

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.003

含 DA 键自修复硅氧烷环氧树脂性能研究

肖洋,万里鹰,李钰

(南昌航空大学材料科学与工程学院,南昌 330063)

摘要:将环氧氯丙烷与糠醇反应,合成糠基缩水甘油醚(FGE),再用含双烯体结构的糠胺,将环氧双封头两端连接FGE,得到端基为四元呋喃结构的中间体,与含亲双烯体结构的1,6-双马来酰亚胺基己烷(1,6-BMI)进行交联固化,得到含有Diels-Alder(DA)键的自修复硅氧烷环氧树脂(EP-DA)。通过红外分析仪、差示扫描量热仪、电子拉力试验机和热重分析仪,对EP-DA结构和性能进行了表征。研究表明:环氧双封头成功引入EP-DA体系中,DA键的正逆反应温度分别为87℃和145℃,当FGE与环氧双封头物质的量比为2:1时,其修复率达到最大值为87.4%,同一试样经过三次修复后,其修复率仍可达41%以上。EP-DA具有较好的再加工性能,可实现EP-DA的回收再利用。

关键词: Diels-Alder 反应; 自修复; 热可逆性; 再加工性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0015-05

The Properties of Self-Healing Siloxane Epoxy Resin Based on Diels-Alder Reaction

Xiao Yang, Wan Liying, Li Yu

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract : Furfuryl glycidyl ether(FGE) was prepared by the reaction of furfuryl alcohol and epichlorohydrin. The dienyl structure-containing furan methylamine was used to link the epoxy double head modified by FGE to form intermediate with a quaternary furan group, and then it was reacted with 1,6-bismaleimido-hexane containing a dienophile structure to synthesize the self-healing siloxane epoxy resin containing Diels-Alder (DA) bonds (EP-DA). The structure and performance of EP-DA were characterized by infrared analyzer, differential scanning calorimeter, electronic universal testing machine and thermogravimetric analyzer. The research show that epoxy double head is successfully introduced into EP-DA, and the temperature of DA forward and reverse reaction is 87℃ and 145℃ respectively, the healing rate reaches the maximum value of 87.4% when the molar ratio of FGE and epoxy double head is 2 : 1, after three repairs of the same sample, the healing efficiency can still reach more than 41%. EP-DA exhibits good reprocessing performance and which makes the recycling of EP-DA possible.

Keywords : diels-alder reaction ; self-healing ; thermal reversibility ; reprocessing performance

高性能环氧树脂在使用过程中持续暴露于恶劣的环境下时,如冲击、化学和磨损以及辐射损伤,可能导致微裂纹的产生,而微裂纹难以及时发现和修复,材料性能和使用寿命大大降低,限制了其应用范围及安全使用,因此环氧树脂的增韧改性及其自修复的研究成为了热点^[1]。

为了解决材料内部微裂纹自修复问题,人们发展了外援型和本征型两种体系来制备自修复材料。外援型自修复是基于微胶囊^[2]或血管网络^[3-4]与修

复剂的结合。一旦材料受到损伤,释放的修复剂就会填充到裂缝中,并发生交联反应,帮助断裂表面重新结合。与外援型自修复相比,本征型自修复是基于可逆动态键断裂/重组的可重复性而实现的,并且通过动态可逆性在同一损伤位置实现多重修复和材料的回收利用。可逆键包括可逆共价键[例如Diels-Alder键(DA键)^[5-8]、酰胺键^[9]、双硫键^[10]、氮氧键^[11]]和可逆非共价键^[12]。DA反应在一定的温度下,可发生DA逆反应,生成二烯体与亲二烯体,

基金项目: 上海航天科技创新基金项目(SAST2016053)

通信作者: 万里鹰,副教授,主要从事自修复功能高分子材料的研究 E-mail : wlygood@nchu.edu.cn

收稿日期: 2021-01-27

引用格式: 肖洋,万里鹰,李钰. 含 DA 键自修复硅氧烷环氧树脂性能研究[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4):15-19.

Xiao Yang, Wan Liying, Li Yu. The properties of self-healing siloxane epoxy resin based on diels-alder reaction[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):15-19.

