

· 研究论文 ·

环氧化天然橡胶/马来酰化甲壳素 Vitrimer 的制备及可反复加工性能研究

陆慧娟^{1,2} 吴博³ 吴思武⁴ 张水洞^{1,2*} 郭宝春⁴

(¹华南理工大学前沿弹性体研究院 华南理工大学机械与汽车工程学院 广州 510640)

(²广东省高分子先进制造技术装备重点实验室 华南理工大学 广州 510640)

(³国家先进高分子材料产业创新中心 广州 510632)

(⁴华南理工大学前沿弹性体研究院 华南理工大学材料与工程学院 广州 510640)

摘要 以天然多糖为大分子交联剂制备具反复加工生物基环氧化天然橡胶(ENR) Vitrimer, 是解决硫化橡胶难循环加工所致的资源浪费与高碳排放问题有效策略, 然而天然多糖难以与橡胶发生界面反应且相容性差. 本研究以马来酸酐改性甲壳素(MCh)作为大分子交联剂, 与ENR通过热加工界面反应构建基于 β -羟基酯键的动态交联网络. 采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)、平衡溶胀和硫化曲线测试表征其结构, 通过单轴拉伸、动态热机械分析(DMA)、示差扫描量热法(DSC)以及应力松弛与应变回复测试等多种方法评价其力学、动态力学性能和再加工性能. 结果表明, MCh与ENR界面形成的 β -羟基酯键交联结构, 增加了界面相容性. 当MCh添加量为30 phr时, ENR Vitrimer的拉伸强度是纯ENR的8.4倍. 且其酯交换活化能仅为61.8 kJ/mol, 经2次加工(180 °C、15 MPa硫化30 min)后拉伸强度保持率均 $\geq 88\%$, 展示动态交联网络重排而具反复加工性优点. 研究结果为制备可再加工的高性能ENR Vitrimer提供新的思路, 为复合材料界面增容提供新方法.

关键词 酰化甲壳素, 环氧化天然橡胶, 生物基 Vitrimer, 可再加工

引用: 陆慧娟, 吴博, 吴思武, 张水洞, 郭宝春. 环氧化天然橡胶/马来酰化甲壳素 Vitrimer 的制备及可反复加工性能研究. 高分子学报, 2025, 56(12), 2430–2440

Citation: Lu, H. J.; Wu, B.; Wu, S. W.; Zhang, S. D.; Guo, B. C. Fabrication and reprocessability of epoxidized natural rubber/maleated chitin Vitrimer. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(12), 2430–2440

橡胶材料因其独特的高弹性和可逆变形特性, 是国民经济、国防工业等关键领域的重要战略物资. 烯烃橡胶与硫磺或过氧化物等交联剂化学交联, 协同纳米补强剂的物理包结获优异的力学性能橡胶复合材料和制品, 但其不可逆的化学交联特性导致难以反复加工使用, 造成资源浪费和环境问题^[1]. 现有橡胶回收技术(如脱硫再生法)虽能部分破坏交联网络, 但存能耗高、分子链断裂严重等问题, 难以再加工和循环利用^[2,3].

2011年, Leibler研究团队^[4]采用热动态交联网络重排, 获得交联密度不变和可再加工性的材料, 定义为“Vitrimer”. 目前可用于构筑 Vitrimer 动态共价化学键包括 Diels-Alder 键^[5]、 β -羟基酯交换键^[6]、亚胺键^[7]、硼酸酯键^[8,9]和二硫键^[10,11]等. 其中酯交换反应因其反应条件温和、无需催化剂等特点, 是用于高效制备 Vitrimer 的经典方法之一^[12,13]. 天然橡胶经氧化可获环氧化天然橡胶(ENR), 再利用环氧-酸反应构筑 β -羟基酯交换

高分子复合材料与自修复材料专辑; 2025-08-31 收稿, 2025-09-26 录用, 2025-11-12 网络出版; 国家自然科学基金(基金号 52173098)和国家重点研发计划(基金号 2021YFB3801903)资助.

* 通信联系人, E-mail: starch@scut.edu.cn

doi: 10.1177/j.issn1000-3304.2025.25225; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7471

键, 成为制备 Vitrimer 理想材料. Guo 等^[14]采用重氮偶联反应制备了羧基化碳纳米管, 与 ENR 界面反应形成 β -羟基酯键, 制备具动态交换特性且经过两次反复加工后其拉伸强度仍达 19.0 MPa 的 ENR/碳纳米管 Vitrimer 材料. Wang 等^[15]将羧基丁腈橡胶(XNBR)与 ENR 共混, 设计出无需催化剂的新型 Vitrimer 体系, 第一次重复加工后复合材料拉伸强度提高了 182%. 本课题组^[16]前期采用 H_2O_2/Cu^{2+} 制备结构可控的羧基淀粉, 与 ENR 界面反应构筑 β -羟基酯交换键, 羧基含量 57%, 微米 OST 含量为 30 phr 的 ENR/OST 其经过 2 次反复加工, 2 次再加工样品拉伸强度下降幅度均不超过 12%, 具有抗菌和可再加工性能. 可见基于 β -羟基酯动态共价键 Vitrimer 具可反复加工优点, 且仍具优异的弹性、耐磨性和拉伸性能, 为制备可循环使用的橡胶材料提供新策略.

甲壳素(chitin, Ch)具价格低廉、来源广泛、可生物降解等优点, 是用于补强 NR 的天然多糖生物基材料^[17]. 但其自身的强氢键作用力导致 Ch 微米级粒子易发生聚集难以均匀分散且与 NR 分子链界面结合差, 严重限制了其增强效果^[18,19]. 通过马来酸酐酰化改性, 可在甲壳素分子链中引入羧基($-COOH$), 互斥的二级氢键作用力降低 Ch 聚集, 并能与 ENR 界面反应构建基于 β -羟基酯键的动态交联网络^[20], 获生物基 Vitrimer 材料.

本研究制备了马来酸酐改性甲壳素(MCh), 系统表征 ENR/MCh Vitrimer 的界面反应机理、微观结构演变、动态力学性能及可再加工行为. 本研究首次将 MCh 作为大分子交联剂引入 ENR 基体, 构建 β -羟基酯键动态网络, 研究内容丰富了高分子复合材料界面反应种类和生物基 Vitrimer 材料体系, 为制备可循环使用橡胶制品提供新技术, 有力推动橡胶产业的可持续发展.

1 实验部分

1.1 实验材料

环氧化天然橡胶(ENR, 环氧度 50%)购于中国热带农业科学院农产品加工研究所, 甲壳素(MCh)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 马来酸酐(MA, 99%)、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)、1,2-二甲基咪唑(DMI, 99%)和醋酸锌($Zn(OAc)_2$, 99%)购于上海麦克林生化科技有限公司.

