

• 研究论文 •

聚(碳酸酯-醚)/乙基纤维素超分子复合物的 制备及其粘接性能

李晓静, 文颖峰, 王勇*, 周兴平*, 解孝林

(能量转换与存储材料化学教育部重点实验室, 华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074)

摘要: 粘合剂在现代生活和生产中广泛应用, 具有可生物降解、可再生、可逆粘接性能的粘合剂是该领域的研究热点。本文利用相对分子质量为 2000 左右, 碳酸酯含量(CU)分别为 28%、33%、45%、51%和 66%的聚(碳酸酯-醚)二元醇和乙基纤维素为原料, 通过羟基与 2-脲基-4[1H]-嘧啶酮异氰酸酯(UPy-NCO)的偶联反应, 分别合成了 UPy 封端的聚(碳酸酯-醚)(UPPC)和 UPy 侧链官能化的乙基纤维素(UEC)。进一步, 通过溶液共混制备了基于四重氢键作用的 UPPC/UEC 超分子复合物并研究了 UPPC 的序列结构和含量对超分子复合物粘接性能的影响。当 UPPC 的质量分数为 70%, 碳酸酯含量为 33%时, 超分子复合物(UPPC33%₇/UEC₃)对钢片的粘接强度最高可达 7.4 MPa, 是单组分 UPPC33%粘接强度的 3 倍。此外, UPPC33%₇/UEC₃ 对钢片表现出良好的热可逆粘接特性, 重复使用 6 次后粘接强度仅下降 10%。

关键词: 聚(碳酸酯-醚); 乙基纤维素; 超分子; 粘合剂; 2-脲基-4[1H]-嘧啶酮

Poly(carbonate ether)/Ethyl Cellulose Supramolecular Complex: Facile Preparation and Adhesion Properties

LI Xiao-jing, WEN Ying-feng, WANG Yong*, ZHOU Xing-ping*, XIE Xiao-lin

(Key Laboratory for Material Chemistry of Energy Conversion and Storage, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Adhesives are indispensable in modern life and production, and adhesives that are biodegradable, sustainable, and reversible adhesive have gained significant momentum. Herein, 2-urea-4[1H]-pyrimidinone terminated poly(carbonate ether) (UPPC) and functionalized ethyl cellulose (UEC) were synthesized via the coupling reaction between 2-urea-4[1H]-pyrimidinone isocyanate (UPy-NCO) and poly(carbonate ether) diol (M_n around 2000, carbonate unit content = 28%, 33%, 45%, 51%, and 66%) or ethyl cellulose ($M_n = 11700$). Through solution blending, supramolecular complexes composed of UPPC and UEC were successfully prepared, and the effects of the structure and content of UPPC on the adhesion properties of the supramolecular complexes were studied. When the content of UPPC33% is 70wt%, the supramolecular complex UPPC33%₇/UEC₃ displays a high adhesion strength of 7.4 MPa on steel, which is three times that of UPPC33%. In addition, UPPC33%₇/UEC₃ displayed reversible adhesive properties in response to heat, and its adhesion strength decreased by only 10% after repeated use for 6 consecutive times.

Keywords: Poly(propylene carbonate); Ethyl cellulose; Supramolecular; Adhesive; 2-Urea-4[1H]-pyrimidinone

收稿: 2023-06-27; 修回: 2023-08-11

基金项目: 国家重点研发计划子课题(2016YFB0302405)和国家自然科学基金青年项目(21604027)

* 通讯联系人: 王勇, 主要从事高分子精准合成、绿色加工与资源化利用等方面的研究工作。E-mail: tcwy@hust.edu.cn
周兴平, 主要从事高分子复合材料、生物可降解材料等方面的研究工作。E-mail: xpzhou@hust.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.11.011

粘接剂通过物理与化学作用将同种或不同种材料连接在一起,具有牢固、高效、简便、节能、经济等优点^[1,2],在包装、建筑、制鞋、纺织、汽车、电子电器等工业生产和日常生活中发挥着不可替代作用。随着超分子化学的快速发展,基于氢键、主客体、静电等非共价相互作用的超分子粘合剂应运而生。超分子粘合剂在热、光、电等外界刺激作用下具有动态可逆的粘接性能,能够满足柔性电子、软体机器人等新兴应用领域的发展需求^[3~8]。例如,超分子粘合剂可通过动态的粘接和脱粘过程实现机械臂按需抓取和释放物体,而超分子粘合剂粘接而成的机器人可响应外界刺激,在墙壁上爬行和停留^[9~13]。在智能打印系统中,可逆粘合剂可将微纳尺寸的材料转移到任意基底上高效制备半导体器件^[14~17]。粘合剂的粘接强度由粘接力和内聚力共同决定^[18~22],但由于超分子作用的能量显著低于共价键的键能,超分子粘合剂的内聚力通常较低,因此发展具有高粘结强度的可逆粘合剂具有较大挑战性。

聚碳酸亚丙酯(PPC)是温室气体 CO_2 作为廉价、可再生的原料与环氧丙烷(PO)进行开环共聚反应合成的一类具有良好可生物降解性能的脂肪族聚碳酸酯^[23]。相对分子质量较小、端基为羟基的线形聚碳酸亚丙酯一般称之为聚(碳酸酯-醚)二元醇^[24]。由于在共聚反应链增长过程中PO既能与 CO_2 进行交替共聚反应,又能进行均聚反应,PPC主链结构中同时含聚碳酸酯“硬段”和聚醚“软段”。通过合理选择催化剂种类、优化聚合反应条件能够精准控制“硬段”和“软段”的比例,进而精准调控PPC的力学、热学和降解性能^[25~28]。前期工作中我们合成了具有可逆粘接性能的2-脲基-4[1H]-嘧啶酮(UPy)官能化的聚(碳酸酯-醚)超分子聚合物,结果表明,在保持聚(碳酸酯-醚)相对分子质量不变的前提下增加UPy官能团的密度能够显著提高材料的内聚力,进而赋予其较高的粘接强度^[29]。

乙基纤维素(EC)是多羟基纤维素醚类衍生物^[30,31],除了保留纤维素无毒、可再生、成本低、力学强度高和热稳定性好的特点外,还具有良好的溶解性,广泛应用于塑料、柔性电子、能源和食品包装等领域^[32~41]。EC侧链中的羟基可进一步作为反应位点,用于合成刷状聚合物^[42~46]。本文通过2-脲基-4[1H]-嘧啶酮异氰酸酯(UPy-NCO)

与羟基的高效反应在EC侧链引入UPy基团,合成了UPy官能化的乙基纤维素(UEC),通过与UPy封端的聚(碳酸酯-醚)超分子聚合物(UPPC)共混制备了UPPC/UEC超分子复合物,并研究了UPPC的序列结构和含量对超分子复合物粘接性能的影响(图1)。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

UPy-NCO 参考文献^[47]合成。聚(碳酸酯-醚)二元醇和UPy封端的聚(碳酸酯-醚)参考文献^[29]合成。乙基纤维素($M_{n,\text{GPC}} = 11700$, $D = 2.32$,纯度99%,阿拉丁试剂有限公司)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,纯度99%)经氢化钙除水后,在氩气氛下减压蒸馏并密封保存。二月桂酸二丁基锡(DBTDL,纯度95%,TCI公司)、正己烷(纯度99%,国药集团化学试剂有限公司)、丙酮(纯度99%,国药集团化学试剂有限公司)和三氯甲烷(CHCl_3 ,纯度99%,国药集团化学试剂有限公司)均未经任何处理直接使用。

