

· 研究论文 ·

尼龙酸资源化利用制备环氧树脂类玻璃高分子

邱玉浩 冯巧 谭延方 崔智博 陈思琪 赵亚奇 王宗涛*

(河南城建学院材料与化工学院, 平顶山 467000)

摘要: 尼龙酸是尼龙工业中生产己二酸过程中的副产品, 其成分主要是由丁二酸、戊二酸和己二酸组成的混合二元酸, 目前主要用于生产尼龙酸二甲酯, 应用面较窄。本研究以动态酯交换反应为作用机理, 以尼龙酸为固化剂制备环氧类玻璃高分子(vitrimer)材料, 将其转化为可重复加工的环氧树脂类可持续高分子, 促进尼龙酸副产品的资源化利用, 减少资源浪费的同时兼具环境效益。文中通过红外光谱(FTIR)、热重分析(TGA)、动态热力学分析(DMA)和力学性能测试等表征测试方法, 研究其分子主链结构拓扑转变及物理化学性能。结果表明, 该环氧类玻璃高分子的5%热分解温度为332 °C, 拉伸强度为44 MPa, 冲击强度为7.26 kJ/m², 具有良好的耐热性与可重复加工性, 且重复热加工3次后材料的力学强度基本不发生变化。

关键词: 尼龙酸; 环氧树脂; 类玻璃高分子; 拓扑转变

Turn Mixed Dibasic Acid Waste into Epoxy Vitrimer

QIU Yu-hao, FENG Qiao, TAN Yan-fang, CUI Zhi-bo, CHEN Si-qi, ZHAO Ya-qi, WANG Zong-tao*

(College of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Urban Construction,
Pingdingshan 467000, China)

Abstract: Nylon acid is a by-product of adipic acid in the production process. Its main components are mixed dibasic acids (MDA) composed of succinic acid, glutaric acid, and adipic acid. Traditionally, MDA was mainly used to produce dimethyl nylon acid esters, lacking high-value practical application. In this study, MDA served as a curing agent to give epoxy resin vitrimer material based on the well-established transesterification reaction. MDA waste was transformed into sustainably re-processable epoxy, promoting its valuable use, reducing resource waste, and gaining environmental benefits. Characterization test methods such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA), and mechanical property testing were used to uncover the topological transformation and the properties of MDA-based vitrimer. The results show that the 5% thermal decomposition temperature is 332 °C, the tensile strength is 44 MPa, and the impact strength is 7.26 kJ/m². The MDA-based vitrimer had a good heat resistance and re-processability, and its mechanical strength was steady after repeated thermal processing for three times.

Keywords: Mixed dibasic acid; Epoxy resin; Vitrimer materials; Topological transformation

引用: 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.

Citation: Qiu, Y. H.; Feng, Q.; Tan, Y. F.; Cui, Z. B.; Chen, S. Q.; Zhao, Y. Q.; Wang, Z. T. Turn mixed dibasic acid waste into epoxy vitrimer. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(1), 123–129.

2024-09-11 收稿, 2024-10-07 录用, 2024-11-08 网络出版

基金项目: 河南省科技攻关项目(项目号 242102231078), 河南省住房城乡建设科技计划项目(项目号 K2316), 河南省高等学校重点科研项目(项目号 23A430042).

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

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.24.263

尼龙酸是尼龙化工生产己二酸过程中产生的副产物,其成分主要是由丁二酸、戊二酸和己二酸组成的混合二元酸,平均每生产一吨己二酸就会产生 50~60 kg 的尼龙酸副产物。由于成本问题,早期的尼龙酸被作为工业废弃物,进行掩埋或焚烧处理,不仅浪费资源而且还污染自然环境。近年来,随着己二酸产能的不断攀升,尼龙酸副产品的产量也持续增加,无论是从经济角度还是环保角度出发,尼龙酸的资源化利用都是必然路线^[1]。

国内外关于尼龙酸的综合利用主要包括分离纯化和以尼龙酸为原料的下游产品开发。混合二元酸的分离纯化技术主要有结晶法、萃取法、蒸馏法、吸附法和化学法等,分离提纯技术存在一定的限制因素,如分离效率低、产品纯度不高、技术难度大、耗能高等问题,因而不能实现对尼龙酸的低成本、高效分离,仍需不断改进工艺、提高效率、降低成本^[2,3]。另一方面,混合酸可作为原料直接用于生产化学产品,包括混合酸酯高沸点溶剂^[4,5]、混合酸酯增塑剂、混合酸聚酯多元醇、合成蜡等,其中尼龙酸二甲酯的生产商是目前尼龙酸的最大产品用户^[6]。尼龙酸的直接资源化利用,既实现了废物利用又缩减了工艺流程,是目前比较有发展前景的技术路线^[7]。

