

综 述

超分子聚合物复合材料及其自愈合行为

张孝阿¹, 江盛玲¹, 李 娟², 吕亚非^{1*}

(1. 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京化工大学, 北京 100029;

2. 盐城工学院材料工程学院, 江苏 224051)

摘要:超分子聚合物复合材料定义为纤维、填料等增强体均匀分散在超分子聚合物基体中的复合材料。根据超分子聚合物与增强体之间化学键连接的不同可分为三种类型:(1)无化学键;(2)共价键;(3)非共价键。超分子聚合物复合材料与分子聚合物复合材料共同组成了完整的聚合物复合材料体系。本文综述可自愈合的氢键、 π - π 堆叠和金属配位型超分子聚合物复合材料的研究进展。

关键词:超分子聚合物; 聚合物复合材料; 自愈合行为

引言

Peurifoy 等将聚合物分为三类(以线性主链结构为例,如图 1 所示)^[1]:分子聚合物(共价键聚合物)、超分子聚合物和共价键/非共价键杂化聚合物。自从 1920 年 Staudinger 提出共价键合成聚合物由短重复单元组成的长链大分子概念以来,分子聚合物已经蓬勃发展了近 100 年。超分子聚合物是以非共价键如氢键、 π - π 相互作用型、金属配位、拓扑(主-客体)和离子键连接单体单元的聚合物。第一个超分子聚合物是 Lehn 等在 1990 年制备的 2,6-二羟基-1,3-二氮杂苯和 2,6-二乙酰胺吡啶形成的氢键型超分子聚合物^[2]。分子聚合物和分子聚合物通过非共价键连接称为杂化聚合物,通常也被视为超分子聚合物。超分子聚合物的发展在聚合物科学发展史上具有三大重要意义:(1)扩大了聚合物制备方法,从分子聚合到超分子聚合^[3],从分子聚合物的反应到大分子自组装;(2)扩大了聚合物种类,从天然、生物、无机、有机金属、分子聚合物到超分子聚合物;(3)形成了完整的聚合物科学与工程体系^[4],从分子聚合物化学、物理和工程到超分子聚合物化学、物理和工程。

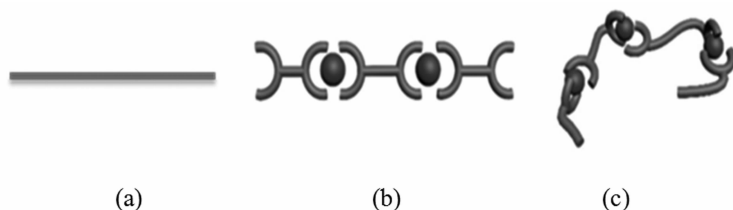


图 1 (a)分子(共价键),(b)超分子,(c)杂化聚合物

Figure 1 (a) covalent, (b) supramolecular and (c) hybrid polymers

超分子聚合物存在耐蠕变性能差等缺点,因此,在超分子聚合物基体中加入增强体的超分子聚合物复合材料应运而生。按严格定义,超分子聚合物复合材料由超分子聚合物基体和纤维或颗粒填料增强体(增强体至少有一个在一维尺度 $\leq 100\text{nm}$ 为纳米增强体,生成超分子聚合物纳米复合材料)组成(见图 2)。根据超分子聚合物与增强体之间化学键连接的不同可分为三种类型:(1)无化学键;(2)共价键;(3)

非共价键。增强体不仅可以提高超分子聚合物的力学性能,也可以赋予复合材料新的功能,如导电性、导热性等。因此,超分子聚合物复合材料和分子聚合物复合材料共同形成了完整的聚合物复合材料科学与工程体系(见图 2)。与超分子聚合物一样,超分子聚合物复合材料的发展也具有三大重要意义:(1)扩大了聚合物复合材料的制备方法,把超分子化学和分子自组装应用到聚合物复合材料中;(2)扩大了聚合物复合材料的多样性,从分子聚合物基复合材料到超分子聚合物基复合材料;(3)形成了完整的聚合物复合材料科学与工程体系。尽管超分子聚合物复合材料的力学性能有所提高,但目前主要还是应用在自愈合和有机电子器件等功能领域^[5~8]。本文综述可自愈合的氢键、 π - π 堆叠和金属配位型三类重要的超分子聚合物复合材料的研究进展。