(1)核磁共振波谱(NMR):采用德国Bruker公司的AV400核磁共振波谱仪测定样品的化学结构。测试中以四甲基硅烷(TMS)为内标,以氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂。

(2)傅里叶变换红外光谱(FTIR):采用德国Bruker公司Vertex80型傅立叶变换红外光谱仪测定样品化学结构。将待测样品与溴化钾混合后压片,在透射模式下进行测试,扫描范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

(3)示差扫描热分析(DSC):采用美国TA公司Q2000差示扫描热分析仪测试样品的热性能。在氮气氛围下,先以 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率由 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$,恒温5 min消除热历史,然后以 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降至 $-80 \text{ }^\circ\text{C}$,再以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$,记录第二次升温时的数据。

(4)流变特性:采用奥地利Anton Paar公司MCR302型旋转流变仪,测定超分子复合物的动态流变性能。选用平板测试系统,平行板直径为25 mm,板间距为0.3 mm。变温扫描:温度范围为 $50 \sim 160 \text{ }^\circ\text{C}$,降温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,频率为1 Hz,应变为0.01%。

(5)粘接实验:在 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 下,取适量粘合剂均匀涂覆在基底材料一侧,涂覆层厚度通过垫片进行

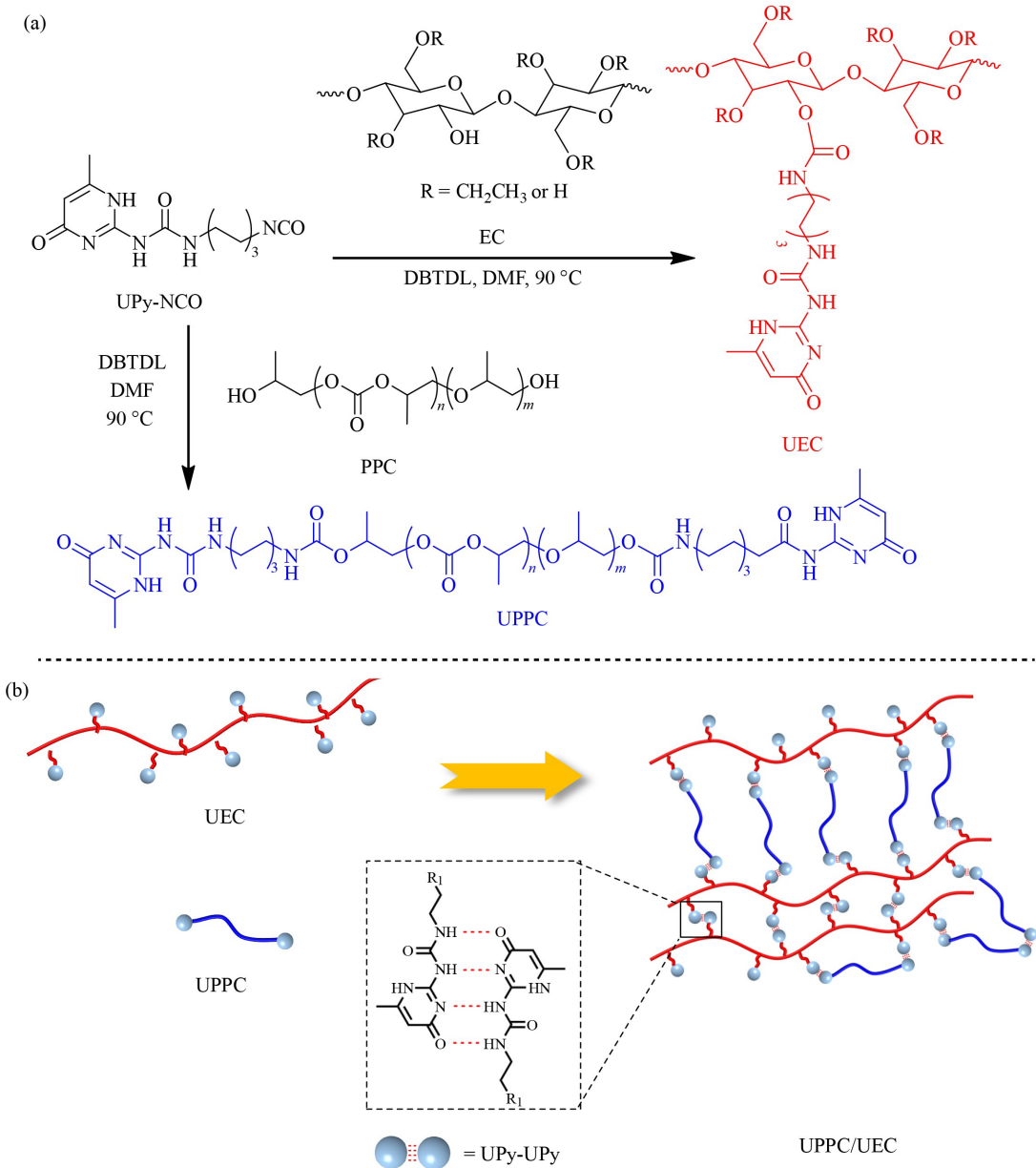


图 1 (a) UPPC 和 UEC 的合成;(b) 超分子复合物的制备

Figure 1 (a) Synthetic procedure for UPPC and UEC; (b) Preparation process of supramolecular complexes

控制,取另一基底材料搭接,搭接面积为 17 mm×17 mm (钢片),8 mm×8 mm (木头) 或 5 mm×5 mm (玻璃)。在搭接表面施加~5 kPa 的压力,冷却至室温。采用美国 MTS 公司 E44.104 电子万能试验机,测试在室温下进行,测试速率为 1 mm/min。粘接强度按式(1)进行计算:

$$P = F/A \tag{1}$$

其中: F 为粘接实验中的最大拉力, A 为材料的有效粘接面积。使用钢片做基底材料时,需要经过 400 目砂纸打磨。可逆粘接性能的测试重复上述步骤。

1.2 UPy 官能化乙基纤维素的合成

按照图 1 所示的路线合成 UPy 官能化乙基纤维素 (UEC),具体步骤如下:在氩气保护的三口烧瓶中加入 2.0 g EC,于 80 °C 下真空干燥 2 h。之后依次加入 1.0 g UPy-NCO、150 mL DMF 和 0.5 mL DBTDL 催化剂,并在 90 °C 下反应 24 h。反应液冷却至室温,减压蒸馏除去溶剂,得到淡黄色固体粗产物。将粗产物溶解于 50 mL 三氯甲烷,滴入 500 mL 低温正己烷 (冰浴) 中,得到淡黄色悬浮液,抽滤得到淡黄色固体,经正己烷、丙酮洗涤 3 次后,置于 60 °C 真空烘箱中干燥至恒重,

得到 UEC。

1.3 聚(碳酸酯-醚)/乙基纤维素超分子复合物的制备

UPy 封端聚(碳酸酯-醚)/UPy 官能化乙基纤维素 (UPPC/UEC) 超分子复合物的制备过程如下:将 5.6 g UPPC、2.4 g UEC 与 50 mL DMF 混合均匀,在 90 °C 下搅拌 2 h,得到黄色透明的溶液,然后将其浇注于聚四氟乙烯模具中,置于 60 °C 烘箱中干燥至恒重,得到淡黄色 UPPC/UEC 超分子复合物膜。