尼龙酸虽然具有用作制备高分子材料的应用前景,但目前仅有少量用于合成聚酯多元醇的报道,在更多方向上的应用仍需深度开发。2011 年,Leibler 等^[8]发现羧基与环氧开环反应能够生成可以进行可逆酯交换反应的 β -羟基酯结构,并合成了能够通过酯交换反应实现聚合物拓扑结构变换和重组的环氧树脂材料。该材料兼具传统热固性聚合物的高性能,以及热塑性聚合物可重复热加工的特点,具有极大的应用前景^[9]。Leibler 将所合成的新型环氧树脂命名为“Vitrimers”,国内张希教授将其翻译为“类玻璃高分子”^[10],此后关于环氧树脂 vitrimer 的研究不断深入^[11~14]。

本论文通过将丁二酸、戊二酸、己二酸混合模拟尼龙酸组成,以双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)为环氧单体,使尼龙酸和 DGEBA 在乙酰丙酮锌催化作用下反应固化合成尼龙酸基环氧树脂 vitrimer (V-NA)。作为对比,分别使用丁二酸(Succinic acid, SA)、戊二酸(Glutaric acid, GA)、己二酸(Adipic acid, AA)与 DGEBA 反应合成相应的环氧树脂 vitrimer 材料 Vitrimer-SA、Vitrimer-GA 和 Vitrimer-AA。研究发现,尼龙酸可作为优良的环境固化剂,所合成的环氧树脂 vitrimer 材料性能良好,且具有较好的可重复加工性(图 1)。

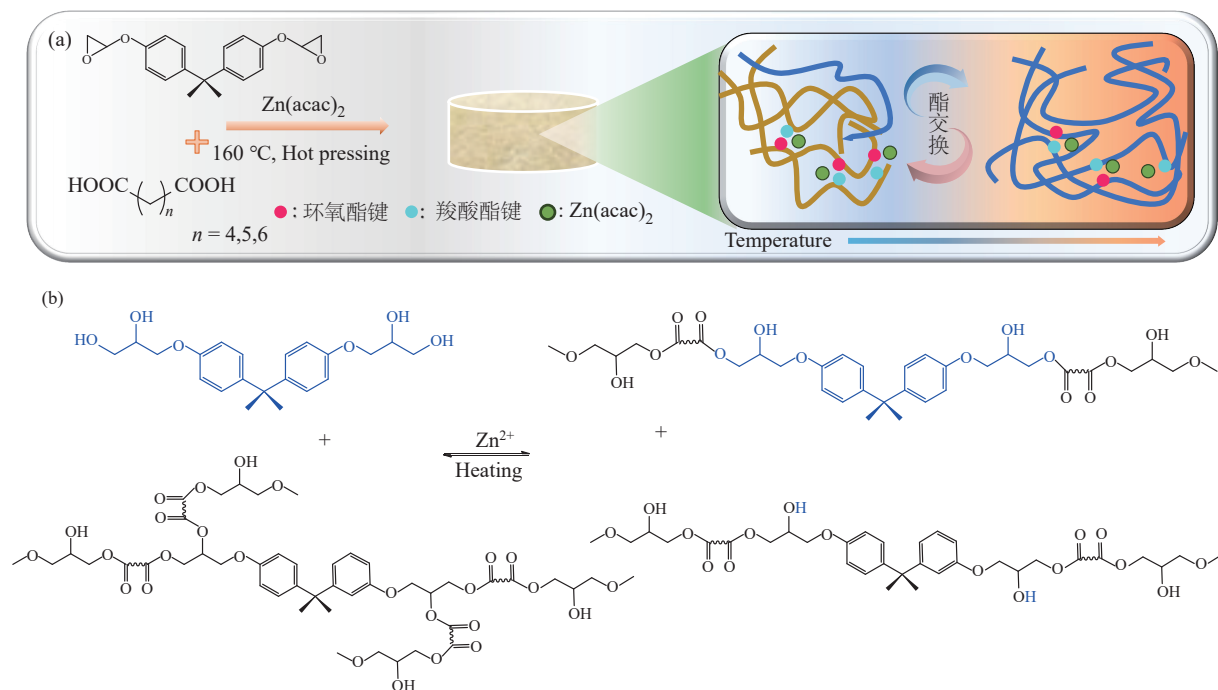


图 1 二元酸固化环氧树脂: (a) 二元酸环氧树脂的合成示意图; (b) 环氧树脂 vitrimer 的交换反应

Figure 1 Epoxy resin vitrimer cured with dicarboxylic acid: (a) illustration of the synthesis procedure; (b) internal exchange reactions of epoxy resin vitrimer

