

基于动态共价化学树脂及复合材料的进展

Research progress in resin based on dynamic covalent chemistry and its composites

高 亮¹, 霍红宇¹, 周典瑞¹, 张宝艳^{1,2}, 胡 君³

(1 中国航空制造技术研究院 复合材料技术中心, 北京 101300;

2 先进复合材料国防科技重点实验室, 北京 100095; 3 北京化工

大学 北京软物质科学与工程高精尖创新中心, 北京 100029)

GAO Liang¹, HUO Hong-yu¹, ZHOU Dian-rui¹,

ZHANG Bao-yan^{1,2}, HU Jun³

(1 AVIC Manufacturing Technology Institute Composite Technology Center, Beijing 101300, China; 2 National Key Laboratory of Advanced

Composites, Beijing 100095, China; 3 Beijing Advanced Innovation

Center for Soft Matter Science and Engineering, Beijing University

of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

摘要: 树脂基复合材料在航空航天等关键领域应用广泛,其用量已成为衡量装备先进性的重要标志。热固性树脂基复合材料难以反复加工和降解回收;热塑性树脂基复合材料成型温度高、工艺性差。基于动态共价化学的新型树脂可解决热固性和热塑性存在的上述问题,使树脂基复合材料实现颠覆性发展成为可能。本文概述了动态共价化学和共价自适应网络的基本原理,介绍了近年来动态共价化学在树脂基复合材料领域的主要研究工作,突出了基于动态共价化学的树脂基复合材料在可重塑、易回收、自修复以及智能驱动等方面的性能优势。最后对新型树脂基复合材料的发展提出建议,重点在于完善键交换反应机理和松弛模型;开发更多高性能、商业化体系;基于动态共价化学树脂,发展树脂基复合材料成型、连接、修补、回收技术,推进应用。

关键词: 动态共价化学;共价自适应网络;树脂基复合材料;自修复;智能驱动

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.001138

中图分类号: TB322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)11-0068-08

Abstract: Resin matrix composites have been widely used in aviation, aerospace and other important frontiers. The application proportion of composites has become an important criterion to measure equipment advancement. Thermoset composite materials are well known difficult to be repeatedly processed and recycled, while thermoplastic composite materials show poor processing performance due to the high melting temperature. Nowadays, the growth of dynamic covalent chemistry has obscured the line between thermosets and thermoplastics, which makes it possible to realize the innovative development of resin matrix composites. In this paper, the fundamental theory of dynamic covalent chemistry and covalent adaptable networks were outlined. The research process of resin matrix composites based on dynamic covalent chemistry was introduced in detail. The resin matrix composites exhibit promising prospect owing to the remoldable, ease to recycle, self-healing and smart actuator applications. Finally, some suggestions were put forward for the development of the composites, such as improving bond exchange reaction mechanism and stress relaxation model, developing high-performance and commercial resin systems, also developing technologies for composites forming, connecting, repairing and recycling based on the characteristics of material.

Key words: dynamic covalent chemistry; covalent adaptable networks(CANs); resin matrix composites; self-healing; smart actuator

先进树脂基复合材料因具有比强度高、比模量高、可设计性强、耐腐蚀、易于整体成型等优势,在航空、航天、轨道交通、医疗器械等领域^[1-2]获得广泛应用。国外从先进战机、大型民机的机身、机翼、尾翼到弹箭武器的发动机壳体、战斗部整流罩等均使用了树脂基复合材料,实现了从非承力/次承力到大型主承力结构应用的跨越。国内树脂基复合材料经过 30 多年的发展,基本满足了当前航空航天等装备研制需要,在各类飞机、运载火箭等型号装备中大量使用。以航空领域为例^[3-4],复合材料的使用显著提高结构效率、增加可靠性、降低维护成本。国外先进战机 F-22 复合材料用量已达其结构质量的 25%,大型民机 B787, A350 达 50% 左右,直升机 RAH-66, NH-90 中更是高达 90%;国内军用直升机复合材料用量为 25%~33%,某先进战机复合材料用量达 29% 左右,民机 CRJ929 预期超过 50%。复合材料用量现已成为评价装备先进性的重要标志^[5]。

传统树脂基复合材料所用树脂可分为热固性和热塑性两类。其中,热固性树脂基复合材料^[6]易加工、不熔不溶、耐腐蚀、湿热力学性能优异,但固化后无法反复加工,难以降解回收,传统高性能复合材料制造自动化程度低、效率低下;热塑性树脂基复合材料^[7]具备高韧性、耐疲劳、原材料可长期贮存、成型速度快、可重复加工和易回收再利用等优势,近年来发展应用迅速,但其成型温度高、压力大,工艺性差,复合材料构件质量不稳定。如何兼顾“热固性”和“热塑性”的优点,开发高性能、可重塑、易回收的新型树脂基复合材料是该领域十分重要的发展方向。