2 结果与讨论

2.1 UEC 的化学结构

图 2(a)为 UPy-NCO、EC 和 UEC 的红外光谱图,1051 和 3500 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 EC 的 C—O—C 的伸缩振动和—OH 伸缩振动,2280 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 UPy-NCO 中—N=C=O 的不对称伸缩振动。UPy-NCO 与 EC 的反应产物 UEC 在 2280 cm^{-1} 的吸收峰消失,同时在 3500 cm^{-1} 处—OH 的吸收振动峰强度显著降低,而 3358 cm^{-1} 处的新吸收峰是 N—H 键的伸缩振动,表明 EC 的羟基与 UPy-NCO 的—NCO 基团发生反应生成了氨酯键。进一步对 UPy-NCO 和 UEC 在 1400~2000 cm^{-1} 范围内红外光谱图进行放大处理(图 2b),1700 和 1666 cm^{-1} 处的吸收峰可分别归属于 UPy 基团中嘧啶酮和脲的 C=O 键的伸缩振动,1585 cm^{-1} 处的吸收峰属于 UPy 基团的 C=C 键的伸缩振动,1525 cm^{-1} 处的特征振动峰归属于 UPy 基团的 N—H 键的变形振动,UEC 在 1700、1600、1585

和 1525 cm^{-1} 均呈现 UPy 基团的特征峰^[48,49],表明 UPy 基团成功接枝到 EC。

图 3(a)~3(c)分别为 EC、UEC 和 UPPC33% 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。图 3(a)中 $\delta=1.2$ 附近的信号峰为 EC 侧链 CH_3 的特征峰, $\delta=2.8\sim 4.5$ 的信号峰归属于 EC 主链碳氢的特征峰。图 3(b)中 $\delta=10.2$ 、11.9 和 13.1 的信号为 UPy 基团的特征峰。基于相对积分面积,通过式(2)可计算出 UPy 的接枝率为 45.4%。

$$\frac{3n \times 16.7\% \times 16x}{5 \times 3n \times 83.3\% + 3n \times 16.7\% \times (1-x) + 7n} = \frac{(UPy)A_{1.0\sim 6.0}}{(UEC)A_{1.0\sim 6.0} - (UPy)A_{1.0\sim 6.0}} \quad (2)$$

其中, x 表示 UPy 的接枝率, n 表示乙基纤维素的聚合度,(UEC) $A_{1.0\sim 6.0}$ 和 (UPy) $A_{1.0\sim 6.0}$ 分别为图 3(b)中 UEC 和 UPy 在 $\delta=1.0\sim 6.0$ 范围内的相对积分面积。由于图 3(c)中对苯二甲酸中苯环的氢峰($\delta=8.1$)和 UPy 的特征峰($\delta=10.2$)的相对积分面积的比值为 $A_{10.2}/A_{8.1}=1/2$,可推测 UPPC33% 的末端为均一的 UPy 基团。

2.2 UPPC/UEC 超分子复合物的热性能

聚合物的内聚力通常与其玻璃化温度(T_g)呈正相关性^[50]。因此可通过测定超分子复合物的 T_g 来研究其内聚力。DSC 测试结果表明,不同 UEC 含量的 UPPC33%/UEC 超分子复合物均只有一个 T_g ,说明 UPPC33% 和 UEC 的相容性良好(图 4a)。随着 UEC 含量的增加,超分子复合物的 T_g 逐渐升高,当 UEC 的质量分数为 50 wt% 时,UPPC33%/UEC 的 T_g 达到 11.1 °C。这是由于超分子复合物内部的氢键密度随着 UEC 含量

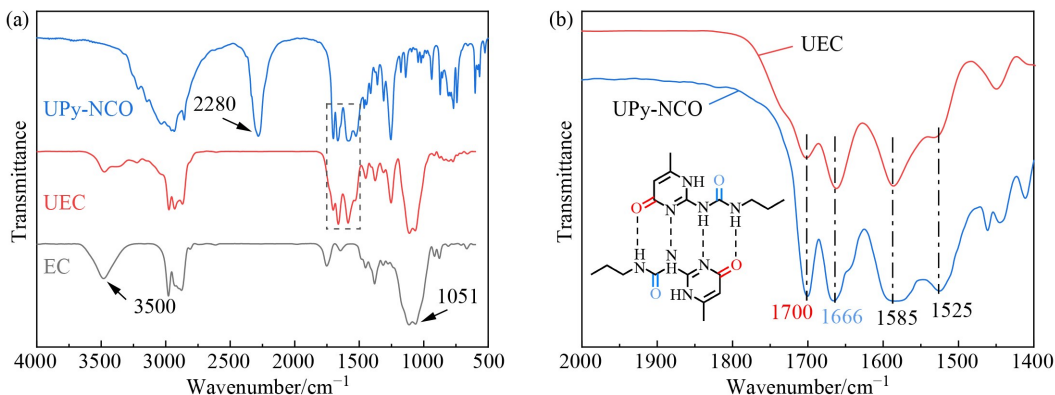
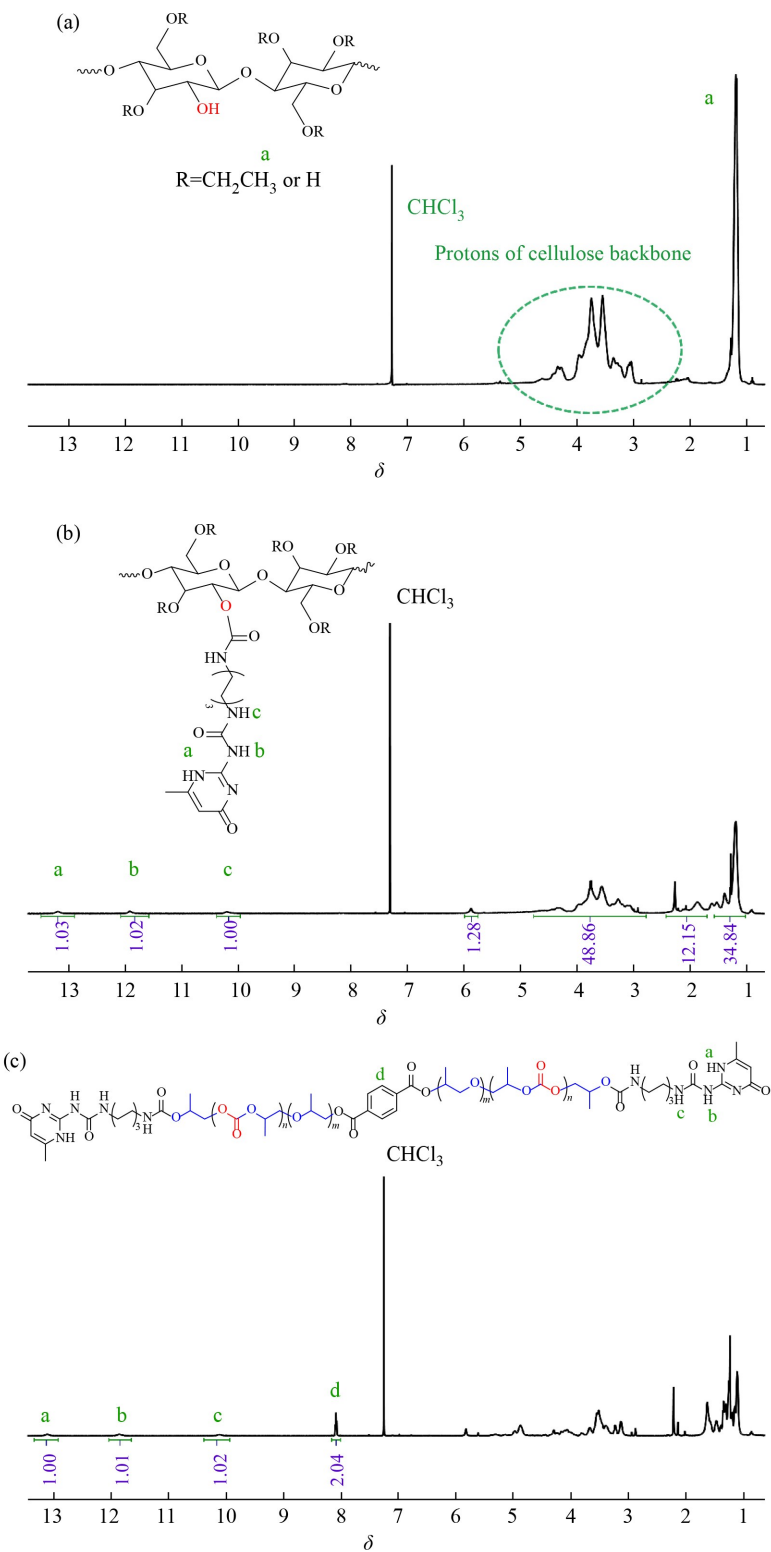