1 实验部分

1.1 试剂

双酚A二缩水甘油醚(DGEBA)为南通星辰合成材料有限公司生产, 环氧值0.51 mol/100g; 丁二酸(99%)、戊二酸(99%)、己二酸(99%)、乙酰丙酮锌(97%)购自上海泰坦科技股份有限公司。

1.2 实验过程

将丁二酸、戊二酸、己二酸按比例共混, 在研钵中混合、研磨成细粉末, 模拟出尼龙酸中各二元酸组分信息。尼龙酸配比为丁二酸22 wt%, 戊二酸66 wt%, 己二酸12 wt%。

取一定质量的双酚A二缩水甘油醚, 按照环氧基与羧基等官能团反应的原则加入二元酸或尼龙酸, 同时加入催化剂乙酰丙酮锌, 催化剂用量为环氧基团数的5 mol%。将反应物搅拌混合后置于烘箱中160 °C反应, 反应1 h左右, 得到具有弹性的固体, 降至室温后得到坚硬的环氧树脂 vitrimer。将合成的环氧树脂 vitrimer 产品置于模具进行热压, 在160 °C温度和5 MPa压力下成型, 得到圆片及哑铃形状测试标准试样。

1.3 测试与表征

FTIR 分析: 采用PerkinElmer Frontier傅里叶红外光谱仪进行结构分析, 扫描区间为400~4000 cm^{-1} , 扫描次数为10次。

热失重分析(TGA): 采用Mettler Toledo公司的TGA/SD, TA851MOD热重分析仪。N₂流速为50 mL/min, 温度范围30~800 °C, 升温速率20 °C/min。测试前将试样在真空干燥箱内80 °C烘干2 h。

应力-应变曲线测试: 聚合物的拉伸测试由电子万能试验机测得, 仪器型号为AI-7000-MU1。样品为哑铃型样条, 配备2 kN传感器、钳形夹具, 以1 mm/min速率拉伸直至样条断裂。

冲击试验, 试样为无缺口样条, 试样宽度10 mm, 厚度4 mm, 长度50 mm, 摆锤能量为4 J。缺口简支梁测试, 分别测试5组样品的力学性能, 取平均值。

硬度测试: 采用邵氏硬度计, 试样由圆形模具热压而成, 厚度大于7 mm。

流变特性测试: 采用美国Thermo Fisher Scientific公司的HAAKE MARS 60旋转流变仪对环氧树脂 vitrimer 的流变性能进行测试。测试则在振荡模式下, 将加工好的环氧树脂 vitrimer

圆片(20 mm)置于测试平台, 测试温度区间为40~120 °C, 升温速率为5 °C/min, 频率为1 Hz, 剪切力为100 Pa, 压力自动适应为10 N。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱结构分析

在Vitrimer-NA的合成过程中, 羧基在催化剂作用下与环氧基团发生开环反应, 最终反应单体互相连接形成聚合物。从FTIR分析谱图中可以看出(图2), 随着反应的进行, 出现在970、914、770 cm^{-1} 处归属于环氧官能团的红外振动峰逐渐减弱直至消失^[15], 在3440 cm^{-1} 处出现归属于羟基的较宽的伸缩振动峰, 说明环氧基团反应消耗完全, 且有新的羟基官能团生成^[16]。此外, 发现产物在1733 cm^{-1} 处有较强的振动峰, 这由反应生成的酯基中C=O结构伸缩振动产生, 且相比于二元酸中羧基在1700 cm^{-1} 处的C=O振动峰发生明显红移^[17]。可见, 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。

