经由配位交联反应制备高强度含硅弹性体及其多重循环利用性能

吴连锋^{1,2,4}, 安晨^{1,2}, 张悦^{1,2}, 周传健^{1,3}, 冯圣玉^{1,2*}, 卢海峰^{1,2*}

1. 山东大学化学与化工学院, 济南 250100;

2. 特种功能聚集体材料教育部重点实验室, 济南 250100;

3. 山东大学材料科学与工程学院, 济南 250100;

4. 海洋化工研究院有限公司, 青岛 266071

* 联系人, E-mail: fsy@sdu.edu.cn; lhf@sdu.edu.cn

2020-11-16 收稿, 2020-12-02 修回, 2020-12-23 接受, 2021-03-22 网络版发表

国家自然科学基金(21204043)、山东省自然科学基金(ZR2017MB033)和山东省重大科技创新工程项目(2019JZZY010503, 2019QYTPY02)资助

摘要 合成兼具高机械力学性能和多重循环利用性能的弹性体材料是一个极具挑战性的工作. 诸多研究中提到的可行方法均存在操作繁琐、难以控制的特点, 因而难以实现高强度和工业化生产. 本研究报道了一种经由官能化聚硅氧烷和稀土盐之间的配位交联反应制备高强度含硅弹性体的方法. 其中的配位交联反应是在模压成型阶段发生; 制备过程简便, 易于实现工业化. 这些弹性体具有高拉伸强度(2.58 MPa)和高断裂伸长率(500%). 弹性体在被粉碎后, 其粉末可以被重新加工成新的弹性体材料. 经过3次重复循环利用后, 弹性体仍能达到1.48 MPa的拉伸强度. 经测试分析发现, 在弹性体结构中同时存在有大量未参与配位的腈基和稀土离子. 在弹性体被粉碎和循环利用时, 这些未参与配位的腈基和稀土离子能够重新参与配位过程, 从而实现新的交联, 进而实现了高机械力学性能和多重循环利用性能.

关键词 含硅弹性体, 配位交联, 多重循环利用, 机械力学性能

自然界中所有的有机硅材料都是经由人工合成, 制备的能耗高且不易降解^[1]. 因此, 设计和合成一种可循环利用的有机硅材料将有利于降低能耗和保护环境. 含硅弹性体是最常见的有机硅材料之一, 具有耐高低温、耐候、耐老化、电绝缘等优良性能, 广泛应用于航空航天、电子、机械、建筑、交通等领域^[2,3]. 含硅弹性体的交联方法主要有加成型硫化、缩合型硫化和过氧化物硫化等方法. 但是, 经由这些交联方法制备的含硅弹性体都是不可回收的^[3]. 近年来, 可循环利用材料和自愈合材料引起了人们的持续关注, 其中较多的研究集中于动态网络结构的形成和重构^[4]. 动态网络

结构可由动态共价键体系和/或非共价键相互作用形成. 所使用的动态共价键体系包括二硫键、碳氮键(酰胺键、亚胺键)、硼氧键(苯硼酸酯)、碳硫键(可逆自由基反应)和可逆Diels-Alder环加成反应等; 所使用的非共价键相互作用包括氢键、金属-配体相互作用、离子键、主客体相互作用、 π - π 相互作用等^[5-21]. 上述研究为可循环利用含硅弹性体的制备提供了很多思路, 促进了许多新颖的可回收硅橡胶的交联方法的涌现^[22]. 但是, 上述看似可行的方法均存在操作繁琐、难以控制和难以实现工业化等问题. 特别需要关注的是, 虽然这些材料在某些方面具有优良的性能, 但其机械

引用格式: 吴连锋, 安晨, 张悦, 等. 经由配位交联反应制备高强度含硅弹性体及其多重循环利用性能. 科学通报, 2021, 66: 1746-1757

Wu L F, An C, Zhang Y, et al. Preparation of high-strength silicon-containing elastomer via coordination cross-linking reaction and its multiple recycling performance (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 1746-1757, doi: 10.1360/TB-2020-1472

力学性能远远不足以满足商业应用标准(拉伸强度大都小于1 MPa),限制了其应用。因此,制备一种兼具高机械力学性能和可循环利用性能的含硅弹性体材料已经成为一个挑战性较高的课题。配位键因其键能较高,常被选作形成交联点的一种手段,从而被广泛应用于超分子体系中^[23,24]。其中,利用聚二甲基硅氧烷聚合物与 Fe^{3+} 离子配位交联制备高伸缩性、自愈、自修复型弹性体是一项有趣的创新^[16]。本课题组开展了稀土离子与丁腈橡胶生胶配位交联的相关研究^[25,26]以及铜离子与硅油的配位交联研究^[27],初步获得了具有一次自愈性的弹性体。我们将进一步开展可多次循环利用的、高强度的含硅弹性体研究。

1 实验

本研究选用胺烯加成反应制备得到的腈基链节含量为8%、分子量为99000的聚[二甲基-甲基(*N*-腈乙基氨丙基)]硅氧烷(PANPMS),将其作为基胶以改善常规的硅橡胶基胶与无机盐的相容性。选择离子配位数大、配位方式丰富的稀土盐(分别为 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)作为交联剂。在硅橡胶基胶与稀土盐简单共混并模压热处理($90^\circ\text{C} \times 25 \text{ min}$)的工艺