图 2 (a) UPy-NCO、UEC 和 EC 的红外谱图;(b) UPy-NCO 和 UEC 在 1400~2000 cm^{-1} 波数范围内的红外光谱图

Figure 2 (a) FTIR spectra of UPy-NCO, UEC and EC; (b) FTIR spectra of UPy-NCO and UEC in the wavenumber range from 1400 cm^{-1} to 2000 cm^{-1}



增加而增大,因而链段的运动能力受限。

进一步以超分子复合物的 T_g 对 UEC 的质量分数 (w_{UEC}) 作图,并进行线性拟合(图 4b)。结果表明超分子复合物的 T_g 与 UEC 的质量分数 (w_{UEC}) 呈良好的线性相关,拟合方程为式(3):

$$T_g = -0.7 + 22.4w_{UEC} \quad (3)$$

图 5(a)为 UEC 含量为 30 wt% 时,不同碳酸酯含量的 UPPC 组成的 UPPC/UEC 超分子复合物的 DSC 曲线。结果表明随着 UPPC 碳酸酯含量的增加,超分子复合物均只有一个 T_g ,且其数值逐渐升高。这是由于刚性的碳酸酯链段与聚醚链段相比运动能力较弱。

进一步以 UPPC/UEC 超分子复合物的 T_g 对 UPPC 的碳酸酯含量作图,并进行线性拟合,结果如图 5(b)所示。可以看出:UPPC/UEC 超分子复合物的 T_g 和 UPPC 中的碳酸酯含量呈良好的线性相关,拟合方程为式(4):

$$T_g = -22.4 + 70CU \tag{4}$$

综上所述,增加 UEC 含量以及 UPPC 的碳酸酯含量能够有效提高 UPPC/UEC 超分子复合物的 T_g 和内聚力。

2.3 UPPC/UEC 超分子复合物的流变特性

聚合物的流变特性可从侧面反映其内聚力^[51]。图 6 是频率为 1 Hz、应变为 0.01% 的条件下,不同 UEC 含量的 UPPC33%/UEC 超分子复合物在 50~160 °C 范围内的储能模量(G')-温度和损耗模量(G'')-温度曲线。可以看出,超分子复合物的 G' 和 G'' 均随温度的升高而降低。一方面,随着温度升高,聚合物的运动单元逐步由链节等小尺寸单元过渡到链段、整个分子链,聚合物的分子活动能力增加, G' 降低;另一方面,随着温度升高,超分子复合物中各组分的四重氢键趋向于解离, G' 和 G'' 降低。同时还可以看出,随着 UEC 含量增加,其 G' 和 G'' 均增加,并且变化规律和 T_g 的变化规律一致。

当 UEC 含量为 50 wt% 时,UPPC33%₅/UEC₅

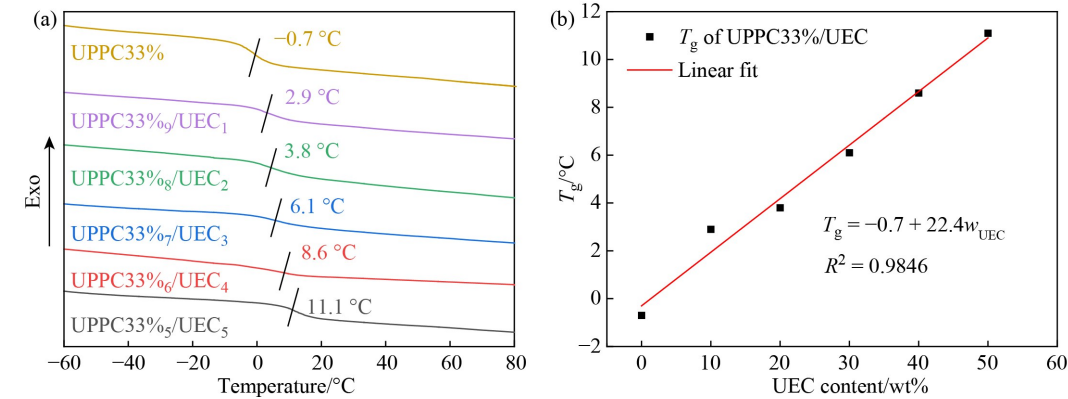


图 4 (a) UEC 含量对 UPPC33%/UEC 超分子复合物 T_g 的影响;(b) UPPC33%/UEC 超分子复合物的 T_g 对 UEC 含量的拟合曲线

Figure 4 (a) Effect of UEC content on T_g of UPPC33%/UEC supramolecular complexes; (b) Fitting curve of T_g versus UEC content of UPPC33%/UEC supramolecular complexes

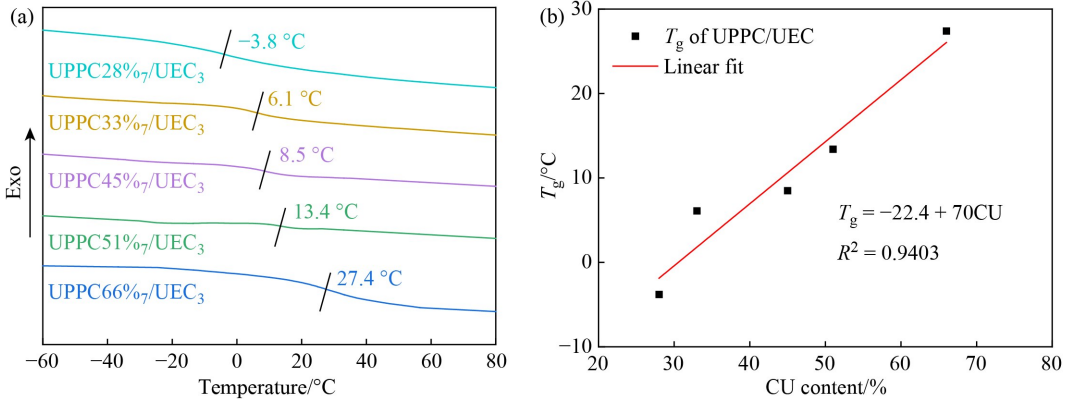


图 5 (a) UEC 含量为 30 wt% 时,碳酸酯含量对 UPPC/UEC 超分子复合物 T_g 的影响;(b) UPPC/UEC 超分子复合物的 T_g 对 CU 的拟合曲线

