

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.027

生物基 vitrimer 材料研究进展

刘来伍¹, 具本植²

(1. 中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁大连 116045; 2. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116012)

摘要:介绍了生物基 vitrimer 材料的发展、特点、性能以及应用,对生物基 vitrimer 材料的研究现状进行了概述,涉及了植物油基、木质素基、天然橡胶基、纤维素基 vitrimer 材料的研究进展,并对生物基 vitrimer 材料的发展前景进行了展望。指出 vitrimer 材料既具有热塑性材料可重塑的特点,也具有热固性材料体型网络结构的优点,有望替代传统塑料。现研究的 vitrimer 材料原料多源于化石资源,在化石资源日益短缺的今天,寻找可替代的更为环保的原料制备 vitrimer 材料成为一个发展趋势。

关键词: 生物基 vitrimer; 动态共价网络; 热重塑性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0135-06

Research Progress of Bio-based Vitrimer Materials

Liu Laiwu¹, Ju Benzhi²

(1. China Petroleum and Chemical Corporation Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Dalian 116045, China;

2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: The development, characteristics, properties and applications of vitrimer materials were introduced, and the research status of bio-based vitrimer materials was summarized, including the research progress of vegetable oil-based, lignin-based, natural rubber-based and cellulose-based vitrimer materials, and the development of bio-based vitrimer materials was prospected. It was pointed out that vitrimer materials had the characteristics of thermoplastic materials to restoring, also had the advantages of network structure of thermosetting materials, it was expected to replace the traditional plastics. Nowadays, the raw materials of vitrimer materials are mostly derived from fossil resources. With the increasing shortage of fossil resources, it is a development trend to find alternative and more environmentally friendly raw materials to prepare vitrimer materials.

Keywords: bio-based vitrimer; reversible covalent network; reshaping property

热塑性材料可以加热熔融,因此人们能够对其进行重加工,实现资源的有效利用,而热固性塑料,由于其体型结构,一旦成型不能再对其进行二次加工,因此尚不能实现有效回收利用,而拥有交联网络的体型结构是材料获得优异力学性能的必要条件。由于自然资源的稀缺性,以及不断增强的环境意识,废物处理已成为当今社会的一个关键问题。寻找有效的方法减少废物丢弃,重新加工它们是眼下人们必须面对的问题,如果在体型结构中引入可逆共价键,使得网络结构能够在一定条件下发生重排,就能够实现对体型结构聚合物回收利用的目的,因此有人提出了共价自适应网络的概念。

共价自适应网络是一种含有可逆共价键,且在一定外部刺激下能够实现网络可逆转变的网络结构^[1-2]。W. Denissen 等^[3]将共价自适应网络分为解离型的共价自适应网络和结合型的共价自适应网络两种,解离型的自适应共价网络中的可逆共价键能够在外部条件如光、热等的刺激下,发生断裂,并在另一位置处重新成键,在发生键的断裂时,黏度表现为突然下降,也正是如此,可以对材料进行重新加工塑形。应用在解离自适应网络中的可逆共价反应类型有 Diels-Alder 双烯加成反应^[4]、三硫酯^[5]、可逆自由基断裂^[6]等,解离型自适应网络不能完全恢复到原来的交联密度,因此在使用时有

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21376041, 21878036)

通信作者: 具本植, 教授, 主要从事天然高分子淀粉和纤维素的改性与应用研究 E-mail: juben zhi@dlut.edu.cn

收稿日期: 2021-01-26

引用格式: 刘来伍, 具本植. 生物基 vitrimer 材料的研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4): 135-140.

Liu Laiwu, Ju Benzhi. Research progress of bio-based vitrimer materials[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4): 135-140.