1.2 马来酰化甲壳素(MCh)的制备与结构表征

MCh 的制备具体步骤如下: 60.9 g 甲壳素(Ch)与 14.7 g 马来酸酐(MA)在 90 °C 下反应 3 h, 期间偶尔搅拌. 反应完成后加入过量乙醇洗涤 5 次后抽滤, 将甲壳素置于 50 °C 鼓风烘箱中干燥至恒重即可得到产物 MCh0.5 (投料摩尔比, 甲壳素: 马来酸酐 = 1:0.5). 所得产物按照马来酸酐投料摩尔比命名为 MCh0.5、MCh1、MCh2、MCh3, 并对其进行结构表征.

1.3 环氧化天然橡胶/酰化甲壳素(ENR/MCh) Vitrimer 的制备

采用密炼共混法与热压硫化法制备 ENR/MCh Vitrimer. 在密炼机(SHRTOI-55-200, 广州盛思杭金属制品有限公司)中将 ENR、MCh、1 phr BHT、1 phr DMI 和 1 phr $Zn(OAc)_2$ 混合至均匀分散. 得到的混合物于平板硫化机中以 180 °C、15 MPa 硫化 30 min 后以 25 °C、15 MPa 冷压 10 min 得到 ENR/MCh Vitrimer. 所制备的 ENR/MCh Vitrimer 依组分比例命名, 例如 ENR/30MCh0.5 表示在 100 phr ENR 中加入 30 phr MCh0.5 材料. 经前期探索实验发现, MCh0.5 与 ENR 共混复合材料后力学性能较优. 因此, 除非另有特别说明, 后续实验均以 MCh0.5 作为填料, 并简称为 MCh. 作为对照实验, ENR/Ch 复合材料同步采用相同工艺制备, 并遵循统一命名规则(如 ENR/30Ch 代表 100 phr ENR 中添加 30 phr Ch 材料).

1.4 测试与表征

衰减全反射模式(ATR)的傅里叶变换红外光谱(FTIR)由 Bruker Vertex 波谱仪(INVENIO S, 德国 Bruker)测得, 扫描范围为 4000~400 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} . X 射线光电子能谱(XPS)测试采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 ESCALAB XI+ 型能谱仪, 其能量分辨率为 0.48 eV, 成像空间分辨率为 1 μm . 微观形貌表征采用扫描电子显微镜(SEM, GeminiSEM560, 德国 Zeiss)对样品的低温脆断面进行观察.

样品的交联密度通过平衡溶胀法测定. 将 5 份 0.5 g 样品在甲苯中浸泡 5~7 天直至溶胀平衡后从甲苯浸泡液中取出样品并用吸水纸快速擦拭样品表面, 记录此时样品重量. 将记录重量的样品置于 60 °C 的烘箱中干燥至恒重后, 再次记录样品重量. 然后根据经典的 Flory-Rehner 方程(公式(1))计算交联密度:

$$V_e = - \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + xV_r^2}{V_1 \left(V_r^{1/3} - \frac{V_r}{2} \right)} \quad (1)$$

式中, V_e 为交联密度, 单位为 mol/cm^3 ; x 为 ENR-甲苯相互作用参数, 其值为 0.34; V_1 为甲苯的摩尔体积 ($106.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$); V_r 为样品的摩尔体积, 单位为 cm^3/mol , 根据公式(2)计算:

$$V_r = \frac{m_2/\rho_2}{m_2/\rho_2 + m_1/\rho_1} \quad (2)$$

式中, ρ_1 为甲苯密度, 值为 $0.865 \text{ g}/\text{cm}^3$; 和 ρ_2 为 ENR 的密度, 值为 $0.96 \text{ g}/\text{cm}^3$; m_1 和 m_2 为甲苯和样品的质量(已去除填料质量), 单位为 g . 最终结果取平均值.

单轴拉伸测试在 U-CAN UT-2060 拉伸机(中国台湾优肯科技有限公司(U-CAN))上进行, 测试标准为 ISO 37—2005《硫化橡胶成热塑性橡胶拉伸应力应变特性的测定》, 测试温度为室温, 拉伸速率为 $500 \text{ mm}/\text{min}$. 每组样品均进行 5 次测试, 最终结果取平均值.

示差扫描量热(DSC)测试在仪器 TA SDT650 (美国 TA 公司)上进行, 测试温度范围为 $-50 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 以氮气为保护气. 动态热力学分析(DMA)测试在 TA DMA Q850 设备上, 样品测试温度范围为 $-60 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$, 测试频率为 1 Hz , 升温速率为 $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 所有样品均裁剪为 $10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的片材, 测试模式均为拉伸模式. 热容增量(ΔC_p)均通过公式(3)计算^[21]:

$$\Delta C_p = \Delta H / \Delta T \quad (3)$$

式中, ΔH 与 ΔT 分别为玻璃化转变温度(T_g)处的焓值变化值和温度变化值.

应力松弛测试中, 所有样品均采用 Q850 动态热机械分析仪(美国 TA 公司)进行测试. 测试温度为 160 、 170 、 180 、 190 、 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 所有样品均裁剪为 $10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的片材, 初始应变均为 10% , 测试开始前所有样品均在实验温度平衡 10 min . 由应力松弛测试结果计算活化能(E_a)按公式(4)计算:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

式中, τ 为松弛时间(s), R 为摩尔气体常数, T 为热力学温度(K).

应变回复实验中, 所有样品均采用 Q850 动态热机械分析仪(美国 TA 公司)进行测试. 其中, 变

温 $30 \text{ }^\circ\text{C} + 180 \text{ }^\circ\text{C}$ 测试时使用交变应力: $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下施加 0.06 MPa 应力 5 min 后撤去外力并保持 3 min , 循环 2 次后升温至 $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 随后施加 0.06 MPa 应力 15 min 后撤去外力保持 3 min , 循环 3 次.

2 结果与讨论

2.1 ENR/MCh 界面反应机理的研究

马来酸酐能与甲壳素(Ch) C-6/C-3 位羟基发生亲核开环酰化反应, 如图 1(a)所示, 在 Ch 分子链上引入羧基官能团($-\text{COOH}$), 以获得与 ENR 反应的基团. 采用红外光谱对产物进行表征, 结果如图 2(a)所示, 相较于原始 Ch, 马来酰化甲壳素(MCh)在 1723 cm^{-1} 处出现新吸收峰, 归属于羧基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, 且强度随马来酸酐投料比的增加而增强^[22]. 进一步采用 XPS 分析其结构, 其结果如图 2(b)所示. 相较于 Ch 的特征峰——羟基/醚键氧($\text{C}-\text{O}-\text{C}/\text{C}-\text{OH}$, 532.0 eV)和酰胺羰基氧($\text{N}-\text{C}=\text{O}$, 530.5 eV), MCh 在 531.6 eV 处出现了归属于羧基氧($\text{O}-\text{C}=\text{O}$)的新特征峰^[23,24], 由红外和 XPS 表征结果证明实验产物为 MCh.