Figure 5 (a) Effect of different CU contents on T_g of UPPC/UEC supramolecular complexes with 30 wt% content of UEC; (b) Fitting curve of T_g versus CU content of UPPC33%/UEC supramolecular complexes

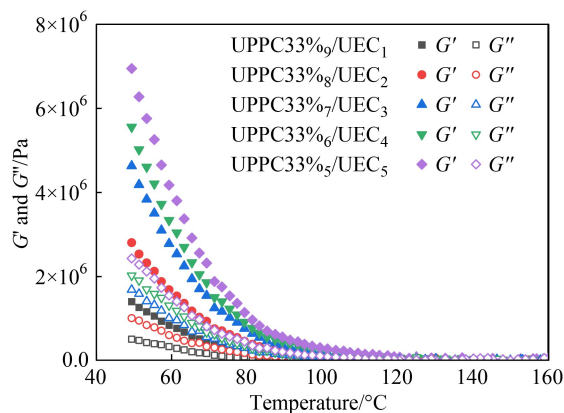


图 6 不同 UEC 含量的 UPPC33%/UEC 超分子复合物在温度扫描下的 G' 和 G''

Figure 6 G' and G'' in the temperature sweep experiments of UPPC33%/UEC supramolecular complexes with different UEC contents

超分子复合物的 G' 与纯 UPPC33% 相比提高了 1326%。因此通过 UEC 含量可调节超分子复合物的力学强度,从而调控超分子粘合剂的内聚力。温度低于 120 °C 时,不同 UEC 含量的 UPPC33%/UEC 超分子复合物的 G' 均大于 G'' ,表明此时超分子复合物为类固态。在温度高于 120 °C 时,不同 UEC 含量的 UPPC33%/UEC 超分子复合物的 G'' 均大于 G' ,表明此时超分子复合物为液态。这是由于 UPy 四重氢键的热响应温度为 80 °C^[52],氢键在受热时解离,超分子复合物表现出液体的流动特性。

为进一步研究不同碳酸酯含量的 UPPC 对 UPPC/UEC 超分子复合物流变特性的影响,下面流变实验均将 UPPC/UEC 超分子复合物中 UPPC 和 UEC 的含量固定为 7 : 3 (质量比)。图 7 是频率为 1 Hz、应变为 0.01% 的条件下,不同碳酸酯含量的 UPPC/UEC 超分子复合物在 50 ~ 160 °C 范围内的 G' -温度和 G'' -温度曲线。可以看出,超分子复合物的 G' 和 G'' 均随温度的升高而降低。一方面,随着温度升高,聚合物的运动单元逐步由链节等小尺寸单元过渡到链段、整个分子链,聚合物的分子活动能力增加, G' 降低;另一方面,随着温度升高,超分子复合物中各组分的四重氢键趋向于解离, G' 和 G'' 降低。可以看出,随着 UPPC 中碳酸酯含量的增加,UPPC/UEC 超分子复合物的 G' 和 G'' 均随之增加,变化规律和 T_g 的变化规律一致。其原因是碳酸酯是刚性基团,随着碳酸酯含量增加,超分子复合物的模量也随之

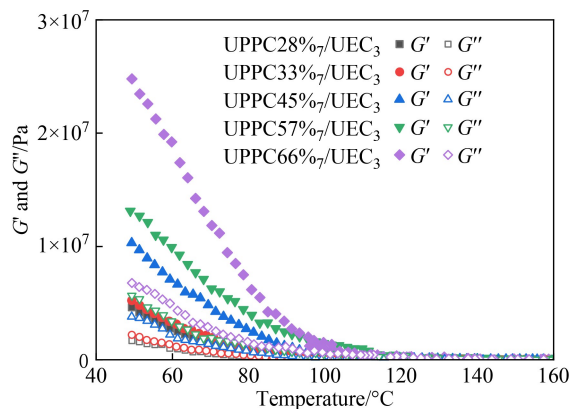


图 7 不同碳酸酯含量的 UPPC/UEC 超分子复合物在温度扫描下的 G' 和 G''

Figure 7 G' and G'' in the temperature sweep experiments of UPPC/UEC supramolecular complexes with different CU contents

增大,因此通过 UPPC/UEC 超分子复合物中 UP-PC 的碳酸酯含量可调节超分子复合物的力学强度,从而调控粘合剂的内聚力。

2.4 UPPC/UEC 超分子复合物的粘接性能

图 8 为超分子复合物对钢片的粘接性能测试结果。如图 8(a) 所示,UEC 含量在 0 ~ 50 wt% 范围内增加时,超分子复合物对钢片的断裂位移和粘接强度均呈现出先增后减的趋势。UEC 的含量为 30 wt% 时,UPPC33%₇/UEC₃ 超分子复合物的粘接强度达到最大值 (7.4 MPa),与纯 UPPC33% 相比提高了 252%。考虑到超分子复合物的内聚力随着 UEC 的含量增加稳步升高,可以推断超分子复合物的粘接力随着 UEC 的含量增加而降低,而内聚力和粘接力对超分子复合物粘接强度的影响在 UEC 的含量为 30 wt% 时达到良好平衡。

同样,随着 UPPC 碳酸酯含量在 28% ~ 66% 范围内增加,超分子复合物对钢片的断裂位移和粘接强度呈现出先增后减的趋势 (图 9a)。UPPC 中的碳酸酯含量为 33% 时,超分子复合物粘接钢片的粘接强度达到最大值 (7.4 MPa),与 UPPC28%₇/UEC₃ 超分子复合物相比,提高了 95%。这是由于 UPPC 中的碳酸酯含量的增加,导致超分子复合物内聚力的逐渐升高和粘接力的逐渐降低,而内聚力和粘接力对超分子复合物粘接强度的影响在 UPPC 碳酸酯含量为 33% 时达到良好平衡。此外,UPPC33%₇/UEC₃ 超分子复合物对钢片的粘接强度显著高于商用的大猩猩胶水 (Gorilla glue)^[53]。

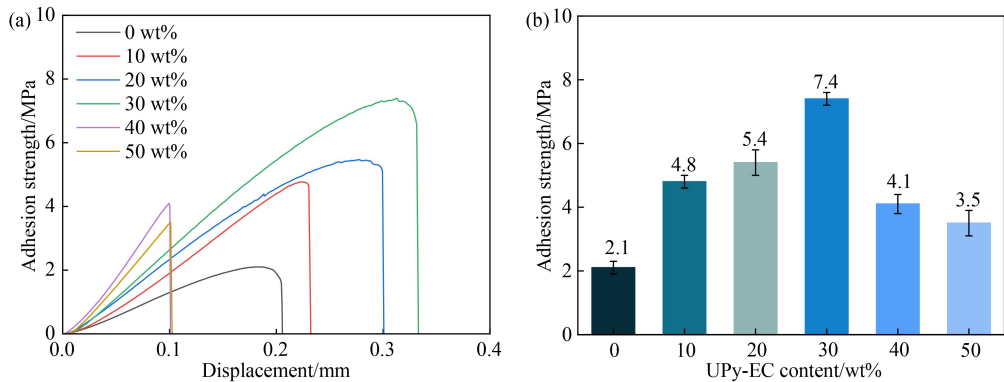


图 8 (a) UPy-EC 超分子复合物对钢片的粘接强度-位移曲线;(b) 粘接基材为钢片时,UPy 含量对 UPy-EC 超分子复合物室温 (24 °C) 粘接强度的影响

Figure 8 (a) Adhesion strength-displacement curves of UPy-EC supramolecular complexes on steel substrates; (b) The effect of UPy content on adhesion strength of UPy-EC supramolecular complexes on steel substrates at 24 °C

