

· 研究论文 ·

## 丁二酸基环氧树脂类玻璃反应机制与黏弹性

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\*

(河南城建学院材料与化工学院, 平顶山 467000)

**摘要:** 丁二酸是一种可通过生物发酵得到的可再生化学品, 可用于合成生物基环氧类玻璃高分子(vitrimer), 所得的高分子材料兼具绿色可再生、高性能、可重复加工等优点。本工作基于丁二酸合成了一种生物基环氧 vitrimer 材料, 并使用红外光谱和旋转流变仪, 从分子结构变化和流变学角度, 研究了羧基与环氧基团反应特点, 以及单体向聚合物转变过程中出现的凝胶化现象和热固化历程, 并对材料的热稳定性、黏弹性、机械性能等进行研究, 为新型环氧 vitrimer 材料的开发和研究提供理论依据。

**关键词:** 环氧树脂; 类玻璃高分子; 丁二酸; 结构变化; 黏弹性

## Reaction Mechanism and Viscoelasticity of Succinic Acid Based Epoxy Vitrimer

WANG Zong-tao\*, ZHANG Jin-mei, QIU Yu-hao, CUI Zhi-bo, CHEN Si-qi, HE Qing-cheng,  
ZHAO Ya-qi, TAN Yan-fang, FENG Qiao\*

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

**Abstract:** Succinic acid is a renewable chemical obtained through biological fermentation and can serve as a bio-material for epoxy resin preparation. The obtained epoxy vitrimer combines the properties of renewable, high-performance, and reprocessable together. In this study, we synthesized a bio-based epoxy vitrimer using succinic acid and utilized infrared spectroscopy and a rotary rheometer to investigate the gelation and curing process during the polymerization procedure from monomer to polymer, monitoring molecular structure translation and viscoelastic change. Furthermore, we studied the thermal stability, viscoelasticity, and mechanical properties of the vitrimers to provide a theoretical basis for the development and research of new epoxy resin vitrimer materials.

**Keywords:** Epoxy resin; Vitrimer; Succinic acid; Structure arrangement; Viscoelastic properties

**引用:** 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.

**Citation:** Wang, Z. T.; Zhang, J. M.; Qiu, Y. H.; Cui, Z. B.; Chen, S. Q.; He, Q. C.; Zhao, Y. Q.; Tan, Y. F.; Feng, Q. Reaction mechanism and viscoelasticity of succinic acid based epoxy vitrimer. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(3), 480–486.

环氧树脂作为一种典型的热固性聚合物, 具有优异的物理化学稳定性、良好的机械性能和化学耐腐蚀性能, 作为涂料、胶黏剂、复合材料等

在建筑、汽车、电子电器、航空航天等领域有着广泛应用<sup>[1,2]</sup>。传统的环氧树脂在固化以后, 形成了由共价键稳定交联的体型结构, 使材料既不

2024-10-29 收稿, 2024-12-10 录用, 2025-01-27 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 25B430035)。

\* 通信联系人: 王宗涛, E-mail: ztwang@huuc.edu.cn; 冯巧, E-mail: 30100602@huuc.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.24.328

能溶于有机溶剂又不能熔融加工,完成使用周期的环氧树脂固体废弃物极易引起环境污染,同时也会造成资源浪费<sup>[3,4]</sup>。Leibler等<sup>[5]</sup>发现羧基与环氧基在催化剂作用下能够生成容易进行可逆酯交换反应的 $\beta$ 羟基酯连接结构,形成的环氧树脂内部交联结构可以通过酯基与 $\beta$ 羟基酯之间的交换反应发生变化,实现聚合物网络结构的变换和重组,宏观上赋予了热固型环氧树脂材料可重复加工的性能,Leibler将此类材料命名为“Vitrimers”<sup>[5-7]</sup>,动态高分子材料逐渐成为领域的研究热点<sup>[8-11]</sup>。

