

• 研究论文 •

己二酸基环氧树脂类玻璃高分子及其玻纤增强复合材料

王宗涛^{1,3*} 邱玉浩^{1,2} 李政洁¹ 崔智博¹ 赵亚奇¹ 冯巧¹

(1. 河南城建学院材料与化工学院, 平顶山 467000; 2. 太原理工大学轻纺工程学院, 太原 030600;
3. 河南瑞朗达新材料有限公司, 平顶山 467000)

摘要: 己二酸作为高分子材料合成的重要原料, 可用于构建具有拓扑结构重组能力的环氧类玻璃高分子(vitrimer)。本研究系统阐明了己二酸/环氧树脂体系的固化反应机理与网络结构特征, 通过分子热运动分析和流变测试揭示了材料的热可逆交联行为与黏弹弛豫规律。针对传统环氧 vitrimer 材料的本征脆性问题, 采用玻璃纤维进行增强增韧改性。实验结果表明, 所制备的复合材料在保持动态共价网络的同时, 拉伸强度提高 100%, 断裂伸长率增加 200%, 实现了界面化学键作用、纤维桥联效应和网络拓扑重构等多重增韧机制的协同效应。研究不仅从分子层面阐明了羧酸基 vitrimer 材料的结构-性能关系, 更通过复合改性技术显著提升了材料的力学性能, 为解决己二酸产能过剩问题提供了创新解决方案, 对促进绿色循环经济发展具有重要工程应用价值。

关键词: 环氧树脂; 类玻璃高分子; 己二酸; 结构变化; 复合材料

Adipic Acid-based Epoxy Vitrimer and Its Glass Fiber Reinforced Composites

WANG Zong-tao^{1,3*}, QIU Yu-hao^{1,2}, LI Zheng-jie¹, CUI Zhi-bo¹, ZHAO Ya-qi¹, FENG Qiao¹

(1. College of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467000, China; 2. College of Textile Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030600, China; 3. Henan Ralead New Materials Co., Ltd, Pingdingshan 467000, China)

Abstract: Adipic acid is a critical raw material for polymer synthesizing, and can be used to prepare vitrimer materials with topological structure rearrangement. Through molecular thermal motion analysis and rheological characterization, the thermally reversible crosslinking behavior and viscoelastic relaxation law of the material were revealed. To address the intrinsic brittleness of conventional epoxy vitrimers, glass fibers were introduced for reinforcement and toughening. The composite maintains its reversible network structure while doubling the tensile strength and tripling the elongation at break. This performance improvement arises from synergistic interactions among multiple toughening mechanisms, including interfacial chemical bonding, fiber-bridging effects, and network topological reorganization. The research reveals the molecular-level structure-property relationship of carboxylic acid-based vitrimers and achieves breakthrough mechanical performance *via* composite modification. This innovative approach provides a sustainable solution to address adipic acid overcapacity while demonstrating significant engineering value for promoting green circular economy development. The developed material shows promising potential for industrial applications requiring recyclable high-performance polymers.

2025-05-25 收稿, 2025-07-19 录用, 2025-09-01 网络出版

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目(项目号 25B430035), 河南省自然科学基金青年基金(项目号 252300421533), 河南省住建厅科研开发项目(项目号 K2316), 河南省科技攻关项目(项目号 252102230151)

* 通信联系人: 王宗涛, E-mail: ztwang@huuc.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.155

Keywords: Epoxy resin; Vitrimer; Adipic acid; Structure arrangement; Composite

引用: 王宗涛, 邱玉浩, 李政洁, 崔智博, 赵亚奇, 冯巧. 己二酸基环氧树脂类玻璃高分子及其玻纤增强复合材料. 高分子通报, 2025, 38(10), 1546–1556.

Citation: Wang, Z. T.; Qiu, Y. H.; Li, Z. J.; Cui, Z. B.; Zhao, Y. Q.; Feng, Q. Adipic acid-based epoxy vitrimer and its glass fiber reinforced composites. *Polym. Bull. (in Chinese)*, 2025, 38(10), 1546–1556.

己二酸是一种具有重要工业价值的有机二元羧酸, 可参与成盐反应、酯化反应、酰胺化反应等多种化学反应, 并能与二元胺或二元醇发生缩聚反应形成高分子聚合物。作为一种合成聚酯^[1,2]、聚酰胺^[3]、聚氨酯^[4]的关键原料, 己二酸在化工生产、有机合成工业、医药、润滑剂制造领域具有广泛应用^[5]。其产量在所有二元羧酸中位居第二, 仅次于对苯二甲酸。近年来, 全球己二酸产能保持持续增长趋势, 2023年我国己二酸产能达374万t, 产量为230万t, 行业整体开工率约为60%, 表明市场存在供给过剩的现象。己二酸的传统下游需求相对稳定, 产能过剩可能引发市场风险和社会问题。因此, 开发以己二酸为原料的新型材料来应对市场需求变化, 不仅有利于消化过剩产能, 更能促进己二酸产业的可持续发展。

2011年, Leibler课题组^[6]研究发现, 羧酸及酸酐可与环氧化合物在催化剂作用下反应, 生成具有交换反应活性的 β -羟基酯结构, 并基于可逆酯交换反应, 开发出具有可重复热加工特性的新型环氧树脂材料, 即vitrimer(类玻璃高分子)材料^[7,8]。Vitrimer材料的出现, 模糊了交联型热固性聚合物与线性热塑性聚合物之间的显著差异, 结合了热固性聚合物的高性能与热塑性聚合物的可加工性, 逐渐成为高性能高分子领域的研究热点^[9]。随着研究的深入, 动态双硫键^[10,11]、亚胺键^[12,13]、硼酸酯键^[14–16]、氨基甲酸酯键^[17–19]、间乙烯胺酯键^[20,21]、硅氧键^[22,23]等不断被用作开发种类多样、功能各异的材料。

目前世界上关于vitrimer材料的研究日益深入, 所开发的种类不断增多, 但实现vitrimer材料的商品化应用及规模化生产仍任重道远。其中, 环氧vitrimer的研究起步较早, 技术成熟度较高。考虑到原料生产规模、供应链稳定性及成本等因素, 己二酸较其他有机多元羧酸在生产环氧vitrimer方面更具市场竞争力。本研究以己二酸为原料制备了己二酸基环氧vitrimer, 深入探究了

反应过程中的凝胶化现象和热固化行为, 并对材料的热稳定性、黏弹性、机械性能等进行了研究, 为环氧树脂vitrimer材料的工业化生产和应用提供了理论数据依据。

1 实验部分

1.1 试剂

环氧单体为双酚A二缩水甘油醚型环氧预聚物(DGEBA), 南通星辰合成材料有限公司生产, 型号E51, 产品牌号WSR618, 环氧值0.51 mol/100g; 己二酸(99%)、乙酰丙酮锌(97%)、玻璃纤维粉末, 购自上海泰坦科技股份有限公司。

