

高分子综合实验设计：“双碳”战略下可重复加工丁苯橡胶材料的制备与性能

尹常杰*, 王博煜, 乔丹彤, 李慧敏

西北工业大学化学与化工学院, 西安 710072

摘要: 为进一步让学生理解“双碳”战略, 本实验教学设计从可重复加工橡胶材料出发。首先, 用1,4-苯二硼和(3-巯丙基)三乙氧基硅烷反应得到了一种新型交联剂(B-KH580); 其次, 将B-KH580与丁苯橡胶(SBR)共混; 最后, 160 °C热压成型得到硼酸酯键交联的SBR。由于该橡胶材料中含有大量的可发生可逆易位反应的可逆动态共价键硼氧键($-B-O-$), 从而使其表现出良好的可重复加工性能, 橡胶经过重复加工后拉伸强度可以恢复到95%以上, 断裂伸长率可以恢复到84%以上, 杨氏模量可以恢复到87%以上。通过该实验教学, 不仅可以最新的科研进展引入到课堂实验教学中, 同时可以让学生更加直观地明晰“双碳”战略。

关键词: 双碳; 动态共价键; 可重复加工; 橡胶; 硼酸酯键; 实验教学

中图分类号: G64; O6

Polymer Comprehensive Experimental Design: Preparation and Properties of Repeatable Processing Styrene Butadiene Rubber Materials under the “Dual Carbon” Strategy

Changjie Yin*, Boyu Wang, Dantong Qiao, Huimin Li

School of Chemistry and Chemical and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China.

Abstract: To enhance students' understanding of the “dual carbon” strategy, this experimental teaching design focuses on reprocessable rubber materials. First, a novel crosslinking agent (B-KH580) was synthesized through the reaction between 1,4-phenyldiboric acid and (3-mercaptopropyl)triethoxysilane. Subsequently, B-KH580 was blended with styrene-butadiene rubber (SBR), followed by hot-pressing at 160 °C to obtain boronate ester-crosslinked SBR. The incorporation of abundant reversible dynamic covalent boron-oxygen bonds ($-B-O-$) enables the rubber material to exhibit excellent reprocessability. After reprocessing, the material maintains over 95% of its original tensile strength, over 84% of its elongation at break, and over 87% of its Young's modulus. This experimental approach not only introduces cutting-edge research into laboratory teaching but also provides students with a tangible demonstration of the “dual carbon” strategy.

Key Words: Dual carbon; Dynamic covalent bond; Reprocessable; Rubber; Bond of borate ester; Experimental teaching

高分子化学实验在专业学生的培养中具有重要地位, 可以有效训练学生的基本技能和综合素质。在碳排放等环境问题日益突出的当代社会, 需要大学生具备较强的科研技能, 又要有较强

收稿: 2024-12-04; 录用: 2025-03-25; 网络发表: 2025-05-08

*通讯作者, Email: yinchangjie@nwpu.edu.cn

基金资助: 西北工业大学校级教育教学改革研究项目(2024JGY45); 2024年度校级课程建设项目(24GZ11329); 2023年大学生创新训练项目(S202310699580); 国家自然科学基金项目(51603168)

的控碳降碳意识^[1,2]。

在工业上,橡胶经过高温硫化交联后才能应用到轮胎^[3]、密封圈^[4]、胶管^[5]中。在 高分子专业实验中,一般都涉及橡胶成型与性能表征实验^[6-8],这些生产或教学中,橡胶通过硫磺或者过氧化物进行交联,产生的化学交联点是不可逆的,任何三维交联网络的损害都会破坏共价键,使材料的力学性能难以恢复,导致产品生命周期缩短;同时材料不能再次回收使用,会造成严重的环境污染和资源浪费;此外,橡胶硫化过程中会产生有毒有害物质,不利于人的身体健康和环境保护。近年来,受到热塑性弹性体的启发,研究者将动态共价键引入到交联橡胶中^[9],制备了兼具重复加工性和优异交联性能的弹性体材料。动态共价键是指在一定条件下能完成可逆断裂和结合的一类化学键^[10],按照交换方式的不同,动态共价键可以分为解离型^[11,12]和缔合型^[13,14]。其中,硼酸酯键^[15-19]是一种具有高热力学稳定性和动力学可调性的缔合型动态共价键,它具有较高的键离解能(B—O键, 806 kJ·mol⁻¹)^[20],而且硼酸酯键的交换速率也可以通过简单的相邻基团效应调整,从而赋予聚合物自修复性和重复加工性,符合“双碳”战略背景下对环保材料的要求。

在橡胶分子链引入动态硼酸酯键。硼酸酯键的动态特性使橡胶材料具备自修复能力和重复加工性^[21],橡胶材料损坏后可通过简单加热实现自修复,废弃橡胶经加工后可以重复使用。这种特性从根本上延长了橡胶制品的使用寿命,减少了对原生石油资源的消耗,从而达到“控碳”目的;同时,废弃橡胶的低温再生工艺大幅降低了传统回收过程中的能源需求与碳排放。相较于传统硫化工艺,动态交联技术无需高温高压环境,生产能耗显著下降,从源头上减少了碳足迹。此外,该技术避免了传统硫磺硫化剂的使用,进一步减少生产环节中有害气体的排放,从而起到“减碳”的作用。

基于此,设计开发了“含硼酸酯动态共价键的可重复加工橡胶材料”高分子化学实验。采用硅烷偶联剂、苯二硼酸和丁苯橡胶(SBR)为原料,第一步,合成了一种新型含硼酸酯键的橡胶交联剂;第二步,直接开炼共混将其加到SBR中;第三步,热压得到动态硼酸酯键交联的丁苯橡胶,从而利用硼酸酯键的动态交换反应赋予丁苯橡胶自修复性能和重复加工性。

