

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.09.028

类玻璃高分子材料应用研究进展

李燕^{1,2}, 周琳², 赵秀丽^{1,2}, 陈茂¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川绵阳 621900; 2. 西南科技大学环境友好能源国家重点实验室, 四川绵阳 621010)

摘要:介绍了类玻璃高分子材料(vitrimer)的发展与特性,对其种类以及在各个领域的应用进行了综述。从动态共价化学到共价可适性网络介绍了 vitrimer 材料的起源与发展,并从中总结了其不同于传统材料的特性。简述了基于不同可交换动态键的 vitrimer 的种类及其之间的性能差异。主要综述了 vitrimer 材料在可回收降解塑料、自修复材料和可重复使用的黏接剂、形状记忆材料和液晶弹性体、增材制造等各个领域的应用研究进展。最后结合 vitrimer 材料的特性与当前的应用需求以及目前应用过程中所遇到的问题对未来 vitrimer 材料的发展与应用作出了展望。

关键词: vitrimer 材料; 可再加工成型; 自修复; 应用进展

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)09-0175-06

Application Progress of Vitrimer Materials

Li Yan^{1,2}, Zhou Lin², Zhao Xiuli^{1,2}, Chen Mao¹

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract : The development and characteristics of vitrimer were introduced, and their types and applications in various fields were reviewed. From dynamic covalent chemistry to covalent suitable network, the origin and development of vitrimer material were introduced, the characteristics of the different from traditional materials were summarized. The types of vitrimers based on different interchangeable dynamic keys and their performance differences were briefly described. The application of vitrimer materials in recyclable degradable plastics, self-healing materials and reusable adhesives, shape memory materials, liquid crystal elastomers, additive manufacturing and other fields were reviewed. Finally, the future development and application of vitrimer materials were prospected based on the characteristics of vitrimer materials, the current application requirements and the problems encountered in the current application process.

Keywords : vitrimers materials ; reprocessability ; self-healing ; application progress

聚合物材料占据了我们生活的每一个角落,并被广泛地应用在许多领域中。一般而言,根据交联结构的不同,聚合物可以分为两大类:热塑性和热固性^[1]。热塑性材料,如聚苯乙烯、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙酯和聚氯乙烯等,在高温下可以实现熔化和再加工。这是因为热塑性材料是线性聚合物链的共聚物或物理共混物,在高温或特定的有机溶剂中分子链之间的缠结状态会被破坏,使其在宏观上表现为黏弹性液体,从而允许它们被反复熔化和模塑^[2]。热固性材料,如三聚氰胺树脂、环氧树脂、硅树脂和脲醛等,相较于热塑性材料来说具有更高力学强度、热稳定性和化学稳定性,但在初始加工成型后就不能轻易回收。不同于热塑性材料的是,热固性材料的聚合物链之间产生了共价交联,会形成三维网

络^[3],这种三维交联的聚合物链在受到刺激时(热或溶剂)不易扩散,从而赋予了热固性材料不溶和不熔的特性,这些特性使热固性材料在需要耐溶剂或高力学强度的领域被广泛应用^[3]。然而,另一方面,热固性材料的拓扑结构和宏观形状在固化后难以发生改变,导致材料在退役之后无法进行回收或降解^[4]。类玻璃高分子(vitrimer)材料的出现打破“热固性材料”和“热塑性材料”之间的明确界限,它可以通过热激活键交换反应重新排列其网络拓扑结构,使聚合物可以在不失去永久交联网络的情况下,表现出应力松弛或可再加工的动态特性^[5]。近年来 vitrimer 材料领域的相关研究取得了很大的进步,基于各种动态键以及各类聚合物链的新型 vitrimer 及其应用也逐渐得到关注^[6-8]。笔者全面总结了 vitrimer

基金项目: 国家自然科学基金项目(52273097),中物院院长基金自超项目(YZJJZC2022002)

通信作者: 赵秀丽,研究员,主要研究方向为高分子材料

收稿日期: 2023-07-01

引用格式: 李燕,周琳,赵秀丽,等.类玻璃高分子材料应用研究进展[J].工程塑料应用,2023,51(9):175-180.

Li Yan, Zhou Lin, Zhao Xiuli, et al. Application progress of vitrimer materials[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(9): 175-180.

