为探究离子基团在离聚物自修复过程中的作用,Kalista等^[14]研究了一系列组成相似的含有和不含金属离子的聚合物的自修复行为,并研究了薄膜在不同温度下受冲击后的修复响应。结果发现,一定厚度的含离子和不含离子对的聚合物膜在室温冲击条件下均可以发生自修复,因此,作者认为离子对的含量并非修复产生的原因,且离子含量过高还可能会阻碍修复过程的进行。Kalista等^[18]进一步研究了EMAA共聚物及其离聚物体系的修复行为,作者将切开的两片离聚物薄膜放在一起接触并加热,随后测量二者间的剥离强度。结果发现,当温度升高逐渐靠近聚合物的熔点时,剥离强度增大,自修复的程度提高。此外,在室温条件下,样品受到冲击后,EMAA及其离聚物均能发生自修复,进一步表明离子对的存在并非自修复的决定因素;当实验温度升至60℃时,所有的样品均未显示修复行为,是由于温度越高,黏性响应所占比例越高,永久形变越大。虽然体系能够在更大范围内耗散冲击能,但也阻碍了孔洞的弹性回复,即修复过程的第一步。作者认为,修复过程包含两步:(1)弹性回复;(2)分子链扩散及损伤愈合。一定含量的离子对的能够在一定程度上促进分子链的扩散与缠结,从而促进修复。

为了进一步证明熔融是自修复的必要条件,Kalista等^[19]研究了EMAA离聚物在受到锯断、切割、刺穿等不同破坏模式下的自修复行为,并监测了自修复过程中的热效应。结果表明,有高能转移的破坏模式能够产生热量并储存能量,对自修复行为有利;DSC测试结果表明,样品破坏区已达到了粘弹性流动,而这被认为是实现自修复的必要条件。作者进一步研究了该体系在低温下(-30℃)的自修复行为,发现在低温下,离聚物薄膜仍能实现自修复且修复的效率与室温相当,但破坏区的温度升高程度需大于室温测试条件,这种大幅度的温度升高也导致体系达到了粘弹性熔融状态。

Varley等^[20]研究Surlyn 8940离聚物体系在高能冲击下热激发的修复行为时发现:(1)修复过程取决于体系的弹性和黏性响应的共同作用,前者赋予聚合物回弹性,即完成形状记忆功能,后者赋予破坏后孔洞修复的能力;黏性响应与冲击时因摩擦引起的热转移程度有关,弹性相应与黏性响应的平衡决定了修复的程度,且受射击物的形状、尺寸或聚合物形态的影响;(2)多重离子对的存在及体系中距离受冲击区不同距离的梯度粘弹特性区的存在对自修复起着至关重要的作用;弹性修复具有可重复性,且进一步印证了修复起源于离聚物中聚合物本身的结构这一设想;(3)聚合物熔融时,分子链的运动能力愈强,修复的效果愈佳;多重离子对在这一过程中对保持结构的完整性和防止过度黏性流动起到了关键作用。作者进一步研究^[21]发现,Surlyn 8940离聚物的修复归因于离聚物中因多重离子对和氢键的存在而产生的梯度结构。作者发现,离聚物在被刺穿后依次经历了初始弹性响应、非弹性响应和假脆性破坏三个过程,最终修复的程度同时取决于冲击时的弹性响应和破坏后的黏性流动。提高冲击区的温度有利于弹性修复,但温度达到熔点之后,这种促进作用不再有明显提升。在有序-无序转变温度以下,塑性形变较大,弹性修复程度较低,高于此温度,冲击区的粘弹特性促进了修复的进行,温度继续升高至熔点,弹性和黏性流动并存。此外,在冲击后体系显示出较慢的松弛行为,作者认为这些松弛行为对力学性能的进一步恢复有利。