1.2 实验过程

称取20.00 g的环氧单体、7.45 g己二酸、1.34 g乙酰丙酮锌催化剂置于聚四氟乙烯烧杯中, 在室温下搅拌使固化剂和催化剂粉末均匀分散于液态环氧单体中, 玻纤增韧样品制备时同步加入玻璃纤维粉末。搅拌过程中将烧杯加热到160 °C, 使反应物逐渐变稀并形成均相体系, 继续反应一段时间后得到橡胶状的弹性体, 将制备好的环氧vitrimer趁热剪碎, 降至室温后, 环氧vitrimer转变为坚硬的固体。投料时控制反应物中环氧基团与羧基的官能团摩尔比为1:1, 催化剂乙酰丙酮锌的用量分别为环氧基团数摩尔数的0%、5%、10%。使用玻纤增强的样品, 催化剂用量为5 mol%, 玻纤添加量为环氧单体质量的5%、10%、20%、30%。

聚合物材料的成型加工采用模压法。将剪碎后的环氧vitrimer粒料放入金属模具中, 使用平板硫化机在温度160 °C、压力10 MPa条件下热压10 min成型, 分别加工出用于机械性能测试及流变性能测试的样条或圆片。样品在进行重复加工时, 选用相同的条件参数。所用模具为圆形(直径20 mm, 厚度0.5 mm)和哑铃型(有效长度12 mm, 宽度2 mm, 厚度0.5 mm)。

1.3 测试与表征

红外光谱分析(FTIR): 采用PerkinElmer Frontier

红外光谱仪, 衰减全反射(ATR), 测试波长范围 4000~600 cm^{-1} , 扫描次数 4 次。

热失重分析(TGA): 采用的热重分析仪(型号 TGA/SDTA851, Mettler Toledo 公司)进行测试, 容器为 70 μL 氧化铝陶瓷坩埚, 测试过程中使用氮气作为载气, 流速为 50 mL/min , 升温速率为 20 $^{\circ}\text{C/min}$, 测试温度区间为 30~800 $^{\circ}\text{C}$ 。

分子热运动分析及黏弹性测试: 采用 ThermoFisher 公司生产的 HAAKE MARS 60 型旋转流变仪, 夹具选用 20 mm 平行板。使用旋转流变仪监测固化过程时, 将环氧树脂 DGEBA、己二酸、乙酰丙酮锌混合并充分研磨后置于夹具中反应。

拉伸性能测试: 采用电子万能试验机(型号 AI-7000M, 中国台湾高铁科技股份有限公司), 配备 1 kN 传感器与钳形夹具, 测试时先施加 0.01 N 的预加载, 而后以 1 mm/min 的速率加载, 直至样条断裂。

抗冲击测试: 采用长春市元创仪器设备有限公司的 JYC-20B 记忆冲击试验仪, 缺口简支梁测试, 试样为无缺口样条, 试样 10 mm $\times$ 4 mm $\times$ 50 mm。

2 结果与讨论

2.1 环氧 vitrimer 的合成及结构分析

在羧基固化环氧的过程中, 乙酰丙酮锌的催化作用显著, 能够大幅度提高固化效率。在反应初始阶段, 随着温度升高至 160 $^{\circ}\text{C}$, 反应物中各组分熔融、变稀, 体系先表现出黏度降低的现象, 随着开环反应, 进行聚合物的分子量逐渐增大, 进入反应中期, 但因为形成的聚合物分子量偏小, 在 160 $^{\circ}\text{C}$ 高温下仍具有较高的分子运动速率, 因此黏度变化并不明显^[24]。在反应中后期, 体系黏度骤然增大, 出现凝胶化现象并达到凝胶点(p_c)。在反应后期, 羧基逐渐被消耗完, 反应速率减缓, 体系黏度趋于稳定(图 1)。

使用不同用量的催化剂, 体系的黏度变化有显著差异。不使用催化剂时, 己二酸与环氧反应缓慢, 在接近 7000 s 时体系出现凝胶化现象并达到 p_c , 体系反应 12000 s 后黏度数值趋于稳定, 基本固化完全(图 1a 和 1b)。相比之下, 使用 5 mol% 乙酰丙酮锌催化剂的反应体系出现凝胶点的时间在 2000 s 左右, 反应体系黏度在 3000 s 左右趋于

平衡(图 1c 和 1d); 使用 10 mol% 乙酰丙酮锌催化剂的反应体系出现凝胶点的时间在 1100 s 左右, 体系固化完成时间在 2000 s 左右(图 1e 和 1f)。已知反应物中环氧单体和己二酸的用量相同, 虽然使用催化剂可使凝胶点加速到达, 但使用不同催化剂用量的各组反应具有相同的 p_c , 即凝胶点时各组分转化率相等。

Leibler 等^[6]通过实验证明了羧基与环氧发生开环反应, 并通过生成 β -羟基酯结构连接形成聚合物分子, 部分新生成的 β -羟基又可进一步与羧基发生酯化反应形成交联网络, 因此一个环氧基团原则上可以消耗 2 个羧基(图 2a), 可认为该反应体系中环氧基团的官能度为 2。反应物中己二酸-环氧体系的凝胶点可使用 Flory 统计法进行计算(式(1)):

$$p_c = \frac{1}{[r + \rho(f - 2)]^{1/2}} \quad (1)$$

其中, p_c 为凝胶点; r 为基团数比, 本体系 $r=0.5$; ρ 为支化单元分率, 体系中仅环氧单体作为支化单元, $\rho=1$; f 为支化单元的官能度, 本体系支化单元为环氧单体, $f=4$ 。

将 r 、 ρ 、 f 相应数据代入式(1)中, 可得 $p_c=0.816$ 。该式计算是基于官能团等活性假设的前提下进行的, 事实上羧基与环氧、羟基反应的活性不同, 因此实际条件下 f 应小于 4, Flory 统计法计算的凝胶点比实际偏低, 固化体系的实际 p_c 应在 0.816~1.000 之间。结合实验过程中观察到的聚合物反应现象, 使用 5 mol% 催化剂的样品在 40 min 这一时间点时, 聚合反应体系黏度突增, 气泡难以溢出, 出现凝胶化现象。此后, 聚合物黏度曲线平稳, 固化反应基本完成, 储能模量数值逐步达到峰值并稳定。

羧基与环氧反应生成的 β -羟基酯具有较高的酯交换反应活性, 这也是固化产物己二酸基环氧树脂能够重复热加工的原因, 即具备 vitrimer 特性。实验过程中发现, 将 160 $^{\circ}\text{C}$ 温度下固化得到的样品趁热置于模具中热压成型, 可得到片状产品, 材料展现出较好的二次加工性(图 2b)。对片材做 ATR-IR 分析发现, 在 3440 cm^{-1} 处出现归属于羟基的较宽的伸缩振动峰, 这是羧基与环氧反应生成的 β -羟基酯的羟基结构。此外, 反应物 DGEBA 的 969、913、769 cm^{-1} 处归属于环氧官能团的振动峰消失^[21], 1696 cm^{-1} 处归属于己二酸