材料的独特性能及其在各个领域的新兴应用。

1 Vitrimer材料发展和特性

1.1 Vitrimer材料的起源

动态共价化学(DCC)的迅速发展,将热塑性材料与热固性材料之间原有不可调和的优异性能进行了结合^[9-10]。在聚合物网络中引入动态共价化学可以使交联网络在外部刺激(如热和光)下进行键交换,大多数基于动态共价化学的聚合物网络在不施加刺激时具有优异的力学性能、耐溶剂性和尺寸稳定性,表现为热固性^[11]。一旦动态共价键被激活,它们就会进行网络重排,并成为可再加工的热塑性材料。在去除外部刺激后,又会恢复到原始状态,也可以通过一些特殊的网络设计将其永久固定在激活状态。

2005年Bowman小组将包含足够数量的可逆共价键和拓扑结构从而使交联网络结构能够对施加的刺激作出化学反应的聚合物网络定义为“共价可适性网络”(CANs),含有CANs的聚合物材料能够通过物理结构、状态和/或网络形状的变化对刺激做出反应^[12]。含有共价可适网络的聚合物材料兼具热固性材料和热塑性材料的各类优势,因此,可以利用这类特性设计智能材料。

2011年,法国科学家Leibler等设计了一种环氧树脂,其交联网络可以通过交换反应重新排列拓扑结构而无需解聚^[5]。与黏度在玻璃化转变附近突然变化的有机化合物和聚合物不同,这类网络的黏度变化行为类似于阿伦尼乌斯黏变化。像玻璃质材料一样,这一材料在加热至拓扑网络冻结转变温度(T_g)之上时具有一定的延展性,并可以进行再加工成型和自我修复。因此Leibler为该材料命名“vitrimer”一词,之后,张希院士将之翻译为“类玻璃高分子”。此后关于vitrimer的研究层出不穷,研究者们致力于开发各种类型的vitrimer材料,并将其应用到各个领域^[13]。

1.2 Vitrimer材料的特性

(1) 键交换过程中的动态平衡。

Vitrimer材料的拓扑网络重排是通过缔合型键交换反应进行的,在此过程中其拓扑网络中动态键的解离和缔合是同时进行的,因此在发生键交换时,交联点密度始终保持不变,这一特性使得材料具有优异的热稳定性和耐溶剂性。

(2) T_g 和黏弹特性。

Vitrimer材料在拓扑重排时黏度与温度特性符合阿伦尼乌斯方程,仅受化学动力学控制。不同于热塑性高分子材料的是,Vitrimer材料从固态转变为黏弹态时的温度并不能用玻璃化转变温度(T_g)来描述,而需要引入一个新的温度转变来描述其黏弹性相变,即 T_v ,该温度为材料黏度达到 10^{12} Pa·s时的温度^[14]。研究发现vitrimer的网络链段运动在温度达到 T_g 时开始,拓扑网络重排则在温度到达 T_v 后才开始。

(3) 刺激响应。

从根本上说,vitrimer材料由“热固”转变为“热塑”的过程是在可逆刺激反应的基础上起作用的。在没有刺激的情况下,理想的共价键应该是静态的,并且材料可作为正常的

热固性材料来满足应用要求。然而,当施加适当的刺激时,动态键之间的交换(即化学键的重复断裂和重排)使聚合物链之间产生运动和拓扑重排,并总体上导致宏观结构的变化,如应力松弛、再加工、重塑、损伤愈合以及力学强度恢复等^[15]。理想情况下,当刺激被移除时,材料会回到休眠状态,并再次作为热固性材料使用。

最常用的刺激是温度,正如阿伦尼乌斯方程所预测的那样,化学反应的动力学几乎普遍依赖于它们的温度,由于动能的输入,导致化学键之间更频繁的生产碰撞,增加反应速率。其他所报道过的有效刺激还包括光、pH、溶剂、湿度以及氧化还原剂等均可用以触发玻璃体材料中的可逆键。

2 Vitrimer材料的种类

2.1 基于酯交换反应的 vitrimer

酯交换反应型的 vitrimer 是最早被发现的,也是研究最广泛的一类。自2011年Leibler及其同事在锌盐存在下利用环氧树脂前体和酸固化剂发现 vitrimer 概念以来,酯交换反应开始了 vitrimer 的时代,自那时以来,它已被广泛用于开发各种 CANs。该方法是基于在酸性或碱性催化剂存在下加速酯和醇之间的动态交换而进行的反应。基于酯交换的 vitrimer 材料制备的主要优点是单体丰富并且操作简单易实施,可以在工业条件下进行^[16]。然而,通常来说,酯交换反应发生的条件比较苛刻,往往需要加入催化剂,且一般来讲需要在较高的温度下才可以进行。

2.2 基于二硫键的 vitrimer

二硫键是自修复聚合物中研究最广泛的化学键之一,因为其在室温下就可以进行快速键交换,并且其对多种刺激(如热和紫外光)都表现出响应行为。通常来说,芳香族二硫化物比脂肪族二硫化物表现出更快的键交换。在过去几年中,二硫化物已被掺入各种 vitrimer 中,以提升材料的力学性能,并赋予热固性材料可再加工性能和可回收降解等性能。尽管芳香族二硫化物可以在室温下进行键交换,但目前研究中报告的大多基于二硫键的 vitrimer 再加工成型温度都远高于典型的自修复过程(150 °C),限制了其在一些领域的应用。