该实验的教学价值主要体现在培养学生实践技能,紧扣学术前沿研究,“双碳”目标实例教学三个方面。

在培养学生实践技能方面,一般情况下,学生对市售的橡胶制品非常熟悉,但如何一步一步制成这些制品可能还处于理论学习阶段,特别是对于可以重复利用的橡胶材料的实际认识可能更加陌生。因此,在实验课程中,学生可以从简单的橡胶原材料出发,通过加入含有硼酸酯键的交联剂硫化得到各种自己设计的橡胶制品。从实验实践中深入了解橡胶材料,掌握橡胶加工和交联的各种知识,提高学生的实践能力。

在紧抓学术前沿研究方面,近几年来,硼酸酯键动态交联的研究主要集中在橡胶、环氧树脂、水凝胶中,相关的研究成果发表在*Nature Communications*、*Journal of the American Chemical Society*、*Chemistry of Materials*等高水平期刊中。因此,将硼酸酯键交联橡胶实验引入到学生本科实验中,可以将最新研究和基础实验教学相结合,拓宽学生的学术视野,激发学生的科研兴趣。

在双碳目标实例教学方面,落实“双碳”任务,需要全员参与,对于学生来说,不能只在概念或者理论层面上去讲解。本实验通过硼酸酯键交联制备丁苯橡胶材料,实现材料的重复加工,从而减少废弃橡胶的数量,通过实验教学让学生亲身体验如何减碳和控碳,从而实现双碳目标的实例教学目标。

1 实验内容

1.1 实验目的

- (1) 深刻理解橡胶的硫化交联、橡胶材料可重复加工的意义;
- (2) 了解橡胶材料的优缺点,以及动态共价键在橡胶材料中的应用;
- (3) 掌握硼酸酯动态共价键交联橡胶材料的制备和性能表征。

1.2 实验原理

本实验以酯交换反应为反应机理,通过苯硼酸上的羟基与二醇缩合成环状的硼酸酯键。第一步,由于氧原子的电负性较大,从而使得硼原子的电子云密度降低,正电性更突出;第二步,醇羟基氧原子孤电子亲核进攻硼原子,发生亲核加成反应,该步是反应的决速步骤(慢反应);第三步,发生分子内质子转移,将氢离子转移到其中一个羟基上,使其成为良好的离去基团;第四步,在另一个羟基氧的孤电子对的作用下,消除水分子,得到主要产物硼酸酯。

实验采用1,4-苯二硼酸、(3-巯丙基)三乙氧基硅烷和丁苯橡胶为主要原料。首先使(3-巯丙基)三乙氧基硅烷在水中水解,生成(3-巯丙基)三羟基硅烷(图1 (1)),接着,(3-巯丙基)三羟基硅烷上的羟基与硼酸发生取代反应生成含有硼酸酯键的交联剂(图1 (2)),该反应属于缩合反应,有水分子生成。在反应过程中,通过加入硫酸镁不断吸收体系中生成的水,可促进反应的平衡向生成硼酸酯键的方向移动;然后,将此交联剂与丁苯橡胶(SBR)共混和热压得到交联的SBR(图1 (3));硼酸酯键在一定温度下可以发生可逆的重排反应,如图1 (4),硼酸酯键(a, b)、(a, c)、(d, e)或(d, f)断裂的同时,新的硼酸酯键(a, f)、(a, e)、(d, b)或(d, c)生成。因此,在橡胶材料的交联网络遭到破坏后,通过加热重复加工,可以重新恢复橡胶中交联键,从而赋予了可重复加工、自修复、易回收等性质。

1.3 实验试剂与仪器

试剂:1,4-苯二硼酸,分析纯,罗恩试剂;(3-巯丙基)三乙氧基硅烷(KH-580),化学纯,上海易恩化学技术有限公司;四氢呋喃(THF),化学纯,光华化学试剂有限公司;无水硫酸镁(MgSO_4),氧化锌(ZnO)、硬脂酸(SA),化学纯,天津市大茂化学试剂厂;丁苯橡胶(SBR1500),工业级,中国石油化工股份有限公司兰州化工研究中心。

仪器:德国Bruker公司Tensor 27型红外光谱仪;深圳新三思CMT5205微机控制万能材料试验机;真空干燥箱;电热鼓风干燥箱;水浴锅;电子分析天平。

1.4 实验步骤

(1) (3-巯丙基)三乙氧基硅烷的水解。

在三口烧瓶中,加入8.00 g KH-580与1.00 g去离子水,在中性介质中,常温搅拌下反应1 h有利于生成 $\text{Si}-\text{OH}$ [22],从而得到(3-巯丙基)三羟基硅烷,然后用于下一步实验中。

(2) 硼酸酯键巯基化合物(B-KH580)的制备。

将1,4-苯二硼酸(3.00 g)溶解在100.00 mL的四氢呋喃中,超声、搅拌至其完全溶解,然后加入(3-巯丙基)三羟基硅烷(4.33 g),搅拌5 min,再加入 MgSO_4 (5.00 g),60 °C下搅拌反应4 h,反应结束后过滤,取滤液旋蒸浓缩得白色固体,然后充分溶解在无水乙醇中,过滤后旋蒸浓缩滤液得到白色产物,再加入丙酮洗涤三次,然后离心分离。最后在60 °C真空烘箱中干燥24 h。