Haase等^[22]认为离聚物实现自修复的必要条件是在冲击时局部温度升至熔点以上,这种热量可由以下过程产生:(1)与材料热行为相关本征过程,包含弹性功的耗散导致的温度升高、黏性流动导致能量耗散引起的温度升高及熵相关的温度升高(如橡胶被突然拉伸并松开的过程会导致温度升高和降低);(2)材料与射击物之间作用的外部过程,包含材料与射击物之间的摩擦产生的热量、射击物自身高速运动因空气动力学而产生的温度升高传递给材料的热量。为了阐明自修复过程中热量的来源,Haase等采用在距离冲击点不同位置嵌入热电偶的方法监测了可实现自修复的Surlyn 8940体系在受到高速冲击后的

温度上升情况。结果发现,仅本征过程(即塑性和黏性耗散,与熵相关的可逆过程)即可使材料的温度上升,且达到材料的熔点之上,从而实现自修复。

上述研究表明,离子(多重离子对)的存在是促进离聚物自修复的重要因素,但其是否是决定性因素则仍存争议。可以肯定的是,一方面,当离聚物受到高速冲击后,受冲击区熔融,无序状态多重离子对的存在赋予了熔体一定的强度和弹性,使得熔体能够在较短的时间内实现弹性回复;另一方面,多重离子对的存在对促进分子链及链段的扩散与缠结有促进作用,且其作为一种物理交联点,对离聚物力学性能的恢复起着重要作用。此外,受冲击区局部熔融以赋予聚合物链一定的运动能力及聚合物黏性流动与弹性回复的平衡亦是促进自修复过程的两个重要因素。

2 离聚物基自修复体系

2.1 乙烯-甲基丙烯酸共聚物及其共混物体系

受商业化离聚物种类的限制,自修复型离聚物的初期研究主要是针对部分中和的乙烯-甲基丙烯酸共聚物(EMAA)类的离聚物,包含 EMAA 系列和美国杜邦公司的 Surlyn 系列。此后,研究人员将其作为共混物中的一种组分,研究了一系列 EMAA 类共混物的自修复行为。例如,Grande 等^[23]研究了 EMAA 离聚物分别与半结晶的乙烯-乙醇共聚物(EVA)和环氧化天然橡胶(ENR)共混物在受冲击后的自修复行为,结果发现,自修复响应随乙烯-乙醇组分含量的增加而降低,但对于 ENR 共混体系,则其自修复行为在所研究的组成范围内均得到了维持。

Penco^[24]和 Rhaman 等^[25]研究了含 15~50%(wt)的 EVA 或 ENR 与 EMAA-Na 共混物的自修复性能。研究发现,复合物的自修复能力随 EVA 含量的增加而降低,但对于 ENR 复合的体系则均能实现有效修复。前者认为,其原因是与 ENR 不同,EVA 能够促进 EMAA-Na 的结晶,二者的相互作用使各自的结晶行为受到促进,从而使分子链的运动能力降低,即黏性流动受到限制。后者认为,其原因可能是较高含量 EVA 结晶相的引入导致复合物的硬度和脆性增大,从而使修复行为受到抑制。

2.2 弹性体体系

Das 等^[26]首次研究了基于离聚物的弹性体的自修复特性。作者将商业化的溴丁基橡胶中的溴离子转化为咪唑溴制备了离子化弹性体。该弹性体被剪断后在热和压力的作用下,通过离子相互作用可以实现自修复并恢复之前的性能。由于基体的玻璃化转变温度低,柔顺性好,自修复过程在室温即可实现,这为其用作高度工程化的材料如轮胎提供了独特的发展机会,因其具有更好的安全性和更长的寿命。

此后,Xu 等^[27]认为,橡胶由于其分子链良好的运动能力,特别适合用于自修复的基体,但大多数橡胶呈非极性,分子中无可转化为离子的功能基团。为此,作者将二甲基丙烯酸锌(ZDMA)引入到天然橡胶(NR)中,并通过降低硫化温度和调节硫化时间控制共价交联的程度,从而保证了离子作用形成的超分子网络具有较好的柔顺性和运动能力。聚合后的 PZDMA 含有大量的离子基团,产生了较强的静电相互作用,从而形成了多重离子对,限制了其附近区域橡胶分子链的运动能力。此外,作为桥梁,PZDMA 也为橡胶网络提供了离子键合,这些限制作用构成了整个网络的交联点,即离子交联。自修复行为研究发现,体系在被切断后,室温修复 5min,力学性能即可恢复 95%。随温度升高,修复后的力学性能愈差,这是由于离子键的强度随温度升高而降低,且离子交联的重建也会随温度升高而受到抑制。基于这一发现,作者认为自修复是源于离子交联的重建。