2.3 基于乙烯基氨基甲酸酯的 vitrimer

由伯胺和 β -酮酯形成的乙烯基氨基甲酸酯是 vitrimer 中另一个被广泛报道的动态共价键,这一体系的优点是,可以在无需催化剂和高温的条件下实现反快速键交换。在此机制中,伯胺首先攻击 β -碳上的乙烯基氨基甲酸酯,使配合物释放新的伯胺^[17]。在高温下,交换过程可以不需要催化剂的存在,而碱或酸催化剂可用于调节聚合物网络的动态。但与其他类型的动态键相比,乙烯基氨基甲酸酯交换需要额外的游离胺,而那些游离胺可能在高温下被氧化。此外,胺和乙酰乙酸盐之间会发生缩合反应释放水,这可能会导致材料产生缺陷。

2.4 基于亚胺-胺交换的 vitrimer

具有亚胺键的 vitrimer 涉及到伯胺和醛之间的化学反应,通常在多个循环中表现出良好的物理性质的恢复^[18]。缔

合交换过程发生在亚胺基团C=N和伯胺NH₂之间的反应中,产生新的亚胺和胺,或在催化量的脂肪族/芳香族胺或金属催化剂存在下通过两个亚胺发生亚胺复分解反应。亚胺CANs与乙烯基氨基甲酸酯具有类似的动态交换机制,在这两种情况下,伯胺都作为交换反应的触发剂;然而,由于高的活化能和键稳定性,亚胺交换在动力学和热力学上不如乙烯基氨基甲酸酯有利^[19]。

2.5 基于硼酸酯键的 vitrimer

硼酸与1,2-二醇或1,3-二醇的酯化反应可生成具有五元环或六元环的硼酸酯。由于硼酯具有良好的热稳定性、高的抗氧化性和快速的键交换,在 vitrimer 网络中作为可交换交联剂被广泛应用^[20]。交换机制通常包括两种可能的途径:在游离二醇存在的情况下,现有的硼酯可以通过酯交换与现有的二醇形成新的酯键;在没有游离二醇的情况下,两种硼酸酯之间也可以发生二氧化硼复分解^[21]。需要注意的是,硼酸酯在水的存在下可以水解,因此需要特别注意这种 vitrimer 网络的完整性。

此外,还有聚氨酯和脲基、硅醚基、烯炔复分解等基于其他键交换反应的 vitrimer 也相继被开发^[22]。这些 vitrimer 材料,虽然在键交换机理上表现出各种差异和区别,但都是基于缔合型键交换反应诱导的,聚合物在网络中动态键交换时表现出“动态”性能,实现可自修复、可回收、可再加工成型等性能。

3 Vitrimer 材料的应用

3.1 可回收降解塑料

热固性材料,如聚氨酯、甲醛树脂和环氧树脂等,虽然广泛应用于工业和日常生活中,但由于其高稳定性,使得材料在退役之后造成了资源浪费和环境污染等问题。通常情况下,热固性废物的处理主要有焚烧和填埋两种方式,但这样的处理无论是对环境保护还是资源管理来说都不是一种好的方式^[4]。管理不当的热固性废物有时甚至会进入海洋,对水生生物产生严重的不利影响^[23]。因此,将这些不可回收利用的热固性废物进行降解或转化为可回收利用的材料,是实现可持续增长重要的一步。

Vitrimer 的回收机制主要分为两种,热压和溶剂溶解^[24-29]。在大多数情况下由于动态共价键的存在, vitrimer 材料可以通过热压的方式进行回收再利用^[30]。2011年 Leibler 等在首次提出“vitrimer”这一概念时,就已经实现了聚酯基环氧 vitrimer 的热压再加工成型^[5],此后研究者们陆续发现了更多类型的 vitrimer,并实现了在 T_g 以上的热压再加工成型。此外, Du Prez 小组报道了一种亚胺基 vitrimer, 可以通过挤压的方式实现再加工成型^[31]。通过这种方式再成型后 vitrimer 材料与首次制备的材料相比具有相同连续网络结构,并表现出不输于首次样品的力学性能。

Vitrimer 材料的另一种再加工方式是将聚合物网络通过特定的溶剂解聚成单体或低聚物,这些单体可以在溶剂蒸发后重新聚合形成新的 vitrimer 样品^[32-33]。例如, Evans 及其同