一定的限制。结合型的共价自适应网络,只有新键形成时旧键才会断裂^[7],在条件刺激的时候网络并不会解离,能够保持网络结构的完整性,交联点密度保持不变^[8],在发生键的断裂和生成时,黏度表现为均匀下降,这样加工材料有一个较为宽泛的加工范围。应用在结合自适应网络中的可逆共价反应类型有酯交换反应^[9-11],转氨基化反应^[12-13],二硫键交换反应等^[14-16]。类玻璃高分子材料 vitrimer 材料源于结合型的自适应网络^[17]。

1 材料概述

1.1 vitrimer 材料的发展

2011年 M. Damien 等^[17]以双酚 A 二缩水甘油醚和多元酸为原料,醋酸锌为催化剂,制备了内部含有可逆共价键——动态酯键的体型结构聚合物材料,值得注意的是,这种聚合物是区别于热塑性和热固性塑料的新的一类聚合物,实验中发现,与传统体型结构材料不同的是,该材料在加热条件下能够流动,在高温流动的情况下仍能保持结构的完整性和不溶性。这种行为本质上不同于热塑性塑料的延展性,也不同于热固性材料的耐溶剂性和不可回收性。这种类型的材料将热塑性塑料和热固性塑料的优点完美结合^[18]。这种材料的流变性质和玻璃相似,即黏度与温度变化趋势符合阿伦尼乌斯公式,揭示了该材料黏度随温度升高并不是表现为突然下降,而是逐渐下降的过程,这种性质使得该种材料的可加工性可以在较宽的温度、时间范围内实现。因此,这些材料的加工比热塑性塑料要灵活得多, vitrimer 的状态转变可以通过适当的催化剂和温度来调节。

该材料可以像玻璃那样,进行局部锻造和粘合,制作成复杂形状的材料,表现出类玻璃性质,因此清华大学张希院士也曾将 vitrimer 翻译成类玻璃高分子^[19-20]。此外,他们揭示了该材料有特殊流变性质的原因是高温条件下促进了酯交换反应的进行。高温条件下酯交换反应迅速,材料流动性升高,表现为黏度小,当温度降低,酯交换反应缓慢,表现为黏度大,当温度降低到酯交换反应不能进行时,则材料表现为形状暂时固定。正是由于酯交换反应的存在,材料可以反复加工,再次塑形,达到重复利用的目的。 vitrimer 材料的发现拓宽了材料分类的领域, vitrimer 材料是继热固性塑料和热塑性塑料之后又一个关于塑料的一种分类。

vitrimer 是以结合共价自适应网络为基础,可以在外界刺激下通过动态共价键发生网络拓扑结构的重排的一类材料,因为这种材料可以在外界刺激下发生网络重排,因此其能够表现出可重加工、可重塑、塑性变形、形状记忆等特点。

自 2011 年以来,人们围绕 vitrimer 材料做了很多工作,探索出不同类型的 vitrimer 材料的反应类型。热固性环氧

树脂在生活中应用广泛,但是不能对其进行重加工。Yang Yang 等^[21]以羧酸和环氧固化剂制备了酯交换类型的环氧 vitrimer,他们将 1% 的碳纳米管 (CNTs) 加入到环氧 vitrimer 材料中,发现碳纳米管几乎可以吸收所有波长的光线,并转化为热量,可用于材料快速而精确的局部加热,材料可以重新塑形,并且利用这一效应,可以将不同化学成分和物理性能的碳纳米管掺杂的酯交换环氧 vitrimer 通过红外线照射进行焊接连接在一起,此外,他们还证明了光可以有效地修复这些网络表面的裂痕,而不需要添加额外任何修复剂。

Lu Yixuan 等^[22]报道了向化学交联的聚丁二烯网络中添加烯烃化合 Grubbs 催化剂制备烯烃置换类型的 vitrimer 的简单方法,这种方法制备的材料在室温下具有延展性,材料完全可以重复加工,且不溶解,材料不溶解也就证明了内部交联网络的形成,材料的应力松弛能力随着催化剂用量的增大而提高,相同条件下具有相同网络拓扑结构不添加催化剂的材料不表现出重加工性和延展性。然而, Grubbs 催化剂是昂贵的,这严重制约着该材料将来的工业应用。

