

环氧大豆油制备可自愈合、焊接、再加工的硼酯基类玻璃高分子

曾艳宁*, 杨 斌, 杨伟明

(桂林理工大学材料科学与工程学院, 桂林 541004)

摘要: 传统网络聚合物结构稳定性能优异, 然而一旦损伤不可自修复和再加工。目前大部分聚合所需单体来源于不可再生的煤和石油资源, 导致不可再生资源危机加剧。类玻璃高分子具有可逆共价交联网络, 在外界刺激下可以发生网络的重组, 促使材料进行再加工和自修复。本次研究利用具有丰富环氧基团的可再生生物质资源环氧大豆油为基体, 以含端疏基的 2,2'-(1,4-亚苯基)-双[4-硫醇-1,3,2-二氧杂戊烷](BDB)为交联剂, 通过环氧-疏基“点击”反应固化获得环氧类玻璃高分子。研究交联剂用量对所得类玻璃高分子结构和性能的影响, 当两原料的环氧基-疏基等摩尔比固化时, 所得类玻璃高分子性能最优, 具有优异的再加工和自修复(接近 100%修复)以及焊接能力。

关键词: 类玻璃高分子; 硼酸酯键; 自修复; 再加工; 焊接

类玻璃高分子被认为是除了热塑性和热固性高分子之外的第三种聚合物材料, 它兼有前两者的优点, 既具有热塑性高分子的高温可塑性, 同时低温下能像热固性材料一样具有三维尺寸稳定性。拥有优异性能类玻璃高分子被广泛应用于纳米复合材料^[1]、涂层^[2]、粘结剂^[3]、弹性体^[4]、3D 打印^[5]、纳米压印光刻^[6]、超级电容器^[7]和软机器人^[8]等领域, 因此新型类玻璃高分子的设计与制备成为当前研究热门。早在 2011 年, Leibler 等首次合成出基于“缔合型”动态适应网络^[9], 以二元环氧化合物与脂肪族二元及三元羧酸/酸酐为原料在锌盐催化下通过加热固化得到, 网络中的酯键和羟基在高温($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$)及催化剂的作用下发生动态酯交换反应, 促使交联网络重排, 使材料表现出固态塑性。之后被命名为“vitramer”, 后来被张希院士翻译为“类玻璃高分子”^[10]。然而这类酯交换类玻璃高分子体系大都会引入催化剂来加快酯交换速率, 催化剂的引入会降低后期的类玻璃性能。因此研究者又开发了以烷基交换^[11]、乙烯基氨基甲酸的氨基转移^[12]为基础的典型类玻璃, 和基于二硫键交换^[13]、硅氧烷交换^[14]、烯烃复分解交换^[15]、亚胺交换^[16]、硼酸酯交换^[17]的非典型类玻璃。其中基于硼酸酯交换反应的类玻璃网络可以实现交联点的快速动态转换, 由于硼酸酯交换反应较高的热力学稳定性和动力学可控性。硼酸主要通过三种途径形成动态共价键: 苯硼酸与二醇在水溶液中形成可逆的硼酸酯键, 硼酸与硼氧六环可逆反应, 以及二氧杂硼烷复分解反应; 基于二氧杂硼烷复分解反应的网络可在中等温度、无需外加催化剂条件下进行快速复分解反应, 且此种类玻璃网络具有良好的耐化学性、尺寸稳定性、耐溶剂、耐应力开裂和力学性能; 郭宝春教授课题合成了基于二氧杂硼烷的类玻璃弹性体, 具有优异的力学性能、自修复和焊接能力^[18,19]。另外, 硼酸酯键的水解和重组反应表现出的网络分解行为用于可降解高分子的开发^[20]; Jing 课题组利用热塑性酚醛树脂的可塑性, 结合硼酸酯键的动态可逆性, 制备了可逆交联酚醛树脂及其复合材料, 所得复合材料的树脂成分可在乙醇溶液中近乎 100%降解为单体, 通过再次固化交联实现化学回收利用^[21]。

目前, 使用绿色可再生生物质资源为原料制备可降解类玻璃高分子表现出很大的优势, 因为生物质类玻璃能够降低或解决塑料制品带来的环境污染问题, 也能减少材料制备过程中对不可再生资源的依赖, 减轻化石石油资源紧缺危机, 减少碳排放, 还能促进相关植物种植业的发展。基于植物油^[22]、木质素^[23]、天然橡胶^[24]、香草醛^[25]等生物质资源的类玻璃高分子已经被广泛报道。环氧大豆油是一种可再

生资源,具有来源丰富、价格相对低廉的优点;它属于脂肪族化合物,分子链上含有高活性的多个环氧基团,因此被用来合成传统环氧树脂,固化剂可以为二元胺类、二元羧酸类和二元羧酸酐类^[26~28]。最近已经被报道了利用环氧大豆油制备基于不同交换类型(酯交换和二硫交换)的环氧类玻璃。Wu 课题组将大豆油用天然甘草酸交联得到基于酯交换的生物类玻璃^[29]。Yang 课题组也利用松香衍生物(富马海松酸)固化大豆油制备催化酯交换大豆油类玻璃,所得类玻璃具有高玻璃化转变温度(T_g)且能够物理和化学循环使用^[30]。然而酯交换环氧类玻璃体系需要催化剂的加入且交换反应速率较低。Zeng 课题组利用 4,4'-二硫代二苯胺作为动态交联剂制备了基于二硫交换的大豆油基的环氧类玻璃^[31],网络的交换速率明显提高,但是由于弱的二硫键使得网络的热稳定性较差。

本工作以可再生环氧大豆油为基体原料,利用端基二硫醇的动态交联剂 2,2'-(1,4-亚苯基)-双[4-硫醇-1,3,2-二氧杂戊烷](2,2'-(1,4-Phenylene)-bis[4-mercaptan-1,3,2-dioxaborolane],BDB),通过高效准备的环氧-巯基“点击”反应固化交联大豆油,制备基于硼酸酯交换的环氧豆油类玻璃高分子,所的网络具有较快的应力松弛、低的活化能、高的热稳定性和机械性能。研究了交联剂用量对环氧豆油类玻璃交联网络结构(交联度)和性能(自修复、可焊接、形状记忆和再加工能力)的影响,优化交联剂用量,最终制备出综合性能优异的环氧豆油类玻璃高分子。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

环氧大豆油(Epoxy Soybean Oil, ESO),平均环氧值:375 mmol/100 g、1-硫代甘油、4-二甲氨基吡啶(DMAP),分析纯,阿拉丁公司;1,4-苯二硼酸,分析纯,安耐吉公司;硫酸镁(MgSO_4),三氯甲烷,正庚烷,四氢呋喃(THF),分析纯,西陇科学股份有限公司。