事开发了一种基于聚环氧乙烷的网络^[34],其中包含动态硼酯键,这种聚合物可以溶解在溶剂中进行降解,且在溶剂蒸发后又可以形成新的 vitrimer。江南大学马松琪课题组在可降解及可再加工成型的热固性树脂领域做了大量的研究,例如在其最新的研究中,采用原位聚合和动态交联技术成功制备了闭环可回收的碳纤维增强聚合物(CFRP),在温和的酸性条件下,CFRP 可降解成具有甲基丙烯酸单元的线性聚合物,并且可以得到高质量无损的碳纤维。此外,中物院陈茂课题组基于环氧 vitrimer 研究了新型 vitrimer 复合材料的自修复、可拆解和可循环利用的功能,例如 Zhang 等^[32]以芳香族二硫基的环氧树脂和脂肪胺为原料,在中等温度(≤ 100 °C)下制备了高交联的动态网络,在保证优异的耐溶剂性和良好的热稳定性的同时,实现了 vitrimer 的修复和降解。并将其应用到电子器件封装领域,实现了电子元器件的无损修复和循环利用,为不合格电子产品和退役电子产品的处理提供了更好的途径,从而实现了电子电气产品的减量化、资源化和环境友好化发展。接着 Chen 等还制备了一种硫醇固化的基于二硫键的环氧 vitrimer,用于黏合 HMX 烈性炸药,从而得到 vitrimer 黏合炸药(VBXs)^[35]。二硫键的存在使 VBXs 可以被中性硫醇溶液成功降解,首次实现了依赖于 vitrimer 材料的可回收炸药,这为含能复合材料的绿色发展提供了新思路。

此外, Huang 等^[33]在环氧化天然橡胶/二氧化硅混合物中通过4-羧基苯基硼酸蔗糖酯键构建了基于硼酯交联的共价自适应网络,二氧化硅与 ENR 之间动态硼酯键的连接使材料具有高强度和高韧性。且在这一体系中溶剂法和压制法都可以触发硼酯键交换,使网络进行重排。热压和溶液处理都可以对 vitrimer 进行再加工,以获得与原始样品相当的力学性能。

3.2 自修复材料和可重复使用的黏接剂

聚合物材料在受到长期磨损和外力破坏时会导致性能下降,并可能产生灾难性的故障。因此,具有裂纹愈合能力的聚合物非常适合用于延长材料寿命,防止致命的结构解体,减轻材料浪费问题,并降低总体成本^[36]。根据界面的不同,可以将粘接分为三类:聚合物网络表面自愈合、不相容的聚合物网络界面黏附以及不同类型的材料粘接。

Susa 等^[37]指出,聚合物网络自愈过程会经历以下三个步骤:首先是界面之间的黏附,形成相对较弱的界面,接着在愈合过程中形成与原始材料具有不同性质的中间相,最后随时间延长受损区域消失裂纹完全愈合^[37]。例如 Wu 等^[38]通过将己二酸接枝到通用环氧树脂上,然后与伯胺交联,合成一种新型可修复的环氧 vitrimer (EPV),并将碳纳米管添加到 EPV 中获得增强 EPV。所得纤维复合材料在两次加载-修复循环后表现出大于 100% 的层间韧性和强度的自修复效率。Jiang 等^[39]使用香草醛、2,5-呋喃二甲酸和琥珀酸设计并合成了一种二醛单体,使用生物基固化剂 Priamine 1071 (FDV-1071 和 SCV-1071)制备完全生物基席夫碱 vitrimer。包含亚胺键和活性酯键的完全生物基 vitrimer 显示出优异热

可逆性和自修复性能,在室温下即可表现出优异自愈能力。

如何有效地粘接不同的聚合物材料在微流体器件、包装、机器人和电子等领域都受到了广泛重视。然而,由于异构交联网络的不兼容性,在没有连接层的情况下组装不同材料仍是一个挑战。但在某些情况下,具有不同结构的分子网络可以通过特定的动态片段修改网络表面来促进界面相互作用来实现融合^[40]。早在2017年,Leibler及其同事利用二恶硼烷的复分解制备了不同聚合物链的 vitrimer,包括 PMMA, PS, 甚至是永久交联聚乙烯(PE)^[41]。由于悬垂极性二恶硼烷的存在,非均相聚合物网络(如 PE 和 PMMA)在第一阶段表现出一定的相容性和黏附性。在 11 kPa、190 °C 条件下,二恶硼烷交换反应进一步增强了材料的附着力。焊接 10 min 后得到的 PE-PMMA-vitrimer 的黏附强度达到 11 500 N/m 左右,当焊接时间延长至 20 min 时,其黏附强度甚至超过了纯 PMMA-vitrimer。最近,Otsuka 及其同事提出了一种利用 BiTEMPS 的热键交换反应黏合两种不同聚合物网络的新方法^[40]。由于材料界面上的拓扑转变和可交换的 BiTEMPS 部分,两种不同的聚合物网络可以在材料表面的分子水平上实现融合。通过改变组分比例,还可以调节组分材料的力学性能。