(3) 含动态硼酸酯键的丁苯橡胶的制备。

采用双辊开炼机,塑炼SBR,依次加入 ZnO 、 SiO_2 、SA和“B-KH580”,混炼薄通后制得混炼胶。混炼胶在160 °C下硫化15 min。胶料配方见表1。

1.5 材料结构和性能表征

(1) 全反射傅立叶变换红外光谱(ATR-FTIR)。采用全反射模式对橡胶样品进行4000–650 cm^{-1} 范围内红外光谱测试(分辨率为4 cm^{-1} ,扫描次数为16次)。

(2) 力学性能分析。按照GB/T528–1999硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定和GB/T529–2008硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定对硫化橡胶进行测试,采用美特斯工业系统中国有限公司的万能材料试验机(CMT5205)。

(3) 重复加工性能测试。将交联样品用剪刀剪碎后,在10 MPa、160 °C下热压1 h,测试其重复加工性能。

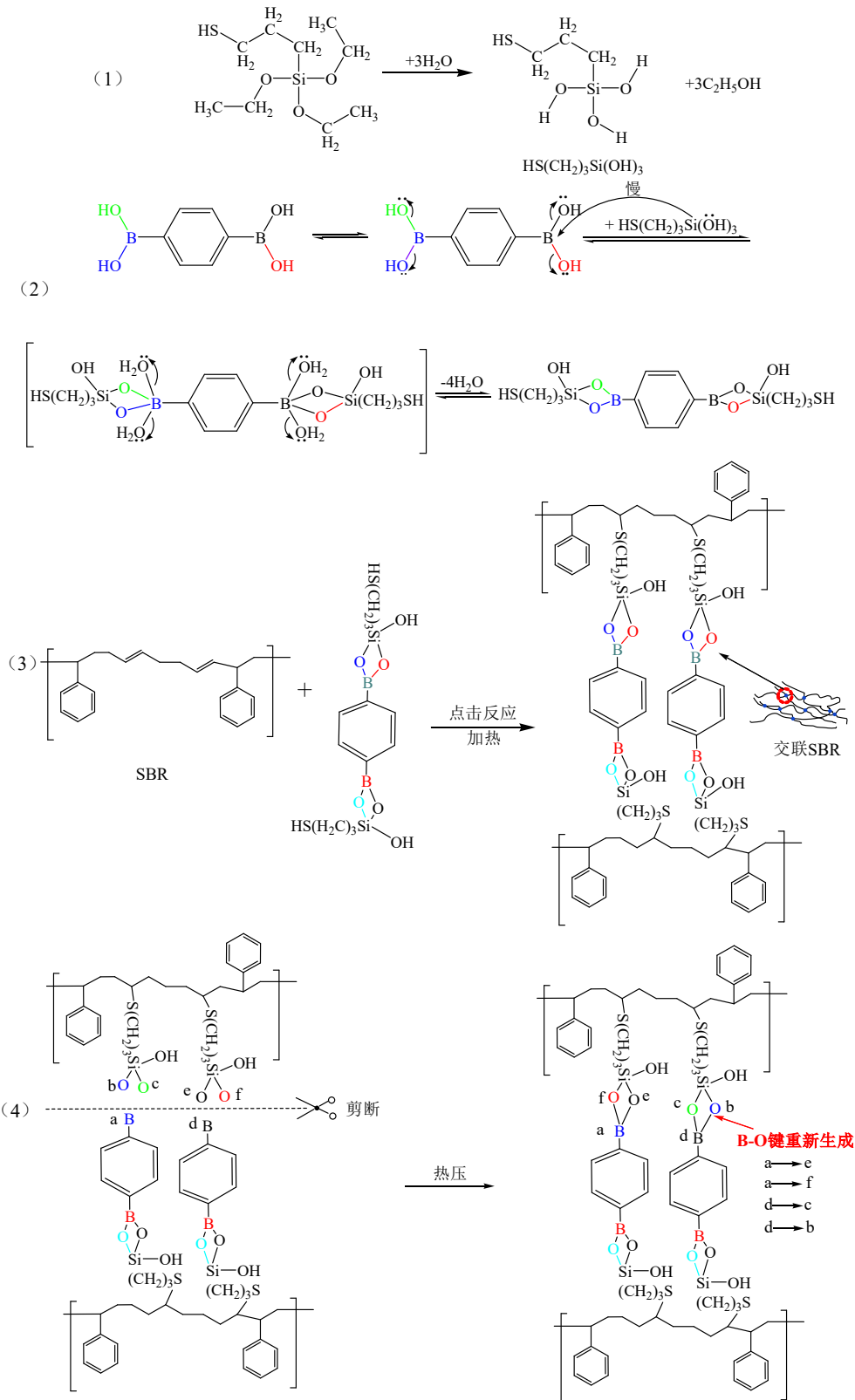


图1 含硼酸酯键的橡胶的制备

(1) 3-(巯丙基)三羟基硅烷的制备; (2) 含有硼酸酯键的交联剂的合成和机理;

(3) 交联SBR的制备; (4) 橡胶的自修复机理

表1 硫化配方*

试验编号	SBR的质量/g	B-KH580质量/g
B-KH580-1	100.00	1.00
B-KH580-2	100.00	2.00
B-KH580-3	100.00	3.00
B-KH580-4	100.00	4.00