配有全反射测试附件的傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 205 型),美国 Milford 公司;动态机械热性能分析仪(DMA, TA Q800 型),美国 TA 公司;差示扫描量热仪(DSC, 204 型),德国 NETZSCH 公司;热重分析仪(TGA, TAQ 500 型),美国 TA 公司;万能拉伸试验机,中国深圳三思纵横科技有限公司;光学显微镜(BA210 型),中国麦克奥迪集团有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 2,2'-(1,4-亚苯基)-双[4-硫醇-1,3,2-二氧杂戊烷](BDB)交联剂的合成 以已发表的文献为参考^[32],用 1,4 苯-二硼酸和 1-硫代甘油为原料,合成了含二硫醇的 BDB 交联剂。将 1,4 苯-二硼酸(3.0 g, 18.1 mmol)和 1-硫代甘油(4.1 g, 38.1 mmol)溶解于四氢呋喃(80 mL)和水(0.1 mL)的混合液中,添加硫酸镁(5.0 g),在室温下搅拌 24 h 后,过滤除掉不溶物,对所得溶液进行旋蒸,得到白色固体。最后,将白色固体在 50 °C 正庚烷中搅拌 3 h,将其旋蒸得到白色固体为最终产物。(4.6 g, 81%)

1.2.2 V-ESO 样品的制备 将环氧大豆油(3.0 g, 3 mmol)充分溶解在三氯甲烷中,加入不等量的交联剂 BDB(0.44 g, 1.42 mmol; 0.87 g, 2.81 mmol; 1.31 g, 4.22 mmol; 1.75 g, 5.65 mmol)和催化剂 4-二甲氨基吡啶(用量为 BDB 的 25%),在 180 °C 下搅拌 30 min 以去除气泡、水以及小分子杂质,同时使其充分混合直到全部溶解。然后迅速将混合物转移至“离”型纸模中,120 °C 下保温 24 h,即得到环氧豆油类玻璃高分子网络 V-ESO- x (如图 1 所示),V-ESO- x 中的 x 是指 BDB 中—SH 基团与 ESO 中环氧基团的摩尔比值,分别为 V-ESO-0.25、V-ESO-0.50、V-ESO-0.75、V-ESO-1.00。

1.3 测试与表征

采用 Nicolet 205 FT-IR 光谱仪收集傅立叶变换红外(FT-IR)光谱,从 600~4000 cm^{-1} 范围内,表征了 BDB,环氧大豆油(ESO)和 V-ESO- x 交联产物。利用美国 TAQ 800 型动态力学分析仪测定样品的储能模量和损耗因子曲线,样品长宽厚:15 mm×4 mm×1 mm,升温速度:3 °C/min,温度范围:35~115 °C,频率为 1 Hz, N_2 保护;应力松弛测试,升温速度:3 °C/min,松弛时间为 20 min,频率为 1 Hz,应

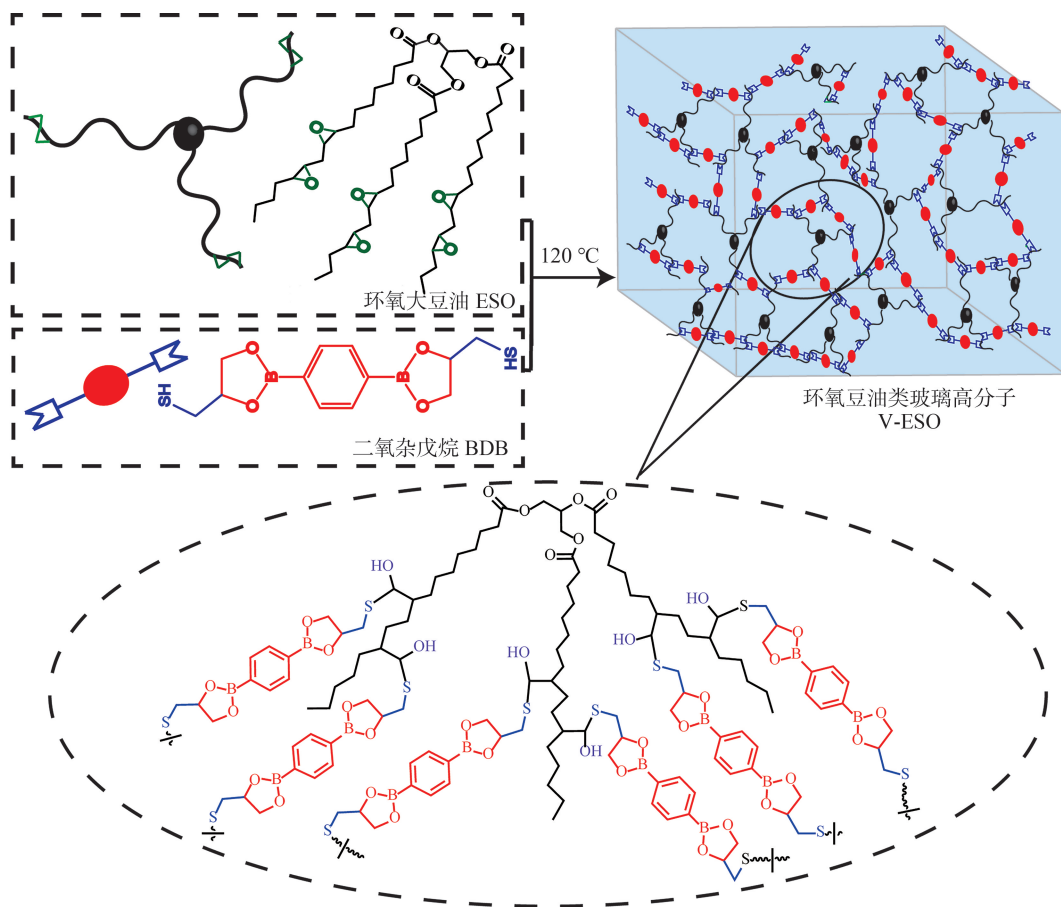


图 1 V-ESO 的合成

Figure 1 Synthesis of V-ESO

变为 5%。利用美国 TAQ 500 型热重分析仪测定样品的热失重曲线,升温速度:10 °C/min,温度范围:35~800 °C, N₂ 保护;采用深圳三思纵横科技有限公司的万能拉伸试验机对样品进行拉伸试验,拉伸速率:5 mm/min,可以获得拉伸强度、断裂伸长率以及杨氏模量。

