

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.02.008

含亚胺自修复环氧树脂的制备

邢玉燕, 王启芬, 于倩倩, 陈刚, 王志远, 王忠, 赵伟松

(山东非金属材料研究所, 济南 250031)

摘要: 针对环氧树脂一经损坏只能废弃不能修补且不能进行二次利用的缺陷, 使用香草醛(VAN)和甲基环己二胺[1-甲基-2, 4-二氨基环己烷(HTDA)]在70 °C下保温5 h合成了一种含有亚胺共价键的环氧树脂固化剂(HTDA-VAN)。通过对合成产物进行旋蒸、减压蒸馏、重结晶等分离纯化操作并经干燥得到了高纯HTDA-VAN。对最终产物进行了结构表征, 证明HTDA-VAN被成功合成。将环氧树脂E-51与HTDA-VAN混合并固化制得HTDA-VAN/E-51环氧树脂体系, 采用差示扫描量热法分析了不同升温速率下体系的固化曲线, 确定合适的固化工艺为90 °C/1 h+120 °C/1 h+140 °C/2 h+150 °C/1 h。对HTDA-VAN/E-51浇铸体进行多次损伤-修复循环, 在100 °C的条件下自修复1 h, 观察其自修复性能, 确定可以完成自修复, 并对每次自修复后的样品进行拉伸性能和弯曲性能测试。力学性能测试结果表明, 原始样品的拉伸强度和弯曲强度分别为65.75 MPa和95.20 MPa。经过5次损伤-修复循环后, 样品的拉伸强度和弯曲强度分别维持在51.98 MPa和71.30 MPa, 对应的修复效率可达79.0%和74.9%。由实验结果可知, HTDA-VAN/E-51环氧树脂体系在100 °C/1 h、无外压条件下可实现快速自修复, 其力学性能在多次修复后仍可满足日常使用。

关键词: 环氧树脂; 自修复; 亚胺共价键; 甲基环己二胺; 热修复

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)02-0055-07

Preparation of self-healing epoxy resin containing imine

XING Yuyan, WANG Qifen, YU Qianqian, CHEN Gang, WANG Zhiyuan, WANG Zhong, ZHAO Weisong

(Shandong Institute of Non-Metallic Materials, Jinan 250031, China)

Abstract: To address the defect that epoxy resin can only be discarded and cannot be repaired or reused once damaged, vanillin (VAN) and methylcyclohexanediamine [1-methyl-2, 4-diaminocyclohexane (HTDA)] were used to synthesize an epoxy resin curing agent (HTDA-VAN) containing imine covalent bonds at 70 °C for 5 h. High-purity HTDA-VAN was obtained through separation and purification operations for the synthesized product such as rotary evaporation, vacuum distillation, and recrystallization, followed by drying. The structure of the final product was characterized, confirming that HTDA-VAN was successfully synthesized. Epoxy resin E-51 was mixed with HTDA-VAN and cured to obtain the HTDA-VAN/E-51 epoxy resin system. The curing curves of the system under different heating rates were analyzed using differential scanning calorimetry and the appropriate curing process was determined to be 90 °C/1 h+120 °C/1 h+140 °C/2 h+150 °C/1 h. The HTDA-VAN/E-51 casting body underwent multiple damage-repair cycles, and the self-healing performance was observed with self-repair at 100 °C for 1 h, which confirms that the self-healing can be accomplished. Tensile and flexural properties tests were conducted on the samples after each self-healing. Mechanical properties test results show that the tensile strength and flexural strength of original sample are 65.75 MPa and 95.20 MPa, respectively. After multiple damage-repair cycles, the tensile strength and flexural strength of the sample are maintained at 51.98 MPa and 71.30 MPa respectively, corresponding to healing efficiencies of 79.0% and 74.9%. The experimental results demonstrate that the HTDA-VAN/E-51 epoxy resin system enables rapid self-healing under the conditions of 100 °C/1 h and no external pressure, which maintaining sufficient mechanical properties for daily use after multiple repair cycles.

Keywords: epoxy resin; self-healing; imine covalent bond; methylcyclohexanediamine; thermal repair

通信作者: 王启芬, 博士, 研究员, 硕士生导师, 研究方向为复合材料及其应用

收稿日期: 2025-11-14

引用格式: 邢玉燕, 王启芬, 于倩倩, 等. 含亚胺自修复环氧树脂的制备[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(2): 55-61.