*其他物质加入量分别为SiO₂: 20.00 g; ZnO: 3.00 g; SA: 1.00 g

(4) 交联密度。采用交联橡胶的甲苯溶胀实验得到溶胶分数和交联密度。首先，称量交联橡胶质量(m_0)，然后将其浸泡在甲苯中72 h，浸泡期间每隔24 h换一次新的甲苯。最后，用滤纸快速擦去样品表面溶剂，立即称量溶胀后的橡胶质量 m_1 ，在60 °C的真空烘箱中干燥至恒重，称量其质量为 m_2 。每个样品分别独立测试三次。通过式(1)和式(2)计算得到溶胶分数和交联密度。

$$V_r = \frac{(m_2 - m_0\phi) / \rho_r}{(m_2 - m_0\phi) / \rho_r + (m_1 - m_2) / \rho_s} \quad (1)$$

$$V_c = -\frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2}{V_s(V_r^{1/3} - V_r / 2)} \quad (2)$$

式中， V_r 为溶胀分数(%)； V_c 为交联密度($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)； ϕ 为不溶组分的质量分数(%)； ρ_r 为橡胶的密度(kg/m^3)； ρ_s 为甲苯的密度($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)； χ 为Flory-Huggins聚合物溶剂相互作用参数； V_s 为甲苯的摩尔体积($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 B-KH580和硼酸酯交联SBR的结构表征

图2分别是B-KH580、纯SBR和B-KH580交联的SBR样品红外光谱图。在B-KH580的红外谱图中，1265 cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于B—O键，1020 cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于—S—H，1040 cm^{-1} 是一C—O—Si—的特征吸收峰，这说明了交联剂B-KH580的成功合成。对比纯的SBR，在B-KH580交联SBR的红外谱图中，1020 cm^{-1} 处—SH的特征峰消失，B—O键和—Si—O—C—的特征峰依然存在，这说明B-KH580中的巯基与SBR发生化学反应，在SBR的交联网络中引入动态硼酸酯键。

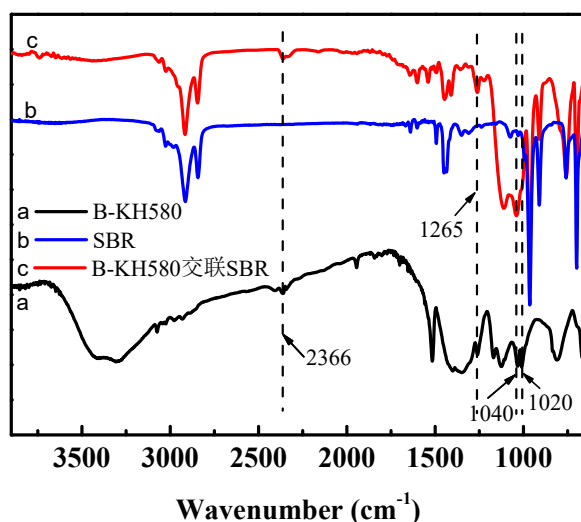


图2 B-KH580、纯SBR和B-KH580交联的SBR的ATR-FTIR

2.2 硼酸酯交联SBR的交联密度测定

图3为硼酸酯键交联的SBR (以试验编号B-KH580-3为例)在甲苯中溶胀72 h后的照片。从图中可知,样品在甲苯中只溶胀不溶解,说明样品中形成了三维交联网络结构。橡胶溶胀后的甲苯溶液呈现浅棕色,通过红外测试对其进行了表征,结果见图4,从图中可以看出,3384 cm^{-1} 处的吸收峰对应—NH基团,2956 cm^{-1} 是—CH₃的特征峰,1512 cm^{-1} 是苯环的特征峰,文献^[23]也有类似的报道,证明了浅棕色的物质是防老剂6PPD (*N*-(1,3-二甲基丁基)-*N'*-苯基对苯二胺)。这是因为橡胶在溶胀后,防老剂从橡胶里面析出,溶解在溶液中形成了浅棕色溶液。



图3 B-KH580交联SBR在甲苯中溶胀72 h后的照片

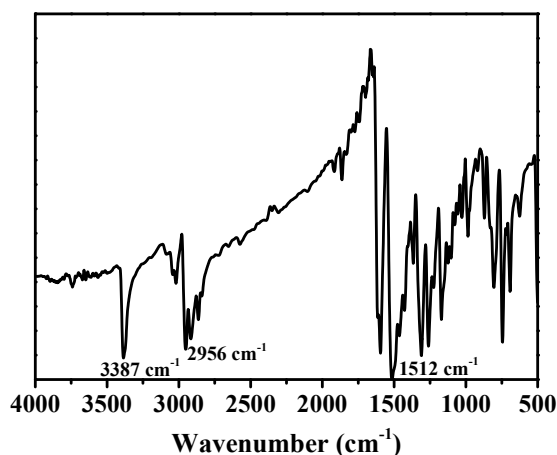


图4 交联橡胶溶胀后溶出物的红外光谱图

图5是样品的溶胶分数和交联密度图。可以看出,随着B-KH580含量的增加,B-KH580交联的SBR的溶胶分数逐渐降低,交联密度逐渐升高。当添加1 g B-KH580时,样品的溶胶分数为45.86%,交联密度仅为 $3.80 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$,表明样品交联不够充分,当加入交联剂的量增加到4.00 g时,溶胶分数减小至16.65%,这是由于交联剂含量增加,使得交联点增多,导致交联程度增大($37.97 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$),形成了更加密集的交联网络。这种强交联网络的形成,可以延长橡胶材料的使用寿命,这样碳的排放量就会相应下降。