2 结果与讨论

2.1 V-ESO 的制备与结构表征

为了制备具有优异力学性能、自修复和重塑性能的环氧豆油类玻璃高分子,本文利用刚性的二氧杂戊烷(BDB)作为交联剂,固化柔性链的环氧大豆油,通过巯基-环氧“点击”反应高效准确固化交联,为验证基于动态硼酸酯键环氧豆油类玻璃网络的形成,采用 FTIR 对 ESO、BDB、V-ESO 进行表征,得到结果如图 2 所示。FTIR 谱图上 1238 和 829 cm⁻¹ 处的吸收峰分别是环氧基团的 C—O—C 键的对称伸缩振动和反对称伸缩振动吸收峰;2560 cm⁻¹ 处的吸收峰是—SH 的伸缩振动吸收峰;1740 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C=O 的伸缩振动吸收峰^[32~36]。与 ESO 的谱图相比 V-ESO 的环氧吸收峰强度明显降低甚至于接近消失;与 BDB 的谱图相比,V-ESO 的—SH 吸收峰消失;与 ESO 和 BDB 相比,V-ESO 的谱图上 3450 cm⁻¹ 处出现了明显的—OH 伸缩振动吸收峰^[37];以上现象表明 ESO 上的环氧基团与 BDB 上的—SH 基团发生了“点击”反应,并产生含有一OH 的交联网络。同时,C=O 基团的吸收峰在 ESO 和 V-ESO 谱图上未发生明显移动,表明网络中没有大量氢键形成。此外,如表 1 所示,以 1740 cm⁻¹ 处恒定的 C=O 吸收峰作为参考,V-ESO 谱图上 829 cm⁻¹ 处峰的强度变化为两峰强度之比 $I(829/1740)$,

V-ESO-0.25、V-ESO-0.50、V-ESO-0.75、V-ESO-1.00 谱图上 $I(829/1740)$ 分别为 0.77、0.61、0.36、0.28,随着 BDB 含量增加, $I(829/1740)$ 从 0.77 降低到 0.28,表明更少的环氧基团的存在。因此,环氧豆油类玻璃网络成功被合成出来。

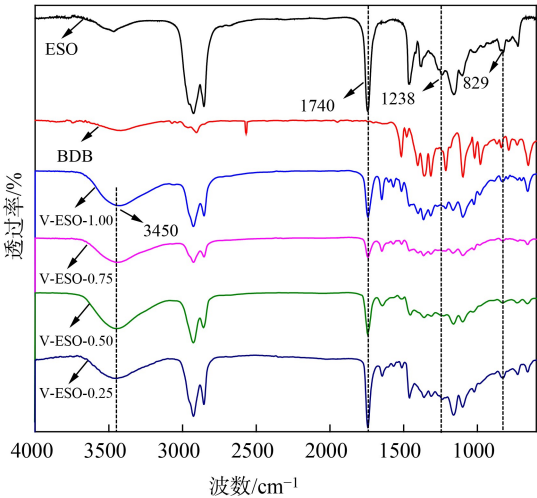


图 2 ESO、BDB 和 V-ESO- x 的 FTIR 谱图
Figure 2 FTIR spectra of ESO, BDB and V-ESO- x

表 1 不同 BDB 含量 V-ESO- x 红外谱图上环氧基团与 C=O 的峰强比值

Table 1 The ratios of peak intensity between epoxy groups and C=O of the V-ESO- x spectra with different BDB contents

样品	环氧基团峰强度	C=O 峰强度	峰强比值
V-ESO-0.25	7993.3	10374	0.77052
V-ESO-0.50	9007.2	14696	0.61295
V-ESO-0.75	4767.4	13103	0.36384
V-ESO-1.00	4346.3	15352	0.28313

2.2 机械性能、热性能与玻璃化转变温度

为了研究不同交联剂用量对所得环氧豆油类玻璃的机械性能的影响,对不同 BDB/ESO 的摩尔比例 (0.47、0.94、1.41、1.88) 固化所得环氧豆油类玻璃进行机械性能测试,得到拉伸曲线如图 3(a)。随着刚性交联剂的含量的增加,环氧豆油类玻璃力学性能逐渐增强,当 BDB/ESO 摩尔比为最小 (0.47) 时,机械性能最弱,拉伸强度仅有 0.15 MPa,断裂伸长率仅为 18%,杨氏模量为 0.85 MPa,韧性模量为 0.02 MJ/m³; 归因于为柔性链的环氧豆油基体没有被很好交联所致。当 BDB/ESO 摩尔比增加到为 1.88 时,机械性能达到最大,拉伸强度达到 11.4 MPa,断裂伸长率达到 17%,杨氏模量为 67 MPa,韧性模达到 1.13 MJ/m³,如图 3(b)。拉伸强度高于 Williams 课题组利用环氧大豆油和柠檬酸制备的环氧类玻璃态 (0.6 MPa)^[38]。这是由于随着刚性交联剂含量的增加,类玻璃网络的交联密度和刚性增强,网络强度也随之增强,当环氧豆油中的环氧基团完全被反应固化时,所得类玻璃网络强度达到最高。

对所得环氧豆油类玻璃进行 TGA 测试得到 TGA 和 DTG 曲线如图 4,热稳定因素总结如表 2 所示。研究了不同交联剂含量的环氧豆油类玻璃的热稳定性能。随着环氧豆油类玻璃中交联剂含量的增加 (BDB/ESO 摩尔比例 0.47→1.88),初始分解温度和 50% 分解温度都稍微有所降低,初始分解温度从 334 ℃降低到 293 ℃,50% 分解温度从 396 ℃降低到 361 ℃,这可能是由于交联后形成更多弱的 C—S 键而造成^[39],弱键受热最开始分解,导致环氧豆油类玻璃网络的热稳定性有所降低。同时随交联剂含量的增加,DTG 曲线从一个主要吸收峰变为明显两个吸收峰,低温吸收峰的出现可能是 C—S 的断裂的吸收

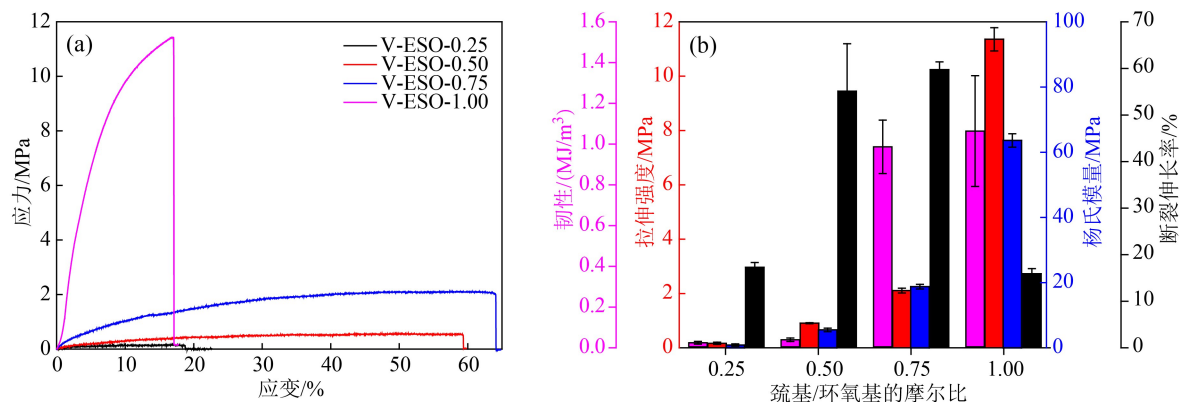


图 3 不同 BDB 含量 V-ESO-*x* 的力学性能:(a)应力-应变曲线;(b)力学性能各因素
Figure 3 Mechanical properties of V-ESO-*x* with different BDB contents: (a) stress-strain curves;
(b) mechanical properties