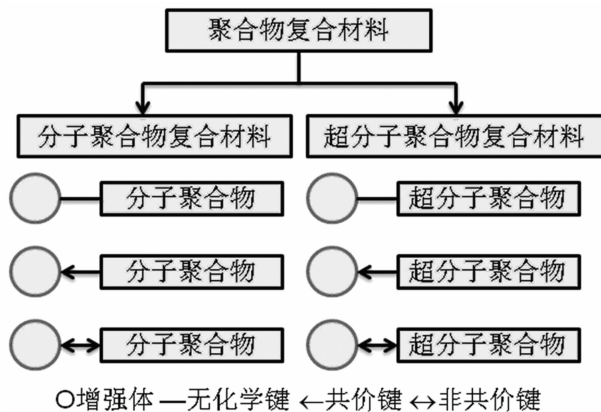


图 2 聚合物复合材料分类

Figure 2 Classification of polymer composites

1 可自愈合的超分子聚合物复合材料

(1) 氢键型 Weder 研究组研究了脲嘧啶酮衍生物(UPy)接枝纤维素纳米晶(CNC-UPy, 单官能团 UPy)增强端脲嘧啶酮的乙烯-丁烯共聚物(UPy-K-UPy, 双官能团 UPy)复合材料在紫外光(波长 320nm~390nm, 强度 250W/cm² 愈合 80s, 强度 350W/cm² 愈合 20s)照射下的自愈合机理(见图 3a)^[5,9]。UPy 是 Sijbesma 等于 1997 年研究并商品化的可通过四重氢键形成的二聚体,因此,是重要的氢键型超分子聚合物用单体^[10]。沿 UPy-K-UPy/CNC-UPy 超分子聚合物复合材料样品厚度(200 μ m~250 μ m)方向切深度为 50%~70%总厚度的缝隙(氢键解缔合导致在裂缝表面存在多个氢键给体和受体),在紫外光照射下,UPy 吸收光能转化为热,热能进一步使部分 UPy 二聚体的氢键解缔合,因此降低了超分子聚合物的表观分子量和粘度,促使超分子聚合物的流动并填充缝隙,氢键给体和受体重新缔合而使材料愈合。CNC 的拉伸强度和模量分别为 5GPa~10GPa 和 100GPa~200GPa,因此,CNC-UPy 的加入可大大提高 UPy-K-UPy 的力学性能(见图 3b),应力-应变曲线从 UPy-K-UPy 弹性体的韧变成复合材料的强,出现屈服点。CNC-UPy 是 CNC 衍生物,在增强体 CNC 的界面相可与基体 UPy-K-UPy 通过非共价键连接,属于第三类超分子聚合物复合材料。

Leibler 研究组最早开展了多元混合酸与二乙烯三胺(DETA)、尿素反应可形成氢键型超分子网络结构而具有自愈合功能的超分子聚合物的研究^[11]。Bao 研究组根据 Leibler 等的原理,将锂化的 3 μ m~8 μ m 的硅粒子包覆一层具有多个氢键位点(酰胺、胺、羰基)的二、三元混合酸与二乙烯三胺(DETA)反应形成端氨基无规支化齐聚物,制备了用于锂离子电池阳极材料的在室温可自愈合的超分子聚合物复合材料(见图 4a)^[12]。Bao 等还将 2 μ m~5 μ m 的镍粒子包覆到端氨基无规支化齐聚物中,制备了用于人工电子皮肤的在室温导电并可自愈合(恢复导电性)的超分子聚合物复合材料(见图 4b)^[13]。Bao 等用三元酸与 DETA 反应形成端氨基无规支化齐聚物(HB-NH₂),再与酰化的氧化石墨烯(GO-COCl)发生反应,得

