

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.08.004

含动态二硫键与硅氧键的环氧树脂复合材料的制备与表征

郭子健^{1,2}, 赵勋¹, 陈华义¹

(1. 平煤神马集团工程塑料有限公司, 河南平顶山 467000; 2. 神马实业股份有限公司, 河南平顶山 467000)

摘要: 作为一类新兴的聚合物材料, 类玻璃高分子(vitrimer)由于其交联网络中含有可动态交换的可逆共价键, 可在外加刺激下展示出动态的特性而不影响交联网络的完整性, 从而既具有热塑性材料的可加工性又具有热固性材料的交联结构, 能够减少塑料废弃造成的环境污染和资源浪费, 因而备受关注。为了有效改善因热固性环氧树脂不可回收而造成的环境问题, 通过一锅法将硅氧键和二硫键引入环氧树脂交联网络, 制备了一系列含双重动态共价键的多壁碳纳米管(MWCNTs)/vitrimer复合材料(EPGCSL_x)。研究了MWCNTs不同掺杂量下材料的导电性、热力学性能、自修复性能、再加工和可降解性。结果表明, EPGCSL₅ (MWCNTs质量分数为5%)具有良好的导电性(电导率为2.09 S/m)和力学性能(拉伸强度为8.12 MPa, 断裂伸长率为84.67%)。EPGCSL₅还具有可再加工性、可降解性和光热性能, 充分结合了 vitrimer 和环氧树脂复合材料的优点。此外, EPGCSL₅被制备成人体运动传感器, 证明了其作为运动传感器的应用潜力。

关键词: 类玻璃高分子; 二硫键; 硅氧键; 环氧树脂复合材料; 碳纳米管

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)08-0022-08

Preparation and characterization of epoxy composites containing dynamic disulfide and silicon-oxygen bonds

GUO Zijian^{1,2}, ZHAO Xun¹, CHEN Huayi¹

(1. China Pingmei Shenma Group Engineering Plastics Co., Ltd., Pingdingshan 467000, China;

2. Shenma Industrial Co., Ltd., Pingdingshan 467000, China)

Abstract : As emerging class of polymer materials, due to its crosslinked network contains reversible covalent bonds that can be stimulated to display dynamic properties without affecting the integrity of the crosslinked network, vitrimer has both the processability of thermoplastics and the crosslinked network of thermosets, can reduce the environmental pollution and waste of resources caused by waste of plastics, thus attracting much attention. To effectively ameliorate the environmental problems caused by the non-recyclable of epoxy resins, a series of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/vitrimer composites (EPGCSL_x) containing dual dynamic covalent bonds were prepared by introducing silicon-oxygen and disulfide bonds into the epoxy network via a one-pot method. The conductivity, thermomechanical, self-healing, reprocessing and degradability of the materials were investigated at different MWCNTs doping levels. The results show that EPGCSL₅ (5wt% of MWCNTs) has good electrical conductivity (2.09 S/m) and mechanical properties (tensile strength is 8.12 MPa, elongation at break is 84.67%). EPGCSL₅ also possesses reprocessing, degradability, and photo-thermal properties, which fully combines the vitrimer and epoxy composites' advantages. In addition, EPGCSL₅ was prepared as a human motion sensor, demonstrating its potential application as a motion sensor.

Keywords : vitrimer ; disulfide bonds ; siloxane bonds ; epoxy composites ; carbon nanotubes

传统的热固性环氧树脂因其具有稳定的共价交联结构从而具有优异的尺寸稳定性、良好的热力学性能和耐化学/蠕变性, 以上优势使其被广泛应用于涂料、黏合剂、电子工业和结构复合材料等领

域^[1-2]。热固性环氧作为聚合物基体制备环氧树脂基功能复合材料已经被研究者们广泛研究并报道, 被广泛用作飞机、风力叶片、船舶和运动器材的结构材料, 以及其他功能化复合材料^[3-4]。然而, 传统

通信作者: 陈华义, 硕士, 高级工程师, 研究方向为聚合反应化学工程

收稿日期: 2024-06-05

引用格式: 郭子健, 赵勋, 陈华义. 含动态二硫键与硅氧键的环氧树脂复合材料的制备与表征[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(8): 22-29.