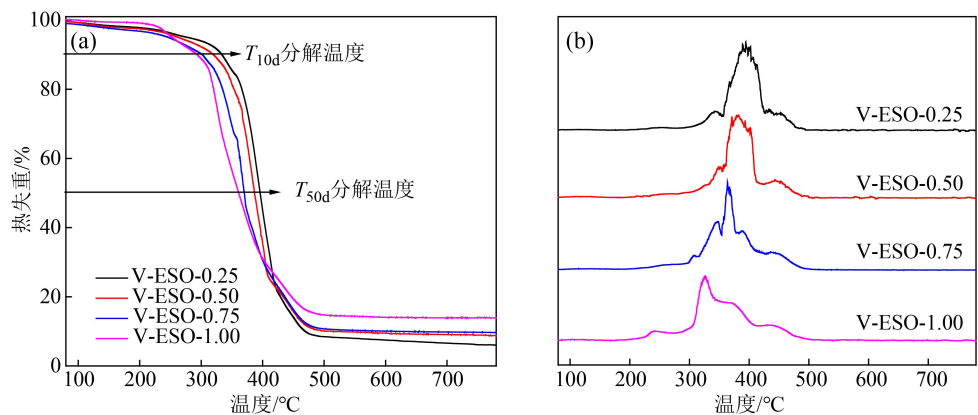


图 4 不同 BDB 含量 V-ESO 的(a)TGA 和(b)DTG 曲线
Figure 4 (a) TGA and (b) DTG curves of V-ESO-*x* with different BDB contents

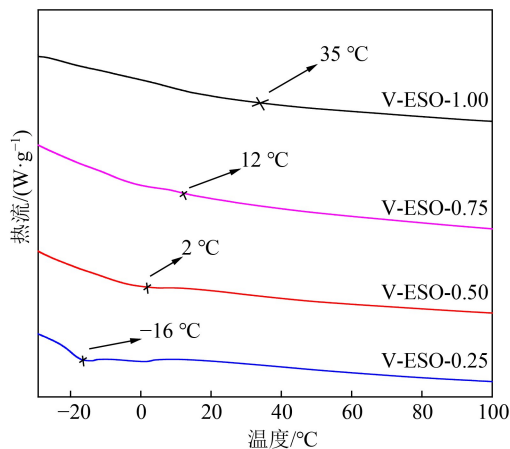
表 2 不同 BDB 含量 V-ESO-*x* 的热稳定性因素

Table 2 Thermal stability factors of V-ESO-*x* with different BDB contents

样品	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	残留分率%(500 °C)	残留分率%(700 °C)
V-ESO-0.25	333.7	395.9	8.462	6.592
V-ESO-0.50	319.9	386.8	10.12	9.073
V-ESO-0.75	302.1	370.2	10.72	9.815
V-ESO-1.00	293.0	361.0	14.74	13.90

峰,并随着交联剂含量增加而变强。高温吸收峰是环氧豆油骨架垮塌的吸收峰,随着交联剂含量增加而变弱。残留质量分率(500 和 700 °C)也随着交联剂含量增加而增加,可能是因为 BDB 含量的增加使得 B 和 S 的残留量增加所致。

通过环氧豆油类玻璃 V-ESO-*x* 的 DSC 测试得到曲线如图 5 所示。通过热力学转变可以获得玻璃化转变温度(T_g),随着交联剂 BDB 含量的增加,环氧豆油类玻璃 V-ESO-*x* 的 T_g 从 -16 °C 增加到 35 °C。这主要是由于随着 BDB 含量的增加,网络交联度的也随之增加,从而限制了网络链段的运动而造成。由于所制备的环氧豆油类玻璃的 T_v 远低于 T_g ,再加工、焊接、自修复和形状记忆的测试温度都需要高于样品的 T_g ,这样才能保证样品内部存在更多的有效可逆交换反应来维持其的多功能性。

图 5 不同 BDB 含量 V-ESO-*x* 的 DSC 曲线Figure 5 DSC curves of V-ESO-*x* with different BDB contents

2.3 动态热机械性能

与传统热固性高分子不同,类玻璃高分子具有动态网络特性,可以在刺激下能逐渐释放应变所产生的应力,从而使宏观聚合物表现出具有再加工的能力。当类玻璃高分子产生一定形变时,因其内部存在大量可交换的动态共价键,其网络链段能进行重排,从而释放应变所产生的应力,达到形状改变效果。当应力松弛到初始模量的 $1/e$ 时所需要的时间为应力松弛时间(τ)^[40], τ 值能够清晰直观地反映类玻璃网络的交换反应与拓扑结构重排速率,体现类玻璃网络链段运动和重组的能力。利用 DMA 对所制备的环氧豆油类玻璃进行动态热机械性能测试,所得不同温度下的应力松弛曲线如图 6a。在 40 °C 以上 V-ESO-1.00 样品可以发生应力完全松弛,表明环氧豆油类玻璃能通过硼酸酯交换反应达到网络的重组。随着温度的升高(40~80 °C),V-ESO-1.00 的应力松弛加快,松弛时间缩短(59~28 s)。这是由于随着升高温度,类玻璃网络中硼酸酯交换反应加快,网络链段重组速率提高,因此释放应力所需时间就越短。此外,拓扑冻结转变温度(T_v)也是类玻璃高分子动态性能的重要特征参数,即当类玻璃高分子黏度为 10^{12} Pa·s 时的温度^[41]。类玻璃高分子的应力松弛行为符合 Arrhenius 方程(1),式中 τ 为应力松弛时间, $\ln(\tau^*)$ 为指前因子, R 为气体常数, T 是绝对温度。如图 6b 所示, V-ESO-1.00 样品的 $\ln(\tau)$ 与 $1/T$ 具有良好的线性关系,从斜率计算出其的活化能(E_a)大约为 $17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,远低于 Wu 课题组制备的天然甘草酸固化大豆油所得环氧类玻璃网($E_a = 112 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[29]。表明该网络链段运动所要克服的能垒较低,链段运动更容易进行,有利于提高材料的塑性。通过 Maxwell 方程求出黏度为 10^{12} Pa·s 时的应力松弛时间($\tau = 3.0 \times 10^5$)^[42],可通过代入 Arrhenius 方程可得到 T_v (-137 °C),由于柔性链的环氧大豆油为基体使得 T_v 较低,有利于硼酸酯交换反应的发生。

$$\ln(\tau) = \ln(\tau^*) + E_a/RT \quad (1)$$

图 7 给出的 V-ESO-1.00 的储能模量(E')和损耗因子($\tan \delta$)曲线。从图可知,环氧豆油类玻璃具有典型的类玻璃高分子的储能模量-温度曲线,在低温具有较高的储能模量,随着温度升高,发生 α 松弛进入橡胶态,储能模量随之降低。基于经典橡胶弹性理论得到的公式(2),通过公式可以得到网络聚合物的交联密度^[43]。

$$V_c = \frac{E'}{3RT} \quad (2)$$

式中 V_c 为交联密度, E' 为橡胶平台的模量(9.8 MPa), R 为气体常数($8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$), T 表示进入橡胶态时的温度($T_g + 30 \text{ °C} = 100 \text{ °C}$)。计算得到交联度为 $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{cm}^3$ 。从 V-ESO-1.00 样品 $\tan \delta$ 曲线上力学损耗峰值得到玻璃化转变温度在 70 °C 附近,与 DSC 测得 T_g (35 °C)有一定差距,这是两