W. Denissen 等^[12]以乙酸酯、间二甲苯二胺和三 (2-氨基乙基) 胺为原料制备了转氨基化类型的 vitrimer 材料,通过对模型化合物的动力学研究,证明了转氨基化反应的发生,且副反应较少。对其性能进行测试发现其储存模量可达 2.4 GPa,玻璃化转变温度可达 87℃,材料具有不溶性,应力松弛和蠕变实验显示了其具有黏弹性流体的特性,流变性质符合阿伦尼乌斯公式。值得注意的是,材料重塑条件比较温和,重塑过程不需要催化剂,在 100℃ 的温度下即可重塑行,材料在 170℃ 的应力松弛时间短至 85 s。把材料放在模具中进行重加工,发现重塑前后材料的应力-应变曲线和模量均未明显变化,力学性能几乎完全恢复,说明可以对材料进行重加工,实现回收利用。尽管该材料表现出优异的性能,但是考虑到胺的氧化,整个网络中少量胺的稳定性问题限制了其长期的应用^[3]。

Miao Jiatao 等^[23]以具有氨基的柔性固化剂 HPASi 和具有醛基的新型甲基丙烯酸酯单体 (MEFB) 等为原料,固化反应生成了形状记忆 4D 打印聚合物 IEMSis,该聚合物属于动态亚胺键类型的 vitrimer 材料, IEMSis 亚胺键的动态交换可以在相对温和的条件下进行,其应力松弛过程不需要催化剂, IEMSis 的形状保持率为 84.3%。揭示了材料实现形状记忆行为有两个必要条件:固定的交联点和分子链段的转变。对于非晶聚合物,这种转变指的是玻璃化转变。当加热到玻璃化转变温度 (T_g) 以上的温度时,分子片段的运动被激活,聚合物的形状可以暂时改变。然后,如果将聚合物冷却到 T_g 以下的温度,分子片段的运动将被冻结,暂时的形状可

以被固定,一旦加热到温度(T) $>T_g$,分子链段再次移动,恢复原来形状,IEMSiS 既具有化学交联结构又具有玻璃化转变,所以 IEMSiS 展现出很好的形状记忆性能。4D 打印技术在航空航天构件、柔性机器人、智能电子开关和智能包装方面具有潜在应用前景。

B. Hendriks 等^[8]以硫醚和三烷基磺酸盐为原料通过光聚合制备了聚硫醚-磺酸盐聚合物(PTESSs),该聚合物为 C-S 烷基转移类型的 vitrimer 材料,在加热、无需催化剂的条件下,聚合物可以通过 S_N2 型取代机理发生烷基转移交换反应,溶解测试证明聚合物是不溶性的,在高温下表现出较短的应力松弛时间,为了测试该聚合物的可回收性,样品通过反复研磨被磨成小颗粒,然后用热压方式对其重塑,重塑后材料没有显著的力学性能损失,而普通的聚硫醚网络不具有热重塑加工性能。无催化剂体系下的聚硫醚-磺酸盐聚合物(PTESSs)活化能更高,对加工更加有利,这使得加工过程更具温度依赖性。除了加工温度范围更加宽泛之外,对于体系中硫醚的比例也没有更高的要求,使得制备该聚合物没有更严苛的原料比例限制。

1.2 vitrimer 材料的特点

vitrimer 材料虽可在外界条件刺激下发生动态键的重组,但是其网络结构仍完整,交联密度保持不变。vitrimer 是基于结合共价可适性网络的,在新键生成后旧键才会断裂,因此交联点的数目保持不变,得到重塑后样品的性质也会与重塑前相差不大。

vitrimer 材料普遍具有耐溶剂性。由于 vitrimer 内部含有共价交联的结构,因此在耐溶剂方面,其与热固性材料相当,均具有比较好的耐溶剂性能, vitrimer 材料即使在良溶剂中也仅会发生溶胀,而不溶解。在 Leibler 的文献^[18]中也提到,将环氧-羧酸酯交换类型的 vitrimer 材料高温下浸入到良溶剂中,材料并没有发生溶解,而是产生了溶胀,实验现象说明高温下交联网络没有被破坏,而是保持了网络结构的完整性和交联密度不变性。

vitrimer 材料具有重复加工性。vitrimer 材料中含有动态可逆的特殊共价键,这一点与热固性材料内部的普通共价键又有很大不同,热固性材料一旦固化成型,其内部即形成了永久交联的共价网络,不会再次出现流动态,也不能够对热固性塑料进行再回收,而动态可逆的共价键的特点是能够在外界条件比如光、热、催化剂刺激下发生键的断裂和重组,因此能够发生网络的重排,网络拓扑结构发生变化,进而产生流动性,宏观表现为材料能够重新塑形,使得 vitrimer 具备重复加工的特点,实现更多次生命周期。从报道的文献来看,通过注射成型方式或者热压成型方式,重加工后的材料与首