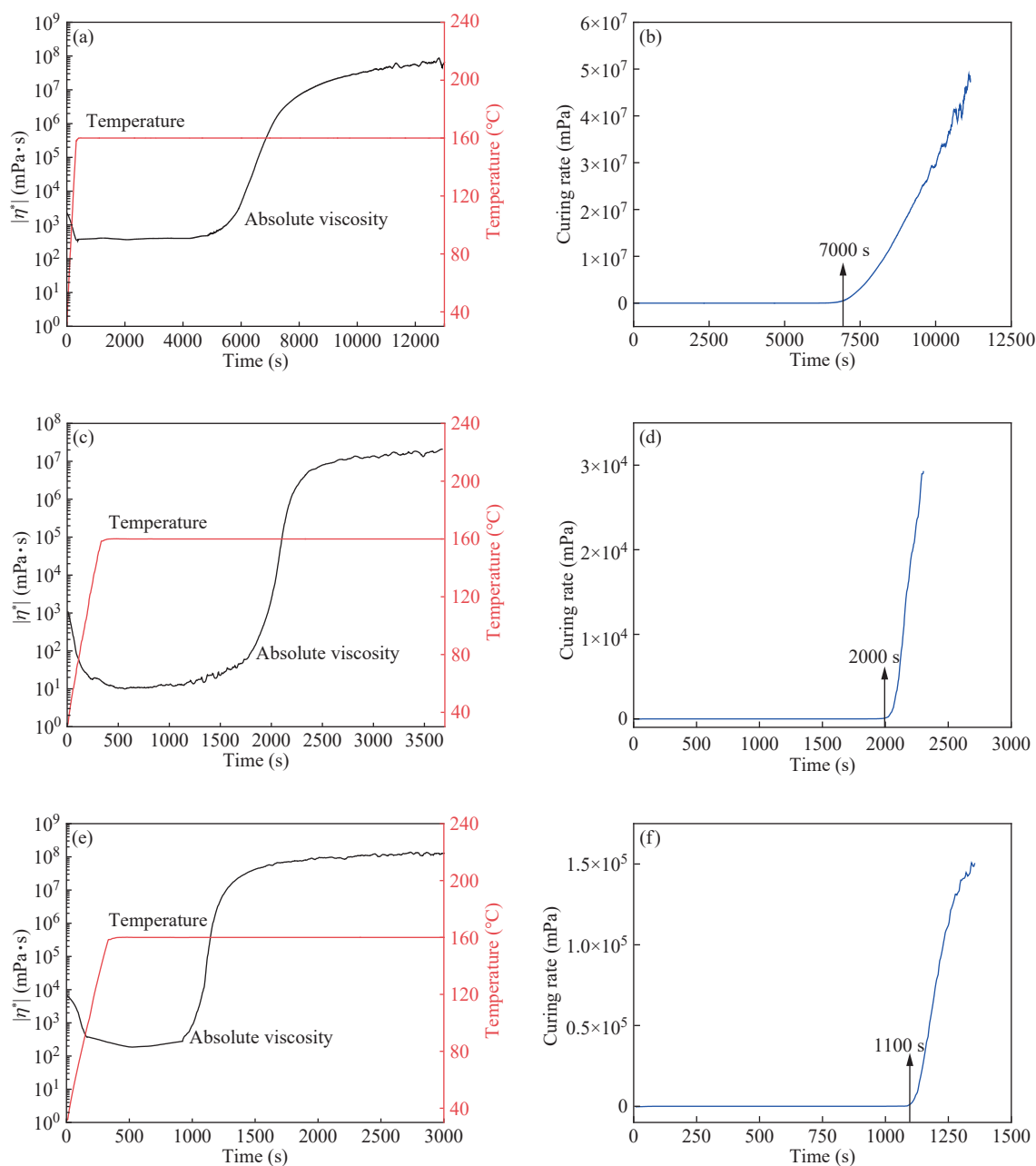


图1 环氧树脂在不同用量催化剂作用下的固化曲线:使用0 mol% 催化剂固化时的(a)黏度曲线和(b)黏度变化速率曲线;使用5 mol% 催化剂固化时的(c)黏度曲线和黏度变化速率曲线(d);使用10 mol% 催化剂固化时的 (e) 黏度曲线和(f)黏度变化速率曲线

Figure 1 Curing curves of epoxy resin with different amounts of catalyst. (a) Viscosity curve and (b) viscosity variation rate curve, respectively, obtained during curing without catalyst; (c) Viscosity curve and (d) viscosity variation rate curve, respectively, obtained during curing with 5 mol% catalyst; (e) Viscosity curve and (f) viscosity variation rate curve, respectively, obtained during curing with 10 mol% catalyst

的羰基振动峰红移至 1735 cm^{-1} 处,这是因为羧基参与反应转变为酯基(图2c)。ATR-IR 分析结果反映出羧基与环氧基团反应完全,生成了具有羟基官能团的 β -羟基酯结构^[22,23]。