Leibler早期报道了基于戊二酸及其酸酐合成的环氧 vitrimer,并在此基础上研究了羧基与环氧反应形成的 $\beta$ 羟基酯的交换反应<sup>[5]</sup>,分析了催化剂对酯交换反应的促进作用,发现乙酸锌、乙酰丙酮锌等锌金属催化剂和1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)对酯交换反应有显著的催化作用,能够通过提高交换反应速率有效减少松弛时间、降低聚合物网络拓扑结构冻结转变温度,且随着催化剂用量的增加,酯交换反应速率提高<sup>[6,7]</sup>。Ji课题组先后基于己二酸<sup>[12]</sup>、辛二酸<sup>[13]</sup>、癸二酸<sup>[14,15]</sup>开发了一系列环氧 vitrimer,并通过引入碳纳米管<sup>[12]</sup>、苯胺低聚物<sup>[13]</sup>、液晶弹性体<sup>[14]</sup>等功能性添加剂或结构,开发并研究了环氧 vitrimer在添加剂作用下的光热自修复、形状记忆等性能。Park等<sup>[16]</sup>将分子柔性更大的十二烷二酸作为单体,制得的环氧 vitrimer具有较低的玻璃化转变温度( $\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),能够以4D打印的方式加工成具有形状记忆的功能性材料。基于羧基和环氧体系设计合成的环氧 vitrimer逐渐成为一种新型功能高分子材料,包括自修复材料<sup>[17]</sup>、形状记忆材料<sup>[18,19]</sup>、3D打印材料<sup>[20,21]</sup>等,在工程、器械等方面具有较大的潜在应用价值。

由于酯交换反应的可逆性,环氧 vitrimer可以通过注塑、模压、3D打印等方式加工。丁二酸又称为琥珀酸,是生物体内三羧酸循环过程的重要代谢中间产物,可作为四氢呋喃、*N*-甲基吡咯烷酮等多种重要化合物的前体原料,也可用于生物医药、食品、农业等领域,被美国能源部列为未来12种最有价值的平台化合物之一<sup>[22]</sup>。丁二酸可以通过生物发酵法规模化合成,是绿色环保的可再生化学品,是开发生物基可持续高分子材料较为理想的一种原料<sup>[23]</sup>。此外,丁二酸还是尼龙化

工生产过程中产生的一种副产品<sup>[24]</sup>,将其资源化利用既可提高经济效益,又能减少固体废弃物排放<sup>[25]</sup>。本工作以丁二酸为原料合成了生物基环氧 vitrimer,深入研究了反应过程中出现的凝胶化现象和热固化历程,结合近程结构和远程结构变化,剖析羧基固化环氧树脂的机理和反应结果,并对材料的热稳定性、黏弹性、机械性能、抗蠕变性等进行研究,为新型环氧 vitrimer材料的开发和研究提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

双酚A二缩水甘油醚型环氧预聚物(DGEBA)为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 $0.51\text{ mol}/100\text{ g}$ ;丁二酸(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

称取一定量的环氧树脂DGEBA、丁二酸、乙酰丙酮锌催化剂于聚四氟乙烯烧杯中(投料比控制为参与反应的基团摩尔比为环氧基:羧基:催化剂 = 1:1:0.05),室温下搅拌使固化剂和催化剂粉末分散在环氧树脂液体中。搅拌过程中将烧杯加热到 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,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,产品转变为坚硬的固体。使用旋转流变仪监测固化过程时,将环氧树脂DGEBA、丁二酸、乙酰丙酮锌混合并充分研磨后置于夹具中加热反应。

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 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、压力 $10\text{ MPa}$ 条件下热压成型,分别加工出用于拉伸性能测试及流变性能测试的样条或圆片。

### 1.3 测试与表征

傅里叶红外光谱(FTIR)分析采用PerkinElmer Frontier傅里叶红外光谱仪,衰减全反射,测试波长范围 $4000\sim 650\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数16次。

热失重分析(TGA)采用美国TA公司的TGA Q50进行测试,升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,氮气流速为 $50\text{ mL}/\text{min}$ 。聚合物的热失重分析使用Mettler Toledo公司型号为SDTA851e的热重分析仪进行测试,容器为 $70\text{ }\mu\text{L}$ 氧化铝陶瓷坩埚,测试过程中使用氮气作为载气,流速为 $50\text{ mL}/\text{min}$ ,升温速率

为 20 °C/min。

聚合物的玻璃化转变温度通过示差扫描量热仪测定,仪器型号为TA Q2000,测试过程中使用氮气作为载气,流速为 50 mL/min,升温速率为 10 °C/min。

聚合物材料的成型加工使用平板硫化机进行,生产厂家为台湾高铁检测仪器有限公司,型号为GT-7014-H30C。所用模具为圆形(直径 20 mm,厚度 0.5 mm)、矩形(长 20 mm,宽 5 mm,厚度 0.5 mm)、哑铃型(有效长度 12 mm,宽度 2 mm,厚度 0.5 mm),加工温度为 200 °C,压强 2 MPa,持压时间 5 min。

交联聚合物的应力松弛实验由 ThermoFisher 公司生产的 HAAKE MARS 60 型旋转流变仪测试,夹具选用 20 mm 平行板,测试温度为 160~200 °C。