下,通过PANPMS侧链上的腈基与稀土离子之间的配位过程实现含硅弹性体的硫化,按照稀土离子的不同分别命名为 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS弹性体(简称为R#Ce)、 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS弹性体(简称为R#Eu)和 $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS弹性体(简称为R#Tb)。进一步将弹性体进行粉碎、返炼和再次模压热处理后,研究弹性体的可重复硫化性能。使用美国Alpha Technologies公司的MDR-2000型无转子硫化仪对混合物开展了不同硫化温度下硫化行为的测试。

2 弹性体的初次硫化性能

2.1 硫化特征曲线分析

使用混炼设备将稀土盐和PANPMS进行混合,只能得到一种几乎没有任何机械力学性能的混合物。但是,将上述混合物进行模压热处理,却可得到具有高机械力学性能的弹性体(图1(a))。这表明在热模压过程中,混合物中的高分子链之间发生了交联反应(即为硫化过程)。使用无转子硫化仪对混合物开展了不同硫化温度下硫化行为的测试。图1(b)展示了15 phr(质量份数) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与100 phr PANPMS的混合物在不同温度

图 1 (网络版彩色)弹性体制备工艺及不同条件下硫化曲线。(a) 弹性体的制备工艺; (b) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS混合物在不同温度下的硫化曲线; (c) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS混合物在不同铈盐含量时的硫化曲线
Figure 1 (Color online) Preparation technology of elasticity and vulcanization curve under different conditions. (a) Preparation process of elastomer; (b) vulcanization curves of $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS mixture at different temperatures; (c) the curing curves of $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS mixture at different cerium salt contents

(90~130°C)下硫化行为特征曲线. 可以看出, 当硫化温度为90°C时, 随着硫化时间的进行, 扭矩值显示出持续增加的趋势. 但在硫化开始25 min后, 扭矩值逐渐趋向稳定, 不再变化. 扭矩值增加表明此时混合物中发生了交联反应. 由于混合物中的稀土盐及聚硅氧烷在90°C时均比较稳定, 因此, 可以排除掉混合物中各组分自身的原因. 进一步分析, 可以初步推断为铈离子与聚硅氧烷侧链上的腈基发生了配位反应. 配位反应的发生使得多条聚硅氧烷分子链通过配位键交联起来, 从而实现了混合物的硫化过程. 扭矩值恒定表明体系达到了稳定状态, 由此可以初步判断, 该混合物体系在25 min时配位过程达到一个稳定状态, 即由配位过程导致的硫化交联已经基本形成. 硫化温度为100°C时的硫化行为特征曲线与硫化温度为90°C时相类似, 但整体上看, 扭矩变化不明显. 硫化温度为110、120和130°C时所对应的硫化行为特征曲线呈现先升高后降低的趋势. 特别是当硫化温度为130°C时, 扭矩值降低至0附近. 该现象表明, 在此条件下, 混合物内组分间产生了相对滑移. 此时, 该混合物体系的流变特征已经不符合该设备测试的前提要求. 比较混合物体系在90和100°C时的硫化特征, 将混合物的硫化温度确定为90°C.

对不同物料配比的混合物开展了硫化行为测试. 图1(c)展示了 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 含量为10~25 phr的不同配比的 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS混合物在90°C下的硫化行为. 可以看出, 扭矩值均随着时间的推移而增加. 在硫化开始的前3 min内, 扭矩值迅速上升; 随后扭矩值上升幅度变缓; 在硫化开始25 min后, 扭矩值逐渐趋向稳定, 不再

变化. 因此, 可以断定该混合物体系中的硫化行为在25 min内基本完成. 因此, 本研究将硫化时间确定为25 min. 此外, 从图1(c)还可以看出, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS混合物的扭矩值随着铈盐含量的增加而增大, 但增长速度变慢. 这表明该混合物的硫化交联点随铈离子含量的增加而增多, 即表明铈离子参与了该混合物的硫化交联过程. 该变化规律验证了上述关于该混合物的硫化交联反应是通过腈基与铈离子之间配位反应实现的推断.

2.2 机械力学性能分析

按设计比例将PANPMS分别与3种稀土盐($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)及助剂混合(配方以质量份计: PANPMS为100 phr; 稀土盐为5~25 phr; 硬脂酸为0.5 phr; 白炭黑为70 phr). 将混合物进行模压并在90°C下热处理25 min以实现硫化过程. 制备出的所有弹性体均表现出良好的机械力学性能(表1), 最大的拉伸强度可以达到2.58 MPa(此时断裂伸长率为400%); 断裂伸长率的最大值为513%, 这意味着该弹性体可以实现500%的变形. 这些测试值大大超过了已报道的通过配位反应制备的各类弹性体(拉伸强度为0.23~1.8 MPa)^[14,16,19,28], 甚至能够达到市售的室温硫化硅橡胶商品的性能. 例如陶氏化学公司产品EA2900密封胶(拉伸强度为2.1 MPa、断裂伸长率为400%). 从表1可以看出, 不同稀土盐含量的 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS弹性体(简称为R#Ce)、 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS弹性体(简称为R#Eu)和 $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS弹性体(简称为R#Tb)

表1 不同交联剂含量的稀土盐/PANPMS的力学性能数据

Table 1 Mechanical properties of rare earth salts/PANPMS with different crosslinking agent contents