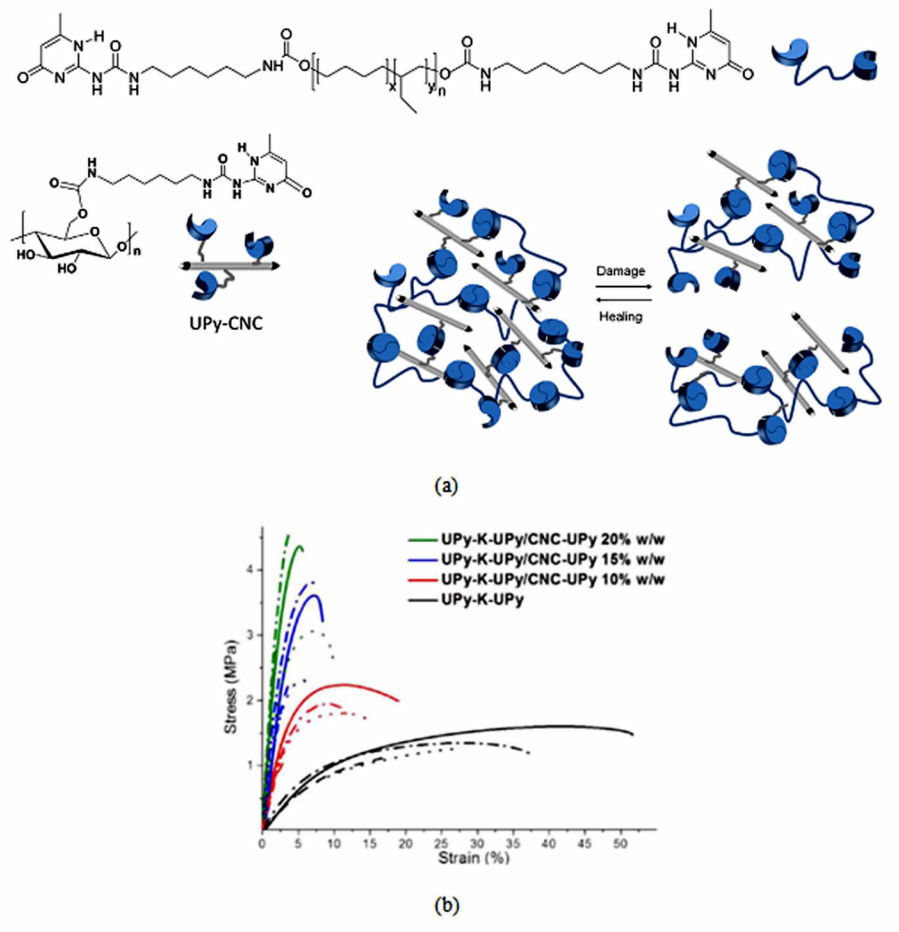


图 3 (a)CNC-UPy/UPy-K-UPy 超分子聚合物复合材料的结构和自愈合示意图，
(b)应力-应变曲线(实线-原始样品,点破折线-紫外光强度 350W/cm² 愈合 20s,点线为紫外光强度 250W/cm² 愈合 80s)
Figure 3 (a) Schematic of structure and self-healing mechanism of CNC-UPy/UPy-K-UPy composite and
(b) stress-strain curves (Solid lines-original samples, dotted lines - optically healed samples with a power density of 350mW/cm² for 20s and dashdotted lines-optically healed samples with a power density of 250mW/cm² for 80s)
到了室温可自愈合的第二类超分子聚合物复合材料(HBN-GO),GO 含量对复合材料力学性能和自愈合功能的影响见表 1^[14],显示了 GO 的增强效果即 GO 含量越高,超分子聚合物复合材料的力学性能越大,而 GO 的加入不利于愈合。

表 1 GO 含量对超分子聚合物复合材料力学和自愈合性能的影响

Table 1 Effects of GO content on mechanical and self-healing properties ofsupramolecular polymer composites					
	拉伸强度/MPa	模量/MPa	伸长率/%	1min 自愈合/%	1h 自愈合/%
HBN-1% GO	0.26	0.086	530	60	98
HBN-2% GO	0.58	0.23	336	36	85
HBN-4% GO	0.80	0.85	191	21	53