基于非共价键形成的超分子结构的自修复弹性体的力学性能较差,强度在 KPa 级,如前述工作,最佳拉伸强度仅为 0.63MPa,实际应用价值较低。Xu 等^[28]认为引入增强填料可以解决上述难题,但通常会损失自修复能力。作者在 NR 中引入丙烯酸和 ZnO,并控制 NR 的交联密度,使丙烯酸/ZnO 发生原位聚合形成离子交联。由于 Zn^{2+} 与 ZnO 较好的亲和性,残余的 ZnO 可以参与形成新的可逆离子超分子杂化网络,且对离子交联重建过程无阻碍作用。同时,分散良好的残余 ZnO 还可调节 NR 的力学性能,从

而使该体系兼具较好的力学性能及较强的自修复能力。在一定条件下,当受到破坏后,样品于 15min 后即可实现完全修复。

Miwa 等^[29]向聚异丁烯弹性体中引入了 1.7%(mol)的羧基,并制备了不同中和度(24%~90%)的 Na 盐离聚物。研究发现,该体系在室温下显示出了良好的自修复特性,且中和度越低的体系,自修复的速度越快。作者认为,自修复是由于离子基团在多重离子对之间的不断跃迁形成动态的物理交联点所致;离子跃迁的速率则可以通过中和度来调控,中和度越低,离子跃迁的速度越快,动态交联点的松弛时间越短^[30],自修复的速度亦愈快。

上述研究表明,在弹性体中引入离子基团,需平衡共价交联与离子交联的比例,赋予弹性体一定的链运动能力,才可促使物理交联点的重构而实现有效自修复。

3 离聚物自修复行为的激发方式

离聚物中极性的离子基团倾向于与非极性的主链发生相分离,由离子对组成的多重离子对形成了物理交联点,从而在一定组成时形成超分子弹性网络结构。由于相分离在热的作用下可以消失,使得形成的网络结构具有热可逆性,从而使自修复过程在热的作用下被加速。

早期的研究中多采用高速射击的子弹穿透离聚物膜而产生摩擦热,从而促使受冲击区的愈合,逐渐发展成室温条件下^[27]即可修复的离聚物体系。

若采用热引发,可通过紫外或红外辐射及传统的加热方式引发。较理想的生热方式是通过向体系中引入合适的触发物,使其仅在目标区域生热,如引入导电纤维。Sundaresan 等^[31]研究了 Surlyn 8940/碳纤维复合体系在电阻加热下的修复行为,结果发现:修复更多地依赖于加热的速率(即输入功率),而不是能量大小(即加热时间);当碳纤维在体系中分散良好且输入功率足够大时,复合材料在中等冲击速率(229m/s)下可完全修复损伤。

若引入纳米级的热源可以在离子周围选择性地激发快速响应、非接触式、远程控制的热效应。在电磁场的作用下,可产生热耗散的有金属、半导体或磁性纳米粒子。Hohlbein 等^[32]首次报道了采用磁效应激发离聚物的自修复过程,并研究了粒子种类及含量对修复过程的影响。结果发现,选用当立方晶系的 Fe_3O_4 为填料时,其含量仅为 0.05%(vol)即可在短时间内使局部温度升至多重离子对相有序向无序转变的温度。在磁场作用下,复合体系的断裂拉伸强度在 10min 即可恢复 90%以上。

4 影响离聚物自修复性能的因素

4.1 抗衡离子

抗衡离子因其价态(电荷数)及半径(与离子对中心间距)的不同,可能导致与离子基团的配位结构及静电相互作用的不同而造成多重离子对的尺寸、数目及在基体中的分散状态不同,从而影响离聚物的性能。