2.3 B-KH580交联SBR的塑形和重复加工性能

使用硫磺交联的橡胶材料难以塑形和重复加工。而硼酸酯键交联的SBR通过硼酸酯交换反应实现交联网络的重排,可赋予样品在固态下塑形和重复加工的能力。

将原始样条(以试验编号B-KH580-3为例)通过简单的弯曲或者折叠得到复杂的形状并在80 °C恒温1 h以松弛应力,如图6所示。新获得的复杂形状样条可以在200 °C下稳定维持并保持高弹性。该过程不需要精确的程序控温和复杂的模具,为加工制备形状复杂的制品提供了方便。

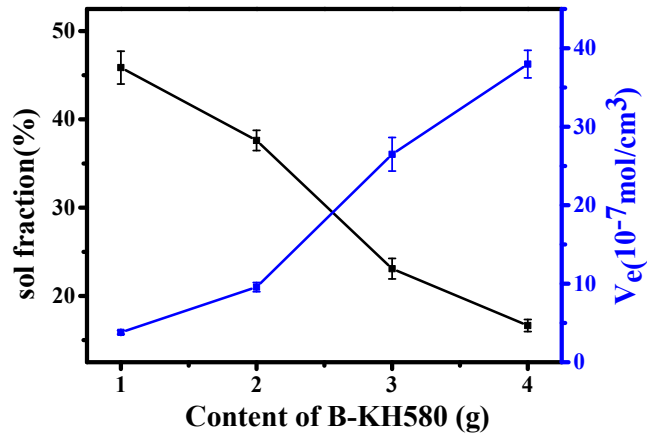


图5 B-KH580交联的SBR的交联密度和溶胶分数



图6 B-KH580交联SBR(试验编号B-KH580-3)的重塑形图片

为了研究样品的可重复加工性能，将样品剪成碎块，重新在160 °C下热压1 h，得到的材料光滑均匀(图7)，交联橡胶的重复加工性较好。因此，当橡胶制品内部出现一些小的损伤的时候，只需要通过加热方式，就能让该橡胶制品恢复高弹性和机械性能，从而可以替代简单的焚烧或填埋处理方式，最终实现减少二氧化碳排放的目标。

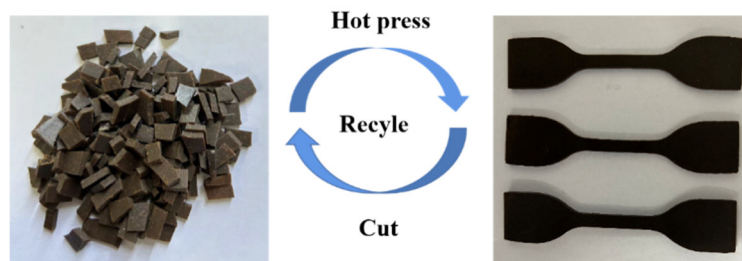


图7 B-KH580交联SBR(试验编号B-KH580-3)的重复加工图片

2.4 B-KH580交联SBR重复加工前后性能

图8为初始以及重复加工(160 °C下热压1 h)后不同质量B-KH580交联SBR的应力-应变曲线，从

图中可以看出样品的应力-应变曲线几乎完全重叠，说明重复加工的样品几乎可以达到原始样品的性能，原始样品的拉伸强度分别为1.19、1.66、2.03和2.09 MPa，橡胶剪碎重塑后拉伸强度为1.14、1.61、1.99和2.06 MPa，橡胶的拉伸强度随着交联剂B-KH580的加入量的增加而逐渐增加，这是由于B-KH580含量的增加，导致样品交联密度增大，从而使样品模量提高，分子链运动受限，拉伸强度增加；同时，材料剪碎重塑后，拉伸强度和断裂伸长率没有显著下降，这是因为硼酸酯键可参与交换反应并连接断面，从而获得更好的愈合效果。将动态硼酸酯键作为橡胶材料的交联键，由于它能够一定条件下发生解离或重构而实现化学键的可逆断裂与重建，这就能大大减少废旧橡胶的量，而橡胶材料主要依靠石油资源，这样就能直接减少石油资源的消耗，实现“控碳”的目标。