XING Yuyan, WANG Qifen, YU Qianqian, et al. Preparation of self-healing epoxy resin containing imine[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(2): 55-61.

环氧树脂作为热固性树脂,以优异的力学性能、突出的黏接性能、良好的化学稳定性和尺寸稳定性在先进复合材料、电子封装、高性能涂料和结构性胶黏剂等领域发挥着不可替代的作用。然而,传统环氧树脂的三维交联网络是不可逆的,这一特性在赋予其高力学性能的同时,也使其在出现微裂纹时或受到损伤后无法修复^[1-4],最终导致整体结构的破坏和功能丧失。这不仅缩短了环氧树脂制品的使用寿命还造成了经济损失和资源浪费。因此,开发具有自修复功能的环氧树脂,对于提升材料可靠性有着迫切需求和重大科学意义。

自修复环氧树脂合成的核心是在其高分子网络中引入动态共价键。动态共价键能够在特定的外界刺激下发生可逆的断裂与重组,从而实现网络拓扑结构的重塑和损伤界面的再连接^[5]。在众多动态共价键中,二硫键、酯键和亚胺键已被广泛研究。其中,动态亚胺键因进行自修复时展现的高效性成为设计自修复环氧树脂最具潜力的体系之一^[6],其主要具有如下优势。(1)反应条件温和:亚胺键可通过胺基与醛基的缩合反应在醇溶液中合成,所需条件简单^[7];其动态交换反应通常在中低温度下即可被有效激活,无需复杂催化剂^[8-9]。(2)修复效果优异:与需要特定催化剂或更高活化能的动态酯键、二硫键相比,亚胺键的动态交换速率更快,有利于在短时间内实现高效修复,部分体系初次修复效率可达90%以上^[8]。(3)结构设计灵活性强:通过选择不同结构的胺和醛,可合成不同化学环境下的亚胺键从而控制其反应活性,进而定制材料的性能^[10-12]。

尽管自修复环氧树脂的发展前景广阔,但基于动态亚胺键的自修复环氧树脂的进一步发展仍面临一个关键科学瓶颈:材料力学性能与动态修复性能之间的固有矛盾。为了使自修复环氧树脂具有高的力学性能,研究人员构建的高交联密度与刚性网络往往会限制动态键的交换。Wang等^[5]制备了一种基于亚胺与烯醇-酮双重动态键的环氧玻璃体。该材料展现出了出色的力学性能,其拉伸强度可高达100.32 MPa,玻璃化转变温度(T_g)为125.07 °C。虽然刚性赋予了材料卓越的承载能力,但同时意味着其动态共价键的有效交换与网络重塑,通常需要在接近或高于 T_g 的高温环境下才能充分进行,这在一定程度上牺牲了修复的便捷性。相反,为了追求快速、温和的修复能力,研究策略会侧重于降低网

络刚性和动态键的交换势垒。张卫东^[13]通过巧妙的席夫碱网络设计赋予了环氧树脂室温下快速自修复的能力,其首次修复效率可达93.6%。这类体系的核心优势在于极低的修复能量门槛,但其力学性能通常无法与极端高强体系相比。

这一矛盾的本质在于高强度需要高的交联密度和链段刚性,而这会严重限制链段运动能力,阻碍动态键的有效交换与重排从而显著降低修复能力。因此,如何打破这一权衡,制备出兼具良好力学性能和高效、快速、温和修复能力的材料,是当前自修复环氧树脂领域的核心挑战^[14-15]。

近年来的研究趋势表明,分子结构的精细设计是破解上述矛盾的有效途径。其中一个重要策略是构建多重动态交换网络以协同提升性能。Dong等^[16]制备了一种基于1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)催化的动态亚胺/硅氧烷双交换体系的环氧玻璃体。该设计通过催化剂的引入和两种动态键的协同作用,使材料在保持43.75 MPa拉伸强度的同时,实现了90 °C下10 min即可快速修复,其应力松弛时间在100 °C下仅需384 s。这充分表明,超越单一动态键的协同网络设计,能够在不牺牲力学性能的前提下,显著优化材料的动态响应性和修复效率。另一前沿策略在于通过精确设计生物基单体和动态网络来同时实现高强度与可持续性。Zhan等^[17]以间苯二酚二甘油醚、香草醛(VAN)和1,10-癸二胺为原料,通过动态亚胺键构建了全生物基环氧玻璃体。该材料不仅来源可持续,更展现出69.23 MPa的拉伸强度和1.91 GPa的拉伸弹性模量等优异的综合力学性能,证明了通过巧妙的分子设计,可以在不牺牲力学性能的前提下赋予材料良好的自修复能力和环境友好性。