(2) π - π 堆叠型 通过 π - π 相互作用形成的芳香电子供体-受体折叠体具有自愈合功能^[15,16]。Fox 等以 π 电子受体的 1,4,5,8-萘四甲酸二酰亚胺与 π 电子供体的茈蒎基聚酰胺(1:3 重量比)通过 π - π 相互作用形成的镊子型分子折叠体为基体(见图 5a),以 CNC 为增强体,研究了 π - π 堆叠型超分子聚合物复合材

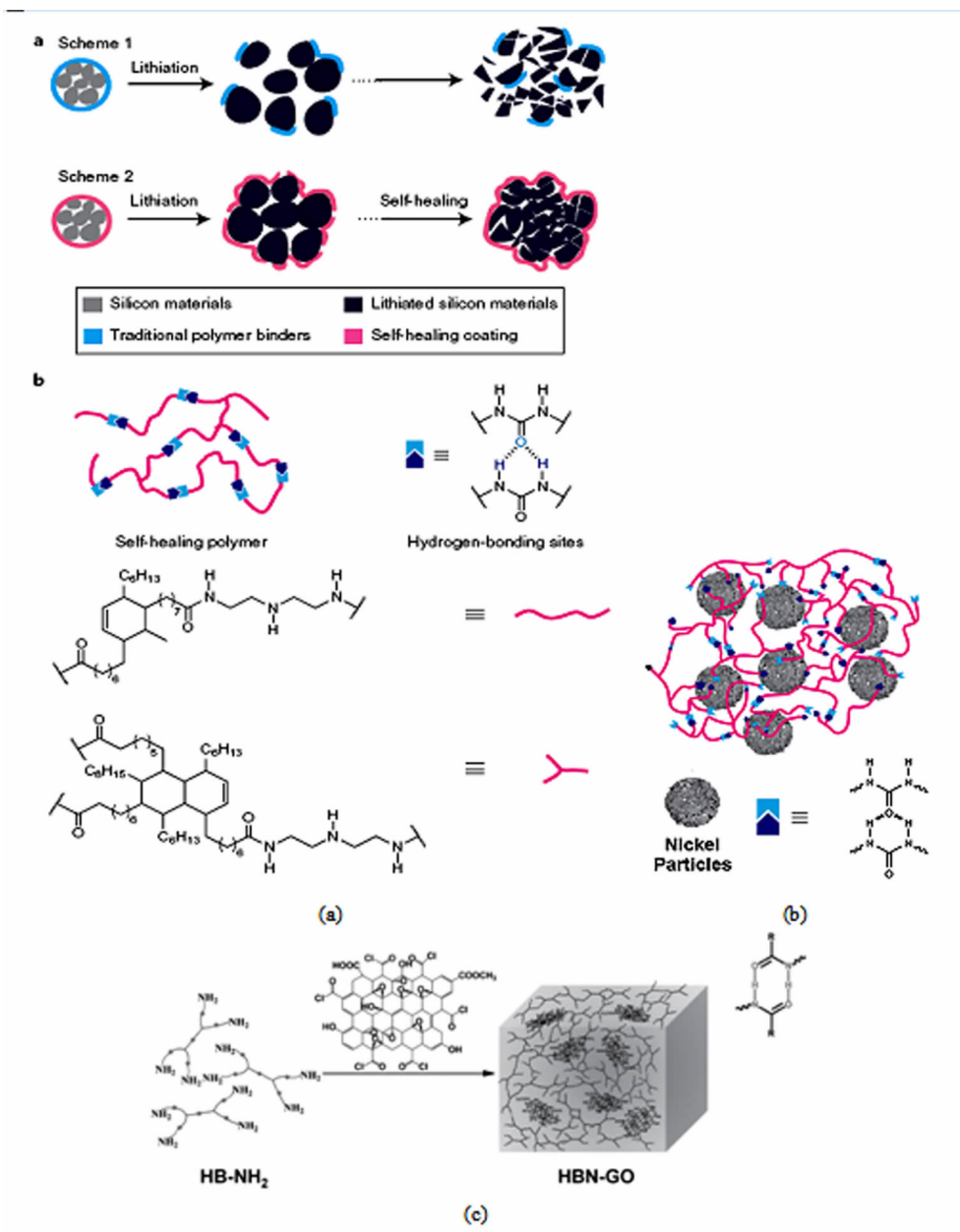


图 4 氢键型超分子聚合物与(a)锂化硅粒子,(b)镍粒子,(c)GO形成的复合材料结构

Figure 4 Composites structure of hydrogen bonded supramolecular polymer with lithiated silicon particles, nickel particles and grapheme oxide (GO), respectively