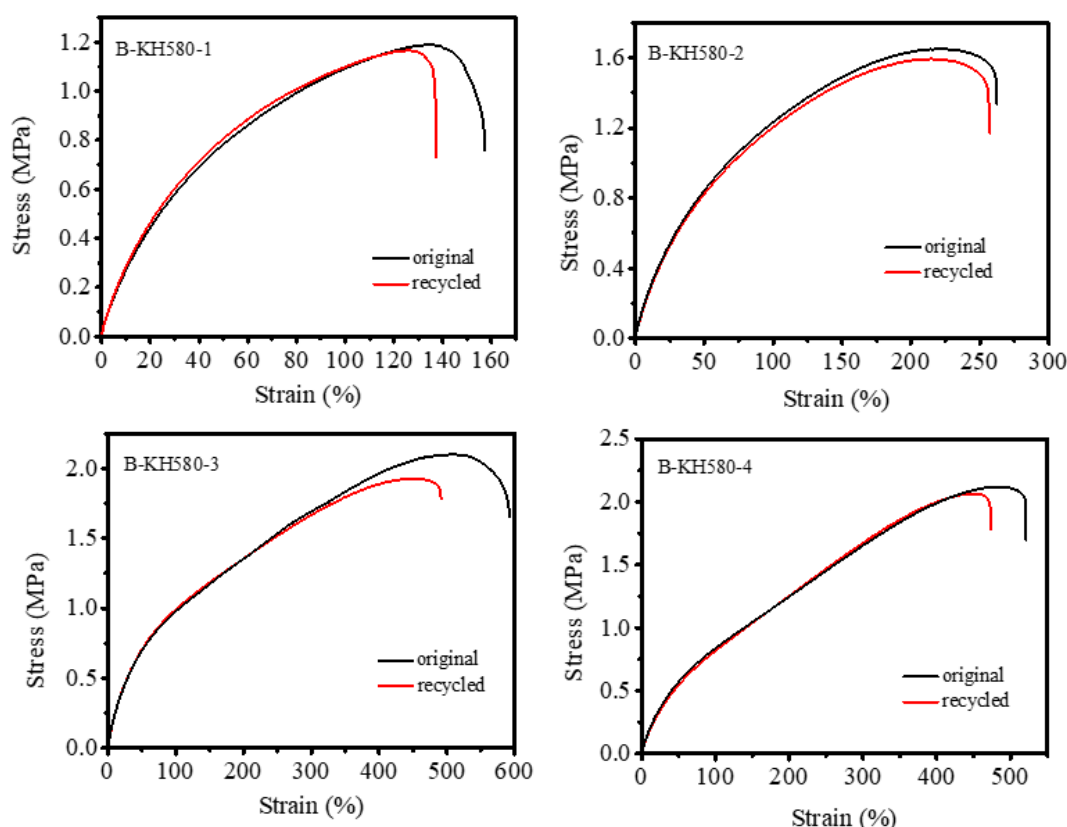


图8 不同质量B-KH580交联SBR重复加工前后的应力-应变曲线

2.5 学生实验结果

图9和图10是学生做的橡胶重复加工实验结果，从图中可知，样品的拉伸强度可以恢复95%以上，断裂伸长率可以恢复84%以上，杨氏模量能恢复到87%以上，且恢复效率随着B-KH580的加入有增加的趋势。这是因为随着B-KH580含量增加，交联密度增大，更高的交联密度表明在断面有更多的硼酸酯键可参与交换反应并连接断面，从而获得更好的愈合效果。图10为初始以及重复加工一次后样品的撕裂强度，结果表明，重复加工前后样品的撕裂强度变化也较小，进一步表明了硼酸酯共价交联的橡胶网络可以重新排列其拓扑结构，赋予其再加工能力。

3 可行性分析

此实验设计是在传统橡胶硫化高分子实验基础上的进一步延伸和拓展，在教学仪器、实验教学和安全风险等方面都是可以实施的，具体分析如下：

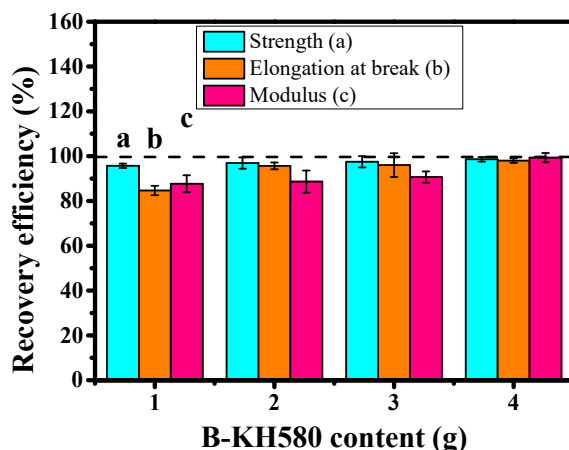


图9 不同质量B-KH580交联SBR重复加工前后的力学性能恢复率

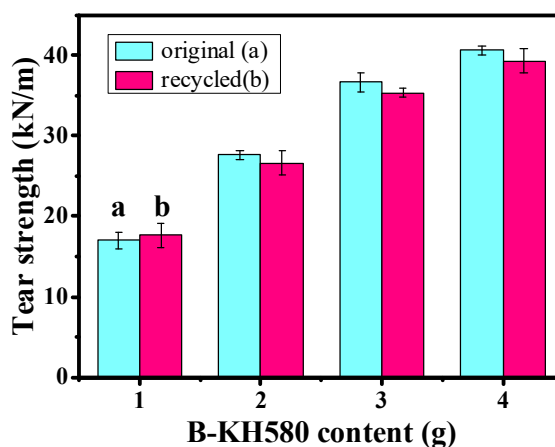


图10 SBR (B-KH580)重复加工前后的撕裂强度

(1) 教学仪器。在一些综合性实验设计中，往往存在实验器材昂贵的问题，导致实验无法正常开设。此实验设计是在传统橡胶硫化实验基础上的进一步延伸和拓展，所用器材包括一些常规的玻璃仪器、混炼机和硫化仪，不需要额外购买昂贵的实验仪器，在现有实验器材基础上就能完成实验操作。

(2) 实验教学。在教师教学、学生实操、具体实施准备等方面都是可以实施的。理论上，硼酸酯键较弱，在加热或溶剂作用下能断开，且这个硼酸酯的生成和断裂同时进行，因此具有反复加工和可回收的性能。学生的实际操作过程，增加了橡胶材料的破坏和再次热压两个步骤，操作过程简便可控。在前期的实验准备中，在现有橡胶硫化实验基础设施上，只需要额外准备剪刀和防割伤手套，不需要额外的试验场地。

(3) 安全风险。新设计的实验，一定要考虑安全风险，主要包括是否增加了有毒有害、易燃易爆的试剂，仪器操作过程是否安全。在硼酸酯键交联丁苯橡胶实验设计中，新引入的1,4-苯二硼酸和(3-巯丙基)三乙氧基硅烷都是常规化学试剂，化学性质稳定，在常温常压下即可安全完成试剂的取用操作。