次加工的材料相比,样品并没有产生明显的收缩,保持了最初的形状,而且,力学性能基本保持不变^[17]。

vitrimer 材料有拓扑结构转变温度(T_v)。vitrimer 材料除了具有一般材料的 T_g 以外,还具有 T_v , T_v 是由网络结构中动态交换反应引起的^[24],在特定条件刺激下网络发生重排,网络重排使得原有的网络结构不再保持一成不变,而是处于动态平衡,在重排过程中,材料的尺寸稳定性、黏度等性质均会发生变化,在 T_v 以上,可逆交换反应的速率很快,在 T_v 以下,可逆交换反应发生的很慢,被认为几乎不能进行。文献[12]对 T_v 的定义和测量有较多描述, T_v 一般定义为 vitrimer 材料的黏度达到 10^{12} Pa·s 时对应的温度,由于 vitrimer 材料在网络重排时的热膨胀系数与其他状态下的热膨胀系数有差异,因此可通过热膨胀系数的大小来确定 T_v 的值^[25],热膨胀系数的监测可由热膨胀实验来完成。

vitrimer 材料的流变性质符合阿伦尼乌斯公式。阿伦尼乌斯公式可以用来描述玻璃在高温下的黏度随温度的变化关系,而 vitrimer 材料的流变性质也符合阿伦尼乌斯公式,这与传统塑料是完全不一样的,这也是 vitrimer 被译为类玻璃高分子的原因^[19-20]。传统热塑性材料加热后会流动,在 T_g 附近黏度随温度升高而迅速下降;传统热固性材料一旦成型,加热后不会熔融,因此加热没有流变性,而 vitrimer 材料由于在外界刺激下可以使可逆共价键断开并重组,因此会产生流动性,表现出类玻璃的性质,其黏度随温度不会急剧下降,这样使得材料可以在较宽的温度范围内加工,还可以对材料进行局部的锻造和加工。

1.3 vitrimer 材料的性能及应用

形状记忆聚合物(SMP)是一类外部形状可以根据需要临时固定,而后形状又可以恢复的聚合物^[26]。vitrimer 材料同时具有动态共价键和可自由移动的链段,因此其具备形状记忆功能。形状记忆材料在航空航天、生物医学等领域有着广阔的应用前景。Zhao Qian 等^[27]以丙烯酸酯和四硫基交联剂为原料制备的酯交换类型的 vitrimer,并将其应用于形状记忆材料,材料的变形是通过改变外界温度 T 实现的,分子链运动被激活的温度(T_{trans})要小于动态可逆共价键被激活的温度 T_p ,当 $T_{trans} < T < T_p$ 时,分子链的运动被激活,而动态共价键未被激活,此时外力作用下的变形是暂时的,变形的形状可在再加热时恢复。当 $T_p < T$ 时,动态可逆共价键可通过键交换导致网络重排,实现形状的永久固定。可将方形的薄膜折叠成各种临时的形状,这些形状可以通过它的弹性得以恢复,材料形状固定率和形状恢复率均在 98% 以上。

由于 vitrimer 中含动态共价键,可在外界刺激下发生网

络的完全重排,材料表现出可塑性,有望应用于可重加工塑料, vitrimer 材料一般可通过高温挤出、注射成型、热压成型的方式进行重复加工,实现材料的回收利用。M. Röttger 等^[28]以甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯与含有链状氧杂硼烷的功能单体合成共聚物的方式,或者以二氧杂硼杂环戊烯接枝到热塑性聚合物的方式,制备了基于氧杂硼烷复分解反应的 vitrimer,该材料与普通热塑性材料相比,有更好的尺寸稳定性、强度和耐溶剂性,此外,研究发现氧杂硼烷可在不需要催化剂、中等温度下发生快速的交换反应, vitrimer 材料的结构和力学性能也可以通过改变聚合物中单体的添加量和以及氧杂硼烷的浓度进行调控,材料可以在 200℃ 下高温挤出成型,也可以在 180℃ 条件下几十秒时间内完成注塑成型,材料能够进行反复成型加工而性质能够较好保持。