针对上述挑战,本工作通过刚性-柔性结构单元的精确调控来定制综合性能,提出了一个明确的分子设计策略:通过选用具有特定构象和位阻特征的脂肪环二胺——1-甲基-2,4-二氨基环己烷(HTDA)和VAN反应生成含有亚胺共价键的环氧树脂固化剂(HTDA-VAN),从而制备出力学性能和修复性能达到相对平衡的自修复环氧树脂。

本文的创新点与预期优势具体体现在以下两个方向。(1)分子构象灵活性的精准提升:HTDA具有单环己烷结构,环己烷环的椅式构象及其固有的构象翻转灵活性,可以提升交联网络内部链段的运

动能力。这可以降低亚胺键断裂所需的能量,从而使自修复环氧树脂的修复条件更温和,实现了快速响应、节能修复技术的需求。(2)基于位阻效应的网络微结构调控:HTDA分子中甲基的不对称取代,引入了一定的空间位阻。这种位阻效应将从两方面优化性能:一是在网络形成阶段,引导形成一种交联密度更均匀、内部应力更低的网络结构,有利于环氧树脂具有更好的初始力学性能;二是在动态交换阶段,一定的位阻可以调整亚胺键的稳定性,使其在常态下稳定、在受热时又能高效可逆,从而在环氧树脂力学性能和自修复能力之间取得更好的平衡点。

1 实验部分

1.1 主要原材料

VAN:分析纯,山东科源生化有限公司;

HTDA:分析纯,滁州惠盛电子材料有限公司;

无水乙醇、乙酸乙酯、四氢呋喃:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

双酚A二缩水甘油醚(E-51):分析纯,南通星辰合成材料有限公司;

乙二醇二缩水甘油醚(669):分析纯,安徽酷尔生物工程有限公司。

1.2 主要仪器及设备

真空干燥箱:DZF-6050,杭州蓝天化验仪器厂;

电热鼓风干燥箱:DHG-9013A/9023A,上海一恒科学仪器有限公司;

电热恒温油浴锅:DF-101S,河南省予华仪器有限公司;

旋转蒸发仪:R-100,瑞士步琦实验室设备贸易有限公司;

核磁共振波谱仪:Bruker Avance-500,德国布鲁克公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet TM iS20,美国赛默飞世尔公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Netzsch DSC 204,德国耐驰热分析公司;

万能试验机:WOW1000,河北中博锐科仪器制造有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 HTDA-VAN的制备

在室温下将304 g VAN配备的乙醇溶液于氮气的保护下缓慢滴加进装有238 g的HTDA的三颈烧瓶中并快速搅拌。待VAN与HTDA充分混合均匀后,将温度升至70 °C并保温5 h。冷却至室温后,将获得的溶液在75 °C下旋蒸3 h并减压蒸馏,再通过乙酸乙酯重结晶纯化产物,常温状态下真空处理3 h后得到橙红色固体HTDA-VAN,其合成过程如图1所示。

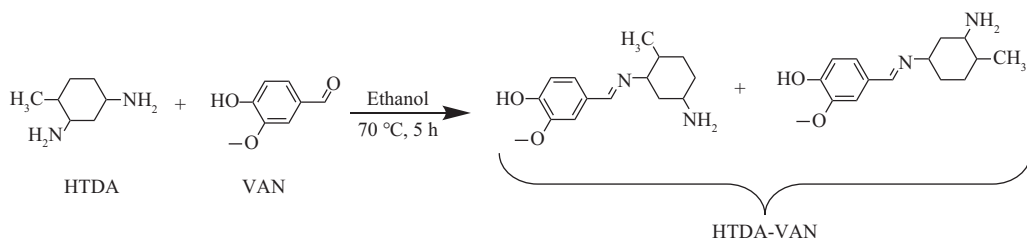


图1 HTDA-VAN的合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram of HTDA-VAN synthesis

1.3.2 环氧树脂的固化

称量71 g HTDA-VAN、132 g E-51和10 g 669,用四氢呋喃将HTDA-VAN完全溶解为暗红色液体,保证内部无悬浮物之后加入称量好的E-51和669,混合均匀后放在真空干燥箱中常温下抽取4 h去除四氢呋喃。