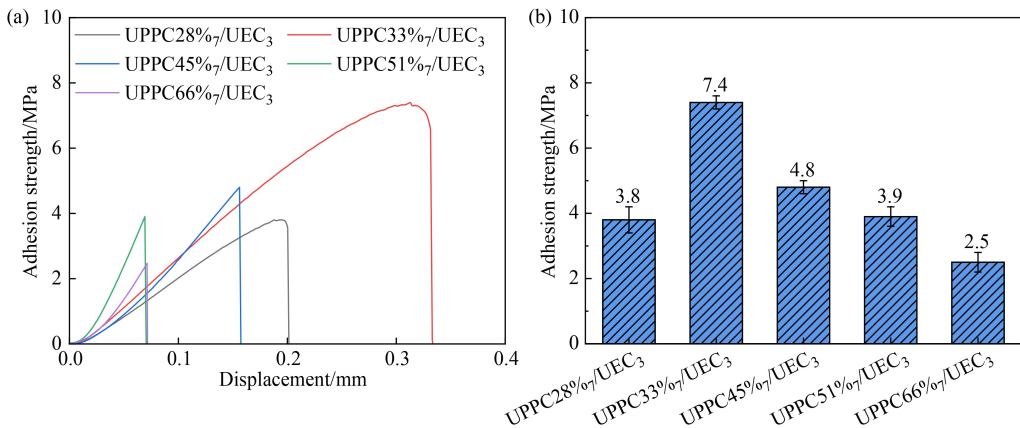


图 9 (a) 不同碳酸酯含量的 UPy/UEC 超分子复合物对钢片的粘接强度-位移曲线;(b) 粘接基材为钢片时,碳酸酯含量对 UPy/UEC 超分子复合物在室温 (24 °C) 粘接强度的影响 (UEC 含量为 30 wt%)

Figure 9 (a) Adhesion strength-displacement curves of UPy-EC supramolecular complexes on steel substrates with different CU; (b) The effect of CU on the adhesion strength of UPy-EC supramolecular complexes at room temperature (24 °C) on steel substrates (The content of UEC is 30 wt%)

由于四重氢键具有热可逆性^[54],UPy33%_{0.7}/UEC₃ 超分子复合物能够实现对钢片的可逆粘接。图 10 为在升降温循环条件下 (90 °C 进行粘接, 25 °C 进行测试),UPy33%_{0.7}/UEC₃ 超分子复合物对钢片的粘接强度变化图。可以看出:重复进行 6 次粘接实验后,UPy33%_{0.7}/UEC₃ 超分子复合物对钢片的粘接强度仅下降 10%。这是由于 UPy33%_{0.7}/UEC₃ 超分子复合物中 UPy 基团和 UPy33% 的碳酸酯基团均能与钢片表面形成的非共价相互作用具有可逆性,以及 UPy33%_{0.7}/UEC₃ 超分子复合物中 UPy 基团之间的四重氢键在温度刺激下可解离和缔合作用。

图 11 为 UPy33%_{0.7}/UEC₃ 超分子复合物粘接

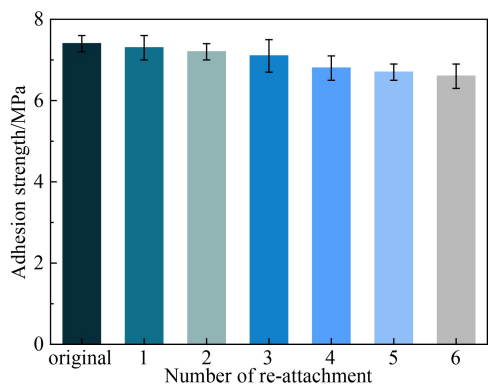


图 10 UPy33%_{0.7}/UEC₃ 超分子复合物在升降温循环中对钢片的粘接强度

Figure 10 Adhesion strength of UPy33%_{0.7}/UEC₃ supramolecular complexes on steel substrates during heating-cooling cycles

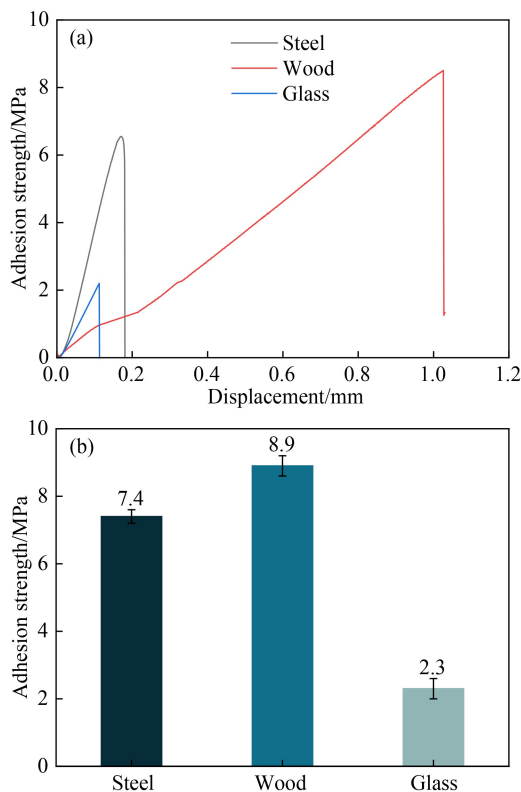


图 11 (a) UP-PC33%₇/UEC₃ 超分子复合物对不同基底材料的粘接强度-位移曲线; (b) UP-PC33%₇/UEC₃ 超分子复合物对不同基底材料的粘接强度

Figure 11 (a) Adhesion strength-displacement curves of UP-PC33%₇/UEC₃ supramolecular complexes on different substrates; (b) Adhesion strength of UP-PC33%₇/UEC₃ supramolecular complexes on different substrates

不同基底材料的粘接强度,可以看出,UP-PC33%₇/UEC₃ 超分子复合物对不同基底材料均表现出良好的粘接性能,粘接强度介于 2.3~8.9 MPa,这是由于 UPy 基团能够与不同基底材料形成较强的氢键作用^[55]。值得注意的是,超分子复合物对木材的粘接强度高达 8.9 MPa,相较于钢片和玻璃,木材具有多孔结构和粗糙表面,从而让 UP-PC33%₇/UEC₃ 超分子复合物可以渗入木材内部,有利于发生机械互锁,从而超分子复合物与木材表面形成更大比表面积的氢键相互作用(图 11),导致 UP-PC33%₇/UEC₃ 超分子复合物对木材具有最优的粘接性能。

3 结论

(1) 利用 UPy-NCO 的—NCO 基团与羟基的偶联反应,合成了 UPy 封端的聚(碳酸酯-醚)(UPPC)和 UPy 侧链官能化的乙基纤维素

(UEC)。

(2) 通过溶液共混制备了可再生和可生物降解的 UPPC/UEC 超分子复合物,研究了 UPPC 的序列结构和含量对超分子复合物粘接性能的影响,UPPC33%₇/UEC₃ 超分子复合物对钢片、木材、玻璃等不同基底材料均表现出良好的粘接性能,其中对木材的粘接强度最高,达 8.9 MPa。

(3) UPPC33%₇/UEC₃ 超分子复合物具有热可逆粘接性能,对钢片重复粘接 6 次后粘接强度仅下降 10%。

参考文献:

- [1] 钱保功,王洛礼,王霞瑜. 高分子科学技术发展简史. 北京: 科学出版社, 1994.
- [2] 师昌绪. 材料大辞典(精). 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [3] Ji, X. F.; Ahmed, M.; Long, L. L.; Khashab, N. M.; Huang, F. H.; Sessler, J. L. Adhesive supramolecular polymeric materials constructed from macrocycle-based host-guest interactions. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48(10), 2682-2697.
- [4] Zhao, Y.; Song, S. L.; Ren, X. Z.; Zhang, J. M.; Lin, Q.; Zhao, Y. L. Supramolecular adhesive hydrogels for tissue engineering applications. *Chem. Rev.*, **2022**, 122(6), 5604-5640.
- [5] Ma, Z. W.; Bao, G. Y.; Li, J. Y. Multifaceted design and emerging applications of tissue adhesives. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(24), e2007663.
- [6] Qin, B.; Yin, Z. H.; Tang, X. Y.; Zhang, S.; Wu, Y. H.; Xu, J. F.; Zhang, X. Supramolecular polymer chemistry: from structural control to functional assembly. *Prog. Polym. Sci.*, **2020**, 100, 101167.
- [7] Sun, P.; Qin, B.; Xu, J. F.; Zhang, X. Supramonomers for controllable supramolecular polymerization and renewable supramolecular polymeric materials. *Prog. Polym. Sci.*, **2022**, 124, 101486.
- [8] Heinzmann, C.; Weder, C.; de Espinosa, L. M. Supramolecular polymer adhesives: advanced materials inspired by nature. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45(2), 342-358.
- [9] Shintake, J.; Cacucciolo, V.; Floreano, D.; Shea, H. Soft robotic grippers. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(29), 1707035.
- [10] Tang, Y. C.; Zhang, Q. T.; Lin, G. J.; Yin, J. E. Switchable adhesion actuator for amphibious

- climbing soft robot. *Soft Robotics*, **2018**, 5(5), 592-600.
- [11] Boutilier, M. S. H.; Cao, C. H.; Nayakanti, N.; Kim, S.; Taheri-Mousavi, S. M.; Hart, A. J. Limiting mechanisms and scaling of electrostatically controlled adhesion of soft nanocomposite surfaces for robotic gripping. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(1), 1192-1203.
- [12] Iwasaki, Y.; Ando, K.; Iizuka, S.; Kitazaki, M.; Iwata, H. Detachable body: the impact of binocular disparity and vibrotactile feedback in co-presence tasks. *IEEE Robotics Autom. Lett.*, **2020**, 5(2), 3477-3484.
- [13] Huang, J. W.; Liu, Y.; Yang, Y. X.; Zhou, Z. J.; Mao, J. E.; Wu, T.; Liu, J.; Cai, Q. P.; Peng, C. H.; Xu, Y. T.; Zeng, B. R.; Luo, W. A.; Chen, G. R.; Yuan, C. H.; Dai, L. Z. Electrically programmable adhesive hydrogels for climbing robots. *Sci. Robot.*, **2021**, 6(53), eabe1858.
- [14] Park, J.; Lee, Y.; Lee, H.; Ko, H. Transfer printing of electronic functions on arbitrary complex surfaces. *ACS Nano*, **2020**, 14(1), 12-20.
- [15] Lee, H.; Um, D. S.; Lee, Y.; Lim, S.; Kim, H. J.; Ko, H. Octopus-inspired smart adhesive pads for transfer printing of semiconducting nanomembranes. *Adv. Mater.*, **2016**, 28(34), 7457-7465.
- [16] Carlson, A.; Wang, S. D.; Elvikis, P.; Ferreira, P. M.; Huang, Y. G.; Rogers, J. A. Active, programmable elastomeric surfaces with tunable adhesion for deterministic assembly by transfer printing. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22(21), 4476-4484.
- [17] Jeong, J. W.; Yang, S. R.; Hur, Y. H.; Kim, S. W.; Baek, K. M.; Yim, S.; Jang, H. I.; Park, J. H.; Lee, S. Y.; Park, C. O.; Jung, Y. S. High-resolution nanotransfer printing applicable to diverse surfaces *via* interface-targeted adhesion switching. *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 5387.
- [18] Kaelble, D. H. Rheology of adhesion. *J. Macromol. Sci. C*, **1971**, 6(1), 85-112.
- [19] Saiz-Poseu, J.; Mancebo-Aracil, J.; Nador, F.; Busqué, F.; Ruiz-Molina, D. The chemistry behind catechol-based adhesion. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(3), 696-714.
- [20] Wilker, J. J. Sticky when wet. *Nat. Mater.*, **2014**, 13(9), 849-850.
- [21] Zhu, J. J.; Lu, X. M.; Zhang, W.; Liu, X. K. Substrate-independent, reversible, and easy-release ionogel adhesives with high bonding strength. *Macromol. Rapid Commun.*, **2020**, 41(24), 2000098.
- [22] Nam, H. G.; Nam, M. G.; Yoo, P. J.; Kim, J. H. Hydrogen bonding-based strongly adhesive coacervate hydrogels synthesized using poly(*N*-vinylpyrrolidone) and tannic acid. *Soft Matter*, **2019**, 15(4), 785-791.
- [23] Inoue, S.; Koinuma, H.; Tsuruta, T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide. *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.*, **1969**, 7(4), 287-292.
- [24] Cao, H.; Wang, X. H. Carbon dioxide copolymers: emerging sustainable materials for versatile applications. *SusMat*, **2021**, 1(1), 88-104.
- [25] Liu, S. J.; Wang, X. H. Polymers from carbon dioxide: polycarbonates, polyurethanes. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **2017**, 3, 61-66.
- [26] Liu, S. J.; Miao, Y. Y.; Qiao, L. J.; Qin, Y. S.; Wang, X. H.; Chen, X. S.; Wang, F. S. Controllable synthesis of a narrow polydispersity CO₂-based oligo(carbonate-ether) tetraol. *Polym. Chem.*, **2015**, 6(43), 7580-7585.
- [27] Liu, S. J.; Qin, Y. S.; Chen, X. S.; Wang, X. H.; Wang, F. S. One-pot controllable synthesis of oligo(carbonate-ether) triol using a Zn-Co-DMC catalyst: the special role of trimesic acid as an initiation-transfer agent. *Polym. Chem.*, **2014**, 5(21), 6171-6179.
- [28] Liu, S. J.; Qin, Y. S.; Qiao, L. J.; Miao, Y. Y.; Wang, X. H.; Wang, F. S. Cheap and fast; oxalic acid initiated CO₂-based polyols synthesized by a novel preactivation approach. *Polym. Chem.*, **2016**, 7(1), 146-152.
- [29] Li, X. J.; Wen, Y. F.; Wang, Y.; Peng, H. Y.; Zhou, X. P.; Xie, X. L. CO₂-based biodegradable supramolecular polymers with well-tunable adhesive properties. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2022**, 40(1), 47-55.
- [30] Rahmanian, V.; Pirzada, T.; Wang, S. Y.; Khan, S. A. Cellulose-based hybrid aerogels; strategies toward design and functionality. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(51), 2102892.
- [31] Vanderfleet, O. M.; Cranston, E. D. Production routes to tailor the performance of cellulose nanocrystals. *Nat. Rev. Mater.*, **2021**, 6(2), 124-