利用动态交换反应在拓扑重排时诱导强表面相互作用不仅适用于聚合物,也适用于其他类型的材料(如金属、木材、陶瓷和工程塑料)。与传统的胶黏剂(如环氧树脂、酚醛树脂、有机硅和脲醛树脂等)相比, vitrimer 胶黏剂具有高透明度、强附着力、优异的力学性能、可恢复性和耐化学性等优异性能^[42]。Wanghofer 等通过末端带环氧基团的聚二甲基硅氧烷(PDMS)低聚物与多功能羧基脂肪酸在共价键胺催化剂的存在下制备了包含 β -羟基酯键的动态 PDMS 网络,作为可重复使用的黏接剂^[43]。这种 vitrimer 胶黏剂在湿热试验中,网络中的酯基水解为羧基团,能够在使用寿命结束或使用寿命期间利用动态反应进行回收或修复。最近,Santiago 等以双酚 A 二缩水甘油醚为环氧单体,甘油和戊二酸酐为固化剂,以 1-甲基咪唑和 1,5,7-三氮杂环[4.4.0]十二-5-烯为催化剂,制备了一系列环氧基 vitrimer 材料^[44]。这些材料在热学和热力学性能、回收和后处理条件以及黏接力等方面表现出优异的性能,可以应用于结构应用和轻量化技术,如基体复合材料或黏合剂,并且可以实现从复合材料的聚合物基体中分离无机纤维,拆除和重新焊接黏合接头或重塑样品。

3.3 形状记忆材料和液晶弹性体

形状记忆聚合物(SMPs)是一种对刺激敏感的新型智能材料。它们在环境条件下具有感知和驱动功能,在一定的环境条件下以临时形状固定,并在特定刺激下恢复到其原始形状(永久形状)^[45-46]。然而,仅具有单个形状改变周期的传统 SMPs 无法满足复杂几何形状的多功能器件的需求。相比之下,结合了弹性和可塑性的 vitrimer 可以被编程为具有多种形状记忆效应的材料,这使得材料能够不断转换成几何复杂的 3D 结构,在航空航天和软机器人的制备过程中得到了广

泛的应用。这些年研究人员基于不同的动态键类型制备了多种 vitrimer 体系用于形状记忆,例如酯交换反应^[47]、硅氧烷交换^[48]、D-A 交换^[49]、二硫键交换^[50]等。

浙江大学谢涛小组^[51]自 2016 年就开始研究基于 vitrimer 材料的形状记忆聚合物材料,在基于酯交换与氨酯键交换的动态键基础上,揭示了 vitrimer 网络形状记忆与塑性变形的机理,实现了 vitrimer 的形状记忆与重组,推动了 vitrimer 材料在 SMP 领域内的应用。在他们最近研究中又将形状记忆 vitrimer 与 3D 打印结合在一起^[52],通过熔融沉积成型 3D 打印技术,展示了具有形状记忆能力吻合的 4D 打印。这类形状记忆吻合环可以从易于插入的压缩形状恢复到用于连接和支撑的永久形状。通过控制聚乳酸和聚(乳酸-羟基乙酸)的混合来调节降解动力学,使该装置可以在肠道愈合后排出体外,这一策略为微创医学手术带来了更多机会。

此外 Gu 及其同事制备了一种基于动态硅醚键的新型热适应性形状记忆聚合物(EPSi)^[48]。EPSi 具有优异的热适应自折叠性能,其形状固定比(R_f)在 97.1%~98.9%,形状恢复比(R_r)在 95.6%~99.8%,形状保持比在 80.5%~86.3%。EPSi 的宏观形态可以由平面薄膜转变为各种三维结构。Li 等^[53]通过一种绿色、无外部催化剂、高效的方法合成了不同的聚酯基 vitrimer。该 vitrimer 材料具有极低的活化能 96.4 kJ/mol 和极快的弛豫时间 4.8 s。由于其交联网络的重排,该聚合物可以快速地重复形状编程。并且基于共价自适应网络和物理晶体网络的协同效应,这类 vitrimer 的形状记忆行为可以被增强或消除,具有可调节性和隐蔽性。