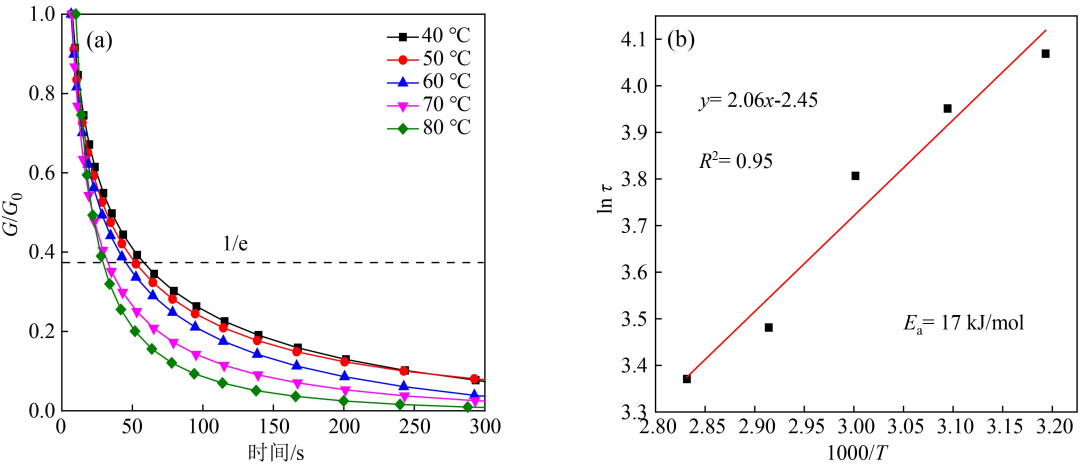


图 6 不同温度 V-ESO-1.00 (a)应力松弛曲线;(b) $\ln(\tau)$ 与 $1000/T$ 的拟合曲线

Figure 6 (a) Stress relaxation curves and (b) Arrhenius plot of V-ESO-1.00 at different temperatures

种不同的测试原理所致。由于高度交联网络的分子运动热效应小,发生玻璃化转变时的热熔变化不明显,而模量变化可到达几个数量级,因此 DMA 测试与 DCS 测试所得 T_g 存在差距,而对于交联网络 DMA 方法更可靠^[44]。

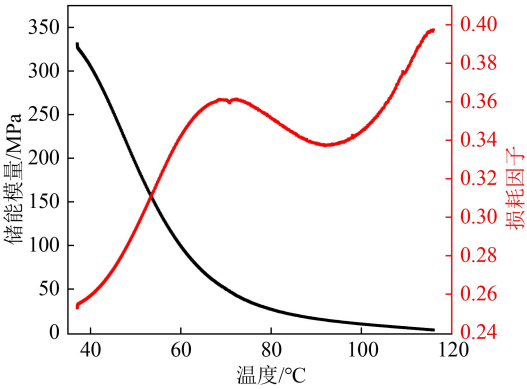


图 7 V-ESO-1.00 的储能模量和损耗因子曲线

Figure 7 Storage modulus and $\tan \delta$ curves of V-ESO-1.00

2.4 形状记忆、自修复和焊接能力

将“直”型样条从室温加热至 100 °C (T_g 以上)并将其塑型为“波浪”型,然后将“波浪”型样条保持形状并冷却至室温,样条可以维持“波浪”型;将“波浪”型样条再次加热至 100 °C 后,样条可以在 2 min 左右内迅速回复为初始的“直”型状态。然后将已经进行一次“变形-回复”的样品再次进行斜折形状的“变形-回复”。对 V-ESO-1.00 样条进行形状记忆测试的过程采集图片如图 8 所示。从图可知样条能在高温 (100 °C) 下改变为不同形状且低温 (25 °C) 下保持该形状,再次高温 (100 °C) 又能快速 (2 min 以内) 回复原有形状,表明所得环氧豆油类玻璃具有热刺激响应形状记忆功能,以上形状记忆能力是通过环氧豆油类玻璃网络内部的动态硼酸酯键在热刺激下发生不断的可逆交换来实现的^[45]。

为了研究所得环氧豆油类玻璃的自修复性能,用刀片在 V-ESO-1.00 样品上划出“十”字划痕(横向: 26.83 μm 纵向: 35.62 μm),将其放在 100 °C 烘箱内维持 45 min 进行自愈合,修复前后在光学显微镜下观察样品自修复情况,所得光学照片如图 9(a)所示。可以看出样品划痕经过 45 min 的高温自愈合处理后,样品划痕基本完全闭合,仅留下一条非常模糊的裂痕,说明所得环氧豆油类玻璃具有优异的热自修复功能。相比于 Yang 课题组合成的松香固化大豆油制备的环氧类玻璃的修复条件 (180 °C, 60 min),更加

温和^[30]。这种自愈合能力是由于在 T_g 温度以上硼酸酯键处于不断的可逆交换中^[46]，且断面间的网络链锻相互扩散缠结，最终在动态作用力和链段运动的双重推动下，划痕断面之间网络结构得以重新形成，样条的断裂面间恢复到原始状态，动态作用自修复机理如示意图 9(b)。