弹性体	交联剂含量(phr)	硬度(ShA)	抗拉强度(MPa)	撕裂强度(kN/m)	断裂伸长率(%)
R#Ce	10	60	1.96	11.98	181.5
	15	61	2.58	16.57	400.0
	20	63	2.31	17.61	413.3
	25	64	2.16	14.13	512.5
R#Tb	10	57	1.86	9.21	175.7
	15	61	2.47	16.94	335.5
	20	63	2.35	17.94	350.6
	25	64	2.25	16.23	397.1
R#Eu	10	57	2.26	11.97	246.2
	15	58	2.41	14.95	308.3
	20	61	2.50	16.61	371.8
	25	62	2.33	15.53	484.8
EA2900			2.10		400.0

的机械力学性能随稀土盐含量变化的规律相似,说明这3种弹性体材料的制备工艺是通用的,也可应用于其他稀土盐体系。随着稀土盐含量的增加,3种弹性体的拉伸强度和撕裂强度均呈现先增加后降低的趋势,硬度和断裂伸长率则不断增加。

弹性体的撕裂强度主要与交联点键合强度和交联点的分布有关^[14]。对于由同一种稀土盐制备的弹性体,其交联点的键合强度相同,因此,撕裂强度只与交联点的分布有关。从表1可以看出,弹性体的撕裂强度随稀土盐含量的增加先增大后减小。这表明,在稀土盐含量低时,交联点数目随着稀土盐含量的增加而增多,因此撕裂强度不断增大;当稀土盐的含量增加到某个程度以后,交联点的分布形式发生了变化,导致撕裂强度呈下降趋势。拉伸强度不仅与交联点键合强度和交联点的分布有关,同时还与填料关系密切^[29]。与撕裂强度变化规律相似,拉伸强度同样随稀土盐含量的增加呈现出先增大后变小的趋势(表1)。除此之外,由于稀土盐属于无机组分,在弹性体中能同时表现出无机补强填料的作用。该作用在含量低时补强效果显著,在含量高时反而起到强度减弱效果。因此该类弹性体的拉伸强度较撕裂强度来说,在稀土含量较低时便达到峰值。例如, $\text{TbCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS弹性体的拉伸强度在铽盐含

量为15 phr时到达峰值,撕裂强度在铽盐含量为20 phr时才到达峰值。

从表1可以看出,弹性体的断裂伸长率均随着交联剂即稀土盐含量的增加而逐渐增加。进一步分析得出,断裂伸长率的增长过程可分为3个阶段,分别为快速增加、变化平缓 and 快速增加3个阶段。这是因为弹性体的断裂伸长率与弹性体内部的交联情况密切相关。当交联剂含量较低时,弹性体内部交联网络不完善,受力后容易发生撕裂,所以断裂伸长率很低。随着交联剂用量的增加,交联网络逐渐完善,断裂伸长率增大速度较快。当交联剂用量接近某个范围时,弹性体交联网络趋于完善,断裂伸长率保持在一个比较稳定的数值附近。当交联剂的含量进一步增加时,过量的交联剂充当了体系内的扩链剂,“有效”交联数量减少。此时,弹性体受力后交联点之间容易产生相对位移,表现为断裂伸长率的快速增加。

2.3 稀土盐/PANPMS弹性体的荧光光谱

对稀土盐/PANPMS弹性体进行了光致发光性能研究,发现这些弹性体的发射光谱位于可见光区、荧光强度很高且半峰宽窄,可以用作色纯度高的发光材料(图2(a), (b))。图2(a)为 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS弹性体在

图2 (网络版彩色)弹性体性能表征。R#Eu(a)和R#Tb(b)弹性体的荧光光谱; (c) PANPMS和R#Ce弹性体的红外光谱; (d) 不同配方R#Ce弹性体的Ce 3d XPS谱; (e) 不同配方R#Ce弹性体的N 1s XPS谱

Figure 2 (Color online) Characterization of elastomers properties. Fluorescence spectra of R#Eu (a) and R#Tb (b) elastomers; (c) infrared spectra of PANPMS and R#Ce; (d) XPS Ce 3d spectrum of R#Ce elastomer with different formulations; (e) XPS N 1s spectrum of R#Ce elastomer with different formulations

395 nm紫外光激发时的荧光光谱, 具有半峰宽窄、基线平的特点, 属于红光发射. 发射光谱中617和594 nm处的峰分别对应于 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁^[30]. 图2(b)为 $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS弹性体在284 nm紫外光激发时的荧光光谱, 其发射光谱中545和492 nm处的谱峰对应于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁和 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 跃迁, 属于绿光发射^[30]. 对比两个荧光光谱可以看出, 含铈离子弹性体的荧光光谱中基线较平而含铽离子弹性体的荧光光谱中出现了较为明显的宽峰, 表明含铈离子的弹性体中基体与铈离子之间的能量转移效率较高, 能将吸收的能量传给铈离子; 而基体与铽离子之间的能量转移效率不高, 未有效转移的这部分多余的能量导致了谱图中的宽峰^[31]. 由于稀土盐的荧光光谱中不存在宽峰, 因此该宽峰来自聚硅氧烷. 由于铈离子与聚硅氧烷主链之间不存在强的作用力, 因此含铈离子弹性体中较高的能量转移效率只能来自铈离子与聚硅氧烷侧链上腈基之间的作用力, 即铈离子与腈基的配位作用力. 这证明了在弹性体中存在着稀土离子与腈基的配位作用. 随着稀土盐含量的增加, 参与配位的稀土离子与腈基的数量逐渐增多, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS弹性体和 $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS弹性体的荧光强度随之逐渐增强.