2.2 环氧 vitrimer 的分子运动和转变

以5 mol% 催化剂用量的样品为研究对象,在剪切模式下研究己二酸基环氧 vitrimer 的分子热运动情况,探究其分子链段对温度的响应性,以

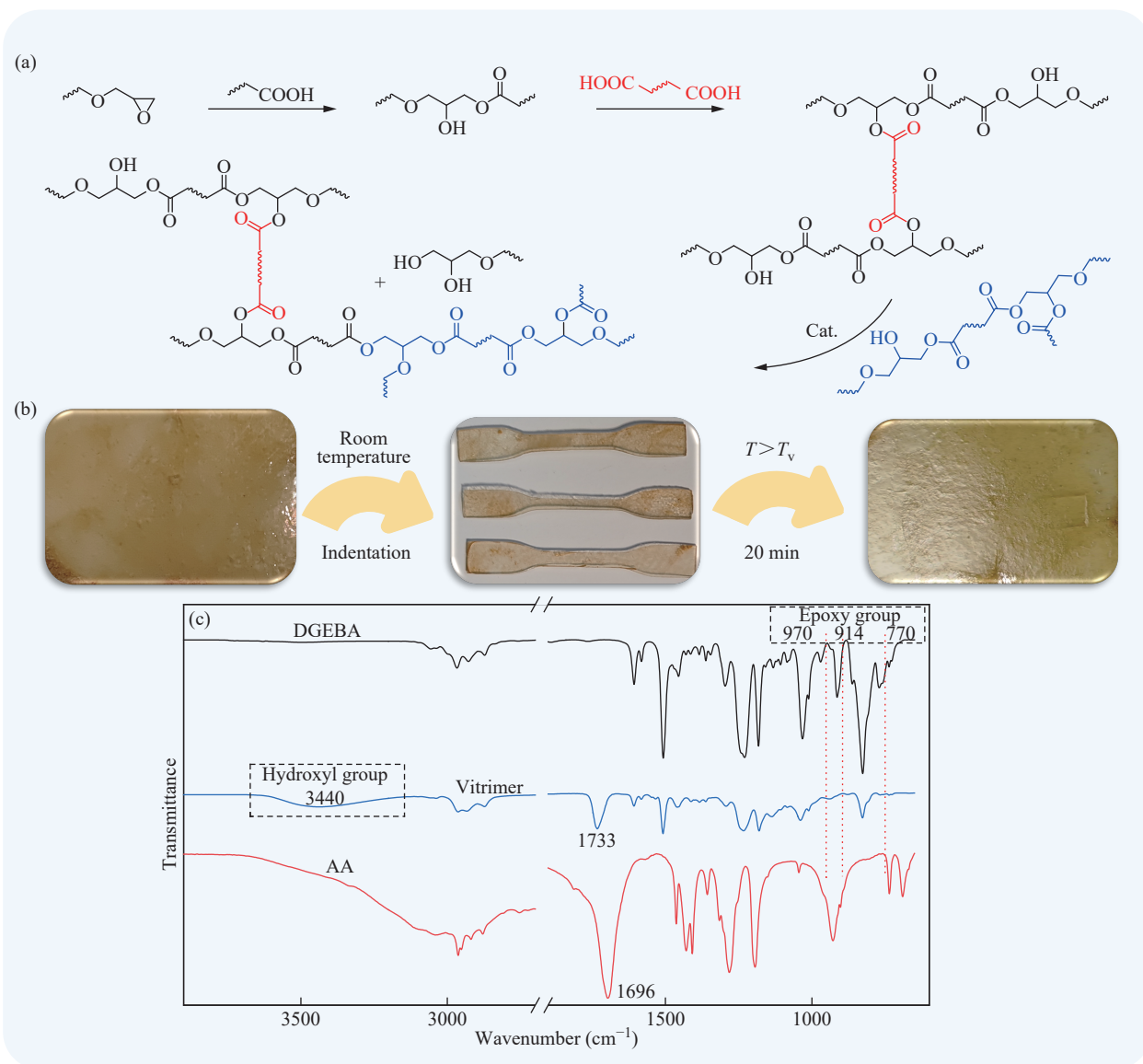


图2 己二酸基环氧树脂 vitrimer 的制备:(a)环氧开环反应和环氧树脂的交联固化原理;(b)材料的重复加工示意图;(c) ATR-IR 分析

Figure 2 Preparation of adipic acid base epoxy vitrimer. (a) Ring-opening reaction of epoxy groups and its crosslinking mechanism; (b) Reprocessing procedure of epoxy vitrimer; (c) ATR-IR analysis

及内部酯交换反应的诱发温度。图3(a)为己二酸基环氧 vitrimer 在初始的 30 °C 温度时, 聚合物具有较高的模量, 此时分子链段仍处于被“冻结”状态的玻璃态。随着温度升高至 42 °C, 聚合物分子的链节、链段逐渐“解冻”, 先后开始运动。继续升温, 损耗角正切值 ($\tan \delta$) 增大, 并在 54 °C 时达到最大值, 过程中聚合物分子热运动增强, 分子内摩擦加剧, 损耗模量较储能模量下降趋势更大, 到达玻璃化转变温度 (T_g)。此后, 储能模量趋于稳定, 维持在 0.5 MPa 左右。相比之下, 热塑性聚

合物熔融后温度越高, 分子整体运动越剧烈, 黏度和储能模量越低, 反映了环氧 vitrimer 分子交联结构的稳定存在^[25]。

对样品进行热机械分析时, 向样品施加恒定的 1000 Pa 剪切力, 研究样品在 20~200 °C 之间升温过程中的分子链段运动情况。数据结果同动力学分析结果较为一致, 样品在 43 °C 以下时基本不发生形变, 温度升至 43 °C 后形变量开始出现、形变速率逐渐增加, 并在 55 °C 时形变速率达到峰值。这是因为 43 °C 时聚合物分子的链节开始运

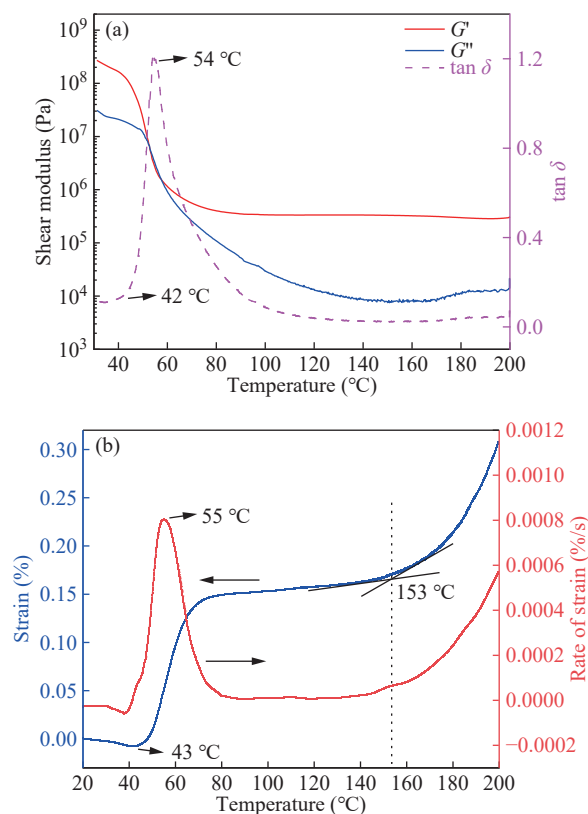


图3 己二酸基环氧 vitrimer 的分子热运动:(a)动态力学分析;(b)热机械分析

Figure 3 Polymer chain movement of adipic acid based vitrimer: (a) dynamic mechanical analysis and (b) thermomechanical analysis

动, 55 $^{\circ}\text{C}$ 时交联点间分子链段运动活跃, 达到 T_g 。但是受制于聚合物网络中交联点对链段的限制, 即使温度继续升高, 样品的形变量也不再发生明显变化。直至温度攀升到153 $^{\circ}\text{C}$ 时, 再次出现形变量明显变大的现象, 且随着温度升高形变速率增大, 此时测试样品到达其拓扑冻结转变温度 (T_v , value of the topology freezing transition temperature), 交联点之间通过酯交换反应进行变换和重组, 分子链段在外部剪切力作用下发生定向运动, 且链段运动速度和酯交换反应速率同步增大, 这也是聚合物形变速率加快的原因。