Rahman 等^[33]在研究不同反离子的 EMAA 离聚物/环氧化天然橡胶(ENR)共混体系的自修复行为时发现,Na 中和的体系显示出了完全的自修复行为,而 Zn 中和的体系自修复的程度则有限。红外测试结果显示,离子含量和反离子对橡胶相的运动能力及两组分之间的相互作用力有重要影响,从而对共混体系的修复行为有重要影响。分析结果表明,愈合可在 ENR 分子链运动能力受 EMAA-Na 影响较小的中间相出现,且这种运动能力在加入交联剂之后仍被保持;而在含量为 50%的 EMAA-Zn 共混体系中,ENR 相的运动能力因二者之间的相互作用受到限制,从而未完全修复。作者认为,这是由于二价 Zn 与羧酸基团之间形成的络合物发生了重排及其与 ENR 相环氧基团存在相互作用所致。

Bose 等^[34]在研究 Na、Zn、Co 中和的不同组成的聚丙烯酸-丙烯酸正丁酯离聚物的表面刮擦破坏后的宏观自修复行为时发现,反离子的价态越高,可逆相互(离子相互)作用力越强,超分子键的寿命越长;

超分子键的寿命也不宜过长,过长则体系显示出强而稳定的弹性,力学性能好,但由于网络运动能力受限,只能实现部分修复。

4.2 小分子改性剂

小分子改性剂的引入主要会影响离子对的聚集形态及多重离子对的相互作用强度,从而影响超分子键的寿命与强度。例如,Varley 等^[35]研究了加入二元和三元羧酸及其钠盐与 Surlyn 8940 离聚物共混物的自修复时发现,羧酸改性剂能够作为增塑剂降低多重离子对的相互作用强度,从而降低共混物的弹性特征,增强其粘性流动能力,提高多重离子对有序-无序转变速率,增强离聚物的自修复性能;而羧酸钠盐则进一步提高了多重离子对的相互作用强度,提高了共混物的弹性特征,降低共混物的黏性流动能力,进而减弱自修复。

Vega 等^[36]在 EMAA-Zn 离聚物与己二酸共混物在刮擦破坏后于热作用下的自修复行为,时发现,当己二酸的含量从 0 逐渐增至 7% 时,共混物的自修复效率显著提高(特别是>6% 时),而后趋于一定值。WAXS 图显示,加入 1% 的己二酸后,多重离子对的反射峰强度降低,当其含量增至 6% 时,多重离子对的峰消失,即多重离子对消失时己二酸的浓度与自修复效率升至最高时己二酸的浓度相当。作者认为,己二酸的加入抑制了 EMAA-Zn 离聚物中多重离子对的形成,从而使自修复效率提高。

Vega 等^[37]研究了自由羧酸离子含量和多重离子对状态对离聚物 EMAA-Zn/EMAA 和 EMAA-Zn/AA(己二酸)共混物于室温下经表面刮擦破坏后在低温(低于 EMAA 离聚物的熔点)等温热处理条件下的自修复行为的影响。结果表明,在研究条件下,自由羧酸离子含量增加,自修复效率升高。作者认为晶体的含量与无序相运动能力的平衡是实现自修复的关键,多重离子对降低了聚合物的结晶度和无序相的运动能力,从而减弱了恢复粘弹形变的能力。

4.3 其它影响因素

4.3.1 离子浓度 离子浓度对 EMAA 离聚物自修复特性的影响规律显示了不同温度下弹性、扩散与自修复行为之间的关系。离子含量增大,交联密度升高,但聚合物中可移动组分减少,从而使熔体的回弹性和弹性增大,这在无离子的体系是未被观察到的。离子含量增大,在冲击点的周围产生了一个更强的网络,从而提供了修复所需的弹性回复。离子组分含量过高会因其在低温下的硬度而影响低温修复行为^[38]。Bose^[34]和 Hohlbein^[39]研究了聚丙烯酸-丙烯酸正丁酯离聚物在切断条件下的自修复行为,发现在相同的修复条件下,离子含量高的体系,自修复效率较低;这可能是由于大分子链的运动能力减弱及离子转变温度(T_i)更高。但离子浓度不宜过低,为保证材料的力学性能,离子含量需超过 5%(mol)。