- 144.
- [32] Li, B. W.; Xu, C. Q.; Liu, L. A.; Yu, J. A.; Fan, Y. M. Facile and sustainable etherification of ethyl cellulose towards excellent UV blocking and fluorescence properties. *Green Chem.*, **2021**, 23(1), 479-489.
- [33] Cao, D. X.; Li, Q. A.; Sun, X. A.; Wang, Y.; Zhao, X. H.; Cakmak, E.; Liang, W. T.; Anderson, A.; Ozcan, S.; Zhu, H. L. Amphipathic binder integrating ultrathin and highly ion-conductive sulfide membrane for cell-level high-energy-density all-solid-state batteries. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(52), 2105505.
- [34] Xiong, J. Q.; Li, S. H.; Ye, Y. Y.; Wang, J. X.; Qian, K.; Cui, P.; Gao, D. C.; Lin, M. F.; Chen, T. P.; Lee, P. S. Transparent conductors: a deformable and highly robust ethyl cellulose transparent conductor with a scalable silver nanowires bundle micromesh. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(36), 1870267.
- [35] Lu, C. W.; Liu, Y. P.; Liu, X. H.; Wang, C. P.; Wang, J. F.; Chu, F. X. Sustainable multiple- and multistimulus-shape-memory and self-healing elastomers with semi-interpenetrating network derived from biomass *via* bulk radical polymerization. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, 6(5), 6527-6535.
- [36] Yu, T. Y.; Tseng, Y. K.; Lin, T. H.; Wang, T. C.; Tseng, Y. H.; Chang, Y. H.; Wu, M. C.; Su, W. F. Effect of cellulose compositions and fabrication methods on mechanical properties of polyurethane-cellulose composites. *Carbohydr. Polym.*, **2022**, 291, 119549.
- [37] Alekseeva, O. V.; Noskov, A. V.; Agafonov, A. V. Structure, physicochemical properties, and adsorption performance of the ethyl cellulose/bentonite composite films. *Cellulose*, **2022**, 29(7), 3947-3961.
- [38] Lin, Y. M.; Asante, F. O.; Xu, X.; Li, S. H.; Ding, H. Y.; Xu, L. N.; Yang, X. H.; Xia, J. L.; Li, M. A naturally tailored small molecule for the preparation of ethyl cellulose supramolecular composite film. *Cellulose*, **2021**, 28(1), 289-300.
- [39] Lin, Y. M.; Li, M.; Xia, J. L.; Ding, H. Y.; Xu, L. N.; Yang, X. H.; Li, S. H. Synthesis of plant oil derived polyols and their effects on the properties of prepared ethyl cellulose composite films. *Cellulose*, **2021**, 28(7), 4211-4222.
- [40] Chen, K. S.; Xu, R.; Luu, N. S.; Secor, E. B.; Hamamoto, K.; Li, Q. Q.; Kim, S.; Sangwan, V. K.; Balla, I.; Guiney, L. M.; Seo, J. W. T.; Yu, X. K.; Liu, W. W.; Wu, J. S.; Wolverton, C.; Dravid, V. P.; Barnett, S. A.; Lu, J.; Amine, K.; Hersam, M. C. Comprehensive enhancement of nanostructured lithium-ion battery cathode materials *via* conformal graphene dispersion. *Nano Lett.*, **2017**, 17(4), 2539-2546.
- [41] Secor, E. B.; Lim, S.; Zhang, H.; Frisbie, C. D.; Francis, L. F.; Hersam, M. C. Gravure printing of graphene for large-area flexible electronics. *Adv. Mater.*, **2014**, 26(26), 4533-4538.
- [42] Lu, C. W.; Yu, J.; Wang, C. P.; Wang, J. F.; Chu, F. X. Fabrication of UV-absorbent cellulose-rosin based thermoplastic elastomer *via* “graft from” ATRP. *Carbohydr. Polym.*, **2018**, 188, 128-135.
- [43] Gong, X. A.; Cheng, Z. H.; Gao, S. S.; Zhang, D. H.; Ma, Y. F.; Wang, J. F.; Wang, C. P.; Chu, F. X. Ethyl cellulose based self-healing adhesives synthesized *via* RAFT and aromatic schiff-base chemistry. *Carbohydr. Polym.*, **2020**, 250, 116846.
- [44] Lu, C. W.; Wang, C. P.; Yu, J. A.; Wang, J. F.; Chu, F. X. Metal-free ATRP “grafting from” technique for renewable cellulose graft copolymers. *Green Chem.*, **2019**, 21(10), 2759-2770.
- [45] Yu, J.; Lu, C. W.; Wang, C. P.; Wang, J. F.; Fan, Y. M.; Chu, F. X. Sustainable thermoplastic elastomers derived from cellulose, fatty acid and furfural *via* ATRP and click chemistry. *Carbohydr. Polym.*, **2017**, 176, 83-90.
- [46] Yu, J.; Liu, Y. P.; Liu, X. H.; Wang, C. P.; Wang, J. F.; Chu, F. X.; Tang, C. B. Integration of renewable cellulose and rosin towards sustainable copolymers by “grafting from” ATRP. *Green Chem.*, **2014**, 16(4), 1854-1864.
- [47] Folmer, B. J. B.; Sijbesma, R. P.; Versteegen, R. M.; van der Rijt, J. A. J.; Meijer, E. W. Supramolecular polymer materials: chain extension of telechelic polymers using a reactive hydrogen-bonding synthon. *Adv. Mater.*, **2000**, 12(12), 874-878.
- [48] Jo, Y. H.; Zhou, B. H.; Jiang, K.; Li, S. Q.; Zuo, C.; Gan, H. H.; He, D.; Zhou, X. P.; Xue, Z. G. Self-healing and shape-memory solid polymer electrolytes with high mechanical strength

- facilitated by a poly(vinyl alcohol) matrix. *Polym. Chem.*, **2019**, 10(48), 6561-6569.
- [49] Chen, H. M.; Li, Y.; Tao, G.; Wang, L.; Zhou, S. B. Thermo- and water-induced shape memory poly(vinyl alcohol) supramolecular networks crosslinked by self-complementary quadruple hydrogen bonding. *Polym. Chem.*, **2016**, 7(43), 6637-6644.
- [50] Salgueiro, W.; Marzocca, A.; Somoza, A.; Consolati, G.; Cervený, S.; Quasso, F.; Goyanes, S. Dependence of the network structure of cured styrene butadiene rubber on the sulphur content. *Polymer*, **2004**, 45(17), 6037-6044.
- [51] Hao, J. K.; Weiss, R. A. Viscoelastic and mechanical behavior of hydrophobically modified hydrogels. *Macromolecules*, **2011**, 44(23), 9390-9398.
- [52] Yamauchi, K.; Lizotte, J. R.; Hercules, D. M.; Vergne, M. J.; Long, T. E. Combinations of microphase separation and terminal multiple hydrogen bonding in novel macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(29), 8599-8604.
- [53] Cudjoe, E.; Herbert, K. M.; Rowan, S. J. Strong, rebondable, dynamic cross-linked cellulose nanocrystal polymer nanocomposite adhesives. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(36), 30723-30731.
- [54] Van Beek, D. J. M.; Spiering, A. J. H.; Peters, G. W. M.; te Nijenhuis, K.; Sijbesma, R. P. Unidirectional dimerization and stacking of ureidopyrimidinone end groups in polycaprolactone supramolecular polymers. *Macromolecules*, **2007**, 40(23), 8464-8475.
- [55] Liu, M. J.; Wang, Z. Y.; Liu, P.; Wang, Z. K.; Yao, H. M.; Yao, X. Supramolecular silicone coating capable of strong substrate bonding, readily damage healing, and easy oil sliding. *Sci. Adv.*, **2019**, 5(11), eaaw5643.