动态共价键是一类具有可逆特性的共价键,可在一定外界条件刺激下发生键的断裂与重组,它是动态共价化学的核心。2005 年,美国 Bowman 团队^[8-9]利用光驱动的共价键交换,首次实现了交联聚合物的网络重组和塑性加工。2011 年,法国 Leibler 等^[10]发现环氧-酸树脂体系可在高温下进行酯交换,使得交联网络的拓扑结构发生改变,聚合物分子链快速松弛而具有流动性。这种流动性可使材料在保持化学结构和性能完整的前提下具有可塑性。由于它仍是三维的交联网络,在有机溶剂中溶胀但不溶解,在高温下能流动但不会完全熔化,兼具热固性和热塑性的特性。开辟了除热固性和热塑性之外的第三类聚合物材料,首次实现了交联树脂的自愈合、焊接和重复加工,清华大学的张希院士将此类材料命名为类玻璃高分子^[11]。该领域近年来研究进展很快^[12-13],在液晶弹性体^[14]、自修复胶黏剂^[15]、3D 打印^[16]以及形状记忆智能结构^[17]等方向极具前景,并开始推进新型树脂在树脂基复合材料领域的研发工作。本文对动态共价化学、共价自适

应网络以及基于动态共价化学的新型树脂基复合材料的设计与构建进行了介绍,主要评述了该新型树脂基复合材料的研究概况和发展面临的问题与挑战,展望了今后的研发重点。

1 基于动态共价化学的新型树脂体系

由于共价网络结构的差异,热塑性树脂和热固性树脂在传统定义中一直是彼此独立且相互区分的。热塑性树脂的非交联结构使得分子链可自由滑移,因此在熔融状态下能够变形和加工;而热固性树脂稳定的交联网络阻碍其变成独立的分子结构单元,表现出优异的热、化学和尺寸稳定性。随着树脂基复合材料用量的不断增长,现已开始考虑材料全生命周期问题,迫切需要发展新一代树脂,既能像热塑性树脂一样可重复加工、降解回收,又能保持热固性树脂一样优异的性能。而动态共价化学^[18]便是连接热塑性树脂和热固性树脂之间的桥梁纽带。

1.1 动态共价化学

动态共价化学涉及的是一系列热力学可逆平衡的共价化学反应,其核心是动态共价键。动态共价键是一种在一定条件下可进行可逆反应的共价化学键,既具有共价化学键的性质,也具有非共价相互作用力的部分性质,酯键^[14,19]、亚胺键^[20-21]、双硫键^[22-23]、硼酸酯键^[24-25]、Diels-Alder 键^[9,26]、酰胺键^[27-28]等都属于此类范畴。动态共价键可用于合成聚合物材料,且所得动态共价聚合物既能在一定条件下表现出类似于传统非动态共价键构成的聚合物的稳定性,又能在一定刺激下像超分子聚合物一样具有动态特性^[29]。即可在适当的条件下进行结构和组分重排,而且这种重排现象即使在聚合完成之后也能发生。

1.2 共价自适应网络

基于动态共价化学,在化学结构和材料性能保持完整的情况下,交联点键交换反应改变网络的拓扑结构,可称为共价自适应网络(covalent adaptable networks, CANs)^[30]。如图 1 所示, CANs 的动态键交换类型通常有两种:一种是解离交换(dissociative exchange),即动态共价键在外界刺激下断裂成为结构独立的活性组分,在条件改变后于另一位置恢复,粗略描述为“先断开,后异位生成”,键交换过程中体系动态共价网络密度下降;另一种是结合交换(associative exchange),即在新的共价键形成同时旧的共价键断裂,可描述为“先生成,后原位断开”,键交换过程中体系动态共价网络交联密度不变。表 1 列举了一些经典的 CANs 体系和涉及反应机理。

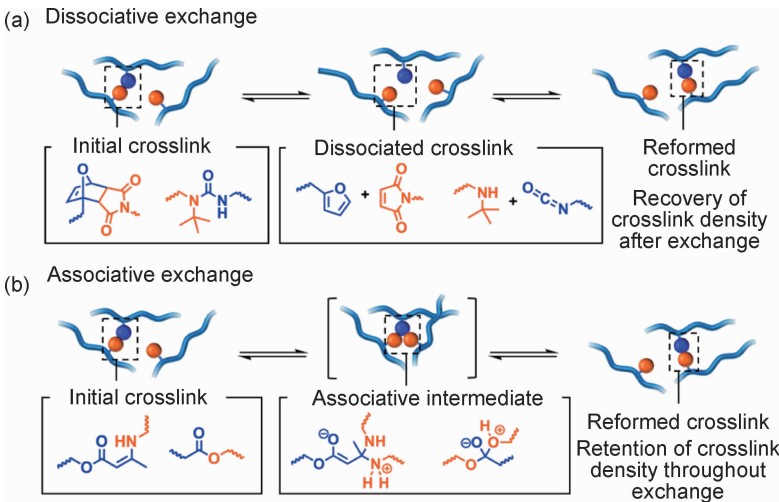


图 1 共价自适应网络(CANs)的两种键交换途径示意图^[30] (a)解离交换;(b)结合交换

Fig. 1 Depiction of dissociative (a) and associative (b) bond exchange pathways for covalent adaptable networks (CANs) ^[30]