聚合物的拉伸、弯曲测试由电子万能试验机(Instron 5966)测得。对于拉伸性能测试,样品为哑铃型样条,配备 1 kN 传感器、钳形夹具,测试采用 0.01 N 预加载,以 1 mm/min 速率直至样条断裂。

## 2 结果与讨论

### 2.1 环氧 vitrimer 的固化过程及结构分析

在环氧 vitrimer 固化的过程中,每隔 10 min 对样品做 FTIR 分析(图1a),从谱图中可以看出,随着反应的进行,出现在 969、913、769  $\text{cm}^{-1}$  处归属于原料 DGEBA 环氧官能团的红外振动峰逐渐减弱直至消失<sup>[26]</sup>,在 3472  $\text{cm}^{-1}$  处出现归属于羟基的较宽的伸缩振动峰、在 1735  $\text{cm}^{-1}$  处形成酯基中 C=O 伸缩振动峰,反映出原料的羧基与环氧基团反应完全,生成了具有羟基官能团的 $\beta$ -羟基酯结构(图1b)<sup>[27,28]</sup>,除此之外,还可能存在羟基与羧基反应生成羧酸酯基团的情况。在温度和催化剂作用下,材料内部的酯基与酯基、酯基与羟基之间还可以进行酯交换反应,通过交换反应使聚合物链段产生质心移动。

将环氧树脂 DGEBA、固化剂、催化剂混合后形成的糊状物置于旋转流变仪中,在震荡时间扫描的测量模式下在线观测环氧树脂的固化过程(图2),反应温度由 30 °C 逐渐升至 160 °C 后恒温固化。在开始阶段, DGEBA 分子受热变稀,黏

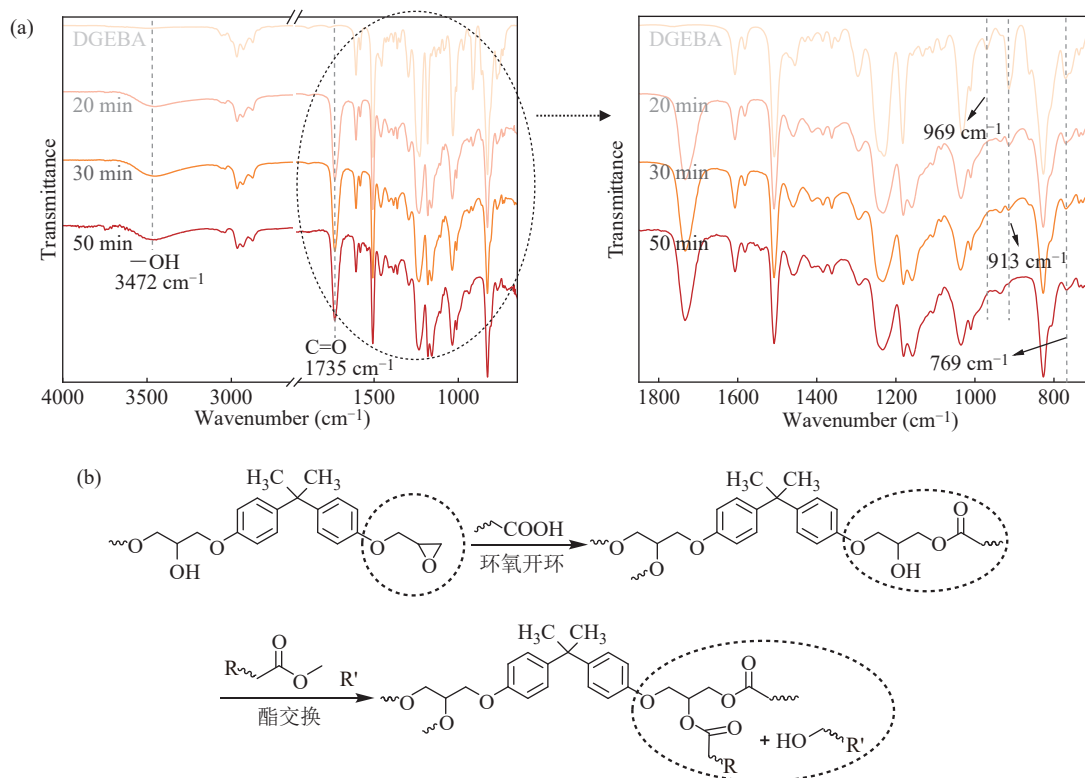


图1 丁二酸基环氧 vitrimer 的固化:(a)固化过程中的红外光谱图;(b)开环反应及酯交换反应示意图

**Figure 1** Curing of succinic acid based vitrimer: (a) FTIR spectra during the procedure; (b) Scheme of ring-opening reaction of epoxy and transesterification of  $\beta$ -hydroxyl ester