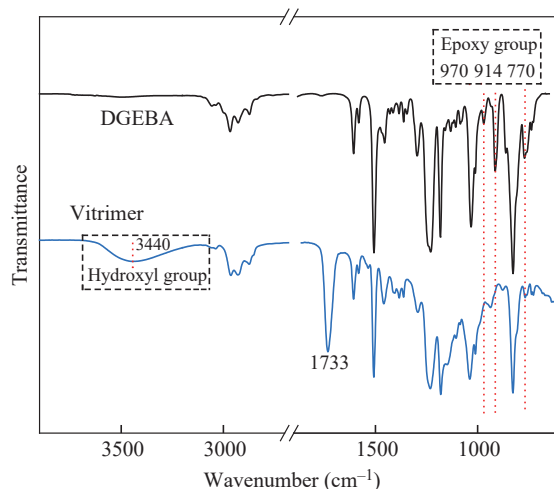


图2 Vitrimer-NA材料合成前后的FTIR谱图

Figure 2 FTIR spectra of Vitrimer-NA and its reactants

2.2 机械性能分析

使用电子万能拉力机对系列环氧 vitrimer 材料进行拉伸试验, 其应力-应变曲线如图3所示。从图中可以看出Vitrimer-NA的拉伸强度为 42.4 ± 1.2 MPa, 相比之下, 丁二酸、戊二酸及己二酸基环氧 vitrimer 材料的拉伸强度依次为 35.6 ± 1.3 、 41.6 ± 2.0 、 43.4 ± 0.8 MPa, 尼龙酸基 vitrimer 的拉伸强度与戊二酸、己二酸基 vitrimer 的拉伸强度比较接近。此外, 断裂伸长

率为8.3%左右,而丁二酸、戊二酸及己二酸基的环氧 vitrimer 材料 Vitrimer-SA、Vitrimer-GA、Vitrimer-AA 的断裂伸长率依次为6.3%、8.5%、10.4%,即随着二元酸中碳链的增长,环氧 vitrimer 材料的断裂伸长率增大。从结构上看,二元酸结构中碳链越长,所形成的聚合物材料柔性越好,且交联度较短,碳链二元酸产品偏低,因此所合成的环氧树脂材料延展性越好。整体来看, Vitrimer-NA 的拉伸强度和断裂伸长率与戊二酸较为接近, Vitrimer-NA、Vitrimer-GA、Vitrimer-AA 三者形成的环氧树脂材料拉伸强度均比较接近,且高于丁二酸基环氧树脂,这主要是丁二酸分子中碳链较短,形成的聚合物材料交联度高、脆性大,易断裂。

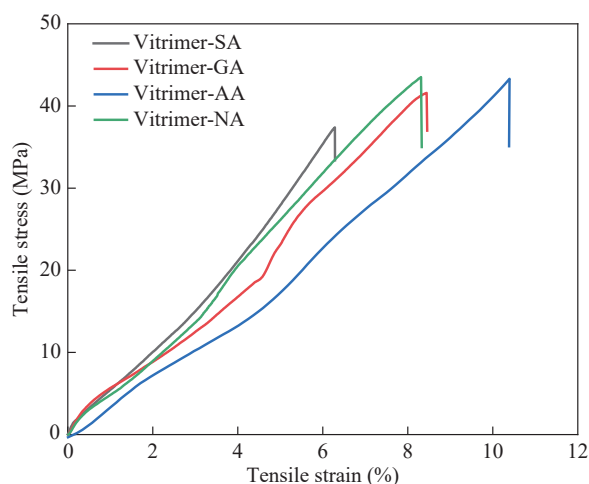


图3 Vitrimer-SA、Vitrimer-GA、Vitrimer-AA、Vitrimer-NA 环氧树脂材料应力-应变图

Figure 3 Strain-stress curves of Vitrimer-SA, Vitrimer-GA, Vitrimer-AA and Vitrimer-NA

从抗冲击测试中也可以看出,环氧树脂 vitrimer 材料的抗冲击强度随着二元酸中碳链长度的增加呈现出增大趋势,而 Vitrimer-NA 材料的冲击强度为 7.26 kJ/m^2 左右,性能介于 Vitrimer-GA、Vitrimer-AA 材料之间,高于 Vitrimer-GA (图4a),可见,尼龙酸中的己二酸组分对改善材料的抗冲击强度具有较为积极的作用。

通过对尼龙酸环氧树脂材料进行硬度测试发现,环氧 vitrimer 材料的硬度随二元酸结构中碳链长度的增加而减小,较长的碳链既能提高分子链柔性又能降低交联度,长链段的引入致使链段之间距离增大,分子链段自由体积增加,因此表面硬度较小。相比之下,碳链较短的丁二酸刚

性偏大且形成更加致密的三维网络结构,使得材料硬度较大。Vitrimer-NA 的硬度处于 Vitrimer-SA 与 Vitrimer-GA 之间,邵氏硬度值约为102左右(图4b)。