3D 打印是一种基于分层制造以及逐层叠加原理的三维立体材料的制造技术,在人造器官等方面具有诱人的应用潜力。3D 打印墨水的选择很重要,树脂墨水的黏度要适中,否则 3D 材料容易塌陷或难以固化, Shi Qian 等^[29]以脂肪酸、纳米蒙脱土等为原料制备了酯交换类型的 vitrimer 并将其应用于 3D 打印的墨水,该材料能够在 3D 打印机中挤出,并最终打印成预先设定的形状,所需打印条件温和,并且,该树脂墨水还可以通过溶剂回收的方式进行回收,并应用于下一次 3D 打印,回收前后材料力学性能相当。

另外, vitrimer 材料的可修复性、塑性变形的特点,使其在自愈合材料,焊接胶黏剂,弹性体致动器等领域有着巨大的应用前景。

2 生物质基 vitrimer 材料的研究

2.1 植物油基 vitrimer 材料的研究

大豆油是一种易得的生物质资源,自然界中广泛存在,并且可再生。以二元或三元羧酸固化环氧大豆油可制备酯交换类型的 vitrimer 材料,但是所获得的材料一般力学强度不高,满足不了人们需求, Zhao Tonghui 等^[30]以癸二酸和聚乳酸对环氧大豆油进行固化,固化后网络内部含有动态共价酯键,可实现高温回收。研究表明,聚乳酸在材料中以相分离的形式存在,聚乳酸与环氧大豆油界面相容性良好,流变性能测试发现具有良好的热熔加工性能,可以注射成型。聚乳酸的添加大大提高了材料的力学性能,随着聚乳酸的增加,固化产物的综合力学性质得到了提高,其中加入 50% 的聚乳酸后,材料的拉伸强度提高了 39 倍,拉伸弹性模量提高了 103 倍。此外,加入 20%~50% 的聚乳酸使得材料的断裂伸长率也显著提高 4~9 倍。

Jian Xinyi 等^[31]以蓖麻油为原料合成了端二羧基癸二

胺寡聚物,并将其用以固化环氧大豆油,制备了全生物基高性能的 vitrimer 材料,制备过程无需添加催化剂,随着端二羧基癸二胺寡聚物链长的增加,材料的力学性能也有所提高,与癸二酸固化的环氧大豆油相比,端二羧基癸二胺寡聚物固化的环氧大豆油拉伸强度可以提高 59 倍,拉伸弹性模量可以提高 145 倍,同时,随着端二羧基癸二胺寡聚物分子链的增加,交联网络的交联密度降低,使得材料的延展性有了提高,与癸二酸固化的环氧大豆油相比,端二羧基癸二胺寡聚物固化的环氧大豆油拉伸强度可以提高 18 倍,并且,随着端二羧基癸二胺寡聚物的引入,材料固化动力学有了改善,材料的耐热性也明显提高,材料有一定的透明度。S. Dhers 等^[32]以植物油为原料制备了植物油基二胺和三胺,并与果糖衍生来的呋喃二甲醛交联,制备了全生物质基可逆亚胺型 vitrimer 材料,该材料能够在较温和条件下 40℃ 即可发生可逆亚胺反应,实现材料成型后再加工,大大减少过程能源消耗。人们关于植物油基 vitrimer 的研究进展,为“绿色化学”的发展提供了一种思路,使得植物油基 vitrimer 材料在绿色环保材料中有一定的应用前景,将有望应用于回收塑料、涂层涂料等领域。