2.3 环氧 vitrimer 的黏弹性分析

基于对己二酸基环氧 vitrimer 分子热运动的分析结果, 在材料 T_v 以上温度(160~190 $^{\circ}\text{C}$)进行黏弹性研究。此时聚合物的交联点之间可通过酯交换反应进行变换, 宏观上使聚合物呈现出粘性流动特征。从动态力学分析(图3a)中看出, 在160~190 $^{\circ}\text{C}$ 范围内样品的储能模量数值基本

不变, 即材料受到的应力与应变之间比值恒定, 测试温度范围处于其线性黏弹区(linear viscosity region)内^[26]。

5 mol%、10 mol%催化剂用量的己二酸基环氧 vitrimer 的应力松弛曲线如图4(a)和4(b)所示,

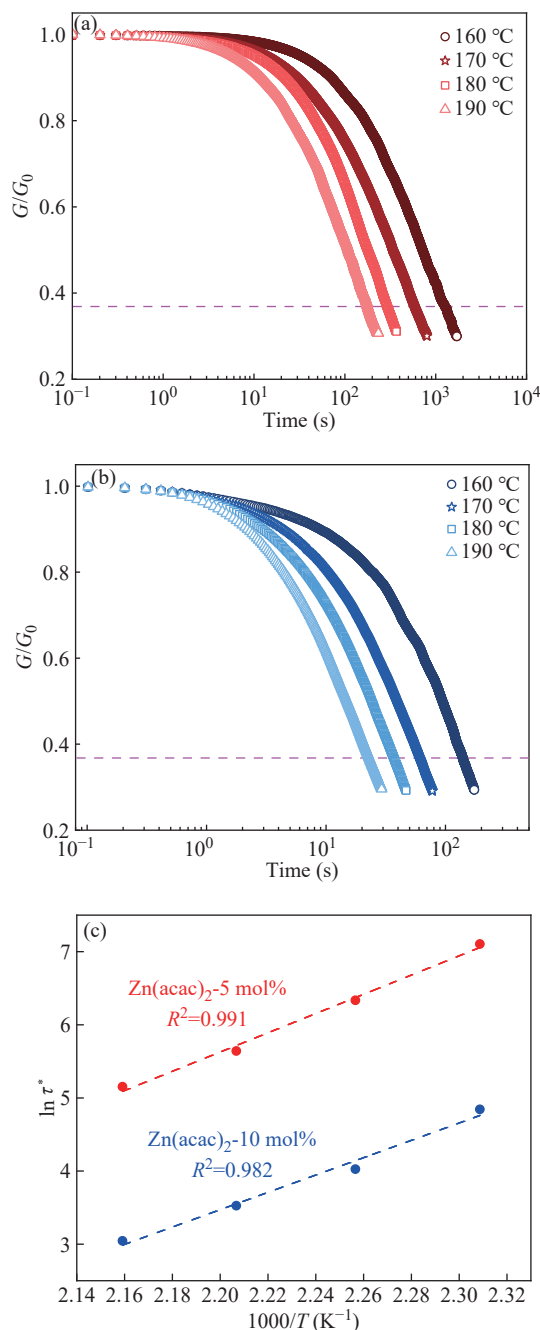


图4 己二酸基环氧 vitrimer 的应力松弛分析:(a) 5 mol% 催化剂;(b) 10 mol% 催化剂;(c)温度-松弛时间的 Arrhenius 拟合曲线

Figure 4 Stress-relaxation of adipic acid based vitrimer: (a) with 5 mol% Zn(acac)₃; (b) with 10 mol% Zn(acac)₃; (c) Arrhenius fitting curves of temperature against relaxation time

当给予测试样品固定形变量之后,内应力驱动分子链段通过酯交换反应向着应力方向运动。应力松弛速率随温度升高而升高,且升高温度与延长对分子运动是等效的,各样品均在内应力降至初始值 $1/e$ 时得到松弛时间(τ^*)。样品在线性黏弹区内的不同温度下进行测试,其应力松弛行为服从 Maxwell 模型,样品在 160、170、180、190 °C 温度下的松弛时间分别为 1220、565、283、173 s。 $\ln \tau^*$ 与 $1000/T$ 之间具有较好的线性关系(线性拟合 $R^2=0.991$),松弛时间与温度之间的关系服从 Arrhenius 方程^[5,25],样品松弛过程的活化能为 (109.4 ± 6.07) kJ/mol(图 4c)。增加催化剂用量(10 mol%),样品内部催化剂浓度升高、酯交换反应速率加快,样品能够更加快速地松弛掉内部应力,松弛时间缩短,在 160、170、180、190 °C 温度下的松弛时间分别为 128、56、34、21 s,松弛过程的活化能为 (98.6 ± 8.23) kJ/mol。

传统不含动态键的环氧树脂分子网络结构固定,虽然分子链段在高温下有一定运动性,但交联点限制了高分子链的整体移动,表现出服从胡克定律的弹性体特征,此时形变产生的内应力会持续存在,不会随着时间延长而消散;另一方面,此类材料在受到外力时,交联点之间的蜷曲链段被拉开,产生形变量,当材料内部应力与外力平衡时形变量达到最大值,撤销外力之后将恢复至原始状态。而己二酸基环氧 vitrimer 可以在由外力或形变产生的内应力作用下通过酯交换反应进行聚合物分子链的整体运动,产生永久形变。从图 5(a)和 5(b)中可以看出,对样品持续施加 1000 Pa 剪切力,样品在外力和温度作用下开始蠕变,撤去外力后材料在内应力作用下形变量快速恢复,但永久形变量出现,这是因为聚合物分子链整体移动产生的,且催化剂用量越多,蠕变速率随酯交换反应速率加快而加快(图 5c)。从动态力学分析中(图 3a),在高温阶段己二酸基环氧 vitrimer 的弹性模量较为恒定,外加剪切力作用既使聚合物产生胡克形变,又有黏性流动。

2.4 环氧 vitrimer 的热稳定性研究

使用热失重分析仪对己二酸基环氧 vitrimer 的热稳定性进行研究,如图 6 所示,该材料的 5% 热失重温度分别为 310 °C (5 mol% 催化剂)、296 °C (10 mol% 催化剂),催化剂用量增加对材料