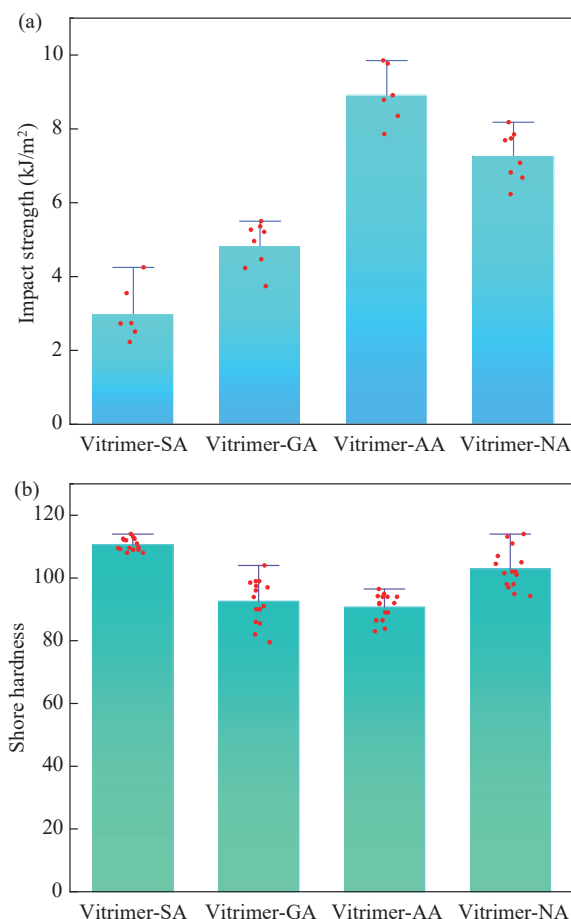


图4 Vitrimer-SA、Vitrimer-GA、Vitrimer-AA、Vitrimer-NA 的抗冲击强度(a)和邵氏硬度(b)

Figure 4 Physical properties of Vitrimer-SA, Vitrimer-GA, Vitrimer-AA, Vitrimer-NA: (a) impact strength, (b) shore hardness

2.3 热性能分析

使用热失重分析仪对 Vitrimer-NA 的热稳定性进行研究,如图5所示, Vitrimer-NA 的5%热失重温度为 332°C ,最大分解速率温度为 440°C 。由丁二酸、戊二酸、己二酸合成的 Vitrimer-SA、Vitrimer-GA、Vitrimer-AA 环氧树脂的5%热失重温度(依次为 350°C 、 346°C 、 316°C ,图5a)和最大分解速率温度(455°C 、 432°C 、 385°C ,图5b)呈现出依次减小的趋势。这是因为随着二元酸结构中碳链长度的增加,材料的交联度增加,各交联点之间的距离减小,交联结构更加紧密,具有更

好的耐热性。Vitrimer-NA 的热失重表现介于 Vitrimer-SA 和 Vitrimer-AA 之间, 与 Vitrimer-GA 较为接近, 一方面是因为尼龙酸混合物中戊二酸的成分较高, 另一方面是丁二酸、己二酸混合物固化后形成聚合物的交联密度向二者中间靠拢, 与 Vitrimer-GA 的网络密度接近。

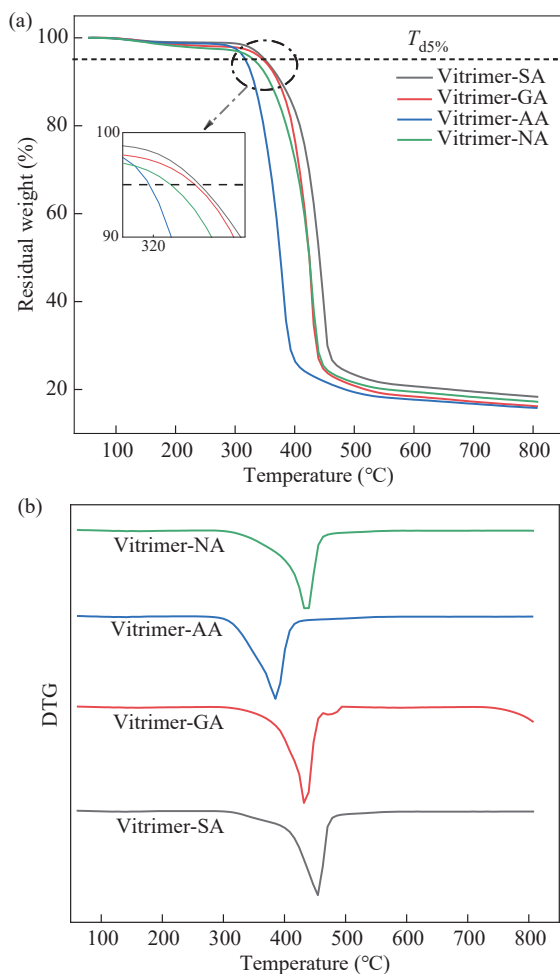


图5 Vitrimer-SA、Vitrimer-GA、Vitrimer-AA、Vitrimer-NA 的 TGA (a) 及 DTG (b) 曲线

Figure 5 Thermo-properties of Vitrimer-SA, Vitrimer-GA, Vitrimer-AA, Vitrimer-NA: (a) TGA curves, (b) DTG curves