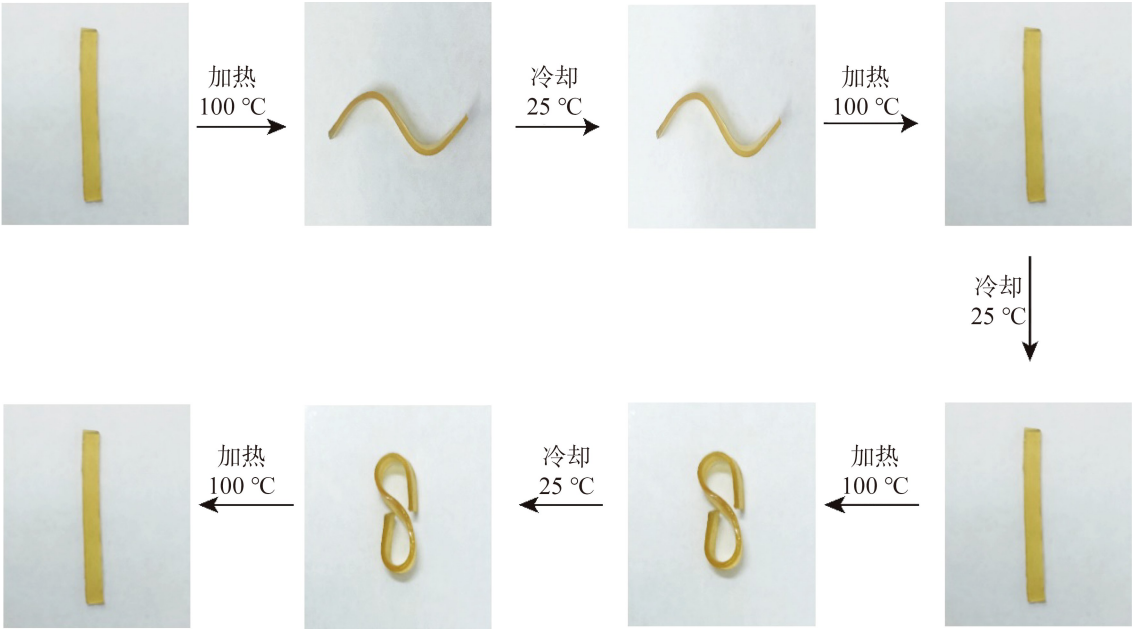


图 8 V-ESO-1.00 的形状记忆过程照片

Figure 8 Optical microscope images of shape-memory performance of V-ESO-1.00

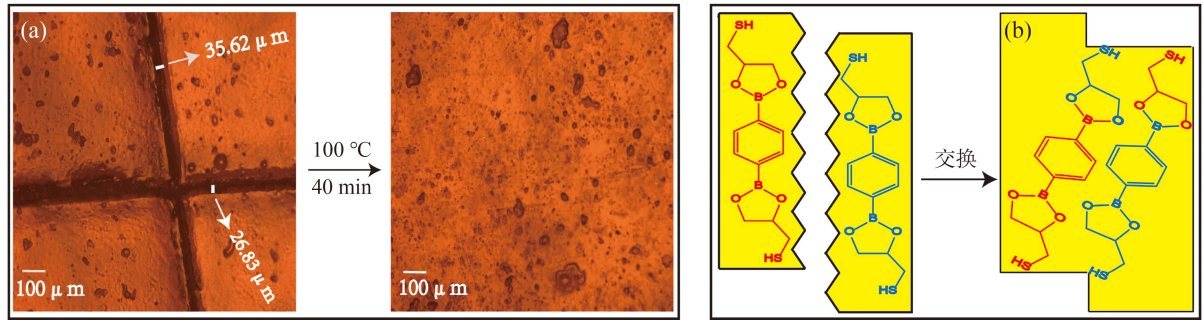


图 9 (a) V-ESO-1.00 样品自修复前后光学显微图片；(b) 硼酸酯键的交换自修复机理

Figure 9 (a) Optical micrographs of V-ESO-1.00 sample before and after self-healing; (b) exchange mechanism of boronic ester bonds

由于环氧豆油类玻璃网络链锻具有较高的动态性和运动能力，能在较温和的条件下进行热可逆性。因此，为了进一步证实材料的焊接能力，用刀片将宽为 4.6 mm 的条形样品横向切断一分为二，然后将切断的样条交叉重叠(长度 5.0 mm)，在 100 °C 烘箱内分别持续不同时间(3、6、9 h)进行焊接，将焊接后的样条取出后，冷却至室温，均得到紧密结合焊接口的样品。对不同焊接处理时间的样条进行力学性能测试，焊接效率确定为焊接后样品与原始样品的拉伸强度和断裂伸长率之比。样条拉伸测试前后状态图如 10(a)所示，拉伸测试后呈现脆性断裂，应力-应变曲线如图 10(b)所示，随着焊接时间的延长，样条的力学性能逐渐接近原始样条，9 h 焊接后获得最高拉伸强度(9.5 MPa)，焊接效率高达 84% 如图 10(c)，断裂伸长率近乎 100% 完全恢复，证明所得环氧豆油类玻璃具有优异的焊接功能。随着焊接时间延长从 3 h 到 9 h，网络的链锻运动更充分，使得焊接面两端的链锻产生更多缠结并重新形成更多新的连接，所以随着焊接时间的延长，接触面处的结构逐渐得以重建，从而实现材料焊接强度和断裂伸长率的恢复。

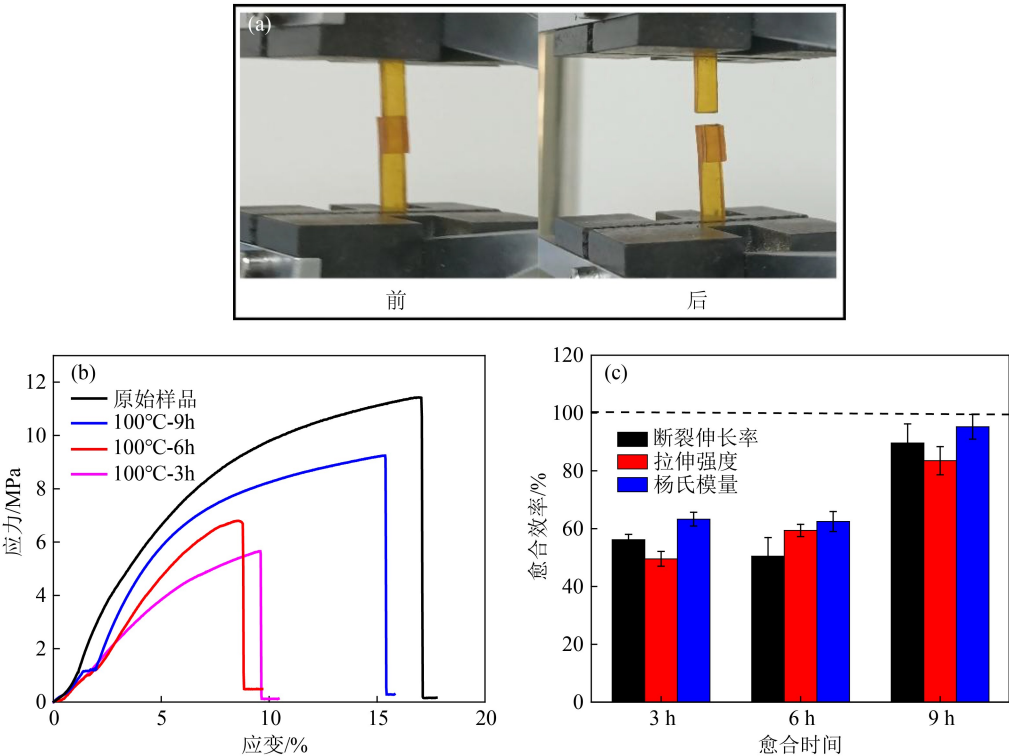


图 10 (a) V-ESO-1.00 焊接样品拉伸测试前后对比图;(b) 焊接样品拉伸曲线;(c) 焊接样品焊接效率
Figure 10 (a) Optical microscope images of V-ESO-1.00 welded sample before and after tensile test;
(b) stress-strain curves and (c) welding efficiency of welding samples