料的力学性能(见图 5b),应力-应变曲线明显从韧(分子折叠体的拉伸模量 8GPa)变强(10%(wt) CNC/分子折叠体复合材料的拉伸模量 261GP)^[17]。在 85℃下拉伸模量恢复(E_0 是原始样品的拉伸模量, E 是愈合后的拉伸模量)见图 5c,CNC 含量高时对拉伸模量恢复不利。

Vaiyapuri 等分别制备了纳米金粒子(AuNPs)和端苈基硫醇化合物修饰纳米金粒子(P-AuNPs)为增强体与可形成镊子型分子折叠体(见图 5a)的 1,4,5,8-萘四甲酸二酰亚胺聚合物和苈端基聚酰胺为基体的 π - π 堆叠型超分子聚合物复合材料,前者为第一类超分子聚合物复合材料,后者为第三类超分子聚合物复合材料(见图 6a)^[18,19]。两类超分子聚合物复合材料和镊子型分子折叠体的应力-应变曲线分别见图 6b。显然,AuNPs 为增强体时复合材料具有差的力学性能,而 P-AuNPs 为增强体时具有好的力学性能。

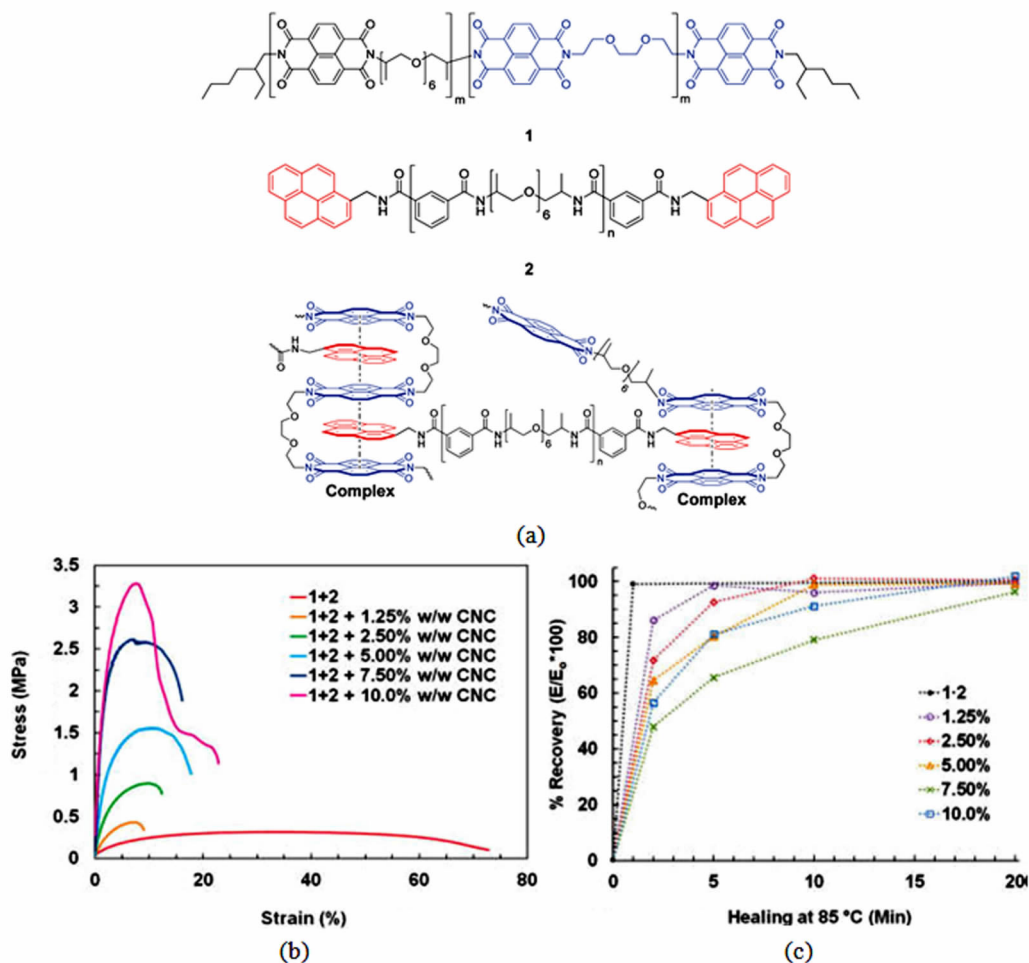


图 5 (a) π - π 堆叠镊子型折叠体的结构, (b) CNC 增强分子折叠体复合材料的应力-应变曲线, (c) 85°C 时复合材料拉伸模量恢复与愈合时间的关系

Figure 5 (a) Schematic of tweezer type of foldamer formed by π - π stacking interaction between naphthalene-diimide (NDI) units 1 and pyrene end-capped