2.4 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)

为了证明稀土盐/PANPMS中存在着稀土离子与腈基之间的配位过程, 分别测定了铈盐含量为15 phr时 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS弹性体硫化前后的红外光谱, 如图2(c)所示. 在弹性体硫化之前, 弹性体中腈基的伸缩振动峰位于 2260 cm^{-1} 处. 在硫化之后, 弹性体不仅在 2250 cm^{-1} 位置处仍然留有一个吸收峰, 同时在 2430 cm^{-1} 位置处出现了新的吸收峰. 在 2250 cm^{-1} 位置处的吸收峰表明有部分腈基未参与交联过程; 而 2430 cm^{-1} 位置处的吸收峰对应于腈基发生配位之后的红外吸收峰, 验证了上述的关于腈基参与配位过程的推断^[32].

2.5 X射线光电子(XPS)能谱

对不同铈盐含量时 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS弹性体的Ce 3d XPS光谱进行了测试, 如图2(d)所示. 不同铈盐含量的弹性体中铈离子的XPS光谱形状相似, 均含有2个主要的谱峰和2个次要的谱峰. 在905.5 eV(902.0 eV)处的峰值对应于 $\text{Ce } 3\text{d}_{3/2}$ ^[33]. $\text{Ce } 3\text{d}_{5/2}$ 的峰值应在884.0 eV,

但是移到了886.5 eV, 这意味着 Ce(III) 结合了部分电子, 电子云密度增加, 结合能降低^[34]. 对PANPMS及不同铈盐含量时 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS弹性体中的氮元素的N 1s XPS谱进行了测试分析, 如图2(e)所示. 在PANPMS的N 1s谱中仅出现1个位于399.3 eV处的谱峰, 对应于PANPMS分子中的“游离”的腈基(此时的腈基未参与任何反应). 在铈盐含量为15和25 phr的 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS弹性体中, 氮元素的N 1s光谱均出现了两个峰, 分别位于399.3和401.7 eV处. 通过比较可以看出, 弹性体的N 1s光谱中位于399.3 eV处的谱峰表明弹性体中存在着未参与任何反应的“游离”腈基; 401.7 eV处的谱峰表明PANPMS中的腈基参与了弹性体的交联过程^[33]. 在该交联过程中腈基中的氮原子上的电子云密度降低, 结合能增加. 进一步分析可以看出, 401.7 eV处的峰值随着铈盐含量的增加而增大, 表明参与弹性体交联过程腈基的数量随铈盐含量的增加而变多. 这意味着弹性体交联过程来自腈基和铈盐的相互作用. 结合上述对于铈离子和腈基的XPS光谱分析可以断定, 弹性体的交联过程来自铈离子和腈基的相互作用(氮原子向铈离子提供电子), 即为铈离子与腈基的配位作用. 由此可以推断, 该类弹性体的交联机理为配位交联, 如图3所示.

2.6 扫描电子显微镜(SEM)分析

图4为 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 含量分别为5、15和25 phr时 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS弹性体的SEM图片. 可以看出, 铈盐以颗粒状均匀分散在聚硅氧烷基体中, 形成“海岛”结构. 该结构意味着配位交联反应只存在于聚硅氧烷基体与铈盐颗粒相接触的界面上. 铈盐颗粒内部含有的铈离子无法参与配位交联过程; 聚硅氧烷基体内部的腈基同样也无法参与配位过程. 由此造成了体系内铈离子和腈基均为“过量”的结果. 该结构解释并验证了上述通过XPS和FTIR数据分析得出的铈离子和腈基均有部分未参与配位的结论.

从图4可以看出, 随着弹性体中铈盐含量的提高, 弹性体颗粒形成的“岛”的尺寸逐渐变大, 颗粒外表面的面积随之变大. 更大的外表面意味着颗粒外表面上铈离子的数量更多, 即一个颗粒上能参与配位反应的位点更多. 这有利于弹性体内部集中交联结构的形成, 弹性体的机械力学性能随之增强. 在“岛”内部的大量铈盐因为不能与聚硅氧烷相接触, 无法参与弹性体的配位交联过程, 只能在弹性体中起到无机补强填料

图3 (网络版彩色)弹性体的配位硫化交联机理

Figure 3 (Color online) Coordination vulcanization crosslinking mechanism of elastomer

图4 R#Ce弹性体的SEM图. (a) 上表面; (b) 横断面

Figure 4 SEM image of R#Ce elastomer. (a) Upper surface; (b) cross section

的作用, 对弹性体机械力学性能的提高作用有限. 所以, 在弹性体中铈盐含量较少时, 随着铈盐含量的增加, 弹

性体的机械力学性能逐渐增大. 当铈盐含量进一步增多时, 颗粒尺寸进一步变大, “海岛”比例发生了较大变

化。大尺寸的铈盐颗粒妨碍了弹性体交联网络的形成,并未表现出无机填料的补强作用,而是起到了减弱弹性体强度的效果。所以,在弹性体中铈盐含量较多时,弹性体的机械力学性能随着铈盐含量增加而逐渐减小。综合上述分析可以看到,弹性体的SEM图解释了上述弹性体的机械力学强度随着铈盐含量的提高出现先增大后减小的测试结果,以及配位交联过程与机械力学性能的关联。

