

学校编码: 10384
学号: 20720101150115

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

基于双“Click”反应的金属-配体超分子自
修复聚合物

Double “click” to access self-healing metallo-supramolecular
polymers

杨波

指导教师姓名: 李 磊 教授

翁文桂 副教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2013 年 月

论文答辩时间: 2013 年 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2013 年 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

自修复,是指材料在损坏后恢复到初始状态的能力,这一特性是生物系统最突出的特性之一。自修复材料具有增加材料的韧性、安全性及其使用寿命等优点,在过去的十年内人们在感知环境且兼具自修复功能的人工合成材料方面取得了巨大进步。2002年,White及其同事利用微胶囊修复剂法实现了材料的自修复是一个里程碑式的创新。后来又相继出现了中空纤维法、3D微脉管法、磁、电、热等一系列自修复方法,然而上述自修复系统复杂且都属于不可逆自修复。

另一方面,在材料中引入动态共价键和非共价键相互作用为制备一系列可逆、可重复自修复材料开辟了一条新的道路。其中美国的Rowan教授利用2,6-二(1-甲基苯咪唑基)吡啶作为配体与过渡金属和镧系金属配位,制备了一系列具有多重响应性、自修复以及形状记忆的凝胶和薄膜,其中他们制备的金属-配体自修复材料由于修复速度快,效率高,引起了其它研究者的极大兴趣。

我们利用1,3-偶极环加成(CuAAC)“Click”反应合成两端双键功能化的2,6-二(1,2,3-三唑-4-烷基)吡啶(BTP),并利用硫醇-烯“Click”化学将BTP配体嵌入到大分子主链上获得BTP骨架型大分子,该大分子可以与过渡金属和镧系金属盐络合形成3D超分子网络,与BTP骨架型大分子相比,金属:BTP配体超分子薄膜有更好的杨氏模量、强度和韧性;其机械性能可以通过改变 $Zn^{2+}:Eu^{3+}:Tb^{3+}$ 的不同配比进行调节;(Eu³⁺(0:100:0), Tb³⁺(0:0:100))金属:BTP配体超分子薄膜出现了微相分离, Zn²⁺(100:0:0)没有出现微相分离;储能模量 G' 和损耗模量 G'' 随频率的变化曲线斜率为0.5,这符合弱凝胶的特点;无论是金属:BTP超分子薄膜还是凝胶都会基于金属-配体的动态特性而表现出快速、高效的自修复特性。

关键字:自修复 “Click”反应 金属-配体作用 超分子

Abstract

Self-healing, which refers to the ability to recover the original set of properties after damage, is one of the most striking features of biological systems. Self-healable materials are expected to exhibit the advantages of improved durability, enhanced safety and prolonged lifetime of service. Last decade a rapid development in exerting such feature into artificial systems that can sense the environment changes and accordingly repair themselves has been witnessed. In 2002, a milestone work was reported by White *et al.* where reactive agents were encapsulated in the matrix and subsequently released and polymerized in situ to repair the mechanical damage. Some other approaches were developed, including hollow glass fibers, solvent encapsulation, 3D microvascular networks, magnetic and electrical heating and coaxial electrospinning. Of most methods listed above, the repair was irreversible and involved relatively complex systems.

On the other side, reversible self-healing systems based on dynamic covalent chemistry and non-covalent interactions open new routes towards constructing more interesting self-healing materials that are capable of repetitive mending in virtue of the irreversible nature. Rowan and co-workers prepared a series of gels and films which have multi-responsive, self-healing and shape-memory properties based on 2,6-bis(1-alkylbenzimidazolyl) pyridine coordination with transition and/or lanthanide metal ions. The materials prepared by Rowan exhibit fast and effective self-healing properties which attracted a lot of attentions.