2.4 黏弹性分析

在剪切模式下对 Vitrimer-NA 做动态力学分析测试(DMA), 如图6(a)所示, 随着温度上升, 材料从玻璃态向高弹态转变, 其储能模量 G' 与损耗模量 G'' 逐渐下降, 损耗角正切值 $\tan\delta$ 在 62 °C 时达到峰值, 该温度对应为 Vitrimer-NA 的玻璃化转变温度^[18]。从图中可以看出, 继续升温至 120 °C, 材料进入高弹态区间, 即使温度已高出玻璃化转变温度约 60 °C 时, 材料的储能模量仍达 0.18 MPa,

说明了材料内部交联结构的稳定性存在, 使分子链一直保持高弹态, 不能转变为粘流态。

Vitrimer-NA 材料的应力松弛行为具有典型的 vitrimer 材料特征, 在外力产生固定形变量的刺激下, 材料内部的应力通过酯交换反应逐渐减小。尼龙酸基环氧 vitrimer 在 160 °C 时的松弛时间为 1328 s, 在 170 °C 时的松弛时间为 514 s, 随着温度的升高, 一方面高分子链段的运动性增大, 且酯交换反应更为活跃, 使材料表现出温度越高, 应力松弛越快的现象^[19]。Vitrimer-NA 的应力松弛行为在初期与传统的热固性聚合物比较接近, 能够缓慢地将内部应力逐渐松弛, 但不同的是, 传统的热固性聚合物受到内部不可逆交联剂结构的限制, 分子链不发生质心位移, 因此无法将应力全部松弛, 而尼龙酸基环氧 vitrimer 能够通过基团间的可逆酯交换反应进行分子链质心移动, 最终可将内部应力全部松弛(图6b)。

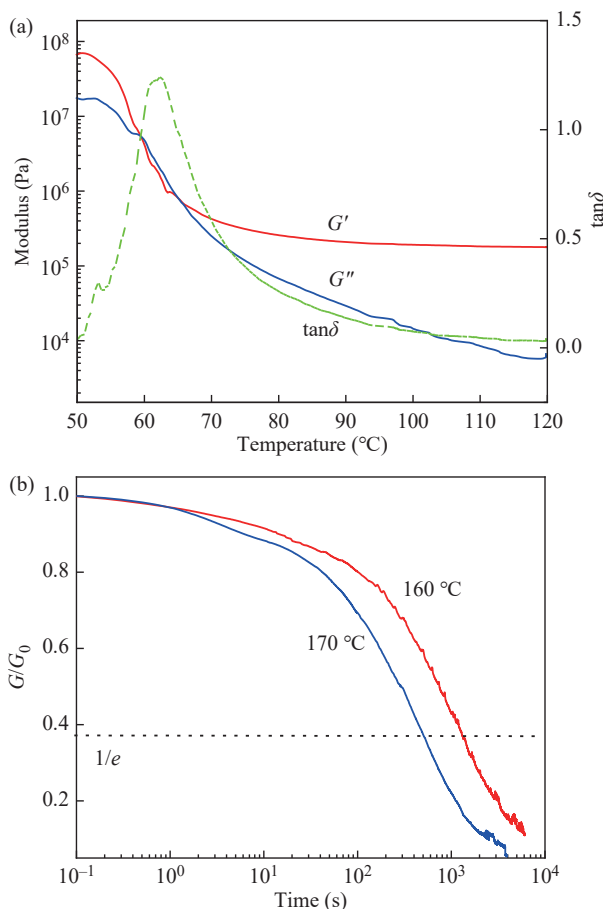


图6 Vitrimer-NA 的动态力学分析曲线(a)和应力松弛曲线(b)

Figure 6 Viscoelastic properties of Vitrimer-NA: (a) DMA curves and (b) stress relaxation curves

2.5 可重复加工性能测试

分子间作用力和动态共价键通常赋予材料自修复的性能^[20,21],在 Vitrimer-NA 材料中含有大量的 β -羟基酯结构,能够在高温下发生酯交换反应从而实现交联网络重排,因此材料具备自修复及再加工等性能^[22]。将热压成型的 Vitrimer-NA 圆片进行物理破坏,使其破碎成碎块,碎片拼接后重新置于模具中热压,在温度和压力作用下,碎片断面处通过酯交换反应重新结合在一起,表现出可修复特性(图7)。