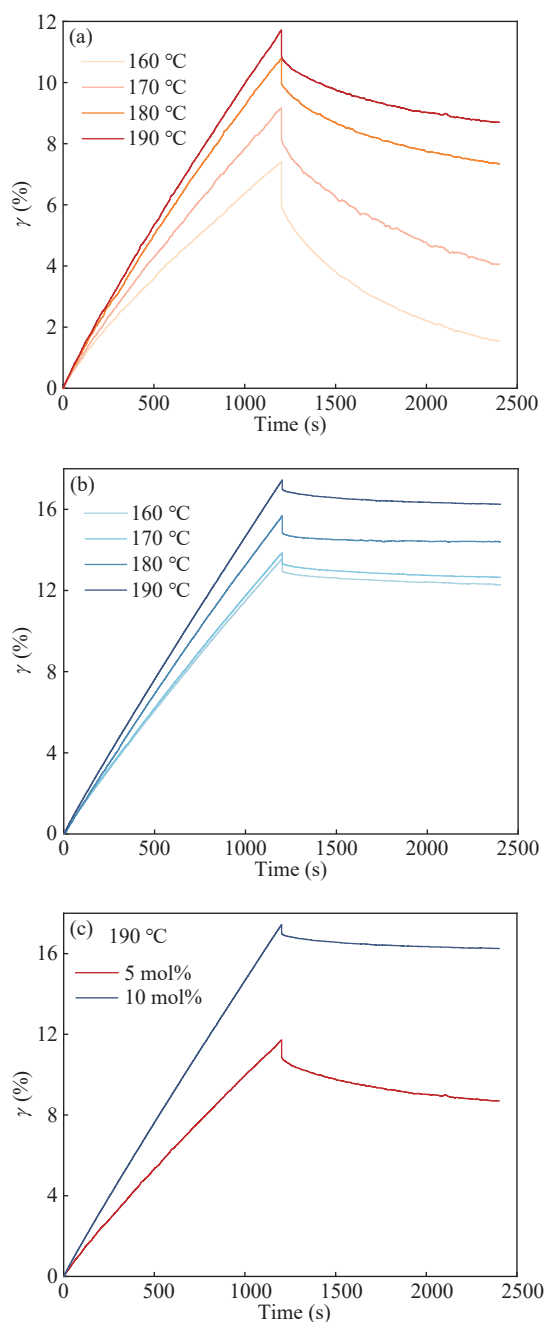


图 5 己二酸基环氧 vitrimer 的蠕变-恢复曲线:(a) 5 mol% 催化剂;(b) 10 mol% 催化剂;(c)不同催化剂用量样品在 190 °C 的蠕变-恢复对比

Figure 5 Creep-recovery analysis of adipic acid based vitrimers: (a) with 5 mol% Zn(acac)₂; (b) with 10 mol% Zn(acac)₂; (c) creep-recovery curves of vitrimers at 190 °C

的热稳定性略有影响。对材料的 TGA 曲线进行微分之后得到 DTG 曲线,可以看出材料达到最大热失重速率时的温度分别为 369 °C (5 mol% 催化剂)和 360 °C (10 mol% 催化剂),整体表现出优良

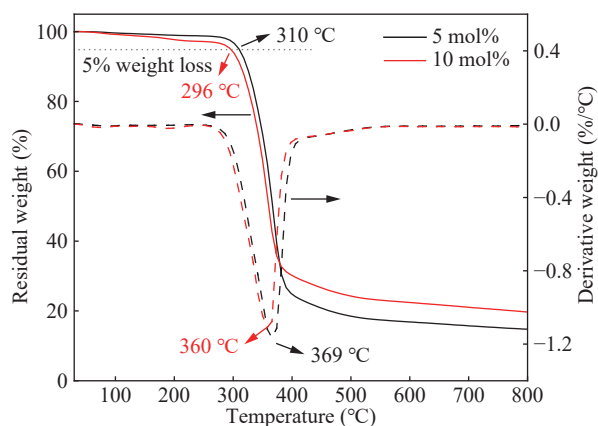


图6 己二酸基环氧 vitrimer 材料的热失重分析

Figure 6 Thermogravimetric analysis of adipic acid based vitrimers

的热稳定性。

2.5 环氧 vitrimer 的增强增韧

己二酸基环氧树脂 vitrimer 的拉伸强度为 (38.8 ± 0.9) MPa 左右, 断裂伸长率在 $(10.2 \pm 0.4)\%$ 左右(图7)。环氧单体及己二酸反应形成的聚合物网络刚性强, 发生应力集中时快速断裂, 表现出的延展性不佳。但相较于丁二酸、戊二酸这些碳链更短的羧酸, 己二酸所形成的聚合物材料柔性相对改善, 这主要是因为羧基分子中碳链较短, 形成的聚合物材料交联度高, 脆性越大, 更易断裂^[26,27]。

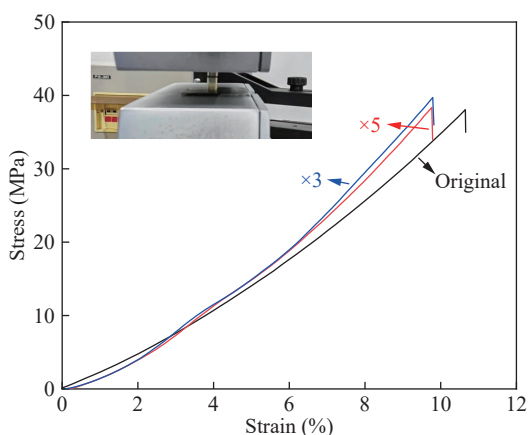


图7 己二酸基环氧 vitrimer 的拉伸曲线

Figure 7 Stress-strain curves of adipic acid based vitrimers

得益于交联网络结构中动态共价键的可逆反应, 可将做完拉伸性能测试的破碎样品置于模具中进行重复热压加工。热压加工的温度控制在材

料的 T_g 以上, 各碎片在外部压力作用下产生蠕变逐渐填满模具空间, 并在接触面间进行酯交换反应形成连接断面的新共价键, 完成二次加工。虽然升高温度, 酯交换反应加快, 更易进行重复加工, 但考虑到高温可能带来的热氧化问题, 因此研究选择在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行重加工。材料重复加工 3 次及 5 次后拉伸性能基本不发生明显变化, 强度未出现明显衰减。

为提高己二酸基环氧树脂 vitrimer 的机械性能, 研究中使用玻纤对其进行增强增韧, 将玻纤与反应物共混并热固化后得到玻纤增强的己二酸基环氧树脂 vitrimer 复合材料。探究使用玻纤复合时材料的拉伸性能, 当玻纤用量为 5 wt%、10 wt%、20 wt% 时, 材料拉伸强度分别达到 (53.4 ± 1.1) 、 (71.4 ± 1.6) 、 (74.5 ± 1.0) MPa, 强度较己二酸基环氧 vitrimer 有显著提高(图8a~8c)。在拉伸过程中, 复合材料内部玻纤受到外力后, 纤维会通过内部分子结构的界面吸附作用而发生微小的变形, 最终承受外力, 使复合材料整体具有高强度、高模量的特点。此外, 作为刚性纤维, 玻纤可通过高效的载荷传递和限制基体变形, 达到减缓应力集中, 提高强度和模量的效果。玻纤用量为 5 wt%、10 wt%、20 wt% 样品的断裂伸长率分别为 $(14.1 \pm 0.5)\%$ 、 $(28.4 \pm 0.5)\%$ 和 $(32.4 \pm 0.4)\%$, 同样有明显提高, 其在聚合物基体中经过纤维脱粘、纤维拔出(伴随摩擦耗能)、裂纹偏转、基体塑性变形等机制, 在裂纹扩展路径上设置重重障碍并大量消耗能量, 显示了玻纤优异的增韧效果。最后, 但当玻纤添加量超过 30 wt% 后, 复合材料的拉伸性能和断裂伸长率显著下降, 依次为 (50.3 ± 4.1) MPa 和 $(11.7 \pm 0.1)\%$ (图8d), 这是因为大剂量地添加玻纤, 对环氧树脂基体的连续性造成了破坏。