Multiple tridentate 2,6-bis(1,2,3-triazol-4-yl) pyridine (BTP) ligand units synthesized via CuAAC “click” reaction are incorporated into the polymer backbone of ligand macromolecule through thiol-ene “click” reaction. 3D transient supramolecular networks are formed from the ligand macromolecule upon the coordination with transition and/or lanthanide metal ions. As compared to the ligand macromolecule, the resultant supramolecular films exhibit improved mechanical properties such as Young’s modulus, strength and toughness, which can be readily

tuned by the stoichiometric ratio of Zn^{2+} to Eu^{3+} to Tb^{3+} . Weak microphase separation appeared in the Eu^{3+} :BTP and Tb^{3+} :BTP film except Zn^{2+} :BTP. The supramolecular films exhibit characteristics of weakly crosslinked networks where storage modulus G' and loss modulus G'' scaled with normalized frequency ωa_T by the same slope of 0.5. Both solid supramolecular films and gels are found to exhibit fast and effective self-healing properties in virtue of the kinetically labile nature of the metal-ligand interactions.

Key Words: Self-healing, “Click” reaction, Metal-ligand interaction, Supramolecular

目录

| | |
|--|----|
| 摘要..... | I |
| Abstract..... | II |
| 第一章 绪论..... | 1 |
| 1.1 “智能”材料..... | 1 |
| 1.1.1 “智能”材料的定义..... | 1 |
| 1.1.2 “智能”材料的分类..... | 2 |
| 1.1.3 “智能”材料的应用..... | 2 |
| 1.1.4 “智能”材料的展望..... | 3 |
| 1.2 “Click”反应..... | 3 |
| 1.2.1 “Click”反应的类型..... | 3 |
| 1.2.2 “Click”反应的应用..... | 5 |
| 1.2.3 “Click”反应的展望..... | 7 |
| 1.3 自修复聚合物..... | 7 |
| 1.3.1 外援型自修复 (Extrinsic self-healing)..... | 8 |
| 1.3.2 本征型自修复 (Intrinsic self-healing)..... | 10 |
| 1.4 1,2,3-三唑 (triazoles) 配体配位原理及超分子研究..... | 20 |
| 1.5 本论文研究背景、主要内容及意义..... | 21 |
| 参考文献..... | 23 |
| 第二章 实验原料、试剂及所用仪器设备..... | 32 |
| 2.1 实验原料、试剂及其前处理..... | 32 |
| 2.1.1 实验原料及试剂..... | 32 |
| 2.1.2 实验所需原料、试剂前处理方法..... | 32 |
| 2.2 试验所用仪器设备..... | 33 |
| 第三章 合成部分..... | 34 |
| 3.1 引言..... | 34 |

| | |
|--------------------------------------|----|
| 3.2 BTP 骨架型大分子 (5) 的合成 | 34 |
| 3.2.1 2,6-二(三甲基硅乙炔基)吡啶 (1) 的合成 | 37 |
| 3.2.2 2,6-二乙炔基吡啶 (2) 的合成 | 39 |
| 3.2.3 叠氮丙烯 (3) 的合成 | 41 |
| 3.2.4 BTP 配体 (4) 的合成 | 43 |
| 3.2.5 PTHF 的酰氯化 | 45 |
| 3.2.6 BTP 骨架型大分子 (5) 的合成 | 47 |
| 3.3 本章小结 | 49 |
| 参 考 文 献 | 50 |
| 第四章 实验表征及讨论 | 53 |
| 4.1 引言 | 53 |
| 4.2 聚合物超分子薄膜及凝胶的制备 | 54 |
| 4.3 实验表征及讨论 | 55 |
| 4.3.1 BTP 骨架型聚合物分子量的表征 | 55 |
| 4.3.2 荧光响应 | 55 |
| 4.2.3 力学响应 | 58 |
| 4.2.4 流变特性 | 61 |
| 4.2.5 微观结构表征 | 68 |
| 4.2.6 自修复特性 | 71 |
| 4.4 本章小结 | 75 |
| 参 考 文 献 | 77 |
| 第五章 结论与展望 | 79 |
| 5.1 论文总结 | 79 |
| 5.2 工作展望 | 80 |
| 致 谢 | 82 |