2.5 再加工能力

利用硼酸酯的可逆交换反应,环氧豆油类玻璃网络能对其网络拓扑结构进行重排,实现材料的自修复、焊接和形状记忆能力。此外最重要的再加工能力也被得到验证,以 V-ESO-1.00 样品为例,考虑高温可能引起的热降解,选择 120 ℃ 下进行再加工处理。先将样品粉碎剪碎,然后加入到液压板式硫化机的模具中,在 5 MPa 恒定压力下,热压 40 min 后得到 V-ESO-1.00 的再加工样品,重复循环三次上述操作,然后对上述再加工样品进行 FTIR 结构表征和机械性能测试,从而研究再加工循环次数对再加工样品结构与性能的影响。力学性能测试结果均基于三次以上测试的平均值和标准偏差。再加工前后样品如图 11(a)所示,成型后可得到致密均匀的样条。这是因为在热压作用下,聚合物粉末之间的空隙被压小,粉末之间通过表面上的动态硼酸酯交换反应和高分子网络链段的热运动进行融合起来,从而达到环氧豆油网络的再次成型。再加工样品的 FTIR 表征和拉伸性能测试结果如图 11(b)和 11(c)所示。对比原始样品和多次再加工后样品的 FTIR 谱图可以看到,主要的特征吸收峰的位置和强度均没有发生明显改变,说明热加工处理对材料结构没有影响。图 11(c)为原始样品和三次再加工后样品的应力-应变曲线,从图可知,再加工后的样品的拉伸强度相比于原始样品有所下降,一次加工后样品的拉伸强度是原始样品的 92%。经过三次再加工后拉伸强度的回复率仍能达到 65%,同时再加工后的样品的断裂伸长率明显提高,为原始样品的 665%如图 11(d),表明在加工后的样品仍具有良好的力学性能。以上结果再次表明可以利用可逆硼酸酯键实现环氧豆油类玻璃网络的高效重排,这也是赋予环氧豆油类玻璃优异再加工能力。

3 结论

本文利用高效准确的“环氧-巯基”点击化学合成环氧豆油类玻璃网络,并用 FTIR 表征证实了网络结构

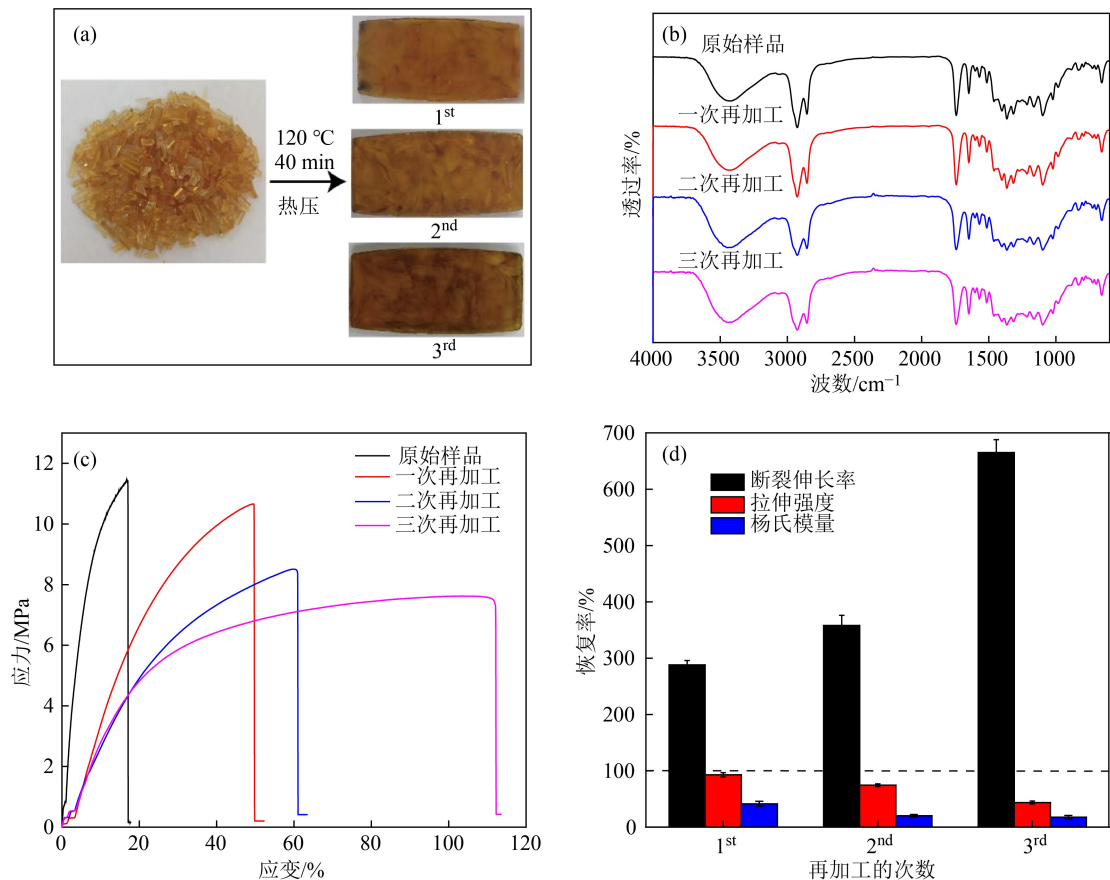


图 11 V-ESO-1.00 样品: (a) 再加工前后样品照片; (b) 再加工 FTIR 谱图;
(c) 再加工前后力学性能; (d) 再加工力学性能回复率

Figure 11 (a) Optical microscope images of thermal recycling performance of V-ESO-1.00 sample, (b) FTIR spectra, (c) mechanical properties, (d) recovery rate of the reprocessed samples with different cycles

的形成。通过 DMA 测试验证了该网络的动态可逆性,且获得动态可逆网络具有低的活化能(17 kJ/mol)和 T_v (-137 °C),有利于网络拓扑结构的调整。所得环氧豆油类玻璃的力学性能可通过改变交联剂含量来调节,网络具有自修复和焊接的能力,最高焊接效率达到 84%,具有可再加工能力,样品经过三次再加工后的拉伸强度和断裂伸长率分别可以达到原始样品的 65%和 665%。此外,所制备的环氧豆油类玻璃还具有形状记忆的功能。

参考文献:

- [1] 陈诗依, 尤伟, 俞炜. 高分子学报, 2020, 51(6): 671~678.
- [2] Luo X, Mather P T. ACS Macro Lett, 2013, 2 (2): 152~156.
- [3] Zhang S, Liu T, Hao C, Wang L W, Han J R, Liu H, Zhang J W. Green Chem, 2018, 20(13): 2995~3000.
- [4] Chen Y, Tang Z H, Liu Y J, Wu S W, Guo B C. Macromolecules, 2019, 52 (10): 3805~3812.
- [5] Shi Q, Yu K, Kuang X, Mu X M, Dunn C K, Dunn M L, Wang T J, Qi H J. Mater Horiz, 2017, 4(4): 598~607.
- [6] Lyon G B, Cox L M, Goodrich J T, Baranek A D, Ding Y F, Bowman C N. Macromolecules, 2016, 49(23): 8905~8913.
- [7] Alabiso W, Schloegl S. Polymers, 2020, 12(8): 1~30.
- [8] McEvoy M A, Correll N. Science, 2015, 347(6228): 1328~1336.
- [9] Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, Leibler L. Science, 2011, 334(6058): 965~968.
- [10] Zhang X. Acta Polym Sin, 2016, 6: 685~687.
- [11] Obadia M M, Mudraboyina B P, Serghei A, Montarnal D, Drockenmuller E. J Am Chem Soc, 2015, 137(18): 6078~6083.