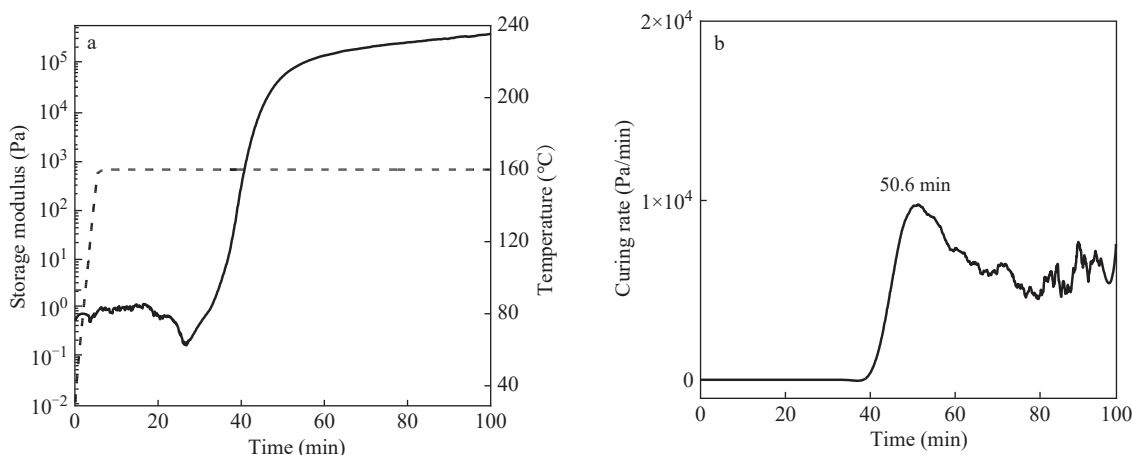


图2 丁二酸基环氧 vitrimer 的固化:(a)固化过程中的模量变化;(b)固化过程中的模量变化速率

Figure 2 Curing performance of succinic acid based vitrimer: (a) modulus variation of curing reaction; (b) the rate of modulus variation when curing

度降低,分散在DGEBA中的丁二酸和乙酰丙酮锌熔融为液体,反应体系黏度变小。加热反应至26.6 min时,曲线开始出现拐点,聚合物的储能模量显著增大且固化速率明显提高。对储能模量做一阶微分,得到储能模量变化曲线,如图2所示,在40 min时储能模量增速逐渐提高,50.6 min时储能模量增速最大。结合实验过程中观察到的聚合物反应现象,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,聚合物固化速率放缓,固化反应基本完成,储能模量数值逐步达到峰值并稳定。

综合环氧固化过程中FTIR分析和流变学分析可以看出,在160 °C热固化作用下反应体系的组分和黏度逐渐变化,环氧基、羧基逐渐消失,体系黏度逐渐增大。至反应官能团消耗殆尽时,反应体系的黏度也基本达到稳定,结合聚合物近程结构和远程结构变化结果,可以确定环氧 vitrimer 固化过程中出现的凝胶点和固化时间。

## 2.2 环氧 vitrimer 的分子运动和转变

在剪切模式下对丁二酸基环氧 vitrimer 做动态力学分析,材料剪切模量随温度的变化,如图3所示,在初始阶段,聚合物处于玻璃态,剪切模量较高,随着温度的升高,聚合物分子链段的热运动逐渐活跃,剪切模量持续变小。温度至65 °C左右时剪切模量下降速度加快,损耗角正切值( $\tan\delta$ )开始显著增大,此温度也被认为是材料的玻璃化转变温度( $T_g$ )。此后,材料开始从玻璃态向高弹态转变,温度为78.6 °C时,损耗角正切( $\tan\delta$ )达到峰

值,分子链段运动逐渐启动,内摩擦即内耗较大。当温度升高到90 °C及以后,剪切模量下降趋于平缓,聚合物进入高弹态,即65~100 °C区间为环氧 vitrimer 的玻璃态转变区。温度在100~190 °C之间,聚合物处于高弹态,剪切模量基本稳定在0.3 MPa左右,未出现黏流现象,说明聚合物分子链在高温下仍处于交联状态。