将HTDA-VAN环氧体系放在电热鼓风干燥箱中以90 °C/1 h、120 °C/1 h、140 °C/2 h、150 °C/1 h程序进行固化,得到含亚胺共价键可自修复的环氧树脂。

1.4 测试与表征

1.4.1 核磁共振氢谱(¹H-NMR)表征

采用¹H-NMR对合成产物HTDA-VAN进行分析,溶剂为氘代二甲基亚砜(DMSO-d₆),内标为四甲基硅烷(TMS)。

1.4.2 FTIR表征

采用FTIR仪分析合成固化剂HTDA-VAN官能团的变化,用KBr压片法制样,测试范围为500~4 000 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹。

1.4.3 DSC测试

采用DSC仪分析HTDA-VAN/E-51的固化行为

和固化工艺,升温速度分别为5、10、15、20 °C/min,气氛为N₂氛围,测试温度范围为30~300 °C。

1.4.4 力学性能测试

力学性能按照GB/T 2567-2021进行测试。拉伸试验采用哑铃型试样,标距段长度为50 mm,宽度为10 mm,厚度为4 mm,加载速度为2 mm/min。弯曲试验采用三点弯曲法,试样尺寸为80 mm×15 mm×4 mm,加载速度为2 mm/min。所有测试均在室温、相对湿度50%±5%的环境中进行,采用万能试验机进行测试,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 ¹H-NMR 分析

图2是HTDA-VAN的¹H NMR谱图。图中峰6和峰20为亚胺次甲基质子,该信号的出现为伯胺与醛基成功发生缩合脱水反应、形成动态共价亚胺键提供了最直接的证据。脂肪族区域的复杂多重峰对应于甲基环己二胺的环己烷骨架及与氮原子相连的亚甲基/次甲基质子。峰10和峰26是与手性中心相邻的次甲基质子,其信号并非单一峰而是呈现两组强度比为61:39的两组峰。这一现象直接归因于原料甲基环己二胺中存在的手性碳原子。在缩合反应后,该手性中心得以保留,并与新形成的亚胺键共同作用,使最终产物HTDA-VAN以一对非对映异构体的混合物形式存在。代表了这两种非对映异构体(图2中的HTDA-VAN-a和HTDA-VAN-b)在产物中的比例为61:39。

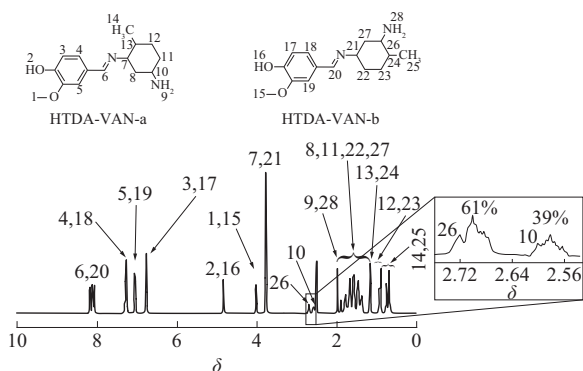


图2 HTDA-VAN的¹H-NMR谱图

Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of HTDA-VAN

2.2 FTIR 分析

图3是HTDA-VAN、HTDA、VAN的FTIR谱图,证实了HTDA-VAN的成功合成。VAN在1660 cm⁻¹处的醛基(C=O伸缩振动)特征峰在HTPA-VAN中消失,同时HTPA-VAN在1634 cm⁻¹处出现

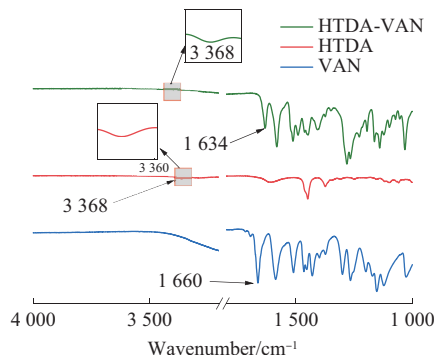


图3 HTDA-VAN、HTDA、VAN的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of HTDA-VAN, HTDA and VAN