将 MCh (马来酸酐投料比为 0.5)与 ENR 共混, 旨在通过 MCh 的羧基与 ENR 的环氧基生成 β -羟基酯键, 构建动态可逆交联网络(图 1(b)和 1(c)). 对纯 ENR、ENR/30Ch 及 ENR/MCh 体系进行 FTIR 分析, 结果如图 2(c)所示. 当 MCh 添加量从 10 phr 增至 40 phr , ENR/MCh 在 875 cm^{-1} 处的环氧特征峰逐渐减弱, 1723 cm^{-1} 吸收峰红移至 1730 cm^{-1} , 并在 3449 cm^{-1} 处出现宽羟基峰, 证实了 β -羟基酯键的形成^[25]. 此外, 1730 cm^{-1} 处酯键特征峰峰强随 MCh 含量增加而增强. 上述结果表明, MCh 含量的增加促进体系中酯键浓度(或摩尔量)相应升高, 进而增加两相界面化学键合的比例, 提高 ENR/MCh 界面相容性及交联密度.

采用溶胀实验进行交联密度测试, 结果如图 2(d)所示, 纯 ENR 与 ENR/30Ch 交联密度分别仅为 2.1×10^{-6} 与 $2.3 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^3$, 而 ENR/MCh 交联密度随着 MCh 添加量增加而上升, 其中 ENR/40MCh 交联密度达到 $2.8 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{cm}^3$, 较纯 ENR 提高了 132 倍. MCh 与 ENR 构筑 β -羟基酯键交联结构, 限制 ENR 链段运动并减小分子间距, 从而抑制溶剂渗透和材料溶胀. 采用硫化曲线表征 ENR、ENR/30Ch 与 ENR/MCh 扭矩演变

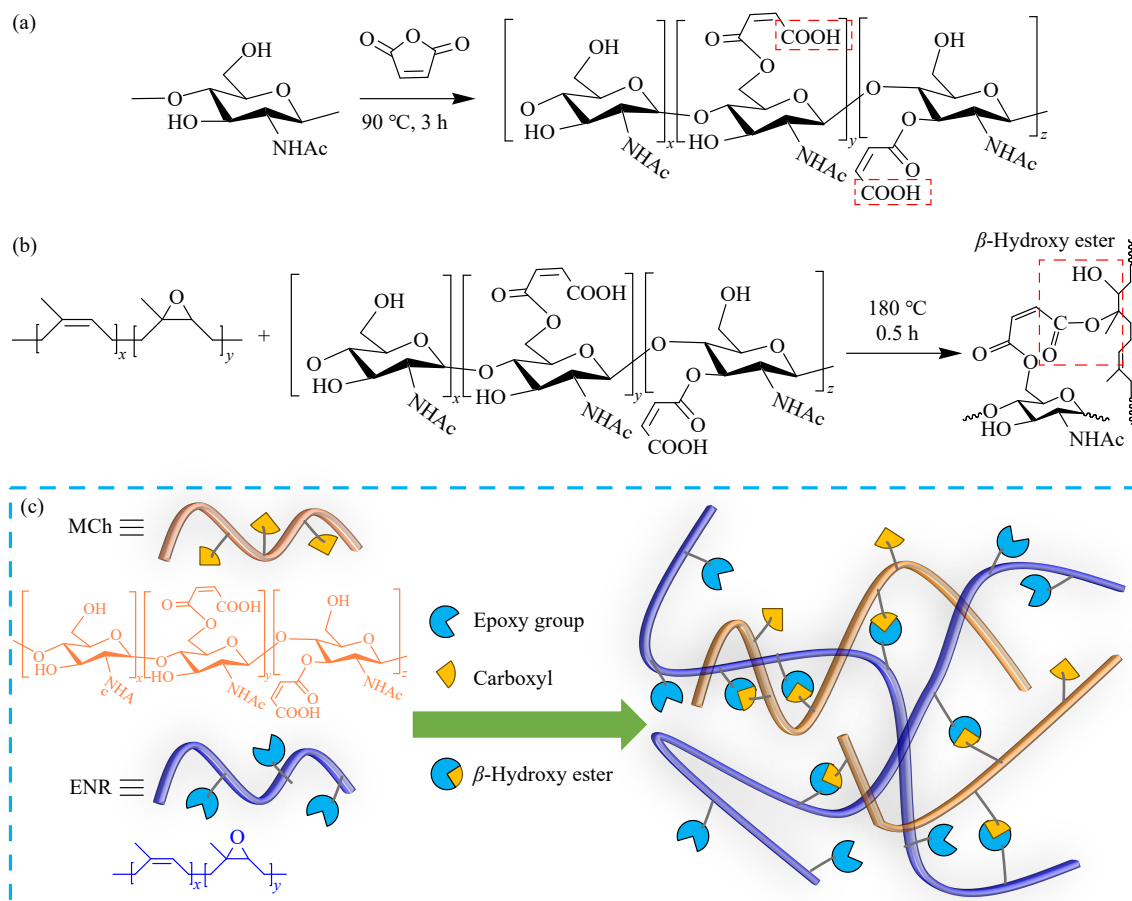


Fig. 1 Schematic illustration of the preparation of (a) MCh and (b) ENR/MCh Vitrimers; (c) the network structure of ENR/MCh Vitrimers.

规律, 结果如图2(e)所示. 纯ENR因受热氧化自交联导致扭矩轻微上升. 因Ch物理结合作用, ENR/30Ch的扭矩值在120 min内从1.6 dN·m缓慢升至7.0 dN·m, 而ENR/30MCh则从2.1 dN·m上升至23.8 dN·m. 这归因于MCh与ENR在180 °C下的界面酯化反应及大分子交联剂作用, 形成基于 β -羟基酯键的交联结构, 从而提高了扭矩. 同时, 随MCh含量增加(10~40 phr), 复合材料的扭矩上升速率增加. 在相同反应时间内, 随着MCh含量增加, 环氧基团与羧基的酯交换比例上升, 以 β -羟基酯键为主的交联网络密度提高. 此外, MCh的刚性粒子阻碍ENR分子链运动及部分物理结合协同作用, 使得ENR/MCh扭矩增加. 由FTIR、XPS、交联密度测试与硫化曲线测试结果表明, MCh为大分子交联剂, ENR/MCh形成了以 β -羟基酯键为化学交联的动态网络结构.

进一步探究交联结构对ENR/MCh力学性能的影响规律, ENR、ENR/30Ch与ENR/MCh体系的

单轴拉伸曲线如图2(f)所示. 纯ENR和ENR/30Ch的拉伸强度和断裂伸长率分别仅为1.0 MPa、258%和3.3 MPa、566%. 而ENR/30MCh拉伸强度和断裂伸长率分别达到8.4 MPa和189%, 拉伸强度是纯ENR和ENR/30Ch的8.4倍和2.5倍. MCh与ENR界面形成的 β -羟基酯键交联结构, 增加界面相容性以及填料的增强效应, 这种共价界面有效地促进了橡胶链的界面应力传递和链取向, 减少复合材料界面应力集中, 从而提升了ENR/30MCh的力学性能. 随着MCh添加量增加, 其自集聚引起的应力集中降低了复合材料的力学性能.