在剪切模式下对丁二酸基环氧 vitrimer 做热机械分析(图4),从图中曲线可以看出,温度小于67 °C时,样品内部基本不发生形变,聚合物处于玻璃态。当温度达到67 °C时,聚合物的分子链段从“冻结”状态开始“解冻”,分子链段在外部剪切力作用下开始出现形变,这一温度即为当前测试模式下材料的 $T_g$ ,与图4中动态力学分析模式下的 $T_g$ 较为接近<sup>[29]</sup>,形变速率随着温度的升高而逐渐加大并在79 °C时达到峰值。随着升温 and

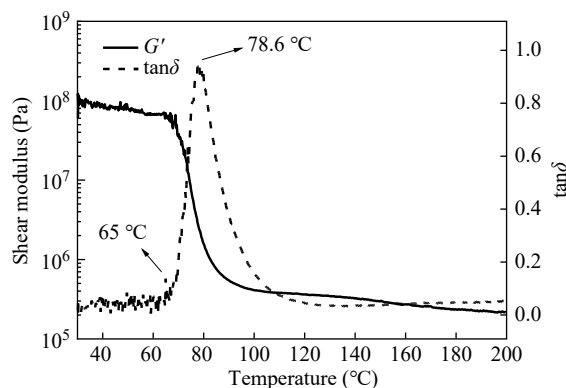


图3 丁二酸基环氧 vitrimer 的动态力学分析测试

Figure 3 Dynamic mechanical analysis of succinic acid based vitrimer

间增加,测试样品的形变量继续增大,但受制于聚合物交联网络的限制,形变在 85 °C 左右的时间点达到稳定,进入橡胶弹性区,此时材料的内应力与外加剪切力达到平衡且不再随着温度的增加而变化。温度继续升高到 132 °C 时,材料开始出现发生二次形变的趋势,152 °C 时曲线出现拐点,这是因为聚合物内部的酯基开始在热激发作用下发生酯交换反应,交联网络进行结构变换和重组,材料沿着外应力方向进行黏性流动,即到达 vitrimer 材料的拓扑冻结转变温度( $T_v$ , value of the topology freezing transition temperature)<sup>[7]</sup>。温度更高时,链段运动速度和酯交换反应速率同步增大,聚合物的形变速率加快。

### 2.3 环氧 vitrimer 的黏弹性分析

对丁二酸基环氧 vitrimer 做黏弹性分析,研究其应力松弛行为。从图 3 中可以看出,当聚合物

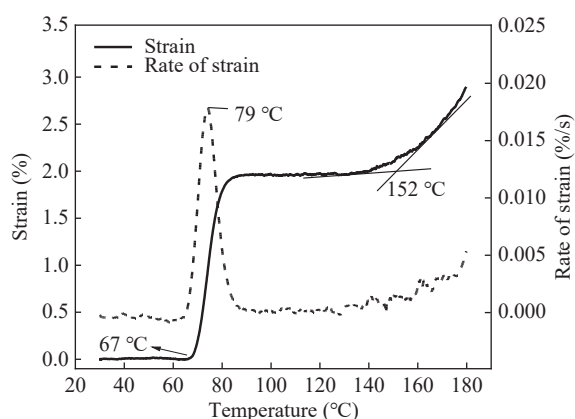


图 4 丁二酸基环氧 vitrimer 的热机械分析测试

Figure 4 Thermomechanical analysis of succinic acid based vitrimer

经过玻璃化转变进入高弹态之后,在 160~200 °C 温度区间内,材料的储能模量基本维持不变,说明在此动态分析的条件下,测试样品的应力与应变之间呈现线性关系,即在此条件下材料表现出线性黏弹性,160~200 °C 的测试范围也落在材料的线性黏弹区里。选择 200 °C 的高温下对材料进行动态频率扫描分析(图 5),在各频率下,材料的储能模量数值维持在 0.5 MPa 基本不发生变化。随着扫描频率的增大,材料在夹具中进行往复运动的速率加快,因形变内部产生的应力来不及松弛,使得转子在反向运动时受到材料的阻力较小,表现出“剪切变稀”的现象,遵循玻尔兹曼叠加原理。

丁二酸基环氧 vitrimer 材料在 170~200 °C 下的应力松弛曲线如图 6 所示,在相应的测试温度下,材料的模量随着时间延长逐渐减小,区别于线性聚合物在黏流态能够快速松弛全部应力现象,