4 实验教学设计及教学实践

该实验涉及到小分子的合成和高分子交联反应，学生应在完成基础高分子化学实验和有机化学

实验课程后再开展本实验, 学期安排在大二下半年或大三上半年, 可作为高分子综合实验正常开展。学时数为8学时: 2学时用于(3-巯丙基)三乙氧基硅烷的水解; 4学时用于硼酸酯键巯基化合物的制备; 2学时用于动态硼酸酯键交联丁苯橡胶的制备与性能表征。

(1) 实验内容引入。

橡胶材料作为国家经济、工业生产以及国防建设的重要战略资源, 在各个领域被广泛应用, 为人类社会的发展做出了重要贡献。由于传统丁苯橡胶是通过硫磺或过氧化物进行硫化交联的, 形成的分子网络是永久共价键交联网络, 这赋予材料优异性能的同时也由于其不可逆性导致严重的环境污染和资源浪费。如何实现橡胶制品的循环利用, 也是现阶段亟需解决的问题。以这些现实中存在的客观问题为导向, 引出本实验从可重复加工橡胶材料出发, 设计合成新的交联剂。将现代社会中存在的问题转化为实践教学问题, 然后学生在教师指导下解决这个问题。

(2) 具体实施过程。

实验课前准备包括理论知识自复习和实验器材预操作两方面。本实验课的知识点包括烷氧基的水解、“点击化学”、高分子交联等。开课前, 学生可以通过高分子化学与物理、高分子化学实验、中国知网(CNKI)和一些资料库学习其理论知识, 撰写预习报告; 之后5人/组, 分组让学生提前进入实验室了解实验器材的基本操作流程, 老师可以简单介绍一下实验基本操作流程、仪器操作、安全事项和实验步骤。针对学生撰写的预习报告和实验步骤, 查漏补缺, 制定教学计划。本实验综合性较强, 建议采用2人一组形式开展, 分3个实验步骤, 11个实验内容开始实施实验教学(见表2)。

表2 实验教学具体实施过程

实验步骤	实施内容	考核方式	得分比例	学时
(3-巯丙基)三乙氧基硅烷的水解	硅烷性质的讲解	学生实验过程中老师会对每个学生进行随机提问, 根据回答情况给分	1%	0.5
	硅烷水解原理的讲解			
	原料的称量和仪器的组装	每组两个学生, 一个学生负责称量, 一个学生负责组装仪器, 根据每个学生操作的规范情况给分	6%	1.5
	产物的制备	通过产率和红外表征结果给分	3%	
硼酸酯键巯基化合物的制备	硼酸酯键自修复机理的教学	课后实验报告中画出自修复机理图	10%	5
	产物的后处理	抽滤和离心机操作给分, 这个需要学生协作完成, 因此可以对该组两名同学一起打分	20%	
	产物结构表征	全反射红外光谱分析结构正确与否	10%	
含动态硼酸酯键的丁苯橡胶的制备	硼酸酯键交联丁苯橡胶材料的制备	由于混炼机比较特殊, 需老师协助学生完成橡胶的混炼操作, 可不计入评分	10%	3
	拉伸强度的测试	根据操作规范和测试结果进行评分	20%	
	材料的塑形和重复加工性	塑形和重复加工各一次即可	20%	

(1) (3-巯丙基)三乙氧基硅烷的水解缩合反应。老师演示药品称量, 实验仪器的搭建, 讲解注意事项。老师讲解完内容, 学生开展实验, 实验过程中老师和学生互动, 探讨实验原理以及合成产物的特性等。

(2) 硼酸酯巯基化合物的制备。老师演示试剂的滴加和产物的表征, 讲解安全事项。学生按照讲解的原理和步骤完成, 合成出产物并完成表征。

(3) 通过机械共混法制备得到含动态硼酸酯键的丁苯橡胶。硼酸酯键是由苯硼酸和二醇类物质络合形成的动态共价键, 由于它们之间存在动态平衡, 因此将具有能快速形成或断裂性能的硼酸酯键引入到橡胶分子主链中, 使橡胶分子链之间能够发生可逆重排, 从而使得橡胶材料具有重复加工

性能。

学时安排：

第一次课，学时安排6小时，围绕新型橡胶用交联剂合成的内容开展，包括(3-巯丙基)三乙氧基硅烷的水解和硼酸酯键巯基化合物(B-KH580)的制备，其中涉及到60 °C真空烘箱中干燥24 h，在本次课堂内完成所有实验内容后，所有样品统一放在烘箱中烘干即可下课，由于整个烘干过程不需要连续，可以分时间段烘干。因此，可安排学生在其他高分子实验课期间，开启烘箱，下课后关闭烘箱，累计烘干时间达到24 h即可；

第二次课，围绕动态硼酸酯键交联丁苯橡胶和重复加工橡胶样品的制备实验内容开展，学时安排4 h，其中实验原理讲解30 min，制备1.5 h，热压1 h，在热压1 h的过程中，同时进行红外结果表征，最后力学性能测试1 h，课时共计4 h。对于交联密度测试中需要将样品在甲苯中浸泡72 h的实验，浸泡期间每隔24 h换一次新的甲苯实验，安排学生在第二次上课时，将橡胶样品浸泡到甲苯中，后续上其他高分子实验课时进行更换即可，直到满足实验条件。