由于其热可逆性优异常用于制备自修复材料,具有广阔的应用前景。含有呋喃和马来酰亚胺基团的化合物常用作二烯体与亲二烯体^[13-15]。

笔者引入环氧双封头作为柔性软段,将其用含双烯体结构的糠胺(FA)连接糠基缩水甘油醚(FGE),合成了端基为四元呋喃结构的中间体,并与1,6-双马来酰亚胺基己烷(1,6-BMI)进行交联固化,得到含DA键的网状交联型自修复硅氧烷环氧树脂(EP-DA)。通过调节FGE和环氧双封头物质的量比,制备出力学性能及自修复性能较佳的EP-DA。观察试样断面修复情况初步判断其自修复性能,再对试样进行拉伸测试得到修复前后拉伸强度,并计算自修复率,研究EP-DA的自修复情况。对DA正逆反应温度、试样修复前后拉伸强度进行研究,得出EP-DA热可逆DA正逆反应最佳反应温度及EP-DA的最佳自修复率下FGE与环氧双封头的物质的量比。同时对EP-DA的重塑性能进行了探索,研究表明环氧双封头的引入可提高拉伸强度和自修复率,另外也可再加工从而实现回收再利用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

FA:分析纯,安耐吉化学公司;

环氧双封头[1,3-双(3-缩水甘油醚氧基丙基)四甲基二硅氧烷]:纯度96%,安徽明怡硅业有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,西陇科技股份有限公司;

1,6-双马来酰亚胺基己烷(1,6-BMI)、糠基缩水甘油醚(FGE):自制。

1.2 主要设备及仪器

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:IRPrestige-21型,日本岛津公司;

电子拉力试验机:DLD-5000N型,江都市振邦试验机械厂;

差示扫描量热(DSC)仪:200F3型,德国耐驰公司;

热重(TG)分析仪:Diamond TG型,日本精工公司。

1.3 含DA键自修复硅氧烷环氧树脂的制备

取三口烧瓶,按照表1的投料比,加入FGE、FA和环氧双封头,并加入少量去水DMF,通入氮气并在室温下搅拌10 min,升温至60℃油浴反应12 h,得到端基为四元呋喃结构的中间体,加入1,

6-BMI,继续反应使1,6-BMI充分溶解,除去溶剂,浇铸到标准的聚四氟乙烯模具中,并在鼓风干燥箱中80℃固化36 h,得到交联聚合物EP-DA(按不同配比,编号为1#,2#,3#,4#,5#)。

表1 合成EP-DA的原料投料比

试样	FGE	FA	环氧双封头	1,6-BMI
1#	3.08	1.07	0.37	4.28
2#	3.08	1.46	1.81	4.83
3#	3.08	2.04	3.62	5.52
4#	3.08	2.43	5.43	6.21
5#	3.08	2.91	7.24	6.85

EP-DA的反应式如图1所示。

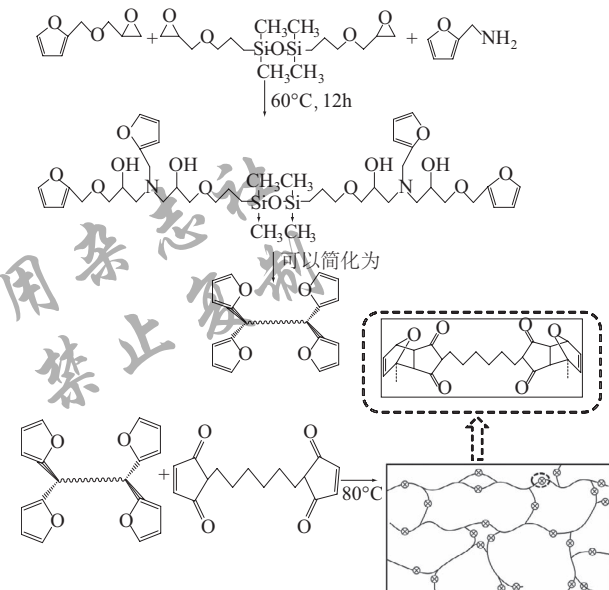


图1 EP-DA合成路线

1.4 性能测试

FTIR分析:KBr涂膜法和压片法制样,其中EP-DA是固化后试样,采用全反射法进行测试。

DSC分析:用DSC仪测定环氧双封头和FGE不同物质的量比的EP-DA的DA反应温度,以及逆DA反应温度。测试条件: N_2 保护,EP-DA试样质量5~10 mg,0~200℃,升温速率10℃/min。