3 弹性体的重复硫化性能

对弹性体进行力学测试后得到了许多弹性体碎片。在对弹性体碎片进行热处理的过程中,我们偶然发现这些碎片可以再次用来制备弹性体。这启发我们,这些弹性体可能具有再次硫化的可能。因此我们对弹性体的重复硫化性能(即可循环利用性能)进行了研究。

重复硫化过程如图5所示,首先将弹性体薄片切割粉碎,然后将碎片在双辊机上返炼形成均匀的混炼胶,最后通过模压和热处理进行硫化。热处理过程为90℃、持续25 min。在热处理后,弹性体薄片需要在室温下放置至少24 h,然后进行裁剪和机械性能测试。随后,将所有弹性体碎片再次破碎和重新硫化。

图5 (网络版彩色)弹性体的重复硫化过程

Figure 5 (Color online) Repeated vulcanization process of elastomer

3.1 重复硫化后弹性体的机械力学性能

分别对不同稀土盐种类($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、不同稀土盐含量的稀土盐/PANPMS混合物进行了多次重复硫化研究。含有10 phr稀土盐的弹性体在第2次模压硫化后不能形成完整的形状,表面布满裂纹且变得非常脆,如图6(a)最左边样品所示。但是,含15、20和25 phr稀土盐的弹性体在第2次模压硫化后仍可形成表面平整的橡胶薄片(图6(a)右边3个样品),且具有良好的力学性能(图6(c), (d))。进一步将第2次硫化后弹性体进行粉碎、返炼和模压硫化,得到了第3次硫化的弹性体(图6(b))。这些弹性体仍具有弹性体的特性。但是,再次将第3次硫化的弹性体进行粉碎、返炼和模压硫化时发现,上述材料均不能实现良好的硫化效果。这表明在本研究目前的配方和技术水平下,只能实现3次重复硫化。不同铈盐含量的 $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /PANPMS弹性体在第1次硫化后(命名为R#1)、第2次硫化后(命名为R#2)和第3次硫化后(命名为R#3)的力学性能如图6(c), (d)所示。

3.2 重复硫化机理

从图6中数据可以看出,硫化次数相同时,弹性体的拉伸强度和撕裂强度均随铈盐含量增加呈现先增大后减小趋势,断裂伸长率随铈盐含量增加持续增大。弹性体的机械力学性能在第1~3次硫化后均表现出相同的、随铈盐含量变化的规律,表明该类弹性体的3次重复硫化过程均与稀土离子的配位过程密切相关,即稀土离子的配位过程导致了此类弹性体的3次重复硫化性能。

比较铈盐含量相同时弹性体的机械力学性能随硫化次数的变化,可以看到弹性体的拉伸强度和撕裂强度随着硫化次数的增加逐渐下降。这是因为弹性体的重复硫化过程包括了破碎环节和返炼环节,这两个环节均造成了弹性体中聚硅氧烷主链的断裂。聚硅氧烷主链是弹性体机械力学性能的主要来源。当聚硅氧烷的分子量因主链断裂而减小时,含铈弹性体的拉伸强度和撕裂强度随之下降。该规律符合上述稀土盐与聚硅氧烷发生配位交联的机理。进一步分析可以看出,弹性体的断裂伸长率随硫化次数的增加在不同铈盐含量时表现出不同的变化规律。在铈盐含量较低(10和15 phr)时,弹性体的断裂伸长率随硫化次数的增加逐渐下降;在铈盐含量较多(20和25 phr)时,断裂伸长率

图6 (网络版彩色)弹性体重复硫化后的照片及机械性能。(a) 第2次硫化后弹性体照片; (b) 第3次硫化后弹性体照片; (c) 重复硫化后弹性体的撕裂强度和硬度; (d) 重复硫化后弹性体的拉伸强度和断裂伸长率

Figure 6 (Color online) Photos and mechanical properties of elastic weight after vulcanization. (a) Photos of elastomer after second vulcanization; (b) photos of elastomer after the third vulcanization; (c) the tear strength and hardness of the elastomer after the vulcanization; (d) the tensile strength and elongation at break of the elastomer after the vulcanization

随硫化次数的增加逐渐增大。这表明铈盐含量的多少导致了不同的配位交联程度。结合前述的第1次硫化时铈盐含量对机械力学性能的影响, 可以对该变化规律进行解释。共混及模压热处理过程只能使部分聚硅氧烷链与铈盐颗粒上部分位点进行配位。在铈盐含量较低时, 重复硫化过程的破碎和返炼环节产生的聚硅氧烷短链会进一步与作为交联剂的铈盐进行配位, 提高交联程度, 表现出“交联”效果, 从而使断裂伸长率随硫化次数的增加而逐渐减小; 在铈盐含量较多时, 重复硫化过程的破碎和返炼环节产生的聚硅氧烷短链会与过量的铈盐发生配位作用, 较多地表现出“扩链”效果, 从而表现出断裂伸长率随硫化次数的增加而逐渐增大的规律。基于上述分析过程推导出的弹性体可重复硫化机理如图7所示。

3.3 重复硫化弹性体交联密度的测量

弹性体的交联程度对弹性体的机械力学性能有着重要影响。本研究采用甲苯平衡溶胀的方法测得弹性体的交联密度, 用交联点间的平均分子量(M_c)来描述弹性体的交联密度^[35]。 M_c 值越小, 弹性体的交联密度越高, 机械力学性能越好^[36]。不同种类稀土盐(铈盐、钕盐和铽盐)、不同稀土盐含量及不同硫化次数的稀