表 1 一些常见的共价自适应网络体系和所涉及可逆反应机理

Table 1 Overview of dynamic reversible reaction mechanisms for covalent adaptable networks

Covalent adaptable network	Dynamic reversible reaction mechanism	Bond exchange pathway (dissociative/associative)
Diels-Alder cycloaddition		Dissociative
Acylhydrazone		Dissociative
Transesterification		Associative
Addition-fragmentation chain transfer		Associative
Hydroxy-urethane		Associative
Transamination of vinylogous urethanes		Associative
Disulfide or diselenide		Associative
Olefin metathesis		Associative

解离交换类 CANs 的动态共价键在光或者热的刺激下会进入“断裂-重新生成”的平衡状态,拓扑网络迅速经历“解离-扩散-结合”过程,链段运动快且不受

阻碍,体系黏度迅速下降,交联网络密度取决于平衡常数数值,往往难以预测与控制,Diels-Alder(DA)反应便是其中的典型^[31]。如图 2 所示,DA 反应的正向是放

热反应,温度升高平衡向反应物方向移动,因此体系的交联网络密度下降。结合交换类 CANs 的动态共价键相比于解离交换类 CANs,键的“断裂与重新生成”在同一反应中同时发生,而非两步。在此基础之上,Leibler 等^[10]提出“vitriimer”的概念,并认为其具有从黏弹性固体到黏弹性液体(以黏度达到 10^{12} Pa 为标度)的拓扑网络凝固转变温度(topology freezing

transition temperature, T_v)。 T_v 以上体系黏度受交换反应控制,遵循 Arrhenius 定律而非传统热塑性高分子熔化的 Williams-Landel-Ferry(WLF)定律,材料具有与二氧化硅相似的强性液体特征,这意味着可以像石英玻璃一样无需在精确温控下进行加工成型^[11]。结合交换类 CANs 最关键的优点是:即使在高温或者溶剂存在的情况下,仍能保持动态共价网络的交联密度。

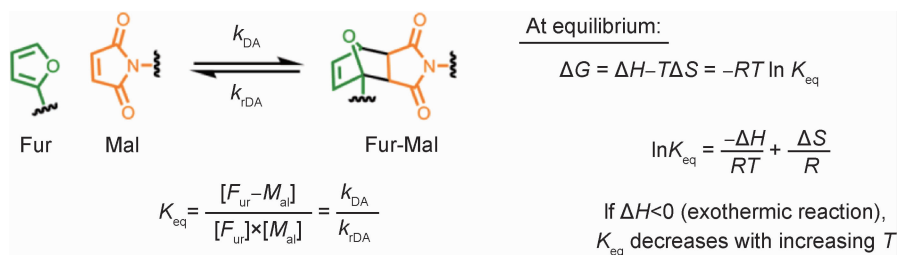


图 2 Diels-Alder 反应为放热反应($\Delta H < 0$),温度升高平衡向反应物方向移动,体系的交联网络密度下降^[31]

Fig. 2 Exothermic ($\Delta H < 0$) crosslink association process like the exchange of Diels-Alder adducts, crosslink concentration decreases with increasing temperatures^[31]

1.3 键交换反应催化剂

催化剂的选取是基于动态共价化学的新型树脂体系构建的重要环节。Leibler 等^[10]研究中选取了已在聚酯和聚碳酸酯材料中广泛应用的醋酸锌作为酯交换反应催化剂。Demongeot 等^[32]通过扩展 X 射线吸收精细结构谱和红外光谱表征证明催化剂中的 Zn^{2+} 可与动态共价键 β -羟基酯基团上的氧原子发生配位反应,从而使得交换配体在空间上接近并激活酯键上的羰基。Capelot 等^[33]比较了不同催化剂含量(摩尔分数分别为 1%, 5%, 10%)基于动态共价化学新型树脂体系的黏弹性,发现随着催化剂含量的增加,应力松弛过程速率加快,使得材料更快到达可加工状态。当然针对不同的动态键交换反应,改变催化剂的种类则是更为有效的手段。Leibler 等^[10]比较发现 3 种催化剂(1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、醋酸锌、三苯基膦)在反应过程中有着不同键交换活化能(E_a),得到 $E_{a,TBD} > E_{a,醋酸锌} > E_{a,三苯基膦}$ 的结论。Self 等^[34]发现不同酸度系数(pK_a)布朗斯特酸(Brønsted acid)作为催化剂,酯交换反应速率呈现如下规律:酸性越强, E_a 越高,松弛时间越短,交换反应速率越快。