TG分析:取5~10 mg EP-DA试样,测试条件: N_2 保护,室温升至800℃,升温速率10℃/min。

拉伸强度测试:按照GB/T 1040.3-2006,试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm,电子拉力试验机拉伸速率为5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

图2是FGE、1,6-BMI、环氧双封头三种单体的红外光谱图,由图可知,917,1258,845 cm^{-1} 处特征峰分别为环氧环上的呼吸振动、环氧基团C—O—C

伸缩振动;证明了 FGE 与环氧双封头中环氧基团的存在。 $1499, 747, 1007\text{ cm}^{-1}$ 特征峰分别对应咪喃环 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动、单取代咪喃环的特征吸收峰和咪喃环上的呼吸振动;证明了 FGE 中咪喃基团的存在。 $1694, 3085, 691\text{ cm}^{-1}$ 特征峰分别为马来酰亚胺环中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动、双键的 $=\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动和面外弯曲振动; 1406 和 1135 cm^{-1} 特征峰为马来酰亚胺的 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 的特征吸收峰;证明了 1,6-BMI 中马来酰亚胺基团的存在。

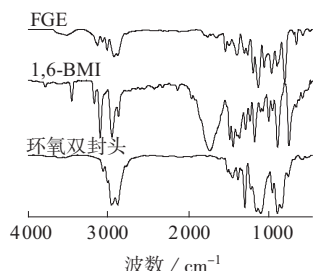
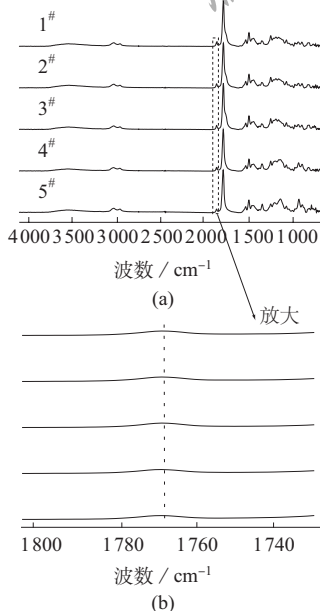


图2 FGE, FA, 1,6-BMI 和环氧双封头混合物的红外光谱图

图3是 EP-DA 红外光谱图。由图3可知, $3330 \sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 出现的吸收峰为醇羟基 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动; 1050 cm^{-1} 和 1241 cm^{-1} 为胺基反应完全生成的 $\text{C}-\text{N}$ 特征吸收峰;证明了糠胺上的胺基与 FGE 和环氧双封头上的环氧基团反应完全。 1406 cm^{-1} 和 1135 cm^{-1} 为马来酰亚胺中 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 的特征吸收峰。 1767 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰为 DA 键的特征吸收峰,与目标产物相符。



a—EP-DA 红外光谱;b—放大处红外光谱

图3 EP-DA 的红外光谱图

2.2 第一次修复性能分析

对 EP-DA 进行 DSC 扫描测试,结果如图4所

示,在 $50 \sim 110^\circ\text{C}$ 升温过程出现一个较大的放热峰,是由于 EP-DA 中的咪喃基团和马来酰亚胺基团发生 DA 反应产生的热能,表明其峰值温度 (DA 正反应最佳温度) 为 87°C 。接着在 $120 \sim 170^\circ\text{C}$ 出现了较大的吸热峰,峰值温度 (即 DA 逆反应最佳温度) 为 145°C ,是 DA 逆反应所引起的。

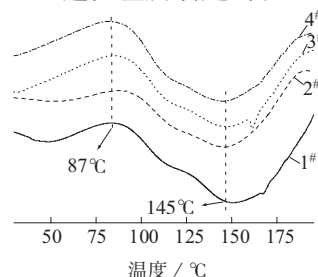


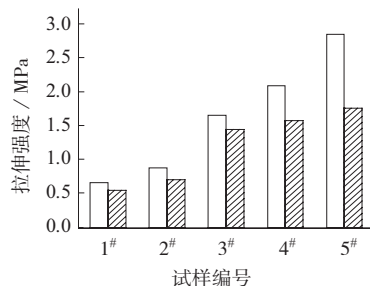
图4 EP-DA 的 DSC 曲线

将不同环氧双封头含量的自修复硅氧烷环氧树脂通过电子拉力试验机测得相应的初始拉伸强度,断裂后的试样紧密贴合后,在 145°C 条件下热处理 40 min , 87°C 热处理 12 h 进行修复。待试样冷却后,进行二次拉伸测试。表2为环氧双封头与 FGE 不同物质的量比制备的自修复硅氧烷环氧树脂的两次拉伸强度变化及其对应的自修复率。从表2得知,当 FGE 与环氧双封头物质的量比为 $2:1$ 时,EP-DA 的第一次自修复率达到最大值,为 87.43% 。