玻纤的加入不仅可以增强己二酸基环氧 vitrimer 的拉伸强度和延展性, 还能提高材料的硬度和抗冲击强度。不添加玻纤的样品, 其洛氏硬度在 91 左右, 添加玻纤后样品的洛氏硬度在 109~112 左右, 有明显提升(图9a)。使用摆锤式冲击试验机测试样品的抗冲击强度, 发现玻纤的加入对己二酸基环氧 vitrimer 的抗冲击强度有一定提升, 但添加量在 10 wt% 以上抗冲击才有显著提升(图9b)。

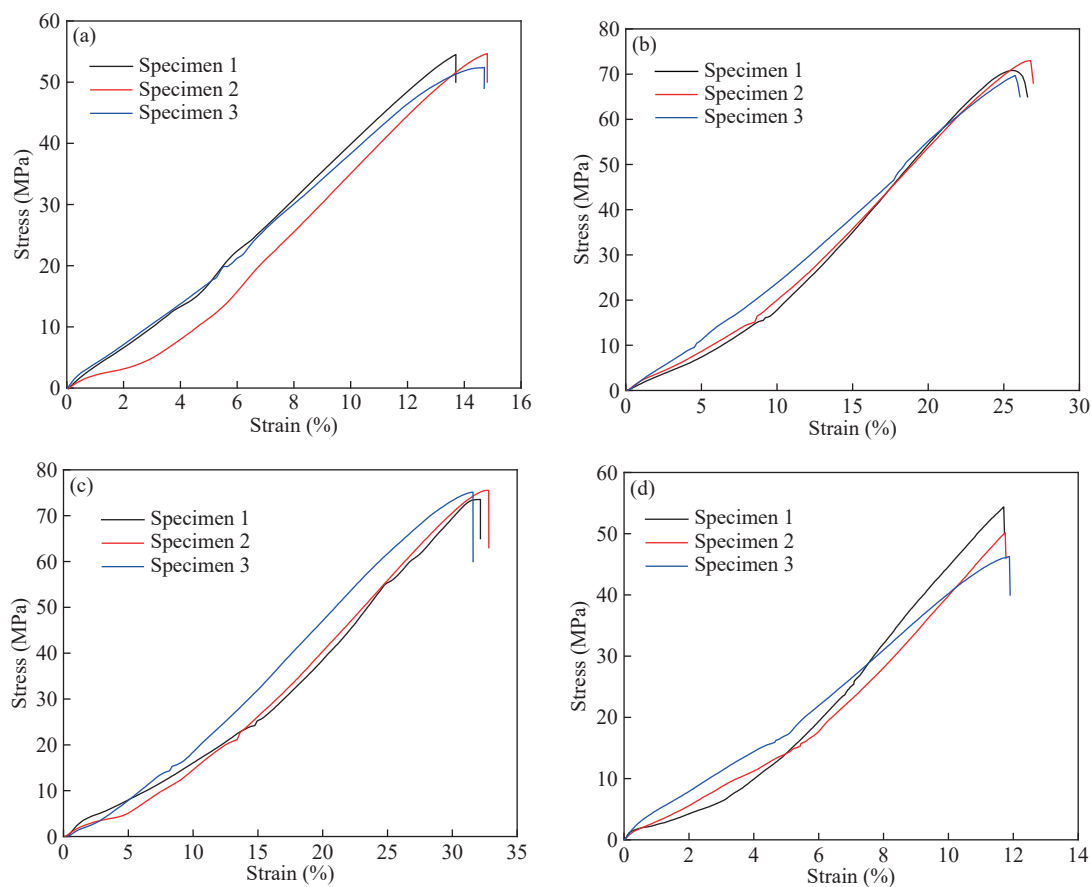


图8 玻纤增强己二酸基环氧 vitrimer 复合材料的应力-应变曲线:(a) 5 wt% 玻纤用量;(b) 10 wt% 玻纤用量;(c) 20 wt% 玻纤用量;(d) 30 wt% 玻纤用量

Figure 8 Stress-strain curves of glass fiber reinforced adipic acid-based epoxy vitrimer composites. (a) 5 wt% of glass fiber; (b) 10 wt% of glass fiber; (c) 20 wt% of glass fiber; (d) 30 wt% of glass fiber

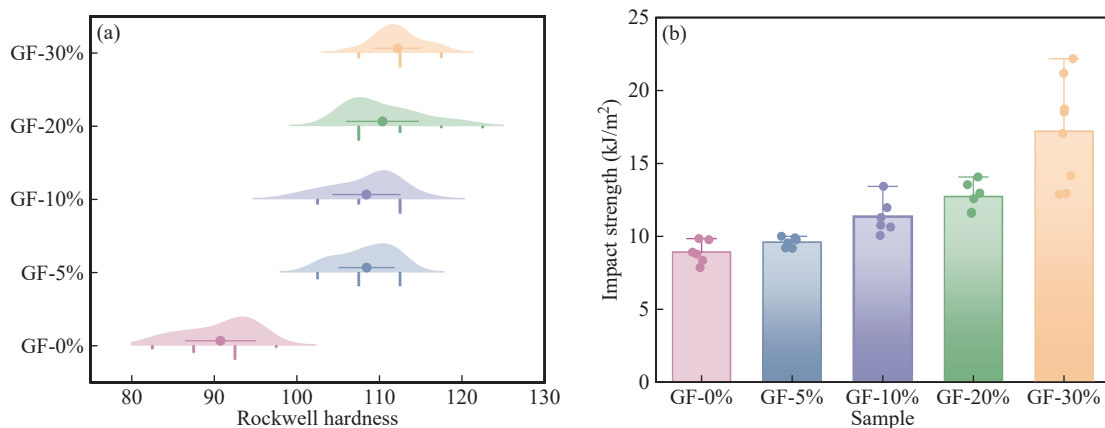


图9 玻纤增强己二酸基环氧 vitrimer 复合材料的洛氏硬度分布图(a)和抗冲击强度图(b)

Figure 9 Rockwell hardness distribution map (a) and impact strength map (b) of glass fiber reinforced adipic acid-based vitrimer

3 结论

以尼龙化工产品己二酸为原料,采用一锅法合成了己二酸基环氧 vitrimer 材料及其玻纤增强

的复合材料。研究了环氧树脂 vitrimer 的固化过程和结构,发现在催化剂作用下环氧能够更加快速开环形成具有较高交换反应活性的 β -羟基酯。材料的 T_g 为 $54\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_v 在 $153\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,在 T_v 以上