| | |
|--|----|
| Abstract in Chinese | I |
| Abstract in English | II |
| Chapter I Introduction | 1 |
| 1.1 “Smart” materials | 1 |
| 1.1.1 The definition of “smart”materials | 1 |
| 1.1.2 The categories of “smart” materials | 2 |
| 1.1.3 The applications of “smart”materials..... | 2 |
| 1.1.4 The outlook of “smart”materials | 3 |
| 1.2 “Click” reaction | 3 |
| 1.2.1 The categories of “Click”reaction..... | 4 |
| 1.2.2 The applications of “Click”reaction | 5 |
| 1.2.3 The outlook of “Click”reaction | 7 |
| 1.3 Self-healing Polymer | 7 |
| 1.3.1 Extrinsic self-healing..... | 8 |
| 1.3.2 Intrinsic self-healing | 10 |
| 1.4 The mechanism and the superamolecular study of 1,2,3-triazoles ligand coordinated with metal ions | 20 |
| 1.5 Background, main contents and the significance | 21 |
| References | 23 |
| Chapter II Materials, reagents and instruments and equipments used in the experiment | 32 |
| 2.1 Matrrials, reagentsused in the experiment and the pretreatment | 32 |
| 2.1.1 Matrrials and reagents used in the experiment | 32 |
| 2.1.2 The pretreatment of materials and reagents | 32 |
| 2.2 instruments and equipments used in the experiment | 33 |
| Chapter III Synthesis section | 34 |
| 3.1 Introduction | 34 |
| 3.2 Synthesis of backbone BTP macromolecule(5) | 36 |
| 3.2.1 Synthesis of 2,6-(trimethylsilylethynyl) pyridine(1)..... | 37 |
| 3.2.2 Synthesis of 2,6-bis(ethyl) pyridine(2)..... | 39 |
| 3.2.3 Synthesis of 3-azido-1-propylene(3)..... | 41 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.4 Synthesis of BTP ligand (4)..... | 43 |
| 3.2.5 PTHF react with Acryloyl chloride | 45 |
| 3.2.6 Synthesis of backbone BTP macromolecule (5)..... | 47 |
| 3.2 Conclusions | 49 |
| References | 50 |
| | |
| Chapter IV Experiment characterization and discussion | 53 |
| 4.1 Introduction | 53 |
| 4.2 Film and gel preparation | 54 |
| 4.3 Experiment characterization and discussion | 55 |
| 4.2.1 Characterization of backbone BTP macromolecule 5 molecule weight..... | 55 |
| 4.2.2 Fluorescent responsive | 55 |
| 4.2.3 Mechanical responsive | 58 |
| 4.2.4 Reological test | 61 |
| 4.2.5 Characterization of microscopic structure..... | 68 |
| 4.2.6 Self-healing property | 71 |
| 4.4 Conclusions | 75 |
| References | 77 |
| | |
| Chapter V Conclusions and Outlook | 79 |
| 5.1 Conclusions | 79 |
| 5.2 Outlook | 80 |
| | |
| Acknowledgement | 82 |

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 “智能”材料

材料是人类生活和生产的基础，人们一般将其划分为两大类：结构材料和功能材料。对结构材料的主要要求是其具备较好的机械性能，而对功能材料则侧重于其特有的功能性。“智能”材料不同于传统的结构材料和功能材料，它模糊了两者之间的界限，并加上了信息科学的内容，实现了结构功能化，功能智能化。目前，“智能”材料正在形成新材料领域一门新的分支学科，国际上一大批专家学者，包括化学家、物理学家、材料学家、生物学家、计算机专家、海洋工程专家、航空以及其他领域的专家对“智能”材料这一学科潜力充满了信心，正致力于发展这一学科^[1-3]。美国、欧洲、日本等发达国家和地区都相继出台了各自“智能”材料的发展规划，我国对“智能”材料的研究也十分重视，1991年国家自然科学基金会将“智能”材料列入国家高技术研究发展计划纲要的新概念、新构思探索课题，智能材料及其应用直接作为国家高技术研究发展计划（863计划）项目课题。为推进我国“智能”材料的研究，国家自然科学基金委员会材料与工程科学部于1992年成立了“智能材料”集团，目前从事“智能”材料研究的单位和个人已逐渐增多^[1-6]。