表2 EP-DA 第一次自修复测试数据

试样	原试样拉伸强度 / MPa	第一次修复拉伸强度 / MPa	自修复率 / %
1 [#]	0.67	0.56	83.6
2 [#]	0.89	0.72	80.9
3 [#]	1.67	1.46	87.4
4 [#]	2.11	1.59	75.4
5 [#]	2.87	1.78	61.9

图5为 EP-DA 第一次修复前后拉伸强度对比。如图5所示,随着环氧双封头含量的增大,EP-DA 的拉伸强度也逐渐增大,证明环氧双封头的引入增强了其力学性能,但自修复率有一个先增大后减小



□—原试样;▨—第一次修复试样

图5 EP-DA1-5 第一次修复前后拉伸强度

的趋势,表明适量的环氧双封头可增强其自修复性能,过量的环氧双封头将会导致自修复性能下降。当 FGE: 环氧双封头物质的量比为 2:1 时,EP-DA 3[#] 试样的第一次自修复率最大,为 87.43%。

2.3 多次修复性能分析

基于 DA 动态共价键可发生正、逆反应的特点,试样可具备多次修复的能力,对 FGE: 环氧双封头物质的量比为 2:1 的 EP-DA 3[#] 试样进行多次自修复性能分析,主要对其拉伸强度及自修复率分析。如图 6 所示,先将试样用刀划断,然后将试样紧密贴合在一起,放入烘箱中 145℃ 和 87℃ 分别处理 40 min 和 12 h,借助显微镜观看试样断面的修复情况,断面修复完好,再次将试样拉断,继续放入烘箱中 145℃ 和 87℃ 分别处理 40 min 和 12 h,试样依旧可以修复。试样修复后对其进行外吊砝码测试,发现两次修复后试样都具有一定的拉伸强度,证明 EP-DA 3[#] 试样可多次修复。主要是因为试样受外界因素影响而产生微裂纹,经 145℃ 热处理,自修复硅氧烷环氧树脂内部 DA 键发生 DA 逆反应,断裂成短链的分子及中间体,在断面挤压情况下容易进行热运动而发生位置迁移,并将裂纹处逐渐填充。再经 87℃ 热处理 12 h 后,DA 键重新结合,将空隙内短链分子与基体材料连接成一体,材料得以修复。

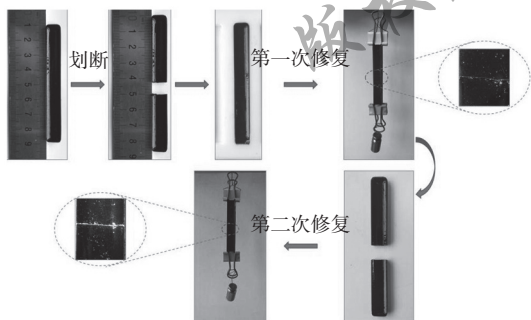


图 6 EP-DA3 的自修复性能

图 7 是 EP-DA 3[#] 原试样及不同修复次数下进行拉伸测试得到的应力-应变曲线,表 3 为计算出的拉伸强度和自修复率。第一次自修复的修复率达到 87.4%,第三次自修复率仍旧还有 41.3%,表明试样具有多次自修复能力。试验表明,EP-DA 3[#] 试样经多次修复后,其拉伸强度下降。主要是因为:在试样断裂面的修复过程中,由于试样在修复过程中试样本身存在缺陷以及修复不完全等因素影响,最终导致修复后拉伸强度小于原试样,由于对试样进行修复过程中需要将试样放置 145℃ 处理,逆 DA 反应中会出现 1,6-BMI,从而少量单体发生自聚反