GUO Zijian, ZHAO Xun, CHEN Huayi. Preparation and characterization of epoxy composites containing dynamic disulfide and silicon-oxygen bonds[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(8): 22-29.

的热固性环氧树脂是不可回收和再加工的聚合物,导致在损坏或达到使用寿命后难以对其进行再利用、再加工或化学回收,在缺乏有效回收利用策略的情况下,大多会选择研磨、填埋或者焚烧等手段去处理废弃的环氧树脂复合材料,其中的高附加值填料也难以进行回收。随着制造业的不断发展,复合材料废弃物的数量不可避免地在增长,这种趋势将在未来几年以更快的速度增加,这会造成严重的环境污染和资源浪费,不利于社会的可持续发展^[5]。

随着对动态共价化学研究的不断深入,上述问题有望被解决。研究者们主要通过将动态共价键引入热固性聚合物的交联网络中,以制备可再加工和可降解的新型交联聚合物^[6]。动态共价键是一类特殊的化学键,具有独特的化学性质,在一定条件下具有发生可逆反应的能力。其发展可追溯到19世纪40年代,Green和Tobolsky发现了二硫键具有可逆交换的特性,他们制备了含有二硫键的共价交联网络,该交联网络可以发生应力松弛,使聚合物网络发生重排^[7]。

动态共价键在高分子材料应用领域中迈出的重要一步的关键是共价适应性网络(CANs)的提出和发展^[8-9]。CANs是通过动态共价键交联的聚合物材料,在特定形式的刺激下(如热、催化剂、光或pH),会变得可逆且动态。在没有相应刺激的情况下,它们的交联结构可以赋予它们类似热固性材料的特性。与传统的热固性材料不同,CANs由于其交联网络的动态特性,是可以通过交联网络的动态重整实现再加工和自修复的。根据交换机理的不同,CANs可以分为解离型(Dissociative CANs)和缔合型(Associative CANs)两大类。在解离型CANs中,交联网络在受到刺激后,内部的化学键会先断裂,然后在另一个位置再次形成。相应的,缔合型CANs是旧共价键的断裂和新共价键的形成同时发生,在交换过程中保持了交联网络的完整性(恒定的交联密度),使交联网络既恒定又动态,不会出现材料黏度的突降和网络的突然解聚^[10]。2011年,Leibler教授利用酯交换反应实现了热固性环氧树脂的再加工,并提出了类玻璃高分子(vitrimer)的概念和理论^[11]。之后,研究者们陆续开发了多种 vitrimer 材料,例如酯交换^[11-12]、亚胺键交换^[13-14]、硅氧键交换^[15]、硼酸酯交换^[16-17]、二硫键交换^[18-19]和脲-氨基甲酸酯键交换^[20]等。与传统的热固性和热塑性聚合

物不同,vitrimer既保持了热固性材料稳定的共价交联结构又可以像热塑性材料一样进行再加工和降解,在保持恒定的交联密度的同时实现了交联网络的动态重整。2016年,Odriozola教授课题组提出了一种基于动态二硫键的新型环氧树脂,他们制备了一种可再加工、可修复和可回收的纤维增强环氧复合材料,为 vitrimer 在聚合物复合材料领域中的应用奠定了基础^[18]。2022年,Debsharma教授课题组报道了以1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)作为羟基存在下硅氧键的交换的催化剂,催化交联网络中的硅氧键的快速交换,制备了具有快速应力松弛特性(弛豫时间低于10 s)的环氧树脂 vitrimer 材料^[15]。

在本研究中,笔者通过商品化的单体制备了一种含有双重动态共价键(二硫键和硅氧键)的新型环氧树脂 vitrimer 材料,并通过溶液共混法向交联网络中引入了商业化的多壁碳纳米管(MWCNTs),制备出一系列新型导电环氧树脂 vitrimer 复合材料。此外,通过二硫键与硫醇的交换反应,在硫醇溶液中 vitrimer 复合材料可以降解并通过过滤回收其中的MWCNTs填料,从而解决了传统热固性聚合物难以化学降解问题。作为应用,将 vitrimer 复合材料作为应变传感器应用于人体运动监测并取得了良好的效果,进一步拓宽了该类材料的应用领域。