土盐/PANPMS弹性体的 M_c 数据如图7(b)所示。当硫化次数相同时, 随着铈盐含量的增加, M_c 值先减小后增大, 即交联密度先增大后减小。在硫化次数相同时, 弹性体的交联密度随铈盐含量的变化趋势与机械力学性能的测试结果是一致的, 表明配位交联是决定稀土盐/PANPMS弹性体机械力学性能的关键因素。当稀土盐用量从10增加到20 phr时, 稀土盐的增多带来了交联点的增加, 使交联密度不断增大, 导致机械力学性能逐渐提高。当稀土盐用量从20增加到25 phr时, 交联密度的测试值反而降低, 这说明稀土盐此时已过量, 过量的稀土盐在交联网络中较多地起到“扩链作用”而非交联作用, 此时有效的交联点减少, 交联密度降低, 导致机械力学性能下降。

在铈盐用量一定时, 弹性体的 M_c 值随硫化次数的增加而逐渐增大, 说明交联密度随硫化次数的增加而逐渐减小, 该规律与上述弹性体的机械力学性能随硫化次数增加而降低的规律相一致。但是不同铈盐用量弹性体的 M_c 值随硫化次数增加的趋势不同。当铈盐含量为15 phr时, 第2次硫化比第1次硫化的 M_c 值增加了约25%, 同时第3次硫化比第2次硫化的 M_c 值增加了约5%, 交联密度表现出缓慢下降的趋势。而当铈盐含量为20或25 phr时, 第2次硫化比第1次硫化的 M_c 值增约1倍,

图7 (网络版彩色)弹性体可重复硫化机理(a)以及重复硫化后弹性体交联点间的平均分子量(b)

Figure 7 (Color online) Mechanism of repeated vulcanization of elastomer (a) and average molecular weight between crosslinking points of elastomer after repeated vulcanization (b)

同时第3次硫化比第2次硫化的 M_c 值增4%~7%，表明随着硫化次数的增多，交联密度先急剧降低，随后降低幅度变缓。交联密度随硫化次数的变化规律因铈盐含量高低而呈现出差异，该差异现象可通过对弹性体内配位交联结构的分析得到解释。

铈盐含量较少时，弹性体中的铈盐颗粒较小(图5)。由于空间位阻的影响，单个铈盐颗粒表面配位的聚硅氧烷链数较少且单个铈盐颗粒与单条聚硅氧烷链之间形成多交联点的概率较小，因此交联点间的平均分子量较大，交联密度较小。在重复硫化过程中，聚硅氧烷发生主链断裂造成原有交联网络被破坏；但是新配位点的生成使交联网络得到部分恢复。整体来说，交联密度随硫化次数的增多呈现缓慢减小的趋势。

铈盐含量较多时，铈盐颗粒以明显的“海岛”形式分散于聚硅氧烷中(图5)，与铈盐含量较少时的体系相比，第1次硫化时未发生配位的稀土离子相对较多。由于此时单个铈盐颗粒较大，所以颗粒表面配位的聚硅氧烷链数较多且单个铈盐颗粒与单条聚硅氧烷链之间形成多交联点的概率较大，因此交联点间的平均分子量较小，交联密度大。在重复硫化过程中，聚硅氧烷主链发生断裂使原有交联网络破坏；同时大量的第1次硫化时未发生配位的稀土离子参与到新交联网络中来，过量的稀土离子表现出“扩链作用”而非交联作用，因此，

交联点间的平均分子量大幅增加，交联密度急剧降低。在第3次硫化时，相比于第2次硫化来说，聚硅氧烷发生主链断裂造成原有交联网络被破坏同时稀土离子参与生成新的配位点使交联网络得到部分恢复，所以此时交联密度略微降低。在第3次硫化基础上尝试进行第4次硫化时，聚硅氧烷主链在4次断裂后分子量大幅度降低同时生成了大量不带配位基团的聚硅氧烷短链，不能形成良好的交联网络，因此新制备的材料不再具有弹性，这是本研究只能实现配位交联弹性体3次循环使用的原因。

4 结论

本研究对稀土盐与PANPMS的混合物在模压和热处理后得到了高机械力学性能的含硅弹性体材料，部分产品(拉伸强度为2.58 MPa、断裂伸长率为500%)可以达到陶氏化学公司所销售的含硅弹性体产品的性能。其中含铈弹性体表现出红色的光致发光性能，含铈弹性体表现出绿色的光致发光性能。这些弹性体的发射光谱位于可见光区、荧光强度很高，可以用作发光材料。对弹性体性能及结构的分析测试证明，弹性体的硫化交联过程来自稀土离子和腈基之间的配位过程。对弹性体进行粉碎和返炼之后，发现此类弹性体具有可循环使用特性。第3次循环利用时，弹性体材料仍然具

有较高的机械力学性能(拉伸强度为1.40 MPa、断裂伸长率为228%)。对弹性体的重复硫化机理分析表明,在合适的分子设计及配方设计时,可获得配位交联的含硅弹性体并可实现3次循环使用。若想要实现此类弹性