4.3.2 温度 Varley^[40]采用半静态的测试方法研究了离聚物 Surlyn 8940 在不同温度(冲击物的预热温度)的自修复行为。结果发现,温度越高,孔洞的闭合度越高,当温度超过聚合物的熔点时,孔洞可完全闭合。同时,作者发现,温度较高的样品,穿透一侧的塑性形变越小,证明受冲击区局部受热,对调控聚合物受到冲击后回到初始位置,实现孔洞闭合的重要性。Hohlbein^[39]在研究聚丙烯酸-丙烯酸正丁酯离聚物在被切断后的自修复行为时发现,当被切断的聚合物重新接触并在对其进行热处理时,自修复速度随热处理温度升高而加快。

4.3.3 成型方式 Haase 等^[41]研究了模压成型和挤出成型的 Surlyn 片材在遭受射击冲击后的自修复行为,发现与模压成型的片材相反的是,挤出成型的片材遭受射击冲击后,无法实现自修复。作者通过 DSC 测试发现,挤出成型的材料在遭受冲击作用时未出现熔融区,自修复行为受阻,这并非由于其熔融所需的热能更大所致,而更可能的是由于挤出片材的力学性能不同,导致其在遭受冲击的过程中产生的热量较少,如射击物与聚合物之间的摩擦较少所致。

4.3.4 冲击速度 早期研究 EMAA 离聚物体系在受到子弹高速冲击下的自修复行为时,研究者们认为冲击速度是影响自修复效果的重要因素之一。Varley 和 van der Zwaag^[40]在研究离聚物 Surlyn 8940 在不同冲击速率下的自修复行为时发现,冲击速率越高,聚合物弹性形变程度越大,弹性修复程度越高。Haase 等^[42]在研究了离聚物 Surlyn 8940 的自修复行为时认为,冲击速率须在一定的范围内方可实现有

效的修复。若射击物的冲击速度过低,温度升高未达到熔点,则银纹的闭合无法完成;若射击物的冲击速度过高,材料将以脆性形式破坏。Grante 等^[43]研究了 EMAA-Na 离聚物在不同子弹射击速度冲击作用后的自修复行为,结果表明,熔融区的存在对子弹穿过后孔洞的修复起着重要作用,在塑性形变和子弹摩擦的双重作用下,材料的温度会上升,从而促进修复行为。此外,当冲击速率较低时,仅当样品厚度与子弹直径的比值超过临界值才可实现自修复,而冲击速率较高(2km/s 和 4km/s)时,体系显示出了良好的自修复行为。此外,在相同的冲击速度下,中和度、样品的厚度及子弹直径亦会影响自修复行为。Grande 等^[44]发现,在低冲击速度下(180m/s),对于 EMAA 和 30% Na 中和的体系,样品厚度与子弹直径的比值高于某一临界值时,自修复可有效完成;对于 60% Na 中和的体系则不能实现自修复。在中等冲击速度下(400m/s),所研究的体系均由于样品厚度与子弹直径的比值高于临界比值而显示自修复行为。

对于含有离聚物的共混体系,共混物的相形态与自修复特性亦密切相关。Rahman 等^[45]研究了 EMAA、EMAA-Na、EMAA-Zn 离聚物与环氧化天然橡胶及聚异丁烯弹性体共混体系相形态与自修复行为的关系。共混物处理温度越高,修复程度愈好,但同时由于共混物相容性的提高,自修复效率随加工温度升高而降低。作者认为,相间存在合适的相互作用及分散程度是实现有效自修复的关键。相容性过差或过强的相互作用所致的均相共混体系均不利于自修复。此外,离子的种类和天然橡胶中环氧基团的含量也会使两相的相互作用不同,从而影响自修复。

5 展望

基于离子相互作用的离聚物材料在受到损伤后可在热的作用下实现物理交联点的多次重构,从而具备多次修复的特性,对延长材料的使用寿命和提高材料使用的安全性有重要意义。目前,关于离聚物自修复的机理相对较为成熟,即离聚物的自修复是通过弹性回复与黏性流动的双重作用实现。但尚存争议的地方在于,离子对的存在是否是实现自修复的必要条件,当前的工作还缺少这方面的系统性研究。此外,商业化的离聚物种类尚有限,基于离聚物的自修复材料的应用范围亦受到限制。因此,开发较为普适的离聚物制备方法,探索更为有效的结构与形态表征手段,系统开展离聚物自修复机理的研究,是提高其在自修复型高分子材料领域应用价值的有效途径。