应,导致 DA 键密度及数量下降。随修复次数增多,EP-DA 3[#] 试样的拉伸强度和自修复率逐渐降低。

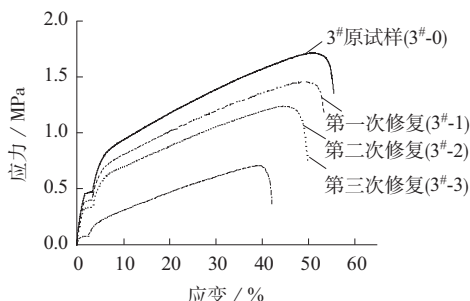


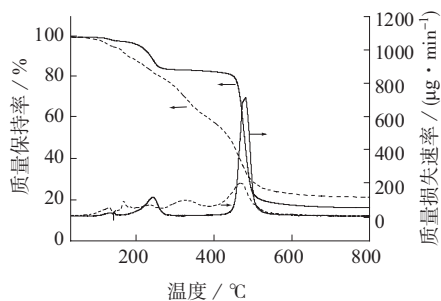
图 7 EP-DA 3[#] 原试样及三次修复下的应力-应变曲线

表 3 试样多次修复下的拉伸强度和修复率

试样	拉伸强度 / MPa	修复率 / %
3 [#] -0	1.67	
3 [#] -1	1.46	87.4
3 [#] -2	1.25	74.8
3 [#] -3	0.69	41.3

2.4 EP-DA 的耐热性能

对 EP-DA 3[#] 试样和 1,6-BMI 进行 TG 测试,其结果如图 8 所示。从图 8 可以看出 1,6-BMI 出现三个失重峰。其中,第一次失重的峰值温度为 130℃,是未除尽的水分发生失重,约为 2%。214~257℃ 区间出现的失重峰主要是因为未反应完全的原料及少许 DMF 溶剂的挥发产生的失重,约为 14.1%。第三次失重的峰值温度为 495℃,是 1,6-BMI 分解发生失重,约为 66.4%。



----3[#] 试样; ——1,6-双马来酰亚胺基己烷

图 8 EP-DA 3[#] 试样和 1,6-BMI 的 TG 曲线

EP-DA 在升温过程中出现了三次较大失重,且第一次失重峰发生在 233℃ 处,其质量损失约为 9%,这是由于 EP-DA 发生 DA 逆反应而形成线性预聚物后的挥发失重以及 1,6-BMI 中一些未反应完全的原料分解挥发产生的失重。第二次失重发生在 426℃ 处,质量损失约为 20.1%,是 EP-DA 链上的环氧开环后,形成的大分子发生了断链而引起的失重。第三次失重在 466℃ 处,约为 36.6%,这主要是 1,6-BMI 分解引起的失重。最后在 675℃ 仍然还有 21.5% 残重。

2.5 EP-DA 的重塑性能

选用 EP-DA 3[#] 试样来研究 EP-DA 的热可逆性,图 9 是 EP-DA 3[#] 试样的重塑加工过程。

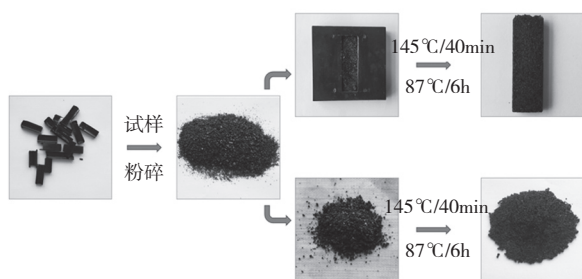


图 9 EP-DA3 的重塑加工性能

先将试样用破壁机粉碎,再用研钵研磨成粉末,倒入规格为 40 mm × 10 mm × 4 mm 模具中铺平,在 145 °C 和 87 °C 条件下分别模压处理 40 min 和 6 h,待试样冷却,脱模可得到长条形试样。将样条粉末均匀铺在脱模布上,置于上述条件下处理,可得到圆形试样,表明 EP-DA3 具有再加工性能,可实现自修复硅氧烷环氧树脂的回收再利用。这主要是因为 在 145 °C 热处理下 EP-DA3 发生了 DA 逆反应,DA 键断裂生成 1,6-BMI 及端基为四元咪喃结构的中间体,在压力的作用下,粉末间的空隙减小以至于经过 87 °C 模压处理可以发生 DA 正反应,并生成了新的 DA 键,形成交联型自修复硅氧烷环氧树脂。研究表明,自修复硅氧烷环氧树脂具有重塑性能,并可实现废旧这种环氧树脂的回收利用。