polyamide 2, (b) stress-strain curves of CNC reinforced foldamer composites and (c) Percentage recovery of tensile modulus as a function of healing time at 85°C.

两类超分子聚合物复合材料和镊子型分子折叠体的自愈合行为见图 6c, 基体与增强体之间无化学键连接的超分子聚合物复合材料愈合后, 拉伸模量小于原始样品; 而基体与增强体之间由非共价键连接的超分子聚合物复合材料愈合后, 拉伸模量大于原始样品。

(3) 金属配位型 Weder 研究组曾报道了 2,6-双(1'-甲基苯并咪唑)吡啶为端基的乙烯-丁烯共聚物 (Mebip) 和锌离子 (Zn^{2+}) 生成金属配位型超分子聚合物在紫外光触发的自愈合行为, 证明了在紫外光照射下, 金属配位型超分子聚合物吸收能量并转化为热, 热诱导金属-配体键解缔合, 当停止紫外光照射, 金属离子和有机配体形成配位键而自愈合^[20]。以后, 又研究了 CNC 增强 Mebip 为端基的乙烯-丁烯共聚物和锌离子的金属配位型超分子聚合物复合材料的自愈合 (见图 7)^[21]。CNC 均匀分散在金属配位型超分子聚合物中, 属于第一类超分子聚合物复合材料。当加入 10% (wt) CNCs 时, 金属配位型超分子聚合物的强度和模量分别从 1.7MPa 和 52MPa 提高到 5.6MPa 和 135MPa, 紫外光 (320nm ~ 390nm, 350mW/cm²) 照射 30s 后可快速自愈合。