致谢 感谢国家自然科学基金(51703053)、湖北省自然科学基金(2016CFB205)和绿色轻工材料湖北重点实验室开放基金(省重点实验室[2015]1 号,201511-2)和湖北工业大学博士科研启动基金(BSQD14007)的资助。

参考文献:

[1] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, Moore J S, Kessler M R. *Nature*, 2001, 409(6822): 794~817.

[2] 龚征宇,张国平,孙蓉,汪正平. *高分子通报*, 2015, 4: 1~10.

[3] 陈晓丹,蒋国霞. *高分子通报*, 2017, 8: 39~47.

[4] 沈伟,赵博文,刘佳莉,周兴. *工程塑料应用*, 2018, 2(46): 128~131.

[5] 胡珍,胡涛,马念,杨叶华,龚兴厚,吴崇刚. *高分子通报*, 2016, 11: 9~22.

[6] Bose R K, Hohlbein N, Garcia S J, Schmidt A M, van der Zwaag S. *Polymer*, 2015, 69, 228~232.

[7] Yarusso D J, Cooper S L. *Polymer*, 1985, 26: 371~278.

[8] Tobolsky A V, Lyons P F, Hata N. *Macromolecules*, 1968, 1: 515~519.

[9] Vanhoorne P, Register R A. *Macromolecules*, 1996, 29: 598~604.

[10] Tadano K, Hirasawa E, Yamamoto H, Yano S. *Macromolecules*, 1989, 22: 226~233.

[11] Herbst F, Dohler D, Michael P, Binder W H. *Macromol Rapid Comm*, 2013, 34(3): 203~220.

[12] Fall R A. *Puncture reversal of polyethylene ionomers-mechanistic studies*. Blacksburg, VA: Virginia Polytechnic Institute and State University, 2001.

[13] Kalista S J. *Self-Healing of Thermoplastic Poly (Ethylene-co-Methacrylic Acid) Copolymers Following Projectile Puncture*. Blacksburg, VA: Virginia Polytechnic Institute and State University, 2003.