1 实验部分

1.1 主要原材料

环氧改性聚硫:Thioplast™ EPS70,环氧当量=320 g/mol,荷兰Nouryon公司;

1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷(BAS,纯度97%)、1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD,纯度97%)、DL-二硫苏糖醇(DTT,纯度99%)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP,纯度99.5%)和*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,纯度99.5%):上海安耐吉试剂有限公司;

MWCNTs分散液(溶剂为NMP,质量分数4.2%):中国科学院成都有机化学有限公司。

1.2 主要仪器及设备

万分之一天平:BSA124S,德国赛多利斯公司;

数控超声清洗器:KQ-250,昆山超声仪器有限公司;

集热式恒温磁力搅拌器:DF-101S,巩义市予华仪器有限责任公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9070A,上海一恒

科学仪器有限公司;

真空干燥箱:DZF-6053,上海一恒科学仪器有限公司;

热重(TG)分析仪:Q500,美国TA仪器公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800,美国TA仪器公司;

特高分辨率场发射扫描电子显微镜(FESEM):Verios G4,美国赛默飞世尔科技有限公司;

电子万能试验机(50 N):AGS-X Tester,日本岛津公司;

数字万用表:DMM4050,美国泰克科技公司。

1.3 试样制备

导电环氧树脂 vitrimer 复合材料的制备:

将 EPS70 (1.810 g)、BAS (0.620 g)、TBD (0.035 g) 和不同含量的 MWCNTs 分散液(MWCNTs 的含量分别为树脂基体质量的 0%, 0.5%, 1%, 3%, 4%, 5%) 在 NMP (30.00 mL) 中超声混合 1 h, 然后继续剧烈搅拌 1 h。分散后, 将混合物倒入聚四氟乙烯模具中, 在 30 min 内逐渐加热至 140 °C 并保持 1 h 以蒸发大部分 NMP 并进行初步固化, 继续在 160 °C 和 180 °C 下分别固化 3 h, 直至质量恒定, 制备得到 EPGCSL_x (“x”代表树脂基体中 MWCNTs 的含量)。

1.4 测试与表征

TG 分析在氮气环境下进行, 测试温度从 40 °C 到 800 °C, 升温速率为 10 °C/min。

利用 DMA 仪测量材料的玻璃化转变温度(T_g) 和进行应力松弛测试。应力松弛试验的样品尺寸为 30 mm × 4 mm × 2 mm。最初施加 -0.01 N 的预应力使样品保持伸直状态, 试验期间施加 1% 的应变并保持在相应的温度下, 记录应力随时间的变化情况。 T_g 的测试样品尺寸为 30 mm × 4 mm × 2 mm, 频率为 1 Hz, 温度从 -30 °C 到 100 °C, 升温速率为

3 °C/min。

拉伸性能参照 ISO-527-2-2012 测试, 以 5 mm/min 的应变速率对哑铃形样品进行力学性能测试, 每个样品测试了 5 个试样, 结果通过计算每组试样的平均值得出。

利用 SEM 测试在 10 kV 的加速电压下观察样品表面和截面形貌, 样品在 SEM 成像前通过溅射离子仪在其表面溅射 Pd/Au。

样品的电导率和传感性能测试: 使用银导线将样品与数字万用表连接起来实时记录测试过程中的电阻的变化。将样品(34 mm × 20 mm × 2 mm)固定在志愿者身体的不同部位, 并通过银线连接到数字万用表, 随着志愿者的运动, 材料的实时电阻值会发生变化, 数字万用表会记录下不同时刻材料的实时电阻值(R), 并通过与初始电阻值(R_0) 计算出不同时刻的电阻变化率($(R-R_0)/R_0$)。测试在 25 °C、相对湿度 55% 条件下进行。

2 结果与讨论

2.1 EPGCSL_x 的制备与导电性表征

含有动态二硫键的环氧单体(EPS70)和二官能度伯胺类单体(BAS)在加热的条件下, 一个伯胺官能团可以与两个环氧基团反应并生成羟基, 通过环氧基团和胺基的开环固化反应制备具有两种动态共价键的交联网络。其中, 动态二硫键通过 EPS70 引入交联网络, 而硅氧键的动态特性则是在羟基和 TBD 存在下实现交换的^[15]。随后, 将不同质量的 MWCNTs 与聚合反应单体分散在溶剂 NMP 中, 通过溶剂混合和蒸发溶剂后的热固化来制备导电 EPGCSL_x(图 1)。