1.1.1 “智能”材料的定义

“智能”材料是指某种材料在受到外界刺激（如负载、应力、应变、振动、热、光、电、磁、化等）时，随后进行感知、处理和做出反应，以改变自身结构和功能并使之很好的与外界相协调的具有自适应性的材料系统^[1-6]。图 1.1 为“智能”材料的响应示意图。

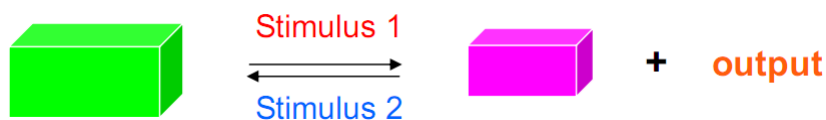


图 1.1 材料对外界刺激的响应性示意图

Fig 1.1 Schematic illustration of the responsiveness of a material to an external stimulus

1.1.2 “智能”材料的分类

“智能”材料的分类可以根据材料来源、材料种类、材料的应用领域和材料的功能进行分类,其中根据材料种类不同,“智能”材料可分为:金属系“智能”材料、无机非金属系“智能”材料和高分子系“智能”材料。金属系“智能”材料目前所研究开发的主要有形状记忆合金和形状记忆复合材料两大类。无机非金属系“智能”材料在电流变体、压电陶瓷、光致变色和电致变色材料等方面发展较快。高分子系“智能”材料的范围很广泛,有高分子凝胶、“智能”高分子膜材、“智能”型药物释放体系和“智能”高分子基复合材料等^[7]。

1.1.3 “智能”材料的应用

“智能”材料是材料科学不断向前发展的必然结果,是信息技术融入材料科学的自然产物。它的问世,标志和宣告第5代新材料的诞生,也预示着将发生一次划时代的材料革命。近年来,“智能”材料的研究在世界范围内已成为材料科学与工程领域的热点之一,甚至有人把21世纪称之为“智能”材料世纪。作为一种新兴技术材料,“智能”材料的应用日益引起了人们的广泛兴趣,在军事、医学、建筑和纺织服装等领域都有着广阔的发展应用前景。

军事方面:如“智能”蒙皮^[8,9],光纤作为“智能”传感元件用于飞机机翼的“智能”蒙皮中,或者在武器平台的蒙皮中植入传感元件、驱动元件和微处理控制系统制成的“智能”蒙皮,可用于预警、隐身和通信等。

医用方面:“智能”型水凝胶作为医药控制释放材料是近年研究的热点。如:载胰岛素的PMMA凝胶对胰岛素的释放受到电场开-关的控制,具有通断特性^[10]。

建筑方面:日本东北大学的三桥博三教授将内含粘接剂的空心胶囊或玻璃纤维渗入混凝土材料中,若混凝土在外力作用下发生开裂,则部分胶囊或空心纤维破裂,粘接液流出后深入裂纹,可使混凝土裂纹重新愈合^[10]。

纺织服装方面:自动调温纺织品是将相变蓄热技术与纺织品制造技术相结合开发出的一种高技术产品,具有自动吸收、储存、分配和放出热量的功能,穿着这种服装的人在滑雪时,身体产生热量,这些热量会由相变材料吸收,停止活动时,身体变冷,相变材料将释放热量进行温度调节,从而确保穿着者有一个舒适的温度。这种自动调温纺织品可用于服装、室内装饰、床上用品、鞋袜以及医疗用品等^[11]。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库