温度研究了材料的应力松弛和蠕变恢复行为,为材料的可重复加工性提供了有效理论支撑,材料的拉伸强度(38.8 ± 0.9) MPa左右,断裂伸长率在(10.2 ± 0.4)%左右,加入 20 wt% 玻纤后材料的拉伸强度提升约 100%,断裂伸长率提升 300%。

参考文献

- 1 肖湘莲,尹琳丽,张熙柏,雷雅芳,杨义沛,陈锐,周超,张向南,黄建平. 聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯/聚3-羟基丁酸酯4-羟基丁酸酯共混材料的制备及性能表征. 高分子通报, **2024**, (3), 338–344.
- 2 魏鑫,王培贤,王明亮,黄东,魏忠,宋晓玲,王公应,王自庆. 可生物降解聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯/聚碳酸丁二酯共混物的制备及其性能. 高分子学报, **2024**, 55(11), 1597–1607.
- 3 张建春,冯新星,刘梅军. 含磷共聚阻燃尼龙66的制备与性能. 高分子通报, **2013**, (9), 157–161.
- 4 Schara, P.; Türel, T.; Eling, B.; Tomović, Ž. Revival of polyester-based polyurethane technology: high-yield monomer recovery using scalable, basic chemical processes. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2025**, 13(11), 4526–4534.
- 5 崔艳杰,王聪,刘新伟,史文涛. 己二酸绿色合成技术研究进展. 山东化工, **2023**, 52(22), 95–97.
- 6 Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science*, **2011**, 334(6058), 965–968.
- 7 Capelot, M.; Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(18), 7664–7667.
- 8 Capelot, M.; Unterlass, M. M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Catalytic control of the vitrimer glass transition. *ACS Macro Lett.*, **2012**, 1(7), 789–792.
- 9 Kumar, S.; Krishnan, S.; Prabakaran, K. Renewable resource-based epoxy vitrimer composites for future application: a comprehensive review. *ACS Sustain. Resour. Manag.*, **2024**, 1(9), 2086–2107.
- 10 Sun, Y. C.; Wang, M. M.; Wang, Z.; Mao, Y. F.; Jin, L.; Zhang, K.; Xia, Y. Y.; Gao, H. Amine-cured glycidyl esters as dual dynamic epoxy vitrimers. *Macromolecules*, **2022**, 55(2), 523–534.
- 11 Tratnik, N.; Tanguy, N. R.; Yan, N. Recyclable, self-strengthening starch-based epoxy vitrimer facilitated by exchangeable disulfide bonds. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 451, 138610.
- 12 Luo, C. M.; Wang, W. C.; Yang, W.; Liu, X. Y.; Lin, J.; Zhang, L. Q.; He, S. J. High-strength and multi-recyclable epoxy vitrimer containing dual-dynamic covalent bonds based on the disulfide and imine bond metathesis. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, 11(39), 14591–14600.
- 13 Memon, H.; Liu, H. Y.; Rashid, M. A.; Chen, L.; Jiang, Q. R.; Zhang, L. Y.; Wei, Y.; Liu, W. S.; Qiu, Y. P. Vanillin-based epoxy vitrimer with high performance and closed-loop recyclability. *Macromolecules*, **2020**, 53(2), 621–630.
- 14 Cho, S.; Hwang, S. Y.; Oh, D. X.; Park, J. Recent progress in self-healing polymers and hydrogels based on reversible dynamic B–O bonds: boronic/boronate esters, borax, and benzoxaborole. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(26), 14630–14655.
- 15 Röttger, M.; Domenech, T.; van der Weegen, R.; Breuillac, A.; Nicolaÿ, R.; Leibler, L. High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis. *Science*, **2017**, 356(6333), 62–65.
- 16 Zhang, X. T.; Wang, S. J.; Jiang, Z. K.; Li, Y.; Jing, X. L. Boronic ester based vitrimers with enhanced stability via internal boron-nitrogen coordination. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(52), 21852–21860.
- 17 Fortman, D. J.; Sheppard, D. T.; Dichtel, W. R. Reprocessing cross-linked polyurethanes by catalyzing carbamate exchange. *Macromolecules*, **2019**, 52(16), 6330–6335.
- 18 Kim, S.; Li, K.; Alsbaiee, A.; Brutman, J. P.; Dichtel, W. R. Circular reprocessing of thermoset polyurethane foams. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(41), 2305387.
- 19 Swartz, J. L.; Sheppard, D. T.; Haugstad, G.; Dichtel, W. R. Blending polyurethane thermosets using dynamic urethane exchange. *Macromolecules*, **2021**, 54(23), 11126–11133.
- 20 Guerre, M.; Taplan, C.; Nicolaÿ, R.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Fluorinated vitrimer elastomers with a dual temperature response. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(41), 13272–13284.
- 21 Ma, Y. W.; Jiang, X. S.; Shi, Z. X.; Berrocal, J. A.; Weder, C. Closed-loop recycling of vinylogous urethane vitrimers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(36), e202306188.
- 22 Husted, K. E. L.; Brown, C. M.; Shieh, P.; Kevlishvili, I.; Kristufek, S. L.; Zafar, H.; Accardo, J. V.; Cooper, J. C.; Klausen, R. S.; Kulik, H. J.; Moore, J. S.; Sottos, N. R.; Kalow, J. A.; Johnson, J. A. Remolding and deconstruction of industrial thermosets via carboxylic acid-catalyzed bifunctional silyl ether exchange. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145(3), 1916–1923.
- 23 Tretbar, C. A.; Neal, J. A.; Guan, Z. B. Direct silyl ether

- metathesis for vitrimers with exceptional thermal stability. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(42), 16595–16599.
- 24 Fang, H. G.; Ye, W. J.; Ding, Y. S.; Winter, H. H. Rheology of the critical transition state of an epoxy vitrimer. *Macromolecules*, **2020**, 53(12), 4855–4862.
- 25 Meng, F. L.; Saed, M. O.; Terentjev, E. M. Rheology of vitrimers. *Nat. Commun.*, **2022**, 13, 5753.
- 26 Perego, A.; Lazarenko, D.; Cloitre, M.; Khabaz, F. Microscopic dynamics and viscoelasticity of vitrimers. *Macromolecules*, **2022**, 55(17), 7605–7613.
- 27 王宗涛, 张金妹, 邱玉浩, 崔智博, 陈思琪, 何庆诚, 赵亚奇, 谭延方, 冯巧. 丁二酸基环氧树脂类玻璃反应机制与黏弹性. *高分子通报*, **2025**, 38(3), 480–486.
- 28 邱玉浩, 冯巧, 谭延方, 崔智博, 陈思琪, 赵亚奇, 王宗涛. 尼龙酸资源化利用制备环氧树脂类玻璃高分子. *高分子通报*, **2025**, 38(1), 123–129.