然而,额外添加的催化剂并非没有任何风险,它可能发生氧化、降解或随着时间的推移从树脂体系中析出。因此,人们开始探索无催化剂的动态共价化学体系。He 等^[35]报道了一种无催化剂的脲酯键动态共价键交换网络,Prez 团队^[36]通过聚间乙烯胺酯的氨基交换反应制备了无催化剂 vitriimer 体系。从目前研究报道来看,体系中是否存有催化剂其实各具优势,使用

催化剂的树脂体系可通过催化剂用量对产物性能进行调控,而不使用催化剂的体系可始终保持键交换速率而不需考虑催化剂发挥作用的有效期限,因此仍需根据实际使用需求进行合理设计。

2 基于动态共价化学的新型树脂基复合材料

随着树脂基复合材料的广泛应用和人们在原材料、复合工艺、界面理论、复合效益等方面实践和理论研究的不断深入,对复合材料的认识也更加全面,并开始主动选择不同的增强材料(纤维及其织物、纳米颗粒等)与基体树脂进行合理的复合设计,开发出高于原先单一材料或者原先单一材料所不具备的性质和使用性能^[37]。基于动态共价化学的新型树脂体系,相比于热固性树脂的反应性加工(通过化学反应合成树脂的同时进行加工,其间伴随着体系黏度的急剧上升)及热塑性树脂的固相加工(结晶型热塑性聚合物在低于熔融温度下或者非结晶热塑性聚合物在高于玻璃化转变温度下进行加工,一般为物理过程而非化学反应),加工过程实际上是大分子间可逆反应发生和完结的结果,所得产物与初始原材料均为交联聚合物,且原则上可以反复加工^[38]。近些年,人们相继开发出基于动态共价化学的可重塑、易回收、自修复及智能驱动新型树脂基复合材料。Zhang 课题组^[21,39]利用对苯二甲醛与多元胺的反应,开发了基于亚胺键动态交换的 vitriimer 体系,并制备碳纤维复合材料,由于该树脂体系在水或热刺激下可重新塑形,他们首次实现了复合材料的快

速修复和碳纤维全部回收。Qi 课题组^[16,40]将环氧树脂基 vitrimer 用于 3D 打印,实现了热固性树脂的多次打印与快速降解,还利用该体系成功制备了碳纤维复合材料,实现了复合材料表面修复、焊接及碳纤维全部回收。Zhu 课题组^[41]开发了基于亚胺键交换的高性能生物基 vitrimer,应用于防火和碳纤维复合材料。下面将基于动态共价化学树脂基复合材料主要研发方向与进展情况进行介绍。

2.1 可重塑、易回收新型树脂基复合材料

经济性和环境友好性是当前树脂基复合材料发展面临的重要问题。早在 2002 年,Chen 等^[42]便开始将 DA 反应引入传统热固性树脂中,改善加工及回收性能。在加热条件下,树脂发生逆向 DA 反应,发生交联网络的解离。冷却后,解离出来的基团又发生正向 DA 反应,形成新的交联网络,但相关的性能和理论研究尚不成熟。经过十几年的长足发展,现已发展出更为丰富的动态共价键树脂体系,如酯交换、二硫键交换、亚胺键交换等,可改性的聚合物也多种多样,如环氧树脂、聚氨酯、硫化橡胶等。在此基础上发展的新型树脂基复合材料继承了新型树脂基体的优点,也具有可重塑、易回收的特性。Alaitz 等^[43]利用二硫键交换构建了环氧树脂 vitrimer 体系,先采用树脂传递模塑成型方式制备了尺寸为 50 mm×60 mm×2 mm 的碳纤维复合材料平板,再置于锯齿形模具中快速模压实现了三维结构的制造,这对于传统热固性树脂基复合材料是难以实现的。Yu 等^[44]将环氧树脂 vitrimer 体系制成粉末,利用撒粉结合模压成型方式快速制备碳纤维复合材料,树脂含量通过粉末添加量控制。Qi 课题组^[40]采用相同的体系,将制得的复合材料浸泡在有机溶剂(乙二醇)中,利用小分子溶剂中的羟基官能团参与动态共价键交换过程,将聚合物分子长链破坏变为短链,实现纤维 100%绿色回收(如图 3 所示),纤维模量保持率 97%,强度保持率 95%。Zhu 课题组^[45]研究了基于席夫碱反应的动态键交换体系,并实现了降解回收,由于高度 π 共轭席夫碱结构的存在以及氢键作用,体系的玻璃化转变温度可达 172 °C,树脂的拉伸强度 81 MPa,拉伸模量 2112 MPa。性能的提升也使得基于动态共价化学新型树脂基复合材料有望从实验室走向实际应用。