新峰(C=N伸缩振动);HTDA的伯胺N—H特征峰(3368 cm⁻¹)在产物中显著减弱,表明胺基参与反应,以此可见成功合成了HTDA-VAN。

2.3 环氧树脂固化分析

树脂的固化工艺对树脂的最终性能有着重要影响,树脂的固化工艺可以通过在不同升温速率下的DSC曲线获得,一般用温度(*T*)—升温速率(*β*)外推法来确定具体参数,即用不同升温速率下共混体系的温度特征参数进行曲线拟合,计算升温速率为0时的反应开始温度(*T_i*)、反应峰值温度(*T_p*)和反应结束温度(*T_f*)。HTDA-VAN固化环氧体系在不同升温速率下的DSC曲线如图4所示。不同升温速率的HTPA-VAN固化体系主要均有明显的放热峰,固化反应在较宽的温度范围(110~175 °C)内进行,主放热峰峰值温度都在140~165 °C。根据表1固化体系DSC关键参数的数据分析可得固化工艺应为90 °C/1 h+120 °C/1 h+140 °C/2 h+150 °C/1 h。随升温速率增加,峰值温度也随之向高温移动(5 °C/min、142.3 °C→20 °C/min、166.1 °C),此行为符合典型的固化反应,反应速率受活化能控制,表明固化过程为动力学控制。通过表2中的数据利用Kissinger法

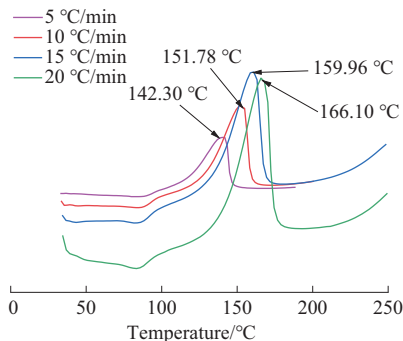


图4 HTDA-VAN固化环氧树脂体系在不同升温速率下的DSC曲线

Fig. 4 DSC curves of HTDA-VAN cured epoxy resin system at different heating rates

表1 固化体系的DSC关键参数

Tab. 1 DSC key parameters of curing system

$\beta/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_i/\text{°C}$	$T_p/\text{°C}$	$T_f/\text{°C}$
5	109.14	142.30	145.74
10	125.48	151.78	158.93
15	132.73	159.96	167.84
20	139.08	166.10	174.12

Notes: β is heating rate; T_i is initial reaction temperature; T_p is peak reaction temperature; T_f is finished reaction temperature.

表2 Kissinger法和Ozawa法分析数据

Tab. 2 Kissinger method and Ozawa method analysis data

$\beta/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	T_p/K	$(1/T_p)/(\times 10^{-3} \text{ K}^{-1})$	$\lg \beta$	$\ln(\beta/T_p^2)$
5	415.45	2.407	0.699	-10.449
10	424.93	2.353	1.000	-9.801
15	433.11	2.309	1.176	-9.434
20	439.25	2.277	1.301	-9.174

[式(1)]和Ozawa法[式(2)]计算的活化能分别为99.3 kJ/mol和98.7 kJ/mol,平均值为99.0 kJ/mol,与典型环氧聚合物固化体系一致。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_p} \quad (1)$$

$$\lg \beta = C - \frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T_p} \quad (2)$$

式中: β 为升温速率; T_p 为峰值温度; A 为指前因子; R 为气体常数,固定值为8.314 J/(mol·K); E_a 为活化能。

2.4 外观形貌分析

将制备的HTDA-VAN/E-51环氧树脂体系按照90 °C/1 h+120 °C/1 h+140 °C/2 h+150 °C/1 h工艺固化后的样品形貌如图5I所示,将其敲碎后的形貌如图5II所示,在100 °C加热1 h后其愈合状态如图5III所示,多次重复敲碎-固化后得到的样品如图5IV所示。由此可知HTDA-VAN/E-51环氧树脂体系具有自修复性能且多次修复后其外观形貌变化不大。

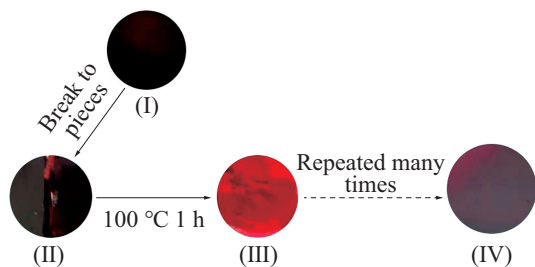


图5 HTDA-VAN/E-51环氧树脂体系自修复前后对比图

Fig. 5 Comparison chart of HTDA-VAN/E-51 epoxy resin system before and after self-healing