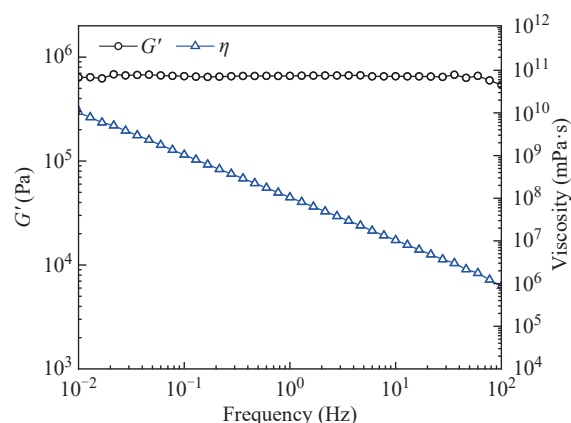


图 5 丁二酸基环氧 vitrimer 的频率扫描曲线

Figure 5 Storage modulus and viscosity of succinic acid based vitrimer under different frequencies

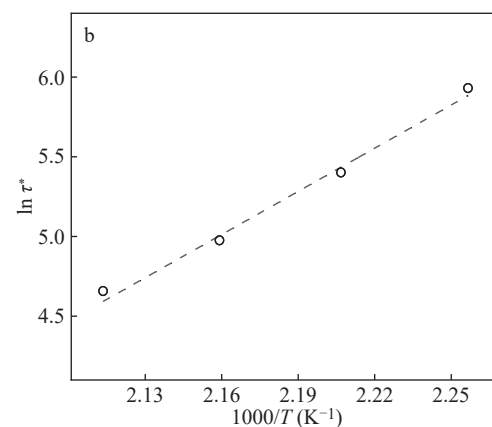
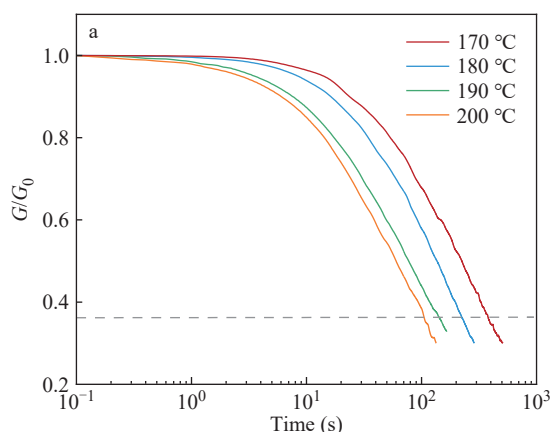


图 6 丁二酸基环氧 vitrimer 的应力松弛行为:(a)不同温度下的应力松弛曲线;(b) 松弛时间的阿伦尼乌斯拟合

Figure 6 Stress relaxation experiments of succinic acid based vitrimer: (a) stress relaxations curves at different temperatures; (b) Arrhenius plots of relaxation time

其应力松弛时间较长,反映出测试样品为具有交联结构的聚合物。样品的松弛速率随温度的升高加快,一方面是因为聚合物分子链段在较高温度下运动速率较快,另一方面,动态酯交换反应在更高的温度下可以更加快速地进行,最终使聚合物内部应力较快松弛(图6a)。应力松弛行为发生在聚合物的线性黏弹区,因此松弛过程服从Maxwell模型,如图所示,样品在170、180、190、200 °C温度下的松弛时间分别为376.4、221.7、143.8、105.4 s。样品应力松弛时间与温度之间的关系服从阿伦尼乌斯方程,  $\ln \tau^*$  与  $1000/T$  之间具有较好的线性关系(图6b, 线性拟合  $R^2=0.99$ ), 样品内部动态共价键反应的活化能为  $(75 \pm 3.45)$  kJ/mol, 与其他环氧 vitrimer 材料的活化能数值非常接近<sup>[5,30]</sup>。

## 2.4 环氧 vitrimer 的热学性能研究

使用热失重分析仪对丁二酸基环氧 vitrimer 材料的热稳定性进行研究,如图7所示,材料的5%热失重温度为350 °C,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为447 °C。可见,材料表现出优良的热稳定性。

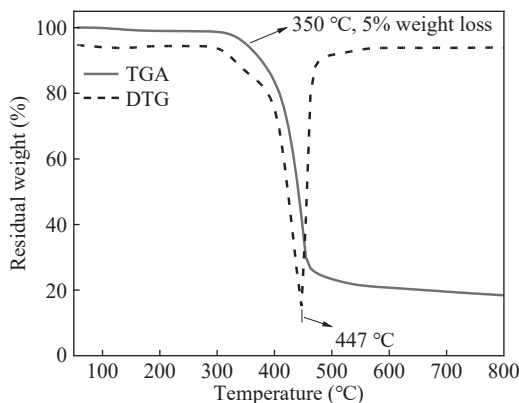


图7 丁二酸基环氧 vitrimer 的热失重曲线和 DTG 曲线

Figure 7 Thermogravimetric analysis of succinic acid based vitrimer

## 2.5 环氧 vitrimer 的力学性能研究

在固化后的丁二酸基环氧 vitrimer 分子内部,酯基作为交联网络的动态反应基团在高温及催化剂作用下,通过酯交换反应促进聚合物网络结构的重整。在对样品进行二次加工时,外界压力施加在聚合物材料上产生内部剪切力,分子链在剪切力的推动下产生定向移动,宏观上表现出“流动”现象,即“类玻璃高分子”特征。如图8所示,