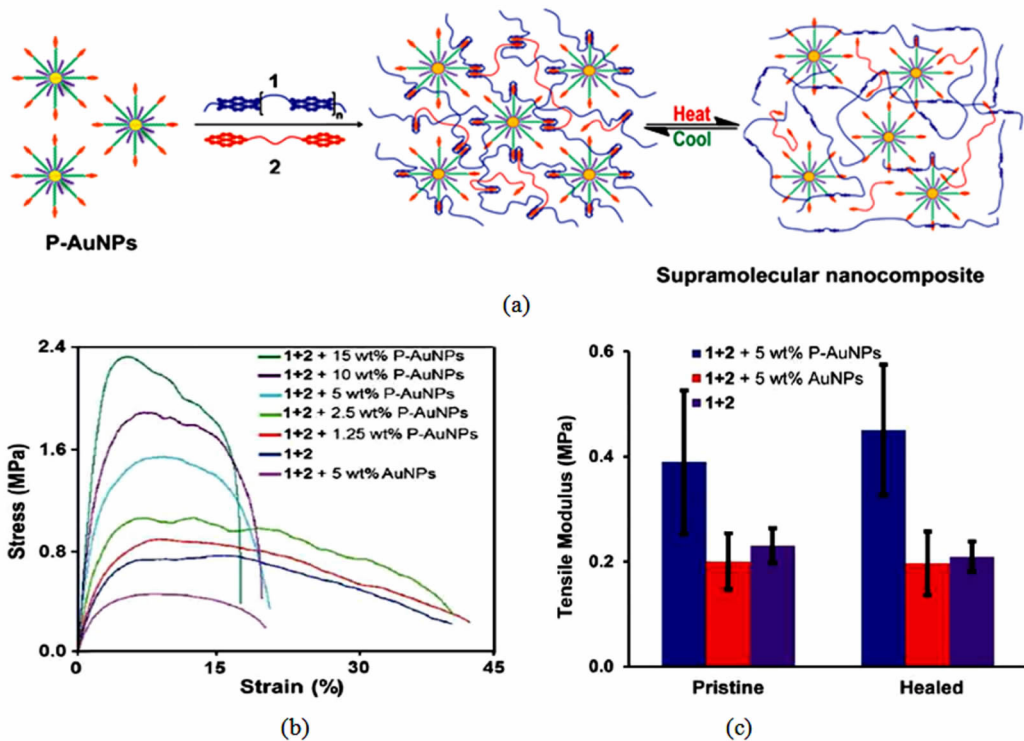


图 6 (a) π - π 堆叠镊子型折叠体/P-AuNP 复合材料的结构, (b) 应力-应变曲线, (c) 愈合前、后分子折叠体和纳米复合材料的拉伸模量

Figure 6 (a) Schematic of formation/dissociation of supramolecular nanocomposites from naphthalene-diimide (NDI) units 1, pyrene end-capped polyamide 2 and pyrene functionalized AuNP (P-AuNP) filler, (b) stress-strain curves of the nanocomposites and (c) tensile modulus of pristine and healed polymer nanocomposites prepared from 5% (wt) P-AuNPs (blue), 5% (wt) dodecylamine-stabilized AuNPs (red) and 0% (wt) nanocomposite (purple)

2 结语

超分子聚合物复合材料可根据基体和增强体之间通过无化学键、共价键、非共价键连接而分类。利用超分子聚合物具有自愈合功能和利用增强体可提高超分子聚合物力学性能、赋予新功能如导电性等的作用,氢键、 π - π 堆叠和金属配位型超分子聚合物复合材料不仅具有较高的力学性能,也通过自愈合延长了使用寿命。把从力学性能的自愈合推广到导电等功能的自愈合是超分子聚合物复合材料的发展方向之一,如 Bao 研究组的成果^[12~14]使超分子聚合物复合材料在有机电子器件中得到广泛应用。超分子聚合物复合材料的自愈合主要还是取决于超分子聚合物的自愈合,目前对增强体在自愈合过程中起的正、负作用的机理研究还不多,需要开展更深入的探讨。