2.2 木质素基 vitrimer 材料的研究

木质素是自然界中的生物质资源之一,由于结构中带有刚性苯环,植物中的木质素使得植物骨架有较高的硬度,木质素可以用氧化等方法改性,赋予木质素的功能性。Zhang Shuai 等^[33]以木质素为主要原料,以锌离子为催化剂,制备了酯交换类型、依靠动态酯键连接成网络的 vitrimer 材料。研究者对木质素上的苯环进行臭氧化处理,使木质素中带有羧基,并将其用于对癸二酸衍生的环氧化物进行固化,羧基在反应条件下和环氧基反应,在反应中得到大量 β -羟基酯键,高温下可发生酯交换反应,材料具有良好的形状记忆和热修复性能。由于木质素是耐热性材料,可通过添加木质素来提高固化后交联材料整体的耐热性,经测试,材料在 160℃ 以上可发生快速的酯交换反应,研究者将固化后的材料用于粘结铝板,高温下两块铝板能够以固化后的材料为媒介粘合到一起,随后的剪切拉伸实验表明,材料表现出足够的力学强度,可达 6.5 MPa,并且起到粘合作用的材料可回收再用,研究结果表明该木质素基 vitrimer 材料在可回收黏合剂的应用方面有着巨大潜力。

2.3 天然橡胶基 vitrimer 材料的研究

Liu Yingjun 等^[34]以环氧化天然橡胶与癸二酸交联形成共价网络,并在网络中接枝 N-乙酰甘氨酸,制备了酯交换类型、依靠动态酯键连接的 vitrimer,网络中同时存在可逆

共价键 β -羟基酯键和氢键,引入氢键可提高网络的灵活性、机械强度、韧性和延展性,高温下网络拓扑结构的重排随着酯键浓度的增加而增大,同时网络重排也受到了氢键的影响,氢键在材料性能和网络重排中起到了积极作用,氢键也能够发生可逆的断裂和重组,使得原有的动态共价网络更加灵活,研究为进一步提高 vitrimer 材料的性能提供了一种思路,即将动态共价键和氢键结合起来提高材料的力学性能和动力学性能。I. Lucie 等^[35]以二硫代二丁酸为交联剂,对天然橡胶进行固化制备了天然橡胶基二硫键型 vitrimer,该材料在温度大于 150℃时,内部二硫键可以发生可逆交换反应,应力松弛现象证明了可逆反应的发生,材料能够实现回收再利用,回收后力学性能能够大部分恢复。

2.4 纤维素基 vitrimer 材料的研究

纤维素是自然界中存在的最为广泛的生物质资源,并且可再生、对环境友好,在化石资源日益枯竭的今天,纤维素等生物质资源有望在人类生活中扮演更重要的角色。纤维素由葡萄糖单元环组成,纤维素在材料方面的应用,既可以用纤维素制备复合材料^[36],也可以将纤维素进行酯化、氧化等改性制备生物质基材料。

F. Lossada 等^[37]将纤维素纳米晶简单进行了羧基化改性,并将其与脂肪酸和聚二甲基硅氧烷衍生的环氧基交联剂进行反应,制备出酯交换类型的 vitrimer 材料,这是首次将纤维素与 vitrimer 化学结合,所得到的薄膜具有良好的耐水性能以及焊接性能,材料的焊接性能由单搭剪切试验表征衡量,材料有一定的焊接强度,说明高温焊接下两薄膜界面处发生了可逆交换反应。

Xu Chuanhui 等^[38]以棉花作为纤维素的来源,将棉花用无机酸处理得到羧化的纤维素纳米晶,然后用双环氧基固化剂对其进行固化,通过固化形成含有 β -羟基酯键的网络,在非均相体系下合成了具有高强度、良好修复性的纳米复合材料,热重分析表征发现材料的热稳定性明显提高,材料在高温下有着良好的愈合性能,这是一项非常有趣的性能,对于热固性材料来说,一旦固化成型将不再熔融,若表面出现裂痕,将不能再次修复与使用,造成了极大浪费。纤维素经过改性后与固化剂的相容性变好,又因内部形成了共价网络,材料有着理想的力学性质,力学性能测试发现材料的拉伸强度可达 40 MPa 以上,材料在 180℃,15 MPa 压力的条件下可实现热压回收,力学性能测试发现材料拉伸性能略有下降,其拉伸弹性模量、拉伸强度等指标总体来说可以得到保持。由于网络中有纤维素纳米晶,相比于合成高分子更容易降解,避免了现有的合成高分子不易降解,造成环境污染的窘境,更符合绿色化学发展理念。