- [14] Kalista S J, Ward T C. Proceedings of the First International Conference on Self Healing Materials, Noordwijk aan Zee, The Netherlands, 2007.
- [15] Huber A, Hinkley J A. Impression Testing of Self Healing Polymers, NASA Technical Memorandum, NASA/TM-2005-213532, 2005.
- [16] Van der Zwaag S. Self-Healing Materials; An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science. Delft, The Netherlands: Springer, 2007, 95~114.
- [17] Varley R J, van der Zwaag S. Proceedings of the First International Conference on Self Healing Materials, Noordwijk aan Zee, The Netherlands, 2007.
- [18] Kalista S J, Ward T C, Oyetunji Z. Mech Adv Mater Struc, 2007, 14: 391~397.
- [19] Kalista S J, Ward T C. J R Soc Interface, 2007, 4: 405~411.
- [20] Varley R J, van der Zwaag S. Acta Materialia, 2008, 56(19): 5737~5750.
- [21] Varley R J, van der Zwaag S. Polym Int, 2010, 59(8): 1031~1038.
- [22] Haase T, Rohr I, Thoma K. J Intel Mat Syst Str, 2014, 25(1): 25~30.
- [23] Grande A M, Rahaman M A, Di Landro L, Penco M, Peroni I. Proceedings of the 4th European Conference for Aerospace Sciences. St. Petersburg, Russia, 2011.
- [24] Penco M, Rhaman A, Spagnoli G, Janszen G, Di Landro L. Mater Lett, 2011, 65(14): 2107~2110.
- [25] Rhaman A, Penco M, Spagnoli G, Grande A M, Di Landro L. Macromol Mater Eng, 2011, 296(12): 1119~1127.
- [26] Das A, Sallat A, Bohme F, Suckow M, Basu D, Wiebner S, Stockelhuber K W, Heinrich G. ACS Appl Mater Inter, 2015, 7(37): 20623~20630.
- [27] Xu C H, Cao L M, Lin B F, Liang X Q, Chen Y K. ACS Appl Mater Inter, 2016, 8(27): 17728~17737.
- [28] Xu C H, Cao L M, Huang X H, Chen Y K, Lin B F, Fu L H. ACS Appl Mater Inter, 2017, 9(34): 29363~29373.
- [29] Miwa Y, Kurachi J, Kohbara Y, Kutsumizu S. Communications Chemistry, 2018, 1(1);doi: 10.1038/s42004-017-0004-9.
- [30] Tierney, N K, Register, R A. Macromolecules, 2002, 35(16): 6284~6290.
- [31] Sundaresan V B, Morgan A, Castellucci M. Smart Mater Res, 2013, 271546
- [32] Hohlbein N, Shaaban A, Schmidt A M. Polymer, 2015, 69, 301~309.
- [33] Rahman A, Penco M, Peroni I, Ramorino G, Grande A M, Di Landro L. ACS Appl Mater Inter, 2011, 3(12): 4865~4874.
- [34] Bose R K, Hohlbein N, Garcia S J, Schmidt A M, van der Zwaag S. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17(3): 1697~1704.
- [35] Varley R J, Shen S, van der Zwaag S. Polymer, 2010, 51(3): 679~686.
- [36] Vega J M, van der Zwaag S, Garcia S J. ICSHM 2013: Proceedings of the 4th International Conference on Self-Healing Materials, Ghent, Belgium, 2013, 618~621.
- [37] Vega J M, Grande A M, van der Zwaag S, Garcia S J. Eur Polym J, 2014, 57, 121~126.
- [38] Hohlbein N, Shaaban A, Bras A R, Pyckhout H W, Schmidt A M. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17(32): 21005~21017.
- [39] Kalista S J, Pflug J R, Varley R J. Polym Chem, 2013, 4(18): 4910~4926.
- [40] Varley R J, van der Zwaag S. Polym Test, 2008, 27(1): 11~19.
- [41] Haase T, Wicklein M, Thoma K. DYMAT 2009: 9th International Conference on the Mechanical and Physical Behaviour of Materials under Dynamic Loading, 2009, 765~770.
- [42] Haase T, Rohr I, Thoma K. 19th DYMAT technical meeting: dynamic mechanical behaviour of polymers and composites, Strasbourg, France, 2010, 71~75.
- [43] Grande A M, Castelnovo L, Di Landro L, Giacomuzzo C, Francesconi A, Rahman M A. J Appl Polym Sci, 2013, 130(3):1949~1958.
- [44] Grande A M, Castelnovo L, Quadrio I, Zaffaroni S, Di Landro L. ICSHM 2013: Proceedings of the 4th International Conference on Self-Healing Materials, Ghent, Belgium, 2013, 30~33.
- [45] Rahman M A, Spagnoli G, Grande A M, Di Landro L, Macromol Mater Eng, 2013, 298(12): 1350~1364.

Advances in Ionomer Based Self-healing Polymeric Materials

HU Tao^{1,2,3}, ZHANG Zi-jing^{1,2,3}, CAI Cheng^{1,2,3}, GONG Xing-hou^{1,2,3}, WU Chong-gang^{1,2,3*}

(1. *Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China*; 2. *Collaborative Innovation Center of Green Light-weight Materials and Processing, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China*; 3. *School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China*)

Abstract: Self-healing, defined as the ability of materials to self-repair and recover their mechanical properties when being damaged, is quite significant for materials in extending their service time and improving their usage safety. The ionic pairs in ionomers tend to aggregate due to electrostatic interaction and incompatibility with the main chain, forming dynamic physical crosslinks, thus endowing ionomers with the ability to self-heal without the aid of extrinsic healing agents. Herein, the self-healing progress and mechanisms, currently investigated self-healing ionomers, methods of triggering their self-healing behaviors as well as factors that may influence their self-healing ability are systematically reviewed.

Key words: Ionomer; Self-healing; Multiplets; Physical crosslinking