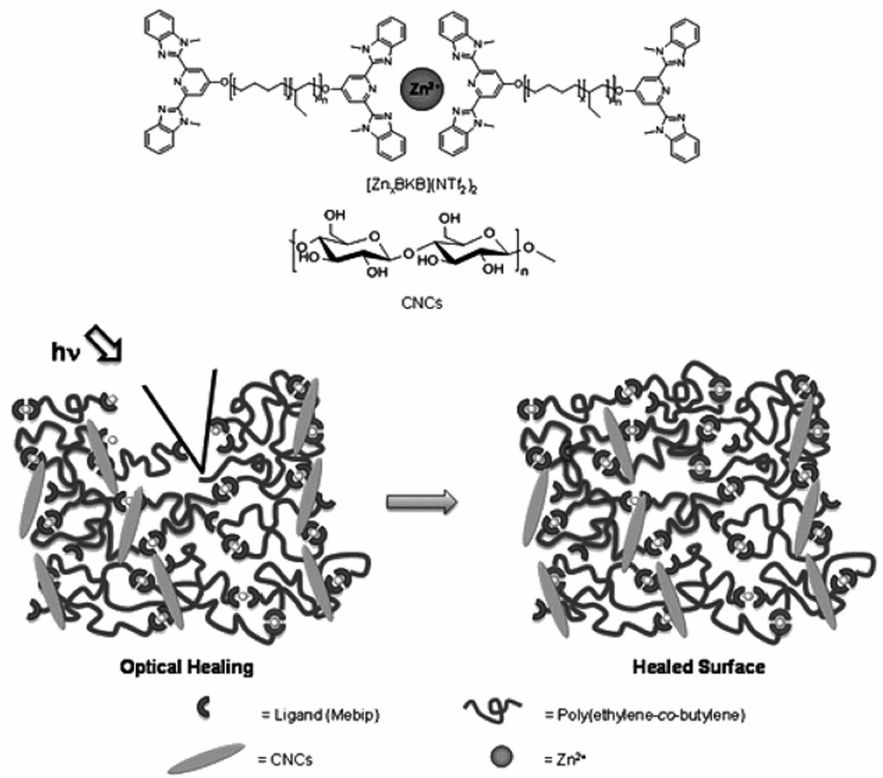


图 7 CNC 和金属配位型超分子聚合物的结构与自愈合机理

Figure 7 Structure and self-healing mechanism of CNC reinforced metallosupramolecular polymer composites

参考文献：

[1] Peurifoy S R, Guzman C X, Braunschweig A B. *Polym Chem*, 2015, 6(31): 5529~5539.

[2] Fouquey C, Lehn J M, Levelut A M. *Adv Mater*, 1990, 2(5): 254~257.

[3] 齐士成, 江盛玲, 吕亚非. *高分子通报*, 2012, (1): 54~58.

[4] 吕亚非. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(2): 47~51.

[5] Yang Y, Diag X, Urban M W. *Prog Polym Sci*, 2015, 49~50: 34~59.

[6] Benight S J, Wang C, Tok J B H, et al. *Prog Polym Sci*, 2013, 38(12): 1961~1977.

[7] Vaiyapuri R, Greenland B W, Colquhoun H M, et al. *Polym Int*, 2014, 63(6): 933~942.

[8] Espinosa L M, Fiore G L, Weder C, et al. *Prog Polym Sci*, 2015, 49~50: 60~78.

[9] Biyani M V, Foster E J, Weder C. *ACS Macro Lett*, 2013, 2(3): 236~240.

[10] Sijbesma R P, Beijer F H, Brunsveld L, et al. *Science*, 1997, 278(5343): 1601~1604.

[11] Cordier P, Tournilhac F, Soulie' Ziakovic C, et al. *Nature*, 2008, 451(7181): 977~980.

[12] Wang C, Wu H, Chen Z, et al. *Nature Chem*, 2013, 5(12): 1042~1048.

[13] Tee B C K, Wang C, Allen R, et al. *Nature Nanotech*, 2012, 7(12): 825~832.

[14] Wang C, Liu N, Allen R, et al. *Adv Mater*, 2013, 25(40): 5785~5790.

[15] Lokey R S, Iverson B L. *Nature*, 1995, 375(6529): 303~305.

[16] 江盛玲, 员荣平, 齐士成, 等. *高分子通报*, 2014, (11): 1~5.

[17] Fox J, Wie J J, Greenland B W, et al. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(11): 5362~5368.

[18] Vaiyapuri R, Greenland B W, Rowan S J, et al. *Macromolecules*, 2012, 45(13): 5567~5574.

[19] Vaiyapuri R, Greenland B W, Colquhoun H M, et al. *Polym Chem*, 2013, 4(18): 4902~4909.

[20] Burnworth M, Tang L, Kumpfer J, et al. *Nature*, 2011, 472(7343): 334~338.

[21] Coulbaly S, Roulin A, Balog S, et al. *Macromolecules*, 2014, 47(1): 152~160.

Supramolecular Polymer Composites and Their Self-healing Behavior

ZHANG Xiao-a¹, JIANG Sheng-ling¹, LI Juan², LÜ Ya-fei^{1*}

(1. *Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Beijing University of Chemical Technology, Ministry of Education, Beijing 100029, China*; 2. *School of Materials Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu 224051, China*)

Abstract; Supramolecular polymer composites (SPCs) are defined as the composites composed of supramolecular polymers as matrix and fibers or fillers as reinforcements. SPCs have three types that the matrix and reinforcements can be linked by covalent bonds, non-covalent bonds or no chemical bonds. The research and development of SPCs form whole science and engineering system of polymer composites together with the covalent bonded polymer composites. In this paper, hydrogen bonded, π - π stacked and metal-ligand coordinated (metallo-supramolecular) SPCs as well as their self-healing behavior and mechanism are reviewed.

Key words; Supramolecular polymers; Polymer composites; Self-healing behavior