体的4次及以上循环使用,需要优化分子设计以弥补聚硅氧烷主链断裂所带来的不利影响。本研究希望能为兼具高机械力学性能和多重循环利用性能材料的研制提供相关参考。

参考文献

- 1 Du Z D. Organosilicon Chemistry (in Chinese). Beijing: Higher Education Press, 1991 [杜作栋. 有机硅化学. 北京: 高等教育出版社, 1991]
- 2 Feng S Y. Organosilicon Polymer and Its Application (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2004 [冯圣玉. 有机硅高分子及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2004]
- 3 Lai G Q. Synthesis Process and Application of Silicone Products (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2010 [来国桥. 有机硅产品合成工艺及应用. 北京: 化学工业出版社, 2010]
- 4 Wei Z, Yang J H, Liu Z Q, et al. Novel biocompatible polysaccharide-based self-healing hydrogel. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 1352–1359
- 5 Kim S M, Jeon H, Shin S H, et al. Superior toughness and fast self-healing at room temperature engineered by transparent elastomers. *Adv Mater*, 2017, 30: 1705145
- 6 Kuhl N, Bode S, Bose R K, et al. Acylhydrazones as reversible covalent crosslinkers for self-healing polymers. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 3295–3301
- 7 Barthel M J, Rudolph T, Teichler A, et al. Self-healing materials via reversible crosslinking of poly(ethylene oxide)-*block*-poly(furfuryl glycidyl ether) (PEO-*b*-PFGE) block copolymer films. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 4921–4932
- 8 Shoma Y, Hirotsuka E, Naoko Y. Tough elastomers with superior self-recoverability induced by bioinspired multiphase design. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 618–624
- 9 Yuan T, Cui X, Liu X, et al. Highly tough, stretchable, self-healing, and recyclable hydrogels reinforced by *in situ*-formed polyelectrolyte complex nanoparticles. *Macromolecules*, 2019, 52: 3141–3149
- 10 Neal J A, Mozdehi D, Guan Z. Enhancing mechanical performance of a covalent self-healing material by sacrificial noncovalent bonds. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4846–4850
- 11 Wang C, Wu H, Chen Z, et al. Self-healing chemistry enables the stable operation of silicon microparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries. *Nat Chem*, 2013, 5: 1042–1048
- 12 Liu X, Su G, Guo Q, et al. Hierarchically structured self-healing sensors with tunable positive/negative piezoresistivity. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1706658
- 13 Zhang Z, Gao Z, Wang Y, et al. Eco-friendly, self-healing hydrogels for adhesive and elastic strain sensors, circuit repairing, and flexible electronic devices. *Macromolecules*, 2019, 52: 2531–2541
- 14 Rao Y L, Chortos A, Pfaffner R, et al. Stretchable self-healing polymeric dielectrics cross-linked through metal-ligand coordination. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 6020–6027
- 15 Kim D, Whang D R, Park S Y. Self-healing of molecular catalyst and photosensitizer on metal-organic framework: Robust molecular system for photocatalytic H₂ evolution from water. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 8698–8701
- 16 Li C H, Wang C, Keplinger C, et al. A highly stretchable autonomous self-healing elastomer. *Nat Chem*, 2016, 8: 619–625
- 17 Cao J, Li J, Chen Y, et al. Dual physical crosslinking strategy to construct moldable hydrogels with ultrahigh strength and toughness. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1800739
- 18 Rahman M A, Penco M, Peroni I, et al. Self-repairing systems based on ionomers and epoxidized natural rubber blends. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 4865–4874
- 19 Sun Y, Wollenberg A L, O'Shea T M, et al. Conformation-directed formation of self-healing diblock copolypeptide hydrogels via polyion complexation. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 15114–15121
- 20 Kakuta T, Takashima Y, Harada A. Highly elastic supramolecular hydrogels using host-guest inclusion complexes with cyclodextrins. *Macromolecules*, 2013, 46: 4575–4579
- 21 Nakahata M, Takashima Y, Yamaguchi H, et al. Redox-responsive self-healing materials formed from host-guest polymers. *Nat Commun*, 2011, 2: 511
- 22 Feng S Y, Li F P, Li M J, et al. Silicon Containing Polymers: Synthesis and Application (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2008 [冯圣玉, 栗付平, 李美江, 等. 含硅聚合物: 合成与应用. 北京: 化学工业出版社, 2008]
- 23 Mo J H, Chen X Y, Fu Y B, et al. Research progress of supramolecular elastomer based on reversible bond (in Chinese). *Elastomer*, 2019, 29: 67–75 [莫家亨, 陈心渝, 傅育彬, 等. 基于可逆键构筑超分子弹性体的研究进展. 弹性体, 2019, 29: 67–75]