[12] Denissen W, Droesbeke M, Nicolay R, Leibler L, Winne J M, Du Prez F E. Nat Commun, 2017, 8: 1~7.

[13] Ishibashi J S A, Kalow J A. ACS Macro Lett, 2018, 7(4): 482~486.

[14] Nishimura Y, Chung J, Muradyan H, Guan Z B. J Am Chem Soc, 2017, 139(42): 14881~14884.

[15] Lu Y X, Guan Z. J Am Chem Soc, 2012, 134(34): 14226~14231.

[16] Denissen W, Winne J M, Du P F E. Chem Sci, 2016, 7(1): 30~38.

[17] Roettger M, Domenech T, Van der Weegen R, Nicolay A B R, Leibler L. Science, 2017, 356(6333): 62~65.

[18] Chen Y, Tang Z H, Liu Y J, Wu S W, Guo B C. Macromolecules, 2019, 52(10): 3805~3812.

[19] Chen Y, Tang Z H, Zhang X H, Liu Y J, Wu S W, Guo B C. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(28): 24224~24231.

[20] Cash J J, Kubo T, Bapat A P, Sumerlin B S. Macromolecules, 2015, 48(7): 2098~2106.

[21] Wang S J, Xing X L, Zhang X T, Wang X, Jing X. J Mater Chem A, 2018, 6(23): 10868~10878.

[22] Li Y Y, Liu T, Zhang S, Shao L, Fei M G, Yu H, Zhang J W. Green Chem, 2020, 22(3): 870~881.

[23] Hao C, Liu T, Zhang S, Brown L, Li R, Xin J N, Zhong T H, Jiang L, Zhang J W. Chemsuschem, 2019, 12(5): 1049~1058.

[24] Liu Y J, Tang Z H, Wu S W, Guo B C. ACS Macro Lett, 2019, 8(2): 193~199.

[25] Mo R B, Song L J, Hu J, Sheng X X, Zhang X Y. Polym Chem, 2020, 11(5): 974~981.

[26] Earls J D, White J E, Lopez L C, Lysenko Z, Dettloff M L, Null M J. Polymer, 2007, 48(3): 712~719.

[27] Zeng R T, Wu Y, Li Y D, Wang M, Zeng J B. Polym Test, 2017, 57: 281~287.

[28] Boquillon N, Fringant C. Polymer, 2000, 41(24): 8603~8613.

[29] Wu J Q, Yu X, Zhang H, Guo J B, Hu J, Li M H. ACS Sustain Chem Eng, 2020, 8(16): 6479~6487.

[30] Yang X X, Guo L Z, Xu X, Shang S B, Liu H. Mater Des, 2020, 186: 1~10.

[31] Liu Y Y, He J, Li Y D, Zhao X L, Zeng J B. Ind Crops Prod, 2020, 153: 1~8.

[32] Zeng Y N, Liu S X, Xu X M, Chen Y, Zhang F A. Polymer, 2020, 211: 1~11.

[33] Vu C M, Nguyen V H, Bach Q V. J Fire Sci, 2020, 38(1): 3~27.

[34] Chen Y, Tang Z H, Zhang X H, Liu Y J, Wu S W, Guo B C. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(28): 24224~24231.

[35] 颜萍,陈文求,易昌风. 湖北大学学报, 2014, 36(4): 347~350.

[36] Ji F, Li J H, Zhang G P, Lan W J, Sun R, Wong C P. Polymer, 2019, 184: 1~11.

[37] Xiong Y Q, Jiang Z J, Xie Y Y, Zhang X Y, Xu W J. J Appl Polym Sci, 2012, 127: 4352~4358.

[38] Altuna F I, Pettarin V, Williams R J J. Green Chem, 2013, 15(12): 3360~3366.

[39] Kaiser D, Klose I, Oost R, Neuhaus J, Maulide N. Chem Rve, 2019, 119: 8701~8780.

[40] Zhang W W, Wu J Q, Gao L, Zhang B Y, Jiang J X, Hu J. Green Chem, 2021, 23(7): 2763~2772.

[41] Denissen W, Rivero G, Nicolay R, Leibler L,Winne J M, Du Prez F E. Adv Funct Mater, 2015, 25(16): 2451~2457.

[42] Krishnakumar B, Sanka R V S P, Binder W H, Parthasarthy V, Rana S, Karak N. Chem Eng J, 2020, 385: 1~40.

[43] Chen J H, Yuan W Q, Li Y D, Weng Y X, Zeng J B. ACS Sustain Chem Eng, 2019, 7(18): 15147~15153.

[44] 李健丰,徐亚娟. 塑料科技, 2009,37(2): 65~67.

[45] Yang X X, Guo L Z, Xu X, Shang S B, Liu H. Mater Des, 2020, 10: 1~23.

[46] Bao C Y, Guo Z W, Sun H X, Sun J Q. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(9): 9478~9486.

Self-healing, Welding, Reprocessing Boronic Ester Vitrimers Based on Epoxidized Soybean Oil

ZENG Yan-ning^{*}, YANG Bin, YANG Wei-ming

(School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Traditional polymer with network structures possess stable and excellent performance, however, once damaged, they cannot be self-healing and reprocessing. Currently, most of the monomers originated from non-renewable coal and petroleum resources, which aggravates the crisis of non-renewable resources. Vitrimer featured with reversible covalent crosslinking networks can be rearranged its network under external stimulation to promote its reprocessing and self-healing capability. In this work, epoxy vitrimers were prepared by epoxy-thiol “click” reaction between epoxy soybean oil with abundant epoxy group as matrix and BDB (2,2'-(1,4-Phenylene)-bis[4-mercaptan-1,3,2-dioxaborolane]) with —SH group as crosslinking agent. The effect of the content of crosslinking agent on the structure and properties of vitrimer polymer was studied. When the epoxy group and thiol was equivalent, the vitrimer polymer displayed the best properties (excellent reprocessing, self-healing, and welding ability).

Key words: Vitrimers; Boronic ester bond; Self-healing; Reprocessing; Welding