首先对 EPGCSL_x 的电学特性进行了研究, 如图 2a 所示。与 EPGCSL₀ 相比, EPGCSL_{0.5} 电导率急剧上升(从 10^{-9} S/m 上升到 10^{-3} S/m), 这表明材料已从

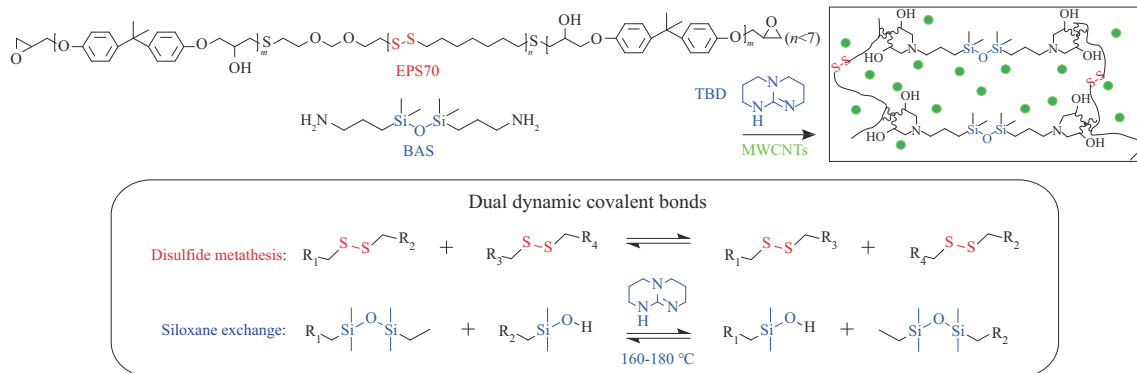


图1 EPGCSL_x 的制备过程示意图及其动态键类型

Fig. 1 Schematic of the preparation process of EPGCSL_x and its dynamic bonds types

绝缘体过渡到导体。随着MWCNTs含量的继续增加,EPGCSL₄的电导率达到1.90 S/m。当MWCNTs含量的进一步增加后,电导率仅小幅上升(EPGCSL₅的电导率为2.09 S/m),表明MWCNTs在环氧树脂界面的导电通路中达到饱和。EPGCSL₅还具有可回收和可再加工的特性,这为EPGCSL₅的广泛应用奠定了坚实的基础。

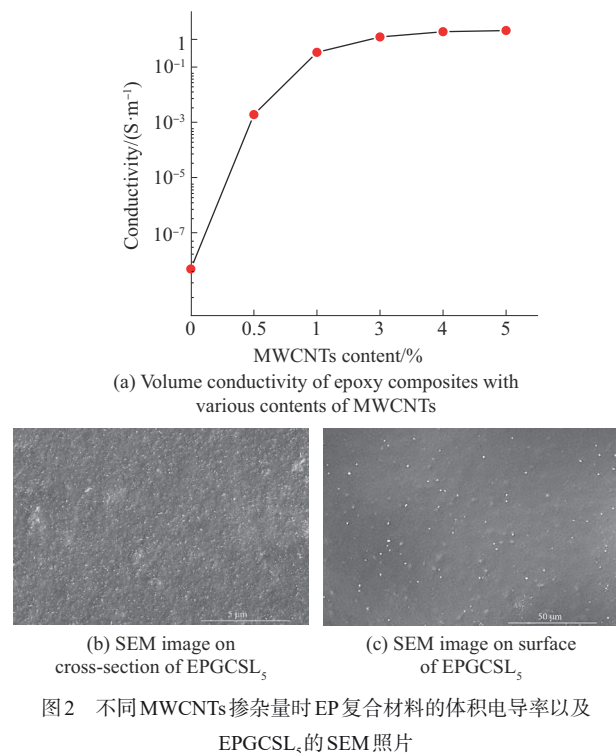


图2 不同MWCNTs掺杂量时EP复合材料的体积电导率以及EPGCSL₅的SEM照片

Fig. 2 Volume conductivity of epoxy composites with various contents of MWCNTs and SEM images of EPGCSL₅