2.2 ENR/MCh 复合材料形貌

采用SEM对ENR、ENR/30Ch与ENR/MCh的微观形貌进行表征. 如图3所示, ENR/30Ch和ENR/MCh(图3(c)~3(f))呈现出“海岛”结构. 与ENR/30Ch相比, ENR/30MCh中MCh在ENR基体分散的颗粒尺寸从3.9 μm 下降至0.9 μm . ENR/30Ch界面清晰且分界明显, 表明其界面相容性差(图3(b)与右上Ch放大图). 图3(c)~3(f)展示了

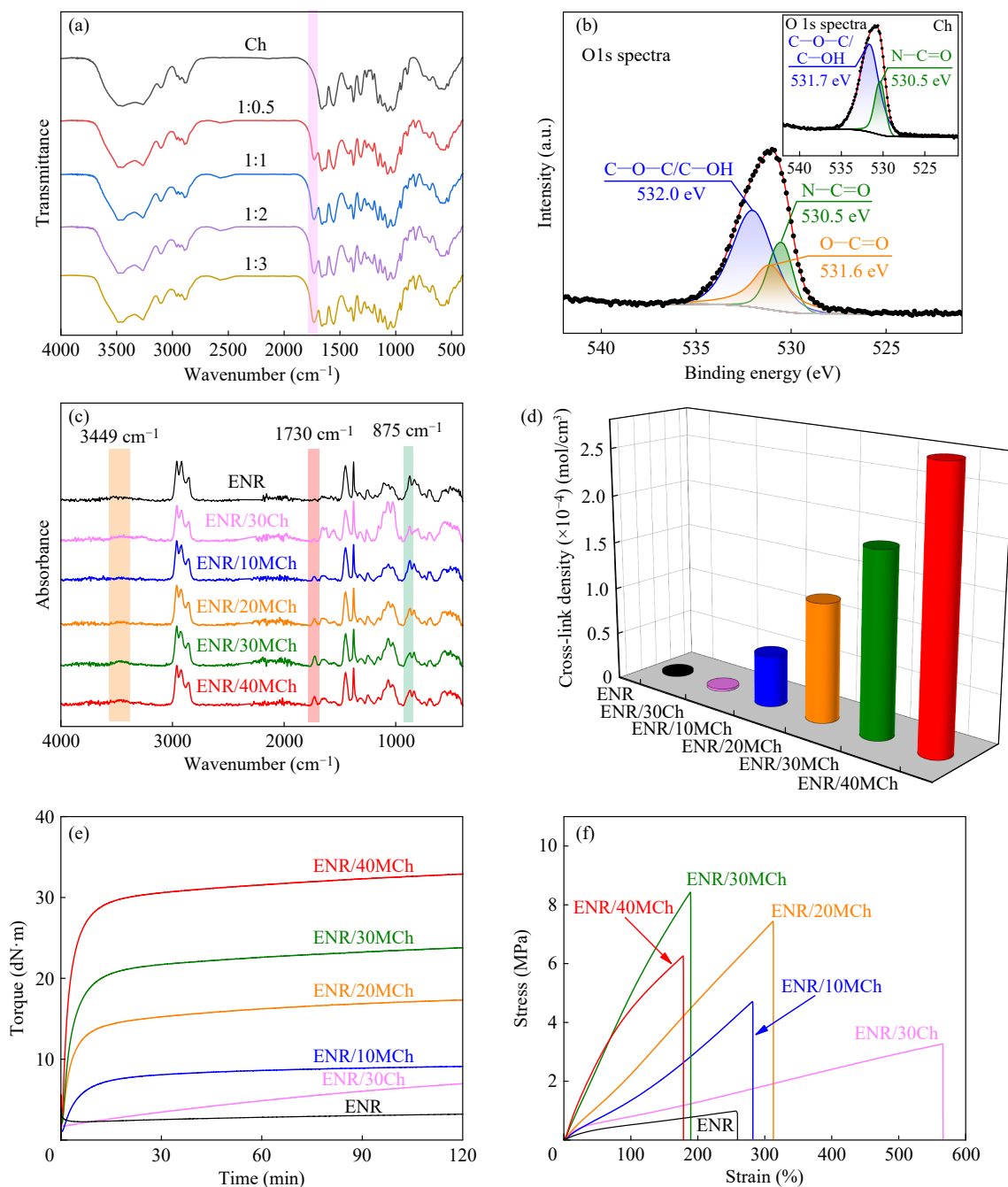


Fig. 2 (a) FTIR spectra of Ch and MCh prepared with different feed ratios; (b) XPS spectra of O 1s for MCh and Ch (Top right corner image); (c) FTIR spectra of ENR, ENR/30Ch and ENR/MCh; (d) Cross-link density of ENR, ENR/30Ch and ENR/MCh; (e) The curing curves of ENR, ENR/30Ch and ENR/MCh; (f) Stress-strain curves of ENR, ENR/30Ch and ENR/MCh.

ENR/MCh体系的断面形貌特征, MCh颗粒被较好的包覆在橡胶连续相里, MCh和ENR基体相界面较为模糊(见右上MCh放大图), 显示良好的界面相容性. 这归因于MCh与ENR界面反应构建 β -羟基酯键的化学交联结构, 显著增强填料-基体相互作用力, 提供界面结合力, 从而增强ENR/MCh力学性能, SEM表征结果与拉伸性能分析结果一致.

2.3 ENR/MCh动态力学性能的研究

通过DMA测试了ENR、ENR/30Ch与ENR/MCh体系的动态力学性能, 并通过DSC测试其热性能. DMA结果如图4(a)和4(b)所示, 与纯ENR相比, ENR/40MCh在 -50 和 45 $^{\circ}\text{C}$ 时的 E' 值分别提高了188.0%和842.9%, 同时, 随着MCh含量从0 phr增至40 phr, ENR/40MCh的 T_g 从 -11.2 $^{\circ}\text{C}$ 提升至 6.6 $^{\circ}\text{C}$, 结果说明ENR基体中加入MCh