3 结语

自从合成塑料问世以来,塑料由于其具有成本低廉、绝缘性良好、质量轻等优点,在各领域得到了广泛的应用。热固性材料一旦首次加工交联成型后,就形成了永久交联网络,一般具有较高的力学强度、耐久性、耐热性、刚性和硬度,具有热塑性塑料所不能替代的性质,可以抵抗高压高温等恶劣条件,但是热固性材料加工成型后不能够对其进行二次加工。热固性塑料难于回收利用的问题迫在眉睫。

vitrimer 材料为解决这一问题提供了一种路径。vitrimer 材料内部有可逆共价键,拥有热固性塑料共价交联网络,因此能达到较高的力学强度,同时 vitrimer 内部的可逆共价键在高温等条件下能够断裂和重新生成,因此可实现对该材料的加工回收。目前人们所研究的 vitrimer 材料原料多源于化石资源,在化石资源日益短缺的今天,寻找可替代的更为环保的原料制备 vitrimer 材料成为一个发展趋势。自然界中广泛存在的生物质资源具有储量大、可再生等优点,可作为生物质 vitrimer 的原料,近年来,生物质基 vitrimer 材料的研究相继展开并取得了进展,涉及的原料有纤维素、木质素、植物油、天然橡胶等。目前生物质 vitrimer 原料主要存在几大问题,一是原料经过改性以后耐热性变差,生物质资源多存在羟基,高温下很容易脱水,而 vitrimer 材料能够耐受一定高温条件是必要的,二是有些生物质资源比如植物油、天然橡胶等,本身就可作其它用途,拥有较高价值,如何提高生物质 vitrimer 的性能,使其拥有更高利用价值成为了一个问题。尽管如此,采用生物质作为 vitrimer 材料的原料是一个趋势,生物质基 vitrimer 材料的研究工作具有较高的研究价值,一系列生物质基 vitrimer 材料的研究相继展开中。

参考文献

- [1] Kloxin C J, et al. *Macromolecules*, 2010, 43(6):2 643–2 653.
- [2] 兰晓雨,等. *高分子通报*, 2018(3):31–39.
Lan Xiaoyu, et al. *Macromolecule Bulletin*, 2018(3):31–39.
- [3] Denissen W, et al. *Chemical Science*, 2016, 7(1):30–38.
- [4] Scheltjens G, et al. *Reactive and Functional Polymers*, 2013, 73(2):413–420.
- [5] Nicolay R, et al. *Macromolecules*, 2010, 43(9):4 355–4 361.
- [6] Higaki Y, et al. *Macromolecules*, 2006, 39(6):2 121–2 125.
- [7] Denissen W, et al. *Nature Communications*, 2017.doi:10.1038/ncomms14857.
- [8] Hendriks B, et al. *ACS Macro Letters*, 2017, 6(9):930–934.
- [9] Capelot M, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(18):7 664–7 667.
- [10] Oh Y, et al. *Acs Macro Letters*. 2019:239–244.
- [11] Brutman J P, et al. *Acs Macro Letters*. 2014, 3(7):607–610.
- [12] Denissen W, et al. *Advanced Functional Materials*, 2015,