3 结论

通过引入环氧双封头作为柔性软段,成功制备出含环氧双封头及热可逆 DA 键的网状交联型自修复硅氧烷环氧树脂 EP-DA。根据 DSC 测试确定了 EP-DA 聚合物 DA 成键与断键的最佳温度分别为 87 °C 和 145 °C,拉伸强度测试表明环氧双封头的引入增强了自修复硅氧烷环氧树脂的力学性能及自修复性能,当 EP-DA 树脂中的 FGE 和环氧双封头的物质的量比为 2 : 1 时,其自修复性能达到最佳,最大修复率达到 87.4%,拉伸强度可达 1.67 MPa,同时 EP-DA 还具有较好的再加工性能。

参考文献

- [1] 陈官,马传国,王静,等. 氧化石墨烯包覆羟基氧化铁协同增强环氧树脂的断裂韧性[J]. 工程塑料应用,2020,48(6):8-13.
Chen Guan, Ma Chuanguo, Wang Jing, et al. Synergistic strengthening of fracture toughness of epoxy resin with graphene oxide coated with hydroxyl iron oxide[J]. Engineering Plastics Application,2020,48(6):8-13.
- [2] White S R, Sottos N R, Guebelle P H, et al. Autonomic healing of polymer composites[J]. Nature,2001,409(15):794-797.
- [3] Sun T L, Kurokawa T, Kuroda S, et al. Physical hydrogels composed of polyampholytes demonstrate high toughness and viscoelasticity[J]. Nature Materials,2013,12(10):932-937.
- [4] Norris C J, Bond I P, Trask R S. Interactions between propagating cracks and bioinspired self-healing vasculature embedded in glass fibre reinforced composites[J]. Composites Science and Technology, 2014,71(6):847-853.
- [5] Vincent F, Negrell C, Laborbe E, et al. Thermosetting material by a thermo responsive cross-linking using retroDiels-Alder and, in situ, Thia-Michael reactions[J]. European Polymer Journal,2015, 5(47):37 742-37 754.
- [6] 田丽蓉,杨莉,王占华,等. 含双动态键的可重加工及室温自修复聚氨酯弹性体[J]. 高分子学报,2019,50(5):527-534.
Tian Lirong, Yang Li, Wang Zhanhua, et al. Room-temperature self-healable and reprocessable polyurethane elastomers combined Diels-Alder bond and disulfide bond[J]. Acta Polymerica Sinica, 2019,50(5):527-534.
- [7] Shen Xiaobin, Liu Xiaoqing, Wang Jinggang, et al. Synthesis of an epoxy monomer from bio-based 2,5-furandimethanol and its toughening via Diels-Alder reaction[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2017,56(30):8 508-8 516.
- [8] Zeng Chao, Seino H, Ren Jie, et al. Bio-based furan polymers with self-healing ability[J]. Macromolecules,2013,46(5):1 794-1 802.
- [9] Wang Peng, Deng Guohua, Zhou Lanying, et al. Ultrastretchable, self-healable hydrogels based on dynamic covalent bonding and triblock copolymer micellization[J]. Acs Macro Letters,2017, 6(8):881-886.
- [10] 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):2 098-2 106.
- [11] LI Yubin, Yang Zhijian, Ding Ling, et al. Feasible self-healing CL-20 based PBX: employing a novel polyurethane-urea containing disulfide bonds as polymer binder[J]. Reactive and Functional Polymers,2019,144(1):249-257.
- [12] Shao Changyou, Chang Huanliang, Wang Meng, et al. High-Strength, tough and self-healing nanocomposite physical hydrogels based on the synergistic effects of dynamic hydrogen bond and dual coordination bonds[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2017,9(34):28 305-28 318.
- [13] Ruigaj A, Kobal T, Ebenik U, et al. Kinetic model of a Diels-Alder reaction in a molten state:thermal and viscoelastic behaviour[J]. Polymer Bulletin,2020,77(3):1 377-1 397.
- [14] Wu Pan, Liu Ling, Wu Zhanjun. Synthesis of Diels-Alder reaction-based remendable epoxy matrix and corresponding self-healing efficiency to fibrous composites[J]. Macromolecular Materials and Engineering,2020,305(10):1-10.
- [15] Ouyang Chunfa, Zhao Chao, Li Wei, et al. Super-tough, self-healing polyurethane based on Diels-Alder bonds and dynamic zinc-ligand interactions[J]. Macromolecular Materials and Engineering,2020,305(6):1-8.