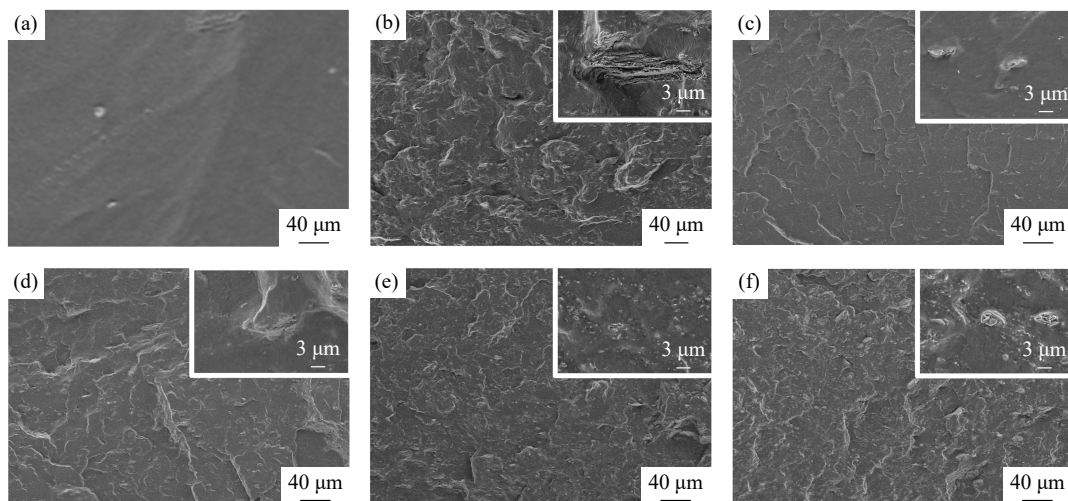
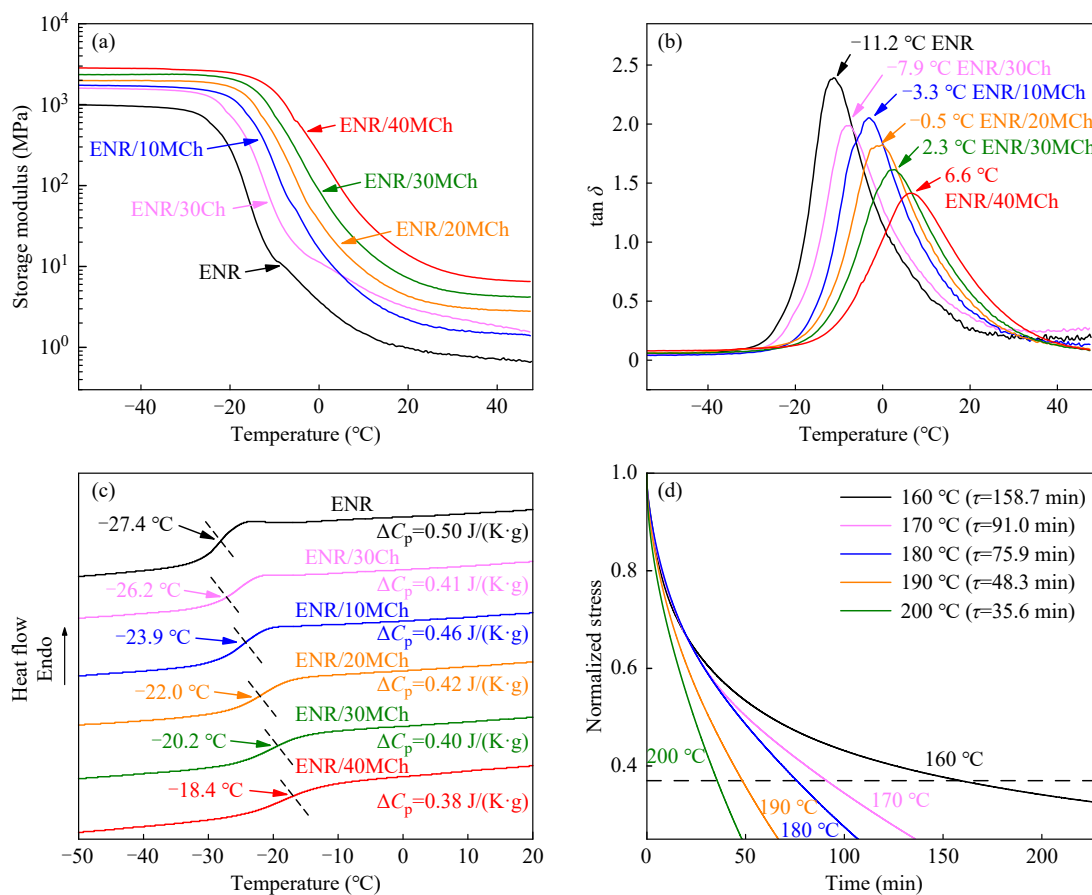


Fig. 3 SEM images of (a) ENR; (b) ENR/30Ch; (c) ENR/10MCh; (d) ENR/20MCh; (e) ENR/30MCh; (f) ENR/40MCh.

后, 复合材料的储能模量(E')和玻璃化转变温度(T_g)均有明显提高. MCh 与 ENR 反应生成 β -羟基酯键化学交联结构, 减小了 ENR 分子链间距与自由体积, 限制分子链段运动并减小自由体积. DSC 结果与 DMA 一致, ENR 的 T_g 由 -27.4°C 提升至 ENR/40MCh 的 -18.4°C . 此外, 随着 MCh 含量从 10 phr 增至 40 phr, 复合材料的 ΔC_p 值持续降低,

从 $0.46 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{g})$ 下降至 $0.38 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{g})$. 由于界面相互作用增强, 增加了界面的热传导效率, 同时有效限制了高分子链段的运动, 减少玻璃化转变过程中可弛豫单元数量, 降低了复合材料的 ΔC_p 值.

ENR/MCh 的动态可逆特性测试结果如图 4(d) 和 4(e) 所示. 在 160°C 下 ENR/30MCh 松弛时间为 158.7 min , 而当温度增加至 200°C , 其松弛时间



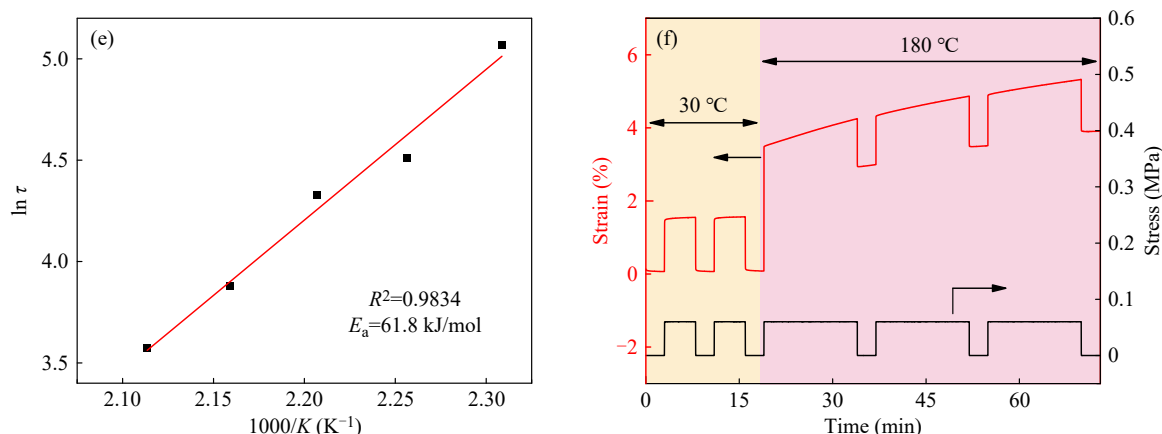


Fig. 4 (a) Storage modulus-temperature curves of ENR, ENR/30Ch and ENR/MCh; (b) $\tan \delta$ -temperature curves of ENR, ENR/30Ch and ENR/MCh; (c) DSC curves of ENR, ENR/30Ch and ENR/MCh; (d) Stress relaxation curves of ENR/30MCh; (e) Fitting of τ to the Arrhenius law for ENR/30MCh; (f) Strain recovery curves of ENR/30MCh.