2.5 修复机理分析

HTDA-VAN/E-51环氧树脂体系的自修复性能

源于其动态亚胺键构筑的可逆交联网络。修复机理主要包括以下方面。

(1)热修复激活:在100 °C加热条件下,体系获得足够热能,动态亚胺键的交换反应被激活,断裂面的分子链段运动能力增强。

(2)动态亚胺键的可逆特性:亚胺键可在热刺激下发生可逆断裂与重组,实现共价网络的拓扑重构,使断裂界面重新连接。

(3)链段运动与界面重构:HTDA 中环己烷结构的构象灵活性降低了链段运动势垒,有利于断裂面分子链的扩散与重新缠结。

(4)网络重构与性能平衡:甲基取代引入的适度位阻效应,在保持网络稳定性的同时促进动态交换,使材料在修复后仍保持较高的力学性能。

(5)修复中的性能衰减机制:每次宏观损伤会伴随少量不可逆缺陷(如链滑移、微孔洞),导致修复后强度略有下降,但在多次循环后趋于稳定,形成动态平衡的网络结构。

该体系可在无外加催化剂和压力条件下实现高效修复,体现出该动态共价网络在温和修复条件下的优越性。

2.6 力学性能分析

根据DSC曲线确定固化工艺后制备了浇铸体,分别进行拉伸强度及弯曲强度试验,所得结果的平均值如图6所示,HTDA-VAN/E-51浇铸体的初始拉伸强度均值为65.75 MPa,初始弯曲强度均值为95.20 MPa,表明HTDA-VAN/E-51固化体系成功形成了具有良好力学性能的网络。拉伸强度测试的4个试样的数值分别为64.1、65.4、65.8、67.7 MPa;弯曲强度测试的4个试样的数值分别为92.5、96.1、96.4、95.8 MPa。拉伸强度和弯曲强度的测试

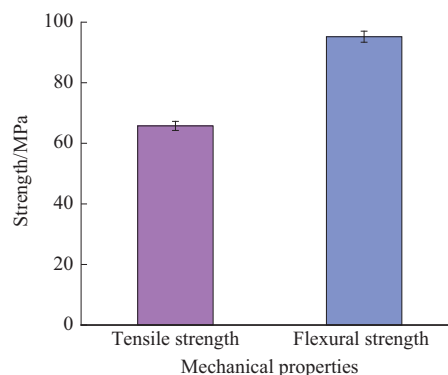


图6 HTDA-VAN/E-51浇铸体初始拉伸、弯曲强度

Fig. 6 Initial tensile and flexural strength of HTDA-VAN/E-51 casting body

数值在很窄的范围内波动反映了材料制备工艺的良好以及材料本身的一致性与均匀性。

为评估 HTDA-VAN/E-51 固化体系的自修复能力,对原始浇铸体及经历多次断裂-修复循环后的试样进行了拉伸与弯曲性能测试。在每次完成拉伸、弯曲测试后对环氧树脂进行回收,在 100 °C/1 h 修复后再次进行力学性能测试,直至试样的力学性能保持稳定,回收后的断裂样品如图 7 所示,测试结果如图 8 所示。



图 7 经拉伸试验和弯曲试验后的环氧树脂断裂样品

Fig. 7 Epoxy resin fractured samples after tensile test and flexural test

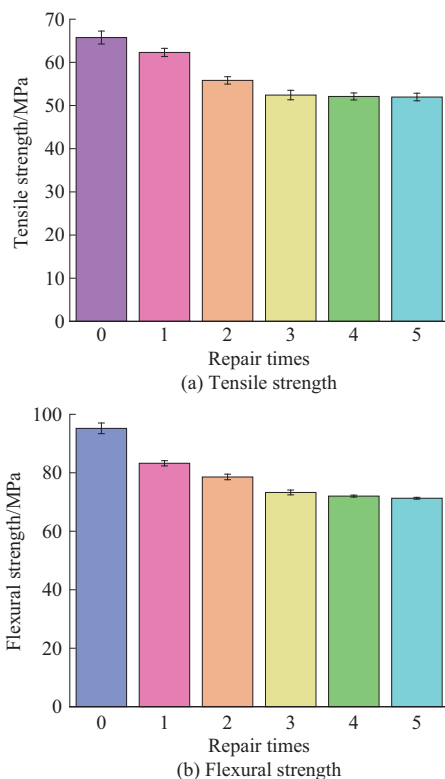


图 8 修复次数对自修复环氧树脂拉伸强度和弯曲强度的影响

Fig. 8 Effects of repair times on tensile strength and flexural strength of self-healing epoxy resin