具有可逆形状变化特性的液晶弹性体(LCE)材料在外部编程下,聚合物链和液晶会发生逐渐定向排列,通过选择性地调整液晶排列及其交联分布,液晶智能致动器能够经历有序-无序相变,从而具有可控可逆驱动的可能性^[54-55]。这对于制造具有高力学性能、可回收和可编程以及更高效驱动的精密 3D 致动器来说具有很大的意义。清华大学吉岩小组在这一领域进行了大量研究,早在 2013 年他们就首次利用环氧 vitrimer 制备了液晶弹性体,通过引入可交换动态键代替永久网络交联来解决液晶弹性体在实践中很难实现可逆驱动这一难题^[56]。随后,他们又将碳纳米管^[57-58]、聚多巴胺纳米粒子^[59]以及光响应材料^[60]等加入上述类玻璃高分子体系中制备了复合材料液晶类玻璃高分子,利用填料的光热效应实现了 LEC 的远程驱动和 3D 动态结构的制备,并实现了多重形状记忆。在他们最近的研究中甚至解决了 vitrimer 液晶弹性体致动器只能在高于拓扑冻结转变温度下进行这一问题,使 vitrimer 液晶弹性体致动器在低温即可实现重新编程^[61]。

智能执行器的主要技术障碍是热致再现性与稳定性之间的矛盾。执行器的编程是由加热触发的网络拓扑重排引起的,但在高温下,也会发生一些意想不到的网络拓扑变化,导致运行稳定性低,最终无法达到预先设定的架构和驱动性能^[62]。因此,谨慎选择可交换反应以避免执行机构工作温度与材料编程温度重叠是设计先进执行机构系统的关键因素。

3.4 增材制造领域

增材制造是一种极好的制造技术,可以高精度地制造几何复杂的3D器件。然而,传统的逐层构建方法获得的三维物体力学强度较低,限制了实际工程应用。3D打印技术和 vitrimer 材料的结合可以打印具有复杂结构的器件,而不影响物体的坚固性。

早在2017年,Shi等就将 vitrimer 材料与3D相结合,将环氧 vitrimer 制备成3D打印墨水后打印成具有复杂3D几何结构的零件,然后又可以将其回收成为新的墨水,用于下一轮3D打印^[63]。新的墨水和方法为3D打印可回收热固性聚合物提供了解决方案,这种墨水可以被打印成几何复杂的零件,然后通过溶解在热乙二醇中作为溶剂回收,生成聚合物溶液(一种新的玻璃墨水),用于下一轮的3D打印。所设计的玻璃体油墨可以印刷四次,同时保持出色的印刷性。Li等^[64]将传统的不可打印的 vitrimer 粉末可以与UVR溶液混合,所得混合物在基于数字光处理的3D打印技术下制造出了具有高分辨率(高达20 μm)和高几何复杂性的3D结构。此外,UVR-vitrimer混合物溶液可以作为黏合剂将打印的小部件黏合在一起,以构建更大、更复杂的无法打印的结构。

选择性激光烧结(SLS)是3D打印的主流技术之一,SLS技术面临的主要挑战是缺乏具有提高Z轴强度的新型聚合物粉末材料。四川大学夏和生课题组采用了一种具有动态交联的聚合物来解决SLS的难题^[65]。他们设计了一种含动态卤化双酚氨基甲酸酯键的交联聚氯酚氨基甲酸酯(PCP-PU)和聚溴酚氨基甲酸酯(PBP-PU)。所得动态聚氨酯具有优异的力学强度和自愈效率,并具有良好的SLS加工能力。通过小分子模型研究证实了氯化双酚氨基甲酸酯的动态可逆特性,成功实现了自制可愈合PBP-PU粉末的SLS 3D打印。此外他们还提出通过SLS技术打印动态交联聚合物构建导电网络的学术思想,研发了适合3D打印的系列柔性弹性体:热塑性聚氨酯弹性体(TPU),PDMS,PVA和导电TPU、导电PDMS粉末材料。

将动态共价键引入到3D打印的光固化聚合物中是具有挑战性的,因为常用的酯交换催化剂很难溶解,并且会影响光固化树脂的固化速度和寿命。Rossegger等发现了一种新的液体酯交换催化剂(即甲基丙烯酸酯磷酸酯低聚物),它在多种丙烯酸酯中具有优异的溶解度,在巯基点击反应中具有良好的稳定性,并且可以共价键合到网络上^[66]。该催化剂对巯基丙烯酸酯类玻璃体具有优异的催化活性,并改善了其力学性能。所得材料具有三重形状记忆和热可修复性,可应用到具有柔性活性结构的DLP打印技术中。此外,Stouten等^[67]合成了一个光交联分子含有动态亚胺键基于生物香兰素和二聚体脂肪二胺。利用生物基构建块,制备了含有活性稀释剂和光引发剂的配方,这种混合物在紫外光下可以快速交联生成 vitrimer。采用数字光处理技术制备3D打印零件,零件刚性好,热稳定,在高温高压下5 min内进行再加工。添加含有高浓度亚胺键的构建块加速了应力松弛,提高了 vitrimer 材料的刚性。