2.2 自修复新型树脂基复合材料

树脂基复合材料在服役过程中难免遭受局部损伤和微裂纹破坏,以及由微裂纹或自身缺陷引起的疲劳损伤,影响其正常使用。如果能够赋予树脂基复合材料自修复的特性,将显著提高材料的安全性并延长其使用寿命。目前树脂基复合材料自修复机理^[46]主要

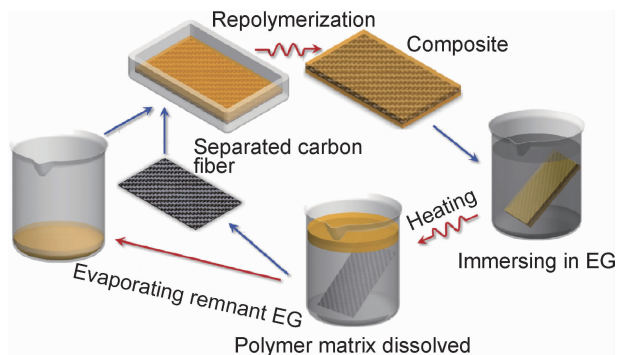


图 3 基于动态共价化学的新型树脂基复合材料回收全流程示意图^[40]

Fig. 3 Closed-loop recycling paradigm for CFRP composites based on dynamic covalent chemistry^[40]

分为外植型和本征性。顾名思义,外植型即为将修复剂以微胶囊或空心纤维的形式埋置在树脂基体中,当材料受外力影响而形成裂纹时,分布在裂纹扩展路径上的微容器随之破裂,释放出的修复剂通过毛细作用抵达裂纹处,通过物理或化学方法修复损伤;本征型即为无需额外预植修复剂,在一定环境刺激下,依靠高分子链的断裂-结合可逆反应,便可自行修复裂纹损伤。基于动态共价化学的自修复材料一直是国内外的研究热点^[47-48]。Zhou 等^[49]制备了含动态双硫键的环氧树脂 vitrimer/聚吡咯/碳纳米管复合材料体系,具备电磁屏蔽及吸波特性的同时能够实现自修复。Huang 等^[50]在纳米二氧化硅表面修饰动态双硫键,构建了新型动态共价化学纳米复合材料,相比传统动态共价化学纳米复合材料,修复效果随着界面处快速键交换而提升,同时界面结合的改善显著提高复合材料玻璃化转变温度和力学性能。Solouki 等^[51]在聚氨酯 vitrimer 体系中加入质量分数为 0.05% 碳纳米管,可实现微波辐射下的快速自修复,相比于纯树脂体系愈合时间缩短 30 倍。

2.3 智能驱动新型树脂基复合材料

智能化是未来材料科学发展的重要趋势。智能驱动树脂基复合材料^[52-53]能够在外界刺激(热、电、磁场、溶液、光)激励下,产生形状尺寸的变化,是制备形状记忆结构和展开结构的潜在理想材料。利用动态共价键交换反应,能够有效改变聚合物网络中的拓扑结构,从而可将加工后的聚合物形貌暂时“记忆”下来。利用这一特点,浙江大学的谢涛课题组^[54-55]报道了在高温下对基于聚氨酯的形状记忆聚合物进行二次加工成型,制备了智能剪纸型(origami)或折纸型(kirigami)复杂结构,揭示了形状记忆与塑性变形的机理,推动了 vitrimer 在形状记忆领域的应用。Chen 课题组^[56]将石墨烯纳米粒子加入环氧 vitrimer 体系制备双响应(热和近红外光的作用)形状记忆复合材料,形状回复

率、力学性能、分解温度因石墨烯的添加显著提升。清华大学的吉岩课题组^[14,57-58]成功利用聚酯型动态共价键体系,开辟了液晶弹性体的新型模块化加工方式,克服了传统液晶弹性体加工中有序度低,难以大规模制备的缺点。通过在液晶弹性体中引入碳纳米管、聚苯胺、聚多巴胺纳米粒子、吸光染料等光热型材料,采用红外诱导聚合物网络的键交换重组,使液晶弹性体实现光驱动的动态三维结构制备、重塑、焊接及回收。该方法摆脱了传统模具的束缚,使液晶弹性体的动态三维结构设计更加便捷。

3 结束语

基于动态共价化学的新型树脂体系不仅能够在室温下保持热固性树脂的性能,还可在一定刺激下进行网络重组,赋予材料可重塑、易回收、自修复、智能驱动等性质,在3D打印材料、智能材料、树脂基复合材料等领域前景广阔。目前,基于动态共价化学树脂基复合材料的研究尚处于起步阶段,也面临着一些问题与挑战:

(1)力学性能和耐热性有待进一步提升。现有基于动态共价化学的新型树脂基体性能,如树脂强度、模量、玻璃化转变温度等,较实际应用还有一定差距,需从分子结构设计出发,研究掌握结构-性能间的关系,开发出更多高性能、可商业化的树脂体系。

(2)“交联-重组-降解”机理需进一步清晰明确。基于动态共价化学的新型树脂“交联-重组-降解”机理尚未完全明确,需发展现有表征手段,完善键交换反应机理和松弛模型,对新型树脂基复合材料重塑和降解回收过程进行系统指导。

(3)材料的稳定性控制不容忽视。催化剂的不溶、老化失活以及可能存在的析出,重复加工过程中的材料降解对新型树脂基复合材料长时稳定性也是个不小的挑战。

(4)迫切需要推动应用技术相关研究。基于动态共价化学的新型树脂基复合材料成型、连接、修补、回收技术有待进一步挖掘,充分发挥材料的特点与优势,解决应用全流程相关技术与科学问题,奠定该类材料工程应用的技术基础。

有关动态共价化学的研究现已跻身材料科学发展前沿,它的出现有望推动树脂基复合材料低成本、高效能制造、绿色可持续发展,最终有望实现树脂基复合材料的变革性发展。

参考文献

[1] 陈祥宝,张宝艳,邢丽英. 先进树脂基复合材料技术发展及应用现状[J]. 中国材料进展, 2009, 28(6): 2-12.

CHEN X B, ZHANG B Y, XING L Y. Application and development of advanced polymer matrix composites[J]. Materials China, 2009, 28(6): 2-12.

[2] 赵云峰,孙宏杰,李仲平. 航天先进树脂基复合材料制造技术及其应用[J]. 宇航材料工艺, 2016, 46(4): 1-7.

ZHAO Y F, SUN H J, LI Z P. Manufacturing technology and its application of aerospace advanced polymer matrix composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2016, 46(4): 1-7.

[3] 益小苏,张明,安学锋,等. 先进航空树脂基复合材料研究与应用进展[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(10): 72-76.

YI X S, ZHANG M, AN X F, et al. Development and application of advanced aeronautical polymer matrix composites[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(10): 72-76.

[4] 包建文,蒋诗才,张代军. 航空碳纤维树脂基复合材料的发展现状和趋势[J]. 科技导报, 2018, 36(19): 52-63.

BAO J W, JIANG S C, ZHANG D J. Current status and trends of aeronautical resin matrix composites reinforced by carbon fiber[J]. Science & Technology Review, 2018, 36(19): 52-63.

[5] 邢丽英,包建文,礼嵩明,等. 先进树脂基复合材料发展现状和面临的挑战[J]. 复合材料学报, 2016, 33(7): 1327-1338.

XING L Y, BAO J W, LI S M, et al. Development status and facing challenge of advanced polymer matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(7): 1327-1338.

[6] 刘琳,戴光宇,李文峰. 航空航天用高性能热固性树脂基体应用及研究进展[J]. 中国塑料, 2008, 22(4): 9-12.

LIU L, DAI G Y, LI W F. Application and development of high-performance thermosetting matrix in aviation and aerospace fields[J]. China Plastics, 2008, 22(4): 9-12.

[7] 李明. 热塑性树脂基复合材料在民机上的应用研究[J]. 科技视界, 2016(26): 9-10.

LI M. Application of thermoplastic resin matrix composites in civil aircraft[J]. Science & Technology Vision, 2016(26): 9-10.

[8] SCOTT T F, SCHNEIDER A D, BOWMAN C N, et al. Photo-induced plasticity in cross-linked polymers[J]. Science, 2005, 308(5728): 1615-1617.

[9] KLOXIN C J, SCOTT T F, BOWMAN C N, et al. Covalent adaptable networks (CANs): a unique paradigm in cross-linked polymers[J]. Macromolecules, 2010, 43(6): 2643-2653.

[10] MONTARNAL D, CAPELOT M, LEIBLER L, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks[J]. Science, 2011, 334(6058): 965-968.

[11] 张希. 可多次塑型、易修复及耐低温的三维动态高分子结构[J]. 高分子学报, 2016(6): 685-687.

ZHANG X. Reconfigurable, easy repairable and low-temperature resistant dynamic 3D polymer structure[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(6): 685-687.

[12] DENISSEN W, WINNE J M, PREZ F E D. Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity[J]. Chemical Science, 2015, 7(1): 30-38.

[13] ZHANG H, WU Y Z, YANG J X, et al. Superstretchable dynamic polymer networks[J]. Advanced Materials, 2019, 31(44): 1904029.