- 25(16):2451–2457.
- [13] Tellers J, et al. *Polymer Chemistry*, 2019. doi:10.1039/c9py01194c.
- [14] Canadell J, et al. *Macromolecules*, 2011, 44(8):2536–2541.
- [15] Rekondo A, et al. *Materials Horizons*, 2014, 1(2):237–240.
- [16] Luzuriaga A R D, et al. *Materials Horizons*, 2016, 3(3):241–247.
- [17] Damien M, et al. *Science*, 2011, 334(6058):965–968.
- [18] Imbernon L, et al. *European Polymer Journal*, 2016, 82:347–376.
- [19] 杨洋, 等. *高分子学报*, 2017(10):1662–1667.
- Yang Yang, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2017(10):1662–1667.
- [20] Yang Yang, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(7):2118–2121.
- [21] Yang Yang, et al. *Chemical Science*, 2014. doi:10.1039/c4sc00543k.
- [22] Lu Yixuan, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(20):8424–8427.
- [23] Miao Jiatao, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(43):40642–40651.
- [24] Capelot M, et al. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(7):789–792.
- [25] 邱敏. 纳米颗粒交联环氧化天然橡胶复合材料: 可交换界面的构筑及性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- Qiu Min. Preparation and performance of epoxidized natural rubber composites with exchangeable interfacial crosslinking [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [26] Xie Tao. *Polymer*, 2011, 52(22):4985–5000.
- [27] Zhao Qian, et al. *Science Advances*, 2016. doi:10.1126/sciadv.1501297.
- [28] Röttger M, et al. *Science*, 2017, 356(6333):62–65.
- [29] Shi Qian, et al. *Materials Horizons*, 2017, 4(4):598–607.
- [30] Zhao Tonghui, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(2):1938–1947.
- [31] Jian Xinyi, et al. *Macromolecules*, 2017, 50(15):5729–5738.
- [32] Dhers S, et al. *Green Chemistry*, 2019, 21(7):1596–1601.
- [33] Zhang Shuai, et al. *Green Chemistry*, 2018, 20(13):2995–3000.
- [34] Liu Yingjun, et al. *ACS Macro Letters*, 2019, 8(2):193–199.
- [35] Lucie I, et al. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(23):4271–4278.
- [36] 魏佳佳, 等. *工程塑料应用*, 2015, 43(10):133–136.
- Wei Jiajia, et al. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(10):133–136.
- [37] Lossada F, et al. *Biomacromolecules*, 2019, 20(2):1045–1055.
- [38] Xu Chuanhui, et al. *Composites Science and Technology*, 2019. doi:org/10.1016/j.compscitech.2019.06.004.
-
- (上接第 130 页)
- 过程及纤维取向数值模拟 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(3):161–164.
- Xiong Aihua, Liu Hesheng, Huang Xingyuan, et al. Numerical simulation on the filling process and fiber orientation of short fiber reinforced polymer [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2012, 28(3):161–164.
- [12] Phelps J H, Abd EI-Rahman A I, Kunc Vlastimil, et al. A model for fiber length attrition in injection-molded long-fiber composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, 51:11–21.
- [13] 江青松, 柳和生, 熊爱华, 等. 长纤维增强聚合物注塑流动纤维取向分布数值模拟 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(3):123–127.
- Jiang Qingsong, Liu Hesheng, Xiong Aihua, et al. Numerical simulation on the fiber orientation distribution during flow in injection molding of long fiber reinforced polymer [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(3):123–127.
- [14] Jörg Hohe, Carla Beckmann, Hanna Paul. Modeling of uncertainties in long fiber reinforced thermoplastics [J]. *Materials and Design*, 2015, 66: 390–399.
- [15] Gihune J, Sebastian S, Peter M. Crash behaviour and performance of long fibre reinforced thermoplastic material in comparison with continuous fibre reinforcement [J]. *International Journal of Crashworthiness*, 2018, 23(4):433–445.
- [16] 张云青. 长玻璃纤维增强热塑性塑料纤维取向模型 [J]. *中国塑料*, 2020, 34(12):106–112.
- Zhang Yunqing. A review on orientation model of long fiber reinforced thermoplastics fiber [J]. *China Plastics*, 2020, 34(12):106–112.
- [17] Johnston R D, Gaul R T, Lally C. An investigation into the critical role of fibre orientation in the ultimate tensile strength and stiffness of human carotid plaque caps [J]. *Acta Biomaterialia*, 2021. doi:10.1016/j.actbio.2021.02.008.
- [18] Audrey D, Pascal D M, Julien V, et al. A matricial approach of fibre breakage in twin-screw extrusion of glass fibres reinforced thermoplastics [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, 48(1): 47–56.
- [19] 张聪, 信春玲, 唐可, 等. 热塑性树脂连续浸渍过程的纤维断裂机制及实验 [J]. *复合材料学报*, 2015, 32(4):983–988.
- Zhang Cong, Xin Chunling, Tang Ke, et al. Fiber fracture mechanism in process of thermoplastic resin continuous impregnation and experiments [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(4):983–988.