近年来 vitrimer 材料在3D打印领域得到了广泛的研究^[68],结合3D打印和形状记忆的优势,研究人员又将 vitrimer 材料拓展到4D打印领域^[69]。例如Choi等^[70]采用工程 vitrimer 用作熔丝制造(FFF)4D打印的功能性“墨水”,通过改变化学配方对 vitrimer 的流变特性进行调整,实现了复杂结构的设计制备而无需使用特殊化学品、额外反应或独特工艺。Vitrimer固有的交联结构以及形状记忆性能在4D打印应用中得到展示和使用。并且网络中的酯键交换使 vitrimer 可以发生拓扑重排,从而使它们能够实现重新加工、重塑、回收和重新打印。

4 结语

作为一种结合了热固性和热塑性优点的材料, vitrimer 材料具有自我修复、形状记忆、可回收黏合剂和延展性等性能,是具有巨大应用潜力的下一代材料。事实上,其中一些材料已经逐渐开始向商业化生产和使用发展。然而,在这类聚合物广泛商业化的过程中仍存在许多挑战,目前的热固性材料通常是用现成的原料制备的低成本材料,而为了真正取代热固性材料,这一经济难题将是 vitrimer 材料需要克服的一个重要障碍。此外,还要考虑到材料制备和回收过程的绿色化,易于获取的生物原料基 vitrimer 材料的发展对于进一步提高 vitrimer 材料的可持续性也很重要。然而,对于大多数生物基热固性材料,特别是那些生物基含量高的热固性材料,其性能往往不足。因此,制备高生物基含量、高性能的闭环可回收热固性材料也是后续研究人员值得关注的问题。

参考文献

- [1] Shi Q, et al. *Advanced Functional Materials*, 2023. DOI: 10.1002/adfm.202300288.
- [2] Zheng N, et al. *Chemical Reviews*, 2021, 121(3):1 716–1 745.
- [3] 张欢. 基于芳香二硫键的自修复可拆解型环氧 Vitrimer 研究[D]. 绵阳:西南科技大学, 2022.
Zhang Huan. Study on self-healing and degraded of epoxy vitrimer based on aromatic disulfide bond[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2022.
- [4] Zheng J, et al. *Materials Today*, 2021, 51:586–625.
- [5] Montarnal D, et al. *Science*, 2011, 334(6058):965–968.
- [6] Kloxin C J, et al. *Macromolecules*, 2010, 43(6):2 643–2 653.
- [7] Krishnakumar B, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385. DOI:10.1016/j.cej.2019.123820.
- [8] Scheutz G M, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(41):16 181–16 196.
- [9] Winne J M, et al. *Polymer Chemistry*, 2019, 10(45):6 091–6 108.
- [10] 李京京,等. *化工管理*, 2023(9):152–155.
Li Jingjing, et al. *Chemical management*, 2023(9):152–155.
- [11] Liu Cheng, et al. *Science China (Materials)*, 2022, 65(8):2 017–2 034.
- [12] Scott T F, et al. *Science*, 2005, 308(5728):1 615–1 617.
- [13] 吴剑桥. 基于酯交换反应的生物基环氧类玻璃高分子[D]. 北京:北京化工大学, 2021.
Wu Jianqiao. Bio-based epoxy trimers based on transesterification [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.
- [14] 李超,等. *材料科学与工程学报*, 2023, 41(1):154–168.