[14] YANG Y, PEI Z, LI Z, et al. Making and remaking dynamic

- 3D structures by shining light on flat liquid crystalline vitrimer films without a mold[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(7): 2118-2121.
- [15] SHUAI Z, TUAN L, CHENG H, et al. Preparation of a lignin-based vitrimer material and its potential use for recoverable adhesive[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20: 2995-3000.
- [16] SHI Q, YU K, KUANG X, et al. Recyclable 3D printing of vitrimer epoxy[J]. *Mater Horiz*, 2017, 4: 598-607.
- [17] JIN B J, SONG H J, XIE T. Programming a crystalline shape memory polymer network with thermo- and photo-reversible bonds toward a single-component soft robot[J]. *Science Advances*, 2018, 4(1): eaao3865.
- [18] ZOU W, DONG J, LUO Y, et al. Dynamic covalent polymer networks: from old chemistry to modern day innovations[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(14): 1606100.
- [19] DELAHAYE M, WINNE J M, DU P F E. Internal catalysis in covalent adaptable networks: phthalate monoester transesterification as a versatile dynamic cross-linking chemistry[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(38): 15277-15287.
- [20] SHOU Z, MAHDI M A. Recyclable and malleable epoxy thermoset bearing aromatic imine bonds[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(23): 9816-9824.
- [21] TAYNTON P, NI H, ZHU C, et al. Repairable woven carbon fiber composites with full recyclability enabled by malleable polyimine networks[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(15): 2904-2909.
- [22] TAKAHASHI A, GOSEKI R, OTSUKA H. Thermally adjustable dynamic disulfide linkages mediated by highly air-stable 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-sulfonyl (TEMPS) radicals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(8): 2016-2021.
- [23] TAKAHASHI A, GOSEKI R, ITO K, et al. Thermally healable and reprocessable bis(hindered amino)disulfide-cross-linked polymethacrylate networks[J]. *ACS Macro Letters*, 2017, 6: 1280-1284.
- [24] CASH J J, KUBO T, DOBBINS D J, et al. Maximizing the symbiosis of static and dynamic bonds in self-healing boronic ester networks[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9: 2011-2020.
- [25] CASH J J, KUBO T, BAPAT A P, et al. Room-temperature self-healing polymers based on dynamic-covalent boronic esters[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(7): 2098-2106.
- [26] KLOXIN C J, BOWMAN C N. Covalent adaptable networks: smart, reconfigurable and responsive network systems. [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(17): 7161-7173.
- [27] KUHL N, BODE S, BOSE R K. Acylhydrazones as reversible covalent crosslinkers for self-healing polymers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(22): 3295-3301.
- [28] ZHANG D D, RUAN Y B, ZHANG B Q, et al. A self-healing PDMS elastomer based on acylhydrazone groups and the role of hydrogen bonds[J]. *Polymer*, 2017, 120: 189-196.
- [29] 杨洋. 环氧树脂基类玻璃高分子(Vitrimer)复合材料[D]. 北京: 清华大学, 2017.
- YANG Y. Epoxy based Vitrimer composites[D]. Beijing: Tsinghua University, 2017.
- [30] SCHEUTZ G M, LESSARD J J, SIMS M B, et al. Adaptable crosslinks in 16181-16196 polymeric materials: resolving the intersection of thermoplastics and thermosets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(41): 16181-16196.
- [31] ADZIMA B J, AGUIRRE H A, KLOXIN C J, et al. Rheological and chemical analysis of reverse gelation in a covalently cross-linked Diels-Alder polymer network[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(23): 9112-9117.
- [32] DEMONGEOT A, MOUGNIER S J, OKADA S, et al. Coordination and catalysis of Zn^{2+} in epoxy-based vitrimers[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7: 4486-4493.
- [33] CAPELOT M, UNTERLASS M M, FRANÇOIS T, et al. Catalytic control of the vitrimer glass transition[J]. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(7): 789-792.
- [34] SELF J L, DOLINSKI N D, ZAYAS M S, et al. Brønsted-acid-catalyzed exchange in polyester dynamic covalent networks[J]. *ACS Macro Letters*, 2018, 7: 817-821.
- [35] HE C F, SHI S W, WANG D, et al. Poly(oxime-ester) vitrimers with catalyst-free bond exchange[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(35): 13753-13757.
- [36] DENISSEN W, RIVERO G, PREZ D, et al. Vinylogous urethane vitrimers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(16): 2451-2457.
- [37] 杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. *复合材料学报*, 2007, 24(1): 1-12.
- DU S Y. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2007, 24(1): 1-12.
- [38] 张泽平, 容敏智, 章明秋. 基于可逆共价化学的交联聚合物加工成型研究——聚合物工程发展的新挑战[J]. *高分子学报*, 2018(7): 829-852.
- ZHANG Z P, RONG M Z, ZHANG M Q. Research progress of processing of crosslinked polymers based on reversible covalent chemistry: a new challenge to the development of polymer engineering[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2018(7): 829-852.
- [39] TAYNTON P, QI H J, ZHANG W, et al. Heat- or water-driven malleability in a highly recyclable covalent network polymer[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(23): 3938-3942.
- [40] YU K, SHI Q, DUNN M L, et al. Carbon fiber reinforced thermoset composite with near 100% recyclability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26: 6098-6106.
- [41] WANG S, MA S, ZHU J, et al. Robust, fire-safe, monomer-recovery, highly malleable thermosets from renewable biore-sources[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 5577-5585.
- [42] CHEN X X, DAM M A, WUDL F, et al. A thermally re-mendable cross-linked polymeric material. [J]. *Science*, 2002, 295(5560): 1698-1702.
- [43] ALAITZ R D L, MARTIN R, MARKAIDE N, et al. Epoxy resin with exchangeable disulfide crosslinks to obtain reprocessable, repairable and recyclable fiber-reinforced thermoset composites[J]. *Mater Horiz*, 2016, 3: 241-247.
- [44] YU L X, ZHU C P, SUN X H, et al. Rapid fabrication of mal-