第三次课，学时安排3 h，围绕高分子性能测试开展教学，包括重复加工后橡胶性能的测试和交联密度的测试。

5 教学效果分析

从学生的学习兴趣出发，该实验基于工程实际应用开发，与实际生活紧密相连，自开设一年以来，学生亲身体会到了橡胶材料的可重复加工性质，学生实验积极性高，兴趣浓厚；从教授知识出发，加深了学生对水解缩合反应、亲核取代反应、交联反应的深刻理解，针对实验过程，对混炼机、硫化仪、红外光谱等仪器进行了全方位的讲解，同时，通过样品的称量、加料、制备和测试表征这样一个全过程的实验能力训练，有效地培养学生科教融合的能力；从课后调查问卷方面(图11)，对本实验开设的必要性支持率为95%，一般性的占比4%，其他占比1%，通过该实验课程的训练，学生通过老师指点，课后查阅各种文献和资料，小组探讨，获批省级大学生创新创业训练计划项目1项。

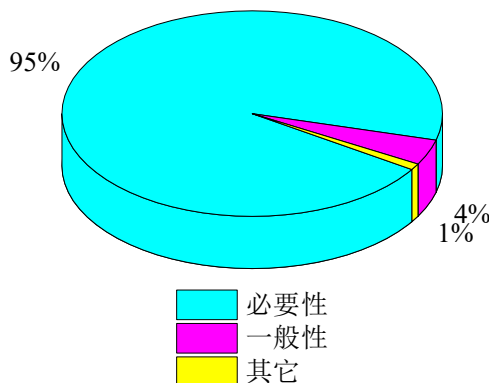


图11 实验开设必要性调查表

6 结语

通过含硼酸酯动态共价键制备可重复加工的橡胶材料，开发了一个环保、经济、简易的高分子实验教学项目，橡胶经过重复加工后拉伸强度可以恢复到95%以上，断裂伸长率可以恢复84%以上，杨氏模量可以恢复到87%以上。实验涉及高分子成型加工、交联的基本知识、动态化学及动态共价键的相关知识，以及聚合物材料的合成和表征方法及实验数据分析。通过本实验教学，让学生全面学习橡胶材料的基本特征，在实际实验中进一步了解动态化学键。在“双碳”战略背景下，打破学生对热固性材料的常规理解，将“绿色化学观”的教育贯穿于实验教学中。

参 考 文 献

- [1] 孙璐璐, 万雨卓, 高明星, 肖明月, 李相元, 冯岸超, 张立群. 高分子通报, **2023**, *36* (4), 521.
- [2] 毕凤乔, 王军, 杨冬梅. 大学化学, **2024**, *39* (04), 198.
- [3] 王梦蛟, 王正, 贾维杰, 许叔亮, 袁嵩, 和富金, 宋建军, 刘峰, 刘坤, 王曙光, 等. 橡胶工业, **2023**, *70* (9), 655.
- [4] 王欣欣, 何成, 陈军, 赵普志, 魏响, 冯新星. 绝缘材料, **2024**, *57* (2), 86.
- [5] 张兴刚. 中国橡胶, **2017**, *33* (13), 21.
- [6] 郭静. 高分子材料专业实验. 北京: 化学工业出版社, 2015: 157-166.
- [7] 逢艳, 陈彦涛, 何传新. 高分子科学实验教程. 北京: 清华大学出版社, 2019: 138-155.
- [8] 韦春, 桑晓明. 有机高分子材料实验教程. 湖南: 中南大学出版社, 2009: 160-167.
- [9] 张立群. 中国轮胎资源综合利用, **2023**, No. 5, 28.
- [10] 何宗科. 动态共价键交联乙丙橡胶的设计合成及性能[博士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2021.
- [11] 赵锦南. 基于Diels-Alder反应自修复交联聚酰胺的合成与性能研究[硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- [12] Polgar, L. M.; Van, D. M.; Broekhuis, A. A.; Picchioni, F. *Macromolecules* **2015**, *48* (19), 7096.
- [13] Figueiredo, T.; Jing, J.; Jeacomine, L.; Gerfaud, T.; Boiteau, J.; Rome, C.; Harris, C.; Auzély-Velty, R. *Biomacromolecules* **2020**, *21* (1), 230.
- [14] Chen, Y.; Tang, Z. H.; Liu, Y. J.; Wu, S.; Guo, B. C. *Macromolecules* **2019**, *52* (10), 3805.
- [15] Tang, J.; Yang, J.; Yang, H.; Miao, R.; Wen, R. J.; Liu, K. Q.; Peng, J. X.; Fang, Y. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (46), 12493.
- [16] Self, J. L.; Dolinski, N. D.; Zayas, M. S.; Javier, R. A.; Christopher, M. B. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7* (7), 817.
- [17] Röttger, M.; Domenech, T.; Van, D. R.; Breuillac, N. R.; Leibler, L. *Science* **2017**, *356* (6333), 62.
- [18] Chen, Y.; Tang, Z. H.; Zhang, X. H.; Liu, Y. J.; Wu, S. W.; Guo, B. C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (28), 24224.
- [19] Antoine, B.; Alexis, K.; Renaud, N. *Macromolecules* **2019**, *52* (18), 7102.
- [20] 宋天佑, 程鹏, 徐家宁, 张丽荣. 无机化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2019: 507.
- [21] Huang, Q. Y.; Tang, Z. H.; Wang, D.; Wu, S. W.; Guo, B. C. *ACS Macro Lett.* **2021**, *10* (2), 231.
- [22] 陈奎, 张天云, 曹秀鸽, 杨光. 化工新型材料, **2011**, *39* (9), 96.
- [23] Raptá, P.; Vargová, A.; Polovková, J.; Gatíal, A.; Omelka, L.; Majzlik, P. B. *Polym Degrad Stab.* **2009**, *94* (9), 1457.