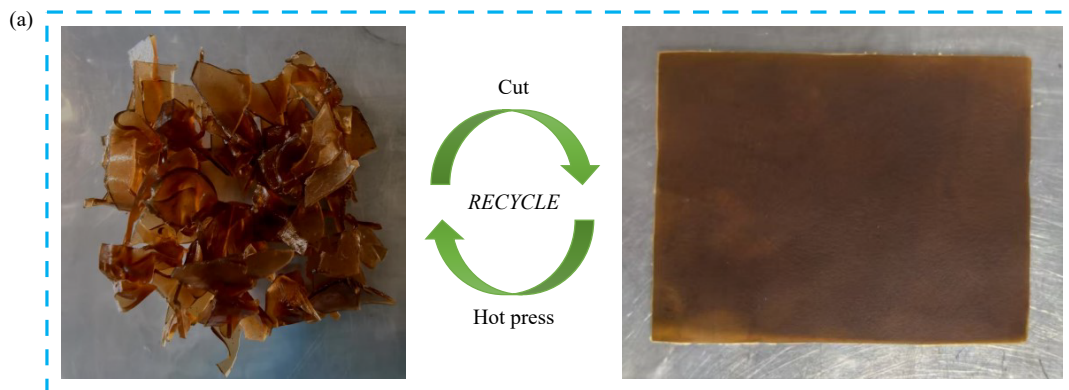
仅为35.6 min, 降低了77.6%(图4(d)). 由于 β -羟基酯键的酯交换速率随着温度的升高而上升, 交联网络更容易发生拓扑重排以释放应力^[26]. 图4(e)所示的松弛时间 Arrhenius 曲线($\ln \tau$ -1000/T)表明, ENR/30MCh的酯交换反应活化能仅为61.8 kJ/mol. 该数值低于现有 ENR Vitrimer 文献报道, 说明该材料具有高反应活性^[27]. 应变回复测试结果如图4(f)所示, ENR/30MCh在30 °C和小变形条件下表现出交联橡胶的可逆变形行为, 外力撤除后能够完全恢复. 然而当温度升至180 °C时, 材料表现为蠕变行为, 外力撤除后变形无法完全恢复. 在此温度下, 由于MCh与ENR界面处酯交换反应的激活, 促使拓扑网络实现动态重排而提高分子链运动能力, 从而表现出黏性变形^[28]. 等温和非等温应变回复测试结果证实了ENR/30MCh Vitrimer具有动态可逆的拓扑网络结构, 展示出“低温热固-高温热塑”的特性.

2.4 ENR/MCh 再加工性能分析

采用重复加工实验评估其再加工性能(将原

始样品剪碎后在180 °C、15 MPa条件下热压60 min, 获平整光滑的样品), 如图5(a)所示. 对原样及2次再加工样品进行拉伸、DMA以及交联密度测试, 测试结果如图5. ENR/30MCh的抗拉强度和断裂伸长率回收率在第一次再加工分别为88.1%(7.4 MPa)和90.5%(171%), 第二次再加工为93.2%(6.9 MPa)和90.1%(154%). 经过2次再加工, ENR/30MCh拉伸性能衰减率均低于12%, 这种良好的再加工性能归因于 β -羟基酯键的低活化能(61.8 kJ/mol, 图4(e)), ENR/30MCh在适宜条件下通过酯交换实现拓扑网络重排. 尽管重复加工过程中酰化甲壳素热氧化降解与ENR分子链的热致断链反应形成协同劣化作用, ENR/30MCh仍表现出良好的循环加工性.

DMA测试与交联密度测试结果如图5(d)和5(e)所示. ENR/30MCh的 T_g 与交联密度分别为2.3 °C和 1.9×10^{-4} mol/cm³, 第一次再加工后分别升至6.7 °C和 2.2×10^{-4} mol/cm³; 第二次再加工后进一步升至9.8 °C和 2.3×10^{-4} mol/cm³. 这一变化



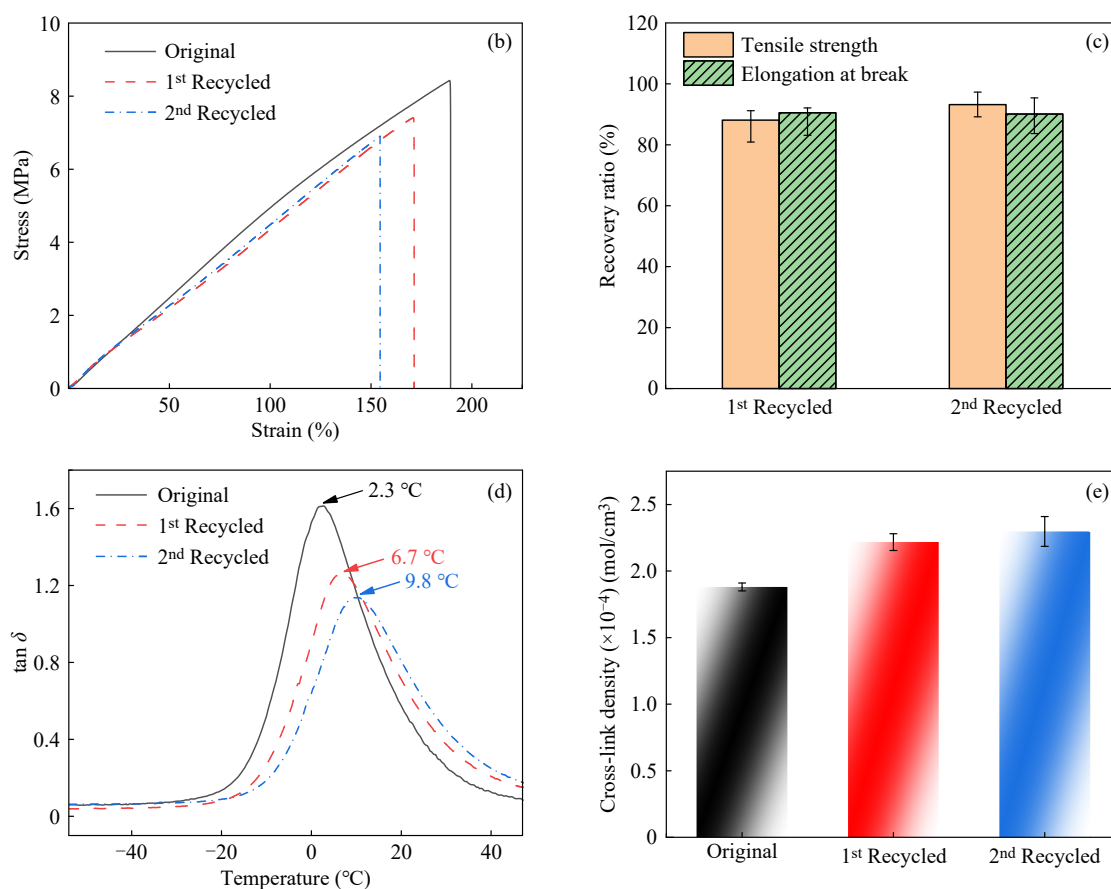


Fig. 5 (a) Hot pressing reprocessing of ENR/30MCh; (b) Original and recovered stress-strain curves of ENR/30MCh; (c) Recovery of tensile strength and elongation at break for recycled ENR/30MCh samples; (d) $\tan \delta$ -temperature curves of the original and recycled ENR/30MCh; (e) Cross-link density of the original and recycled ENR/30MCh.