- leable fiber reinforced composites with vitrimer powder[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(9): 2535-2542.
- [45] WANG S, MA S, LI Q, et al. Facile in situ preparation of high-performance epoxy vitrimer from renewable resources and its application in nondestructive recyclable carbon fiber composite[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21: 1484-1497.
- [46] 章明秋, 容敏智. 结构用自修复型高分子材料的制备[J]. *高分子学报*, 2012(11): 1183-1199.
- ZHANG M Q, RONG Z M. Self-healing polymeric materials towards strength recovery for structural applications[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2012(11): 1183-1199.
- [47] AZCUNE I, ODRIOZOLA I. Aromatic disulfide crosslinks in polymer systems: self-healing, reprocessability, recyclability and more[J]. *European Polymer Journal*, 2016, 84: 147-160.
- [48] 黄鑫, 刘汉超, 吴锦荣, 等. 超支化聚合物增韧增强的自修复环氧 Vitrimer[J]. *高分子学报*, 2019(5): 535-542.
- HUANG X, LIU H C, WU J R, et al. Hyperbranched polymer toughened and reinforced self-healing epoxy vitrimer[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2019(5): 535-542.
- [49] ZHOU F T, GUO Z J, WANG W Y, et al. Preparation of self-healing, recyclable epoxy resins and low-electrical resistance composites based on double-disulfide bond exchange[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 167: 79-85.
- [50] HUANG Z W, WANG Y, ZHU J, et al. Surface engineering of nanosilica for vitrimer composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 154: 18-27.
- [51] SOLOUKI B V, KARIMKHANI V, MANAS-ZLOCZOWER I. Ultra-fast microwave assisted self-healing of covalent adaptive polyurethane networks with carbon nanotubes[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304: 1800405.
- [52] LENG J, LAN X, LIU Y, et al. Shape-memory polymers and their composites: stimulus methods and applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2011, 56(7): 1077-1135.
- [53] LIU Y, DU H, LIU L, et al. Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: a review[J]. *Smart Materials and Structures*, 2014, 23(2): 023001.
- [54] ZHAO Q, ZOU W, LUO Y, et al. Shape memory polymer network with thermally distinct elasticity and plasticity. [J]. *Science Advances*, 2016, 2(1): e1501297.
- [55] ZHENG N, FANG Z, ZOU W, et al. Thermoset shape-memory polyurethane with intrinsic plasticity enabled by transcarbamoylation[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(38): 11421-11425.
- [56] LIU Y, TANG Z, CHEN Y, et al. Programming dynamic imine bond into elastomer/graphene composite toward mechanically strong, malleable, and multi-stimuli responsive vitrimer[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 168: 214-223.
- [57] LI Z, YANG Y, WANG Z, et al. Polydopamine nanoparticles doped in liquid crystal elastomers for producing dynamic 3D structures[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(14): 6740-6746.
- [58] CHEN Q, WEI Y, JI Y, et al. Multi-stimuli responsive and multi-functional oligoaniline-modified vitrimers[J]. *Chem Sci*, 2017, 8: 724-733.
-
- 基金项目:**国防科技重点实验室基金项目(61429040101)
- 收稿日期:**2019-12-05; **修订日期:**2020-03-06
- 通讯作者:**张宝艳(1967—), 男, 研究员, 博士, 主要从事先进树脂基复合材料领域研究, 联系地址:北京市顺义区旺泉街道时骏街一号中航复合材料有限责任公司(101300), E-mail: zhangbaoyan0916@126.com
- (本文责编:解 宏)