在高温高压条件下, Vitrimer-NA 的链段运动活跃,酯基之间以及与羟基间的动态酯交换反应在锌催化剂作用下进一步活化,在保持稳定交联密度的同时进行拓扑结构变换,从而使分子网络重排,实现修复、再加工及回收利用。将进行完拉伸试验后的材料粉碎成细小的颗粒,将颗粒置于哑铃型模具中重新热压,得到的样条再次进行力学性能分析。从图8中可以看出, Vitrimer-NA 具有良好的可重复加工性,经过3次重复加工后,拉伸强度和断裂伸长率基本不发生变化。

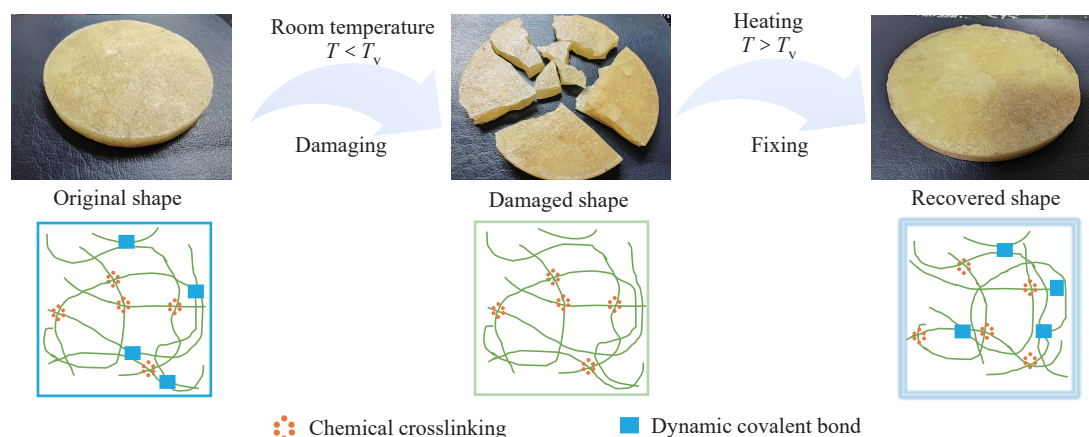


图7 Vitrimer-NA 的再加工示意图 (圆片尺寸 $\varphi=50\text{ mm}$, $h=8\text{ mm}$)

Figure 7 Illustration of reprocessing procedure of Vitrimer-NA (sample size: $\varphi=50\text{ mm}$, $h=8\text{ mm}$)

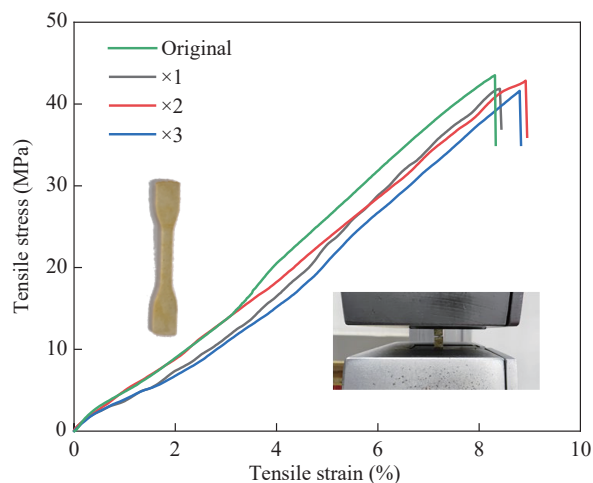


图8 重复加工前后 Vitrimer-NA 的应力-应变曲线

Figure 8 Stress-strain curves of Vitrimer-NA before and after reprocessing

3 结论

本文以尼龙化工过程中副产物尼龙酸为原料,合成了尼龙酸基环氧 vitrimer 材料,通过对其力学性能、热性能、黏弹性进行分析,系统地

研究了材料的综合性能,为尼龙酸的资源化利用提供了一条新的路径。实验结果显示,尼龙酸在锌催化剂作用下能够有效固化环氧树脂,形成的 vitrimer 材料拉伸强度达 42.4 MPa,抗冲击强度达 7.26 kJ/m²,具有作为工程树脂材料进行市场化应用的前景。