主要源于再加工过程中界面反应 β -羟基酯键成键比例增加, 共价交联网络进一步限制了高分子链段运动, 导致交联密度与 T_g 的增加. 同时, 高温加工条件下, ENR与MCh发生一定程度的热氧交联反应, 额外增加了交联点. 因此ENR/30MCh可通过界面 β -羟基酯键交换实现动态共价结构的重排, 实现可循环再加工性能.

3 结论

以MCh作为大分子交联剂与ENR通过界面反应成功制备了一种可再加工生物基 Vitrimer,

构建基于 β -羟基酯键的动态可逆交联网络增强了MCh与ENR的界面相容性并展示出“低温热固-高温热塑”的特性. 当MCh含量为30 phr时, ENR/30MCh Vitrimers的拉伸强度达到8.4 MPa, 是纯ENR的8.4倍. 同时该材料展现出良好的再加工性能, 其61.8 kJ/mol的低酯交换活化能促使拓扑网络通过 β -羟基酯键交换反应实现高效重排, 在两次循环加工仍保持88%以上的拉伸强度和断裂伸长率. 该生物基 Vitrimer的动态交联网络为可循环橡胶制品开发提供了新途径, 为高分子复合材料界面增容提供新方法.

REFERENCES

- 1 Tang, Z. H.; Liu, Y. J.; Guo, B. C.; Zhang, L. Q. Malleable, mechanically strong, and adaptive elastomers enabled by interfacial exchangeable bonds. *Macromolecules*, **2017**, 50(19), 7584–7592.
- 2 Seghar, S.; Asaro, L.; Rolland-Monnet, M.; Aït Hocine, N. Thermo-mechanical devulcanization and recycling of rubber industry waste. *Resour. Conserv. Recycl.*, **2019**, 144, 180–186.

- 3 Sun, Y.; Yan, X. S.; Liang, H. H.; Böhm, G.; Jia, L. Rubber recycling: mending the interface between ground rubber particles and virgin rubber. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(42), 47957–47965.
- 4 Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science*, **2011**, 334(6058), 965–968.
- 5 van den Tempel, P.; van der Boon, E. O.; Winkelman, J. G. M.; Krasnikova, A. V.; Parisi, D.; Deuss, P. J.; Picchioni, F.; Bose, R. K. Beyond Diels-Alder: domino reactions in furan-maleimide click networks. *Polymer*, **2023**, 274, 125884.
- 6 Yang, X. L.; Yang, L.; Teng, X. D.; Wang, Q. F.; Wang, Y. Q.; Xu, C. H. Strengthened adipic acid cross-linked epoxidized natural rubber by cellulose nanocrystals. *Cellulose*, **2023**, 30(11), 6971–6988.
- 7 Liu, Y.; Wu, M. L.; Li, Y. D.; Li, L. Y.; Zeng, J. B. Fully biobased and mechanically robust elastomeric vitrimer based on epoxidized natural rubber and dynamic imine bonds. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, 11(48), 17190–17198.
- 8 Chen, Y.; Tang, Z. H.; Zhang, X. H.; Liu, Y. J.; Wu, S. W.; Guo, B. C. Covalently cross-linked elastomers with self-healing and malleable abilities enabled by boronic ester bonds. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(28), 24224–24231.
- 9 Chen, Y.; Tang, Z. H.; Liu, Y. J.; Wu, S. W.; Guo, B. C. Mechanically robust, self-healable, and reprocessable elastomers enabled by dynamic dual cross-links. *Macromolecules*, **2019**, 52(10), 3805–3812.
- 10 Zhang, T. W.; Gao, S. J.; He, Y. H.; Liu, Q. T.; Xu, S.; Zhuang, R. H.; Zeng, S. H.; Yu, J. Y. Development of sustainable desulfurized waste crumb rubber modified asphalt with enhanced self-healing properties. *Constr. Build. Mater.*, **2024**, 451, 138792.
- 11 Xiang, P. C.; Wan, B. Q.; Huang, W. J.; Yang, X.; Yang, X. Y.; Xia, B.; Jung, Y. C.; Zha, J. W. Synergistic dual effect dynamic network regulation of self-healing silicone rubber composites for outdoor insulation. *Compos. Commun.*, **2025**, 56, 102418.
- 12 Van Zee, N. J.; Nicolaÿ, R. Vitrimers: permanently crosslinked polymers with dynamic network topology. *Prog. Polym. Sci.*, **2020**, 104, 101233.
- 13 Li, Y. Y.; Liu, T.; Zhang, S.; Shao, L.; Fei, M. G.; Yu, H.; Zhang, J. W. Catalyst-free vitrimer elastomers based on a dimer acid: robust mechanical performance, adaptability and hydrothermal recyclability. *Green Chem.*, **2020**, 22(3), 870–881.
- 14 Qiu, M.; Wu, S. W.; Tang, Z. H.; Guo, B. C. Exchangeable interfacial crosslinks towards mechanically robust elastomer/carbon nanotubes vitrimers. *Compos. Sci. Technol.*, **2018**, 165, 24–30.
- 15 Wang, J. Y.; Chen, S. B.; Lin, T. F.; Ke, J. H.; Chen, T. X.; Wu, X.; Lin, C. A catalyst-free and recycle-reinforcing elastomer vitrimer with exchangeable links. *RSC Adv.*, **2020**, 10(64), 39271–39276.
- 16 Tong, H. H.; Chen, Y. K.; Weng, Y. X.; Zhang, S. D. Biodegradable-renewable vitrimer fabrication by epoxidized natural rubber and oxidized starch with robust ductility and elastic recovery. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, 10(24), 7942–7953.
- 17 Bai, L.; Liu, L.; Esquivel, M.; Tardy, B. L.; Huan, S. Q.; Niu, X.; Liu, S. X.; Yang, G. H.; Fan, Y. M.; Rojas, O. J. Nanochitin: chemistry, structure, assembly, and applications. *Chem. Rev.*, **2022**, 122(13), 11604–11674.
- 18 Dominic C D, M.; Joseph, R.; Sabura Begum, P. M.; Raghunandan, A.; Vackkachan, N. T.; Padmanabhan, D.; Formela, K. Chitin nanowhiskers from shrimp shell waste as green filler in acrylonitrile-butadiene rubber: Processing and performance properties. *Carbohydr. Polym.*, **2020**, 245, 116505.
- 19 Nie, J. D.; Mou, W. J.; Ding, J. P.; Chen, Y. K. Bio-based epoxidized natural rubber/chitin nanocrystals composites: self-healing and enhanced mechanical properties. *Compos. Part B Eng.*, **2019**, 172, 152–160.
- 20 Aklog, Y. F.; Nagae, T.; Izawa, H.; Morimoto, M.; Saimoto, H.; Ifuku, S. Preparation of chitin nanofibers by surface esterification of chitin with maleic anhydride and mechanical treatment. *Carbohydr. Polym.*, **2016**, 153, 55–59.
- 21 Yang, J. H.; Gao, B. B.; Zhang, S. D.; Chen, Y. K. Improved antibacterial and mechanical performances of carboxylated nitrile butadiene rubber via interface reaction of oxidized starch. *Carbohydr. Polym.*, **2021**, 259, 117739.
- 22 Cao, L. M.; Huang, J. R.; Chen, Y. K. Dual cross-linked epoxidized natural rubber reinforced by tunicate cellulose nanocrystals with improved strength and extensibility. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, 6(11), 14802–14811.
- 23 Zhang, P. F.; Raza, S.; Cheng, Y.; Claudine, U.; Hayat, A.; Bashir, T.; Ali, T.; Ghasali, E.; Orooji, Y. Fabrication of maleic anhydride-acrylamide copolymer based sodium alginate hydrogel for elimination of metals ions and dyes contaminants from polluted water. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 261(Pt 1), 129146.
- 24 Liu, T. G.; Wang, Y. T.; Li, B.; Deng, H. B.; Huang, Z. L.; Qian, L. W.; Wang, X. Urea free synthesis of chitin-based acrylate superabsorbent polymers under homogeneous conditions: effects of the degree of deacetylation and the molecular weight. *Carbohydr. Polym.*, **2017**, 174, 464–473.
- 25 Han, H. C.; Zhang, X. J.; Kuang, W.; Tian, H. L.; Wang, X. Self-healing and recyclable elastomer based on epoxidized natural rubber and carboxylated-chitosan. *Compos. Commun.*, **2023**, 40, 101594.