- Li Chao, et al. Chinese Journal of Materials Science and Engineering, 2023, 41(1):154–168.
- [15] 李自夏,等.石化技术与应用,2023,41(1):7–12.
Li Zixia, et al. Petrochemical Technology & Application, 2023, 41(1):7–12.
- [16] Alabiso W, et al. Polymers, 2020, 12(8). DOI. 10.3390/polym12081660.
- [17] Denissen W, et al. Macromolecules, 2018, 51(5):2 054–2 064.
- [18] 潘政,等.高分子材料科学与工程,2022,38(12):11–18.
Pan Zheng, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(12):11–18.
- [19] Denissen W, et al. Advanced Functional Materials, 2015, 25(16): 2 451–2 457.
- [20] 郭书畅,等.生物质化学工程,2023,57(1):49–61.
Guo Shuchang, et al. Biomass Chemical Engineering, 2023, 57(1): 49–61.
- [21] Cromwell O R, et al. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(20):6 492–6 495.
- [22] Luo J C, et al. Matter, 2022, 5(5):1 391–1 422.
- [23] 李文斌,等.热固性树脂,2022,37(5):60–69.
Li Wenbin, et al. Thermosetting Resins, 2022, 37(5):60–69.
- [24] Adjaoud A, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(1):594–602.
- [25] Qiao Z H, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(28):9 113–9 122.
- [26] Rashid M A, et al. Materials Today Communications, 2023, 35. DOI.10.1016/j.mtcomm.2023.106178.
- [27] Tong H H, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(24):7 942–7 953.
- [28] An X W, et al. Reactive and Functional Polymers, 2022, 172: 105189.
- [29] 丁江浩,等.现代化工,2020,40(3):22–25.
Yu Jianghao, et al. Modern Chemical Industry, 2020, 40(3):22–25.
- [30] 何恩健,等.化学学报,2022,80(7):1 021–1 041.
He Enjian, et al. Acta Chimica Sinica, 2022, 80(7):1 021–1 041.
- [31] Taplan C, et al. Materials Horizons, 2020, 7(1):104–110.
- [32] Zhang H, et al. Polymer, 2022, 255. DOI.10.1016/j.polymer.2022.125163.
- [33] Huang L Y, et al. Composites Science and Technology, 2022, 228. DOI.10.1016/j.compscitech.2022.109621.
- [34] Jing B B, et al. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(48):18 932–18 937.
- [35] Chen M, et al. Polymer, 2023, 276. DOI. 10.1016/j.polymer.2023.125949.
- [36] 张仲,等.材料导报,2022,36(7):235–242.
Zhang Zhong, et al. Materials Reports, 2022, 36(7):235–242.
- [37] Susa A, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(49): 34 068–34 079.
- [38] Pan W, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2022, 162. DOI.10.1016/j.compositesa.2022.107170.
- [39] Lin J, et al. Polymer Chemistry, 2023, 14(7), 862–871.
- [40] Tsuruoka A, et al. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(11):4 294–4 298.
- [41] Röttger M, et al. Science, 2017, 356(6333):62–65.
- [42] 石碧茹,等.应用化学,2023,40(2):277–287.
Shi Biru, et al. Applied chemistry, 2023, 40(2):277–287.
- [43] Wanghofer F, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2022, 307(9). DOI.10.1002/mame.202200237.
- [44] Santiago D, et al. ACS applied polymer materials, 2023, 5(3): 2 006–2 015.
- [45] Luo L, et al. Research (Washington), 2022. DOI. 10.34133/2022/9767830.
- [46] 孙焕红,等.塑料科技,2021,49(12):95–98.
Sun Huanhong, et al. Plastics Science and Technology, 2021, 49(12):95–98.
- [47] Yang X X, et al. Materials & Design, 2020, 186. DOI.10.1016/j.matdes.2019.108248.
- [48] Ding Z J, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(16): 9 736–9 747.
- [49] Yang H, et al. Computational Materials Science, 2017, 139:48–55.
- [50] Ning J Y, et al. Journal of Polymer Research, 2022, 29(7). DOI.10.1007/s10965-022-03114-2.
- [51] Zhao Q, et al. Science Advances, 2016, 2(1). DOI: 10.1126/sciadv.1501297.
- [52] Peng W J, et al. Advanced Functional Materials, 2023, 33(20). DOI.10.1002/adfm.202214505.
- [53] Li P Z, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(20):10 912–10 926.
- [54] Wu Y H, et al. Polymer Chemistry, 2020, 11(33):5 297–5 320.
- [55] 胡爽,等.塑料科技,2023,51(3):117–122.
Hu Shuang, et al. Plastics Science and Technology, 2023, 51(3): 117–122.
- [56] Pei Z Q, et al. Nature Materials, 2014, 13(1):36–41.
- [57] Yang Y J, et al. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(7):2 118–2 121.
- [58] Wang H M, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(12):14 315–14 322.
- [59] Li Z, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(14):6 740–6 746.
- [60] Pei Z Q, et al. Advanced Materials, 2016, 28(1):156–160.
- [61] Yao Y J, et al. Materials Horizons, 2023, 10(5):1 795–1 805.
- [62] Apsite I, et al. Chemical Reviews, 2022, 122(1):1 349–1 415.
- [63] Shi Q, et al. Materials Horizons, 2017, 4(4):598–607.
- [64] Li H Z, et al. Advanced Functional Materials, 2022, 32(28). DOI.10.1002/adfm.202111030.
- [65] Sun S J, et al. Additive Manufacturing, 2020, 33. DOI.10.1016/j.addma.2020.101176.
- [66] Rossegger E, et al. Polymer Chemistry, 2021, 12(5):639–644.
- [67] Stouten J, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(22):27 110–27 119.
- [68] Krishna Kumar B, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(2). DOI.10.1002/app.53304.
- [69] 王瑞晨,等.功能材料,2021,52(10):10 069–10 074.
Wang Ruichen, et al. Advanced Functional Materials, 2021, 52(10):10 069–10 074.
- [70] Choi S, et al. Advanced Engineering Materials, 2022, 24(4). DOI.10.1002/adem.202270014.