丁二酸基环氧 vitrimer 的拉伸强度为35.6 MPa左右,断裂伸长率在6.5%左右,韧性约  $1.1 \times 10^6$  J/m<sup>3</sup>,材料重复加工3次后拉机械基本不发生明显变化,表现出较好的可重复加工性。

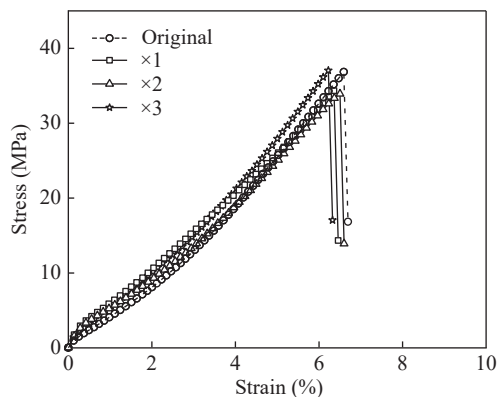


图8 丁二酸基环氧 vitrimer 的拉伸曲线

Figure 8 Stress-strain curves of succinic acid based vitrimer

## 3 结论

本研究以生物基化学品丁二酸为原料,采用一锅法合成了丁二酸基环氧 vitrimer 材料。采用 FTIR 和动态力学分析手段对材料进行结构和模量变化分析,阐释了环氧 vitrimer 的固化过程和反应机理,并在剪切模式下对材料进行静态力学分析,清晰地展示了环氧 vitrimer 材料的玻璃化转变温度  $T_g$  和拓扑冻结转变温度  $T_v$ ,证实材料的  $T_g$  为67 °C、 $T_v$  为152 °C。应力松弛实验及阿伦尼乌斯拟合得出环氧 vitrimer 材料内部酯交换反应活化能为  $(75 \pm 3.45)$  kJ/mol,在高温及催化剂条件下,聚合物网络结构基于动态交换反应实现可重复加工性,且重复加工多次后材料的力学性能保持稳定。

## 参考文献

- 1 赵亚林,周正荣,马俊丽,劳皓吉. 环氧树脂基导热复合材料研究进展. 高分子通报, 2020, (12), 18–23.
- 2 魏堃,朱光明,唐玉生,田光明,谢建强. 热固性环氧树脂形状记忆聚合物的研究进展. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(8), 183–186.
- 3 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.
- 4 Vidil, T.; Tournilhac, F.; Musso, S.; Robisson, A.; Leibler,