- 26 Salach, S.; Das, A.; Wießner, S.; Stapor, M. Vitrimer-like material based on a biorenewable elastomer crosslinked with a dimeric fatty acid. *Eur. Polym. J.*, **2021**, 151, 110452.
- 27 Liu, Y. J.; Tang, Z. H.; Wu, S. W.; Guo, B. C. Integrating sacrificial bonds into dynamic covalent networks toward mechanically robust and malleable elastomers. *ACS Macro Lett.*, **2019**, 8(2), 193–199.
- 28 Kar, G. P.; Saed, M. O.; Terentjev, E. M.. Scalable upcycling of thermoplastic polyolefins into vitrimers through transesterification. *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8(45), 24137–24147.

Research Article

Fabrication and Reprocessability of Epoxidized Natural Rubber/Maleated Chitin Vitrimer

Hui-juan Lu^{1,2}, Bo Wu³, Si-wu Wu⁴, Shui-dong Zhang^{1,2*}, Bao-chun Guo⁴

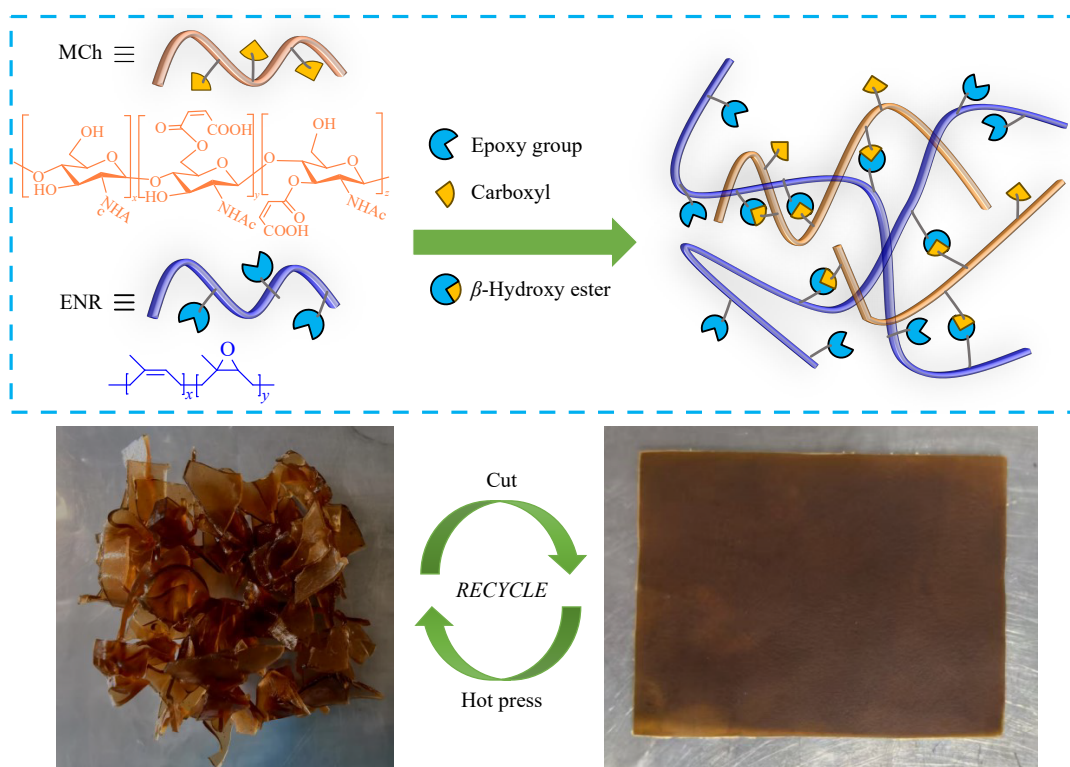
(¹Institute of Emergent Elastomers, School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

(²Guangdong Provincial Key Laboratory of Technique and Equipment for Macromolecular Advanced Manufacturing, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

(³National Industrial Innovation Center of Advanced Polymer Materials, Guangzhou 510632)

(⁴Institute of Emergent Elastomers, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Preparation of a recyclable bio-based epoxidized natural rubber (ENR) Vitrimer using natural polysaccharide as a macromolecular crosslinker is an effective strategy to address resource waste and high carbon emissions caused by the difficulty in recycling vulcanized rubber. However, natural polysaccharides struggle to undergo interfacial reactions with rubber and exhibit poor compatibility. In this study, maleic anhydride-modified



* Corresponding author: Shui-dong Zhang, E-mail: starch@scut.edu.cn

chitin (MCh) was used as a macromolecular crosslinker to construct a dynamic crosslinking network based on β -hydroxy ester bonds with ENR through thermal processing interfacial reactions. The structure was characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), equilibrium swelling, and vulcanization curve tests. Mechanical properties, dynamic mechanical properties, and reprocessability were evaluated through uniaxial tensile testing, dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC), stress relaxation, and strain recovery tests. The results showed that the β -hydroxy ester bonds crosslinking structure formed at the MCh-ENR interface enhances interfacial compatibility. When 30 phr of MCh was added, the tensile strength of the ENR Vitrimer was 8.4 times that of neat ENR. Moreover, its ester exchange activation energy was only 61.8 kJ/mol, and after two processing cycles (180 °C, 15 MPa vulcanization for 30 min), the tensile strength retention rate was $\geq 88\%$, demonstrating the advantages of the dynamic crosslinking network's rearrangement for repeated processability. These findings provide new insights for preparing high-performance, recyclable ENR Vitrimers and offer a novel approach for enhancing interfacial compatibility in composite materials.

Keywords Maleated chitin, Epoxidized natural rubber, Bio-based Vitrimer, Reprocessability