经过多次损伤及在 100 °C 下修复 1 h 后,材料的力学性能呈现出有规律的下降并最终趋于稳定。修复后样品的拉伸强度与弯曲强度分别保持在 51.98 MPa 和 71.30 MPa,其对应的修复效率分别为 79.0% 和 74.9%。这一数值明确证实了 HTDA-

VAN/E-51 具有较为优秀的自修复性能。

发生自修复是基于动态亚胺键的可逆交联网络的重构。在修复过程中,热能提供了激活能,使断裂面处的亚胺键($C=N$)发生可逆的断裂和交换反应。分子链段因此获得运动能力,得以跨越裂缝界面重新纠缠并形成新的动态共价键,从而实现裂缝的愈合。但是每一次的宏观断裂都会在材料内部引入微量的不可逆损伤,例如分子链的永久性滑移、塑性变形或微空洞的形成。这些缺陷在后续的修复循环中无法消除,成为应力集中点,导致承载有效截面积的减小和整体力学性能的衰减,在经过数次修复循环后,材料的性能下降至一个稳定平台。这标志着材料内部达到了一个动态平衡状态:一方面,动态亚胺键的持续交换使交联网络稳定;另一方面,不可逆损伤的累积也已饱和,其负面影响趋于恒定。最终,材料建立了一个新的、力学性能虽低于原始值但稳定的可重构网络结构。另外,弯曲强度修复效率略低于拉伸强度,这可能与弯曲强度对材料表面完整性更为敏感的特性有关。

综上所述,HTDA-VAN/E-51 环氧树脂体系成功地将良好的初始力学性能与高效的可重复自修复能力集于一身,在智能材料、延长复合材料寿命等领域展现出巨大的应用前景。

3 结论

(1)本研究成功以 HTDA 与 VAN 为原料,制备出含动态亚胺键的环氧树脂固化剂 HTDA-VAN。通过 1H -NMR 和 FTIR 结构表征,证实亚胺键的形成。

(2)基于非等温 DSC 分析,建立了 HTDA-VAN/E-51 环氧树脂体系的分步固化工艺(90 °C/1 h+120 °C/1 h+140 °C/2 h+150 °C/1 h),该工艺有利于形成结构完整、交联均匀的环氧网络,为该体系具有较高的力学性能和优异的修复行为奠定基础。

(3)HTDA-VAN/E-51 体系在 100 °C/1 h、无外压条件下表现出优异的自修复能力。原始拉伸强度与弯曲强度分别为 65.75 MPa 和 95.20 MPa;经多次损伤-修复循环后,数值仍稳定在 51.98 MPa 和 71.30 MPa,对应的修复效率分别为 79.0% 和 74.9%,表明材料在温和条件下具备良好的修复稳定性与可重复性。

(4)本研究所采用的 HTDA 结构通过脂肪环象柔性及甲基位阻的协同作用,在保持体系较高初

始力学性能的同时,实现了更温和的修复条件与较高的修复效率,为解决自修复环氧树脂中力学性能与修复效率之间的矛盾提供了新的分子设计思路。

(5)该体系在无外加催化剂或压力的条件下,实现了快速、高效的自修复,展现出在智能复合材料、可修复涂层、柔性电子封装等领域的应用潜力,为开发兼具高性能与长效服役能力的自修复环氧树脂材料提供了实验依据与理论参考。

综上所述,本研究设计并合成了基于动态亚胺键的HTDA-VAN/E-51自修复环氧树脂体系,通过结构调控实现了力学性能与自修复效率的良好平衡。材料在温和条件下具备高效、可重复的修复能力,且修复后力学性能保持稳定,为该材料在工程修复与智能材料领域的实际应用奠定了基础。