- 24 Creusen G, Roshanasan A, Lopez J G, et al. Bottom-up design of model network elastomers and hydrogels from precise star polymers. *Polym Chem*, 2019, 10: 740–3750
- 25 Han J, Lu H, Zhang L, et al. Coordination cross-linking gadolinium salt/acrylonitrile-butadiene rubber composite: Its preparation, characterization, and functional properties. *Polym Compos*, 2013, 34: 1013–1019
- 26 Han J, Lu H, Zhang J, et al. Novel *in situ* coordinated cerium salt/acrylonitrile-butadiene rubber composite. *Mater Chem Phys*, 2012, 136: 36–42
- 27 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. *Macromol Chem Phys*, 2017, 218: 1600519
- 28 Sun T L, Kurokawa T, Kuroda S, et al. Physical hydrogels composed of polyampholytes demonstrate high toughness and viscoelasticity. *Nat Mater*, 2013, 12: 932–937
- 29 Liu H, Peng H, Xin Y, et al. Metal-organic frameworks: A universal strategy towards super-elastic hydrogels. *Polym Chem*, 2019, 10: 2263–2272
- 30 Su Q. Rare Earth Chemistry (in Chinese). Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, 1993 [苏镛. 稀土化学. 郑州: 河南科学技术出版社, 1993]
- 31 Lu H F, Yan B, Liu J L. Functionalization of calix[4]arene as a molecular bridge to assemble luminescent chemically bonded rare-earth hybrid systems. *Inorg Chem*, 2009, 48: 3966–3975
- 32 Rong G B. Spectrum Data Table (in Chinese). Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2002 [荣国斌. 波谱数据表. 上海: 华东理工大学出版社, 2002]
- 33 Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie: Perkin Elmer Corp, 1995
- 34 Uhart A, Ledeuil J B, Gonbeau D, et al. An Auger and XPS survey of cerium active corrosion protection for AA2024-T3 aluminum alloy. *Appl Surf Sci*, 2016, 390: 751–759
- 35 Chinn S, DeTeresa S, Sawvel A, et al. Chemical origins of permanent set in a peroxide cured filled silicone elastomer-tensile and ^1H NMR analysis. *Polym Degrad Stabil*, 2006, 91: 555–564
- 36 Huang L. Polymer Materials (in Chinese). 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2010 [黄丽. 高分子材料. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2010]

Summary for “经由配位交联反应制备高强度含硅弹性体及其多重循环利用性能”

Preparation of high-strength silicon-containing elastomer via coordination cross-linking reaction and its multiple recycling performance

Lianfeng Wu^{1,2,4}, Chen An^{1,2}, Yue Zhang^{1,2}, Chuanjian Zhou^{1,3}, Shengyu Feng^{1,2*} & Haifeng Lu^{1,2*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China;

² Key Laboratory of Special Functional Aggregated Material, Ministry of Education, Jinan 250100, China;

³ School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China;

⁴ Marine Chemical Research Institute Limited Company, Qingdao 266071, China

* Corresponding authors, E-mail: fsy@sdu.edu.cn; lhf@sdu.edu.cn

It is a critical challenge to prepare elastomers with both high mechanical properties and multiple recycling properties to date. Due to cumbersome and difficult to control, it is difficult to realize both high mechanical properties and industrial production with current methods reported in numerous literatures. Herein we demonstrate a new method for the preparation of high-strength silicon-containing elastomer based on the coordination crosslinking reaction between functionalized polysiloxane and rare earth salts ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectively). The functionalized polysiloxane, named poly(dimethyl-methyl (*N*-nitrile ethyl aminopropyl)) siloxane (PANPMS), was synthesized by the aza-Michael reaction which having the molecular weight of about 100000 and containing 8% of nitrile groups. The crosslinking reaction occurs in the molding stage, making the preparation process is simple and easy to realize industrialization. These elastomers could achieve high tensile strength (2.58 MPa) and high elongation at break (500%). These data exceed the properties of EA 2900 Sealant of Dow Chemical Company which are 2.1 MPa and 400%, respectively. What's more, narrow-band red luminescence is observed in $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and green luminescence is observed in $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ when these elastomers are exposure to ultraviolet light. This means that the high-strength elastomer could be used as luminescent materials.

The coordination process was detected by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and vulcanization curves. The vulcanization curves show that the optimum vulcanization conditions is 90°C and 25 min. The torque value in vulcanization curves increase with the content of rare earth salts which means that the vulcanization is closely related to rare earth salts. XPS analysis and FTIR show that the coordinations between nitrile group and rare earth ion take place. Therefore, a conclusion could be drawn that the coordination process plays a role of vulcanization and crosslinking. In addition, it can be noticed from the analysis that there are still a large number of nitrile and rare earth salts in the vulcanized elastomer not participating in coordination reaction. From scanning electron microscopy micrographs, it can be observed that all of the rare earth salts are evenly dispersed in functionalized polysiloxane to form a sea-island structure. This island structures indicate that a large number of rare earth salts are contained in the particales and cannot participate in the coordination-crosslinking process. This phenomenon is perfectly verified with XPS and FTIR data.

To our surprise, we happened to find that the elastomer's powder can be reprocessed into a new elastomer material when the elastomer is crushed. This means that this elastomer could be recycled. The tensile strength of the new elastomer can still reach up to 1.48 MPa and the elongation at break is 228% after three times of recycling. This data exceeds the standard of 3165 Fast Tack RTV Adhesive Sealant of Dow Chemical Company which are 0.9 MPa and 185%, respectively. This means that this kind of material can still be used as sealant after three times vulcanization. Further analysis show that there are a lot of excess rare earth ions and nitrile groups which are not coordinated in the elastomer. When the elastomer is crushed and reused, these excess nitrile group and rare earth ions can participate in the coordination process and form new crosslinks, achieving high mechanical properties and multiple recycling properties. If these elastomers are to be recycled for more than four times, it is necessary to optimize the molecular design to make up for the adverse effect of polysiloxane main chain fracture. This research work is expected to provide a reference for the development of materials with high mechanical properties and multiple recycling properties.

silicon containing elastomer, coordination crosslinking, multiple recycling, mechanical properties

doi: [10.1360/TB-2020-1472](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1472)