- L. Control of reactions and network structures of epoxy thermosets. *Prog. Polym. Sci.*, **2016**, 62, 126–179.
- 5 Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science*, **2011**, 334(6058), 965–968.
- 6 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.
- 7 Capelot, M.; Unterlass, M. M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Catalytic control of the vitrimer glass transition. *ACS Macro Lett.*, **2012**, 1(7), 789–792.
- 8 汪东, 李丽英, 柯红军, 许孔力, 卢山, 龚文化, 张欢, 王国勇, 赵英民, 赵宁. 高性能可回收环氧树脂及其复合材料的制备与性能研究. *高分子学报*, **2020**, 51(3), 303–310.
- 9 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.
- 10 Liu, T.; Zhao, B. M.; Zhang, J. W. Recent development of repairable, malleable and recyclable thermosetting polymers through dynamic transesterification. *Polymer*, **2020**, 194, 122392.
- 11 Wan, J. T.; Zhao, J. Q.; Zhang, X. W.; Fan, H.; Zhang, J. H.; Hu, D. D.; Jin, P. J.; Wang, D. Y. Epoxy thermosets and materials derived from bio-based monomeric phenols: transformations and performances. *Prog. Polym. Sci.*, **2020**, 108, 101287.
- 12 Yang, Y.; Pei, Z. Q.; Zhang, X. Q.; Tao, L.; Wei, Y.; Ji, Y. Carbon nanotube-vitrimer composite for facile and efficient photo-welding of epoxy. *Chem. Sci.*, **2014**, 5(9), 3486–3492.
- 13 Chen, Q. M.; Yu, X. W.; Pei, Z. Q.; Yang, Y.; Wei, Y.; Ji, Y. Multi-stimuli responsive and multi-functional oligoaniline-modified vitrimers. *Chem. Sci.*, **2017**, 8(1), 724–733.
- 14 Chen, Q. M.; Li, Y. S.; Yang, Y.; Xu, Y. S.; Qian, X. J.; Wei, Y.; Ji, Y. Durable liquid-crystalline vitrimer actuators. *Chem. Sci.*, **2019**, 10(10), 3025–3030.
- 15 Pei, Z. Q.; Yang, Y.; Chen, Q. M.; Terentjev, E. M.; Wei, Y.; Ji, Y. Mouldable liquid-crystalline elastomer actuators with exchangeable covalent bonds. *Nat. Mater.*, **2014**, 13(1), 36–41.
- 16 Choi, S.; Park, B.; Jo, S.; Seo, J. H.; Lee, W.; Kim, D. G.; Lee, K. B.; Kim, Y. S.; Park, S. Weldable and reprocessable shape memory epoxy vitrimer enabled by controlled formulation for extrusion-based 4D printing applications. *Adv. Eng. Mater.*, **2022**, 24(4), 2101497.
- 17 Yang, Y.; Terentjev, E. M.; Wei, Y.; Ji, Y. Solvent-assisted programming of flat polymer sheets into reconfigurable and self-healing 3D structures. *Nat. Commun.*, **2018**, 9(1), 1906.
- 18 Zhang, G. G.; Zhao, Q.; Yang, L. P.; Zou, W. K.; Xi, X. Y.; Xie, T. Exploring dynamic equilibrium of Diels-Alder reaction for solid state plasticity in remoldable shape memory polymer network. *ACS Macro Lett.*, **2016**, 5(7), 805–808.
- 19 Miao, W. S.; Zou, W. K.; Jin, B. J.; Ni, C. J.; Zheng, N.; Zhao, Q.; Xie, T. On demand shape memory polymer via light regulated topological defects in a dynamic covalent network. *Nat. Commun.*, **2020**, 11(1), 4257.
- 20 Shi, Q.; Yu, K.; Kuang, X.; Mu, X. M.; Dunn, C. K.; Dunn, M. L.; Wang, T. J.; Jerry Qi, H. Recyclable 3D printing of vitrimer epoxy. *Mater. Horiz.*, **2017**, 4(4), 598–607.
- 21 Zhang, B.; Kowsari, K.; Serjouei, A.; Dunn, M. L.; Ge, Q. Reprocessable thermosets for sustainable three-dimensional printing. *Nat. Commun.*, **2018**, 9(1), 1831.
- 22 李少山, 肖刚. 1,4-丁二酸市场与生产技术分析. *合成纤维工业*, **2023**, 46(1), 63–67, 74.
- 23 孙涛, 孙美莉, 陆然, 余一梓, 王凯峰, 纪晓俊. 合成生物学改造酵母驱动丁二酸绿色生物制造. *化工学报*, **2024**, 75(4), 1382–1393.
- 24 杨彦松, 蹇建, 游奎一, 罗和安. 合成己二酸工艺研究进展. *化工进展*, **2013**, 32(11), 2638–2643.
- 25 王艳. 固体酸催化合成尼龙酸二正丁酯. *塑料助剂*, **2023**, (5), 18–19.
- 26 方超宇, 李鑫, 尤立文, 蒋峰光, 刘敏, 王芳, 周权. 含 B—O—C 动态可逆键的室温可降解环氧树脂的制备. *高分子材料科学与工程*, **2022**, 38(10), 23–30.
- 27 Feng, H. R.; Tian, C. R.; Zhang, G. G.; Zhang, L. Q. Catalyst-free curing and closed-loop recycling of carbonylated functionalized rubber by a green crosslinking strategy. *Polymer*, **2021**, 234, 124237.
- 28 Jung, J.; Sodano, H. A. High strength epoxy nanocomposites reinforced by epoxy functionalized aramid nanofibers. *Polymer*, **2020**, 195, 122438.
- 29 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.
- 30 Zhang, H.; Cai, C.; Liu, W. X.; Li, D. D.; Zhang, J. W.; Zhao, N.; Xu, J. Recyclable polydimethylsiloxane network crosslinked by dynamic transesterification reaction. *Sci. Rep.*, **2017**, 7(1), 11833.