参考文献

- [1] FU Fei, XU Yuandong, SHEN Minggui, et al. Strategies for developing low dielectric epoxy materials[J]. *European Polymer Journal*, 2025, 240. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2025.114355.
- [2] ZHAO Ming, ZHANG Bin, LIU Wenbin, et al. The effect of polythiol-functionalized molybdenum disulfide nanosheets on the bonding performance of epoxy resin adhesives under different adhesive layer thicknesses[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2026, 143(3). DOI:10.1002/app.58018.
- [3] SHELAR M L, BHOSALE D G, BHATKAR V D, et al. Experimental investigations of the effect of graphene reinforcement on the mechanical properties of epoxy resin[J]. *Hybrid Advances*, 2025, 9. DOI:10.1016/j.hybadv.2025.100422.
- [4] 吴德山, 张至祥. 环氧树脂的增韧改性研究进展[J]. *当代化工研究*, 2025(19):17-19.
WU Deshan, ZHANG Zhixiang. Research progress on toughening modification of epoxy resin[J]. *Modern Chemical Research*, 2025 (19):17-19.
- [5] WANG Lei, YUAN Mushan, HUANG Yisen, et al. Balancing mechanical performance and repair ability of epoxy and its composites via dual dynamic mechanism[J]. *Polymer*, 2025, 336. DOI: 10.1016/j.polymer.2025.128881.
- [6] 冯星, 贾云峰, 刘育建, 等. 具有动态亚胺键的生物基环氧树脂固化剂的制备及应用[J]. *合成树脂及塑料*, 2025, 42(3):1-5.
FENG Xing, JIA Yunfeng, LIU Yujian, et al. Preparation and properties of bio-based epoxy curing agent containing dynamic imine bonds[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2025, 42(3):1-5.
- [7] 汪名艳, 秦佳欣, 刘万双. 香草醛基可回收本征导热环氧树脂的合成与性能[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2025, 51(2):64-69.
WANG Mingyan, QIN Jiaxin, LIU Wanshuang. Synthesis and properties of recoverable intrinsically conductive epoxy resin with vanillin-aldehyde group[J]. *Journal of Donghua University (Natural Science)*, 2025, 51(2):64-69.
- [8] MEMON H, WEI Y, ZHANG L Y, et al. An imine-containing epoxy vitrimer with versatile recyclability and its application in fully recyclable carbon fiber reinforced composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 199. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108314.
- [9] SHI Chengwang, LI Xiaodong, ZHANG Xufeng, et al. Dual dynamic network structures of recyclable epoxy resins with high strength and toughness via sacrificial hydrogen-bonding clusters and imine bonds: Surpassing the strength-toughness trade-off[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 493. DOI: 10.1016/j.cej.2024.152361.
- [10] YU Qingqing, PENG Xionghou, WANG Yuli, et al. Vanillin-based degradable epoxy vitrimers: Reprocessability and mechanical properties study[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 117:55-63.
- [11] LIANG Yuqing, LV Linxi, WEN Mingyu, et al. Self-healing and intrinsically flame-retardant vanillin-derived epoxy wood coatings with a Schiff base structure[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2026, 244. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2025.111799.
- [12] YANG Weijun, DING Hui, ZHOU Wei, et al. Design of inherent fire retarding and degradable bio-based epoxy vitrimer with excellent self-healing and mechanical reprocessability[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 230. DOI:10.1016/j.compscitech.2022.109776.
- [13] 张卫东. 本征型席夫碱/环氧树脂自修复材料的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2021.
ZHANG Weidong. Preparation and performance of Schiff base/epoxy self-healing materials[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2021.
- [14] LIU Mengmeng, ZHANG Lu, LEE Chienhung. New epoxy with self-repairing properties of environmental-friendly building structure adhesives[J]. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 2021, 28(1):39-48.
- [15] PENG Jing, WANG Lei, HENG Zhangguang, et al. Fabricating epoxy vitrimer with excellent mechanical and dynamic exchange properties via network topology design[J]. *Polymer*, 2024, 310. DOI:10.1016/j.polymer.2024.127487.
- [16] DONG Jie, ZHAO Xiaodong, YU Ran, et al. Mechanically robust, fast self-healing epoxy vitrimers based on TBD catalyzed dynamic imine and siloxane exchanges[J]. *Polymer*, 2025, 339. DOI:10.1016/j.polymer.2025.129117.
- [17] ZHAN Yanglong, LI Ping, LI Dongyi, et al. Fully biobased epoxy vitrimer from resorcinol diglyceryl ether, vanillin, and 1, 10-diaminodecane[J]. *European Polymer Journal*, 2025, 227. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2025.113749.