参考文献

- 1 睢国慧,董建勋,李晓辉. 国内尼龙酸应用研究进展. 合成纤维工业, **2019**, 42(2), 68-73.
- 2 Li, Y. Y.; Wang, Y. T.; Ning, Z. Y.; Cui, J. F.; Wu, Q. Y.; Wang, X. Q. Solubilities of adipic acid and succinic acid in a glutaric acid + acetone or *n*-butanol mixture. *J. Chem. Eng. Data*, **2014**, 59(12), 4062-4069.
- 3 Wang, F.; Li, Y. Y.; Ning, Z. Y.; Jiang, C. H.; Wang, X. Q. Determination and correlation of solubilities for succinic acid in the adipic acid + glutaric acid + acetone mixture and adipic acid in the succinic acid + glutaric acid + acetone mixture. *J. Chem. Eng. Data*, **2016**, 61(9), 3059-3068.
- 4 王艳. 固体酸催化合成尼龙酸二正丁酯. 塑料助剂,

- 2023, (5), 18–19.
- 5 方猷泉. 尼龙酸二辛酯合成新工艺. 塑料助剂, 2004, (2), 12–14.
- 6 Qiu, J.; Xie, D.; Li, Y. T.; Qu, Y. K.; Liu, Y.; Zhu, T.; Liu, Y. J. Dibasic esters observed as potential emerging indoor air pollutants in new apartments in Beijing, China. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2021, 8(6), 445–450.
- 7 Sam, L. Chemical solutions for a chemical problem. *C&EN Glob. Enterpr.*, 2018, 96(25), 26–29.
- 8 Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science*, 2011, 334(6058), 965–968.
- 9 Lei, Z. P.; Chen, H. X.; Huang, S. F.; Wayment, L. J.; Xu, Q. C.; Zhang, W. New advances in covalent network polymers via dynamic covalent chemistry. *Chem. Rev.*, 2024, 124(12), 7829–7906.
- 10 张希. 可多次塑型、易修复及耐低温的三维动态高分子结构. 高分子学报, 2016, 47(6), 685–687.
- 11 兰晓雨, 马晓峰, 戴鹏, 李本刚, 罗振扬. 类玻璃高分子材料的制备和性能研究进展. 高分子通报, 2018,(3), 31–39.
- 12 Yang, Y.; Xu, Y. S.; Ji, Y.; Wei, Y. Functional epoxy vitrimers and composites. *Prog. Mater. Sci.*, 2021, 120, 100710.
- 13 Kumar, S.; Krishnan, S.; Prabakaran, K. Renewable resource-based epoxy vitrimer composites for future application: a comprehensive review. *ACS Sustain. Resour. Manage.*, 2024, 1(9), 2086–2107.
- 14 王艳萍, 刘晓琴, 井新利, 李瑜. 环氧树脂类玻璃高分子研究进展. 化学通报, 2021, 84(4), 313–321.
- 15 Du, Y. T.; Wang, D. One-pot preparation of double-network epoxy vitrimers with high performance, recyclability, and two-stage stress relaxation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(31), 41551–41561.
- 16 Hu, J. W.; Hang, G. H.; Zhang, T.; Li, L.; Zheng, S. X. Toughened and recyclable epoxy networks featuring nanostructures and dynamic covalent bonds. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2024, 6(13), 7716–7729.
- 17 曾艳宁, 杨斌, 杨伟明. 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. 高分子通报, 2022,(10), 87–98.
- 18 刘卫卫, 陈宇迪, 韩倚天, 李亚莉, 赵瑾, 郭姝, 邹涛. 动态力学分析技术在类玻璃高分子性能表征中的应用. 高分子通报, 2024,(3), 328–337.
- 19 Hubbard, A. M.; Ren, Y. X.; Konkolewicz, D.; Sarvestani, A.; Picu, C. R.; Kedziora, G. S.; Roy, A.; Varshney, V.; Nepal, D. Vitrimer transition temperature identification: coupling various thermomechanical methodologies. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2021, 3(4), 1756–1766.
- 20 Wang, N.; Yang, X.; Zhang, X. X. Ultrarobust subzero healable materials enabled by polyphenol nano-assemblies. *Nat. Commun.*, 2023, 14(1), 814.
- 21 Yang, X.; Huang, X.; Qiu, X. Y.; Guo, Q. Q.; Zhang, X. X. Supramolecular metallic foams with ultrahigh specific strength and sustainable recyclability. *Nat. Commun.*, 2024, 15(1), 4553.
- 22 Capelot, M.; Unterlass, M. M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Catalytic control of the vitrimer glass transition. *ACS Macro Lett.*, 2012, 1(7), 789–792.