此外,MWCNTs在聚合物基体中的分散度在很大程度上决定了其导电性能和应用范围。EPGCSL₅的SEM截面和表面照片(图2b和图2c)表明MWCNTs在基体中分散均匀,没有明显的聚集现象,这表明使用MWCNTs分散液可以显著提高其在基体中的分散度,从而在较低的掺杂量下获得更高的电导率。因此,在后续研究中,选择了EPGCSL₅作为主要研究对象。

2.2 EPGCSL₅的热力学性能表征

图3为EPGCSL₀和EPGCSL₅的DMA,TG以及应力-应变曲线。表1为EPCNT₀和EPCNT₅的热性能和力学性能。DMA结果表明,EPGCSL₅的 T_g 为46.35 °C(图3b和表1),略高于EPGCSL₀的 T_g (39.75 °C,图3a和表1),造成这种差异的原因可能是交联网络中分散的MWCNTs在一定程度上限制

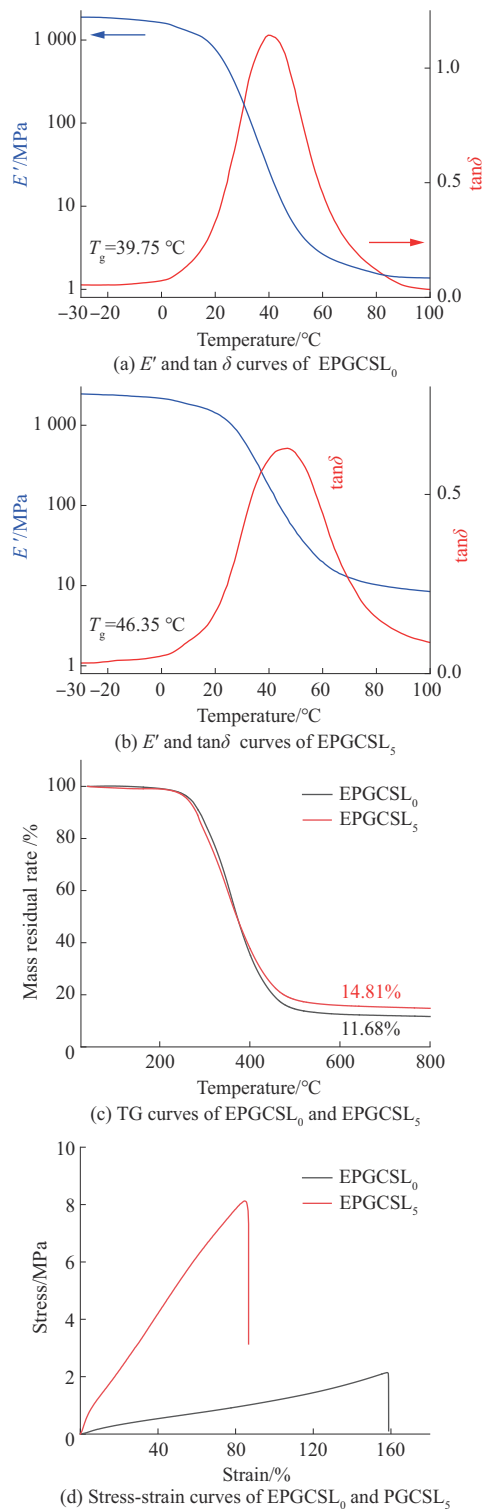


图3 EPGCSL₀和EPGCSL₅的DMA,TG以及应力-应变曲线
Fig. 3 DMA,TG and stress-strain curves of EPGCSL₀ and EPGCSL₅

了聚合物链段运动。

通过对材料的热性能和力学性能进行表征,发现添加MWCNTs后,EPGCSL₅的热性能和力学性能仍保持在较高水平,可满足长期使用的要求,这对

表1 EPCNT₀和EPCNT₅热性能和力学性能
Tab. 1 Thermal and mechanical properties of EPCNT₀ and EPCNT₅

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$W_{800}/\%$	Tensile strength / MPa	Elongation at break /%	E'/MPa
EPGCSL ₀	39.75	268.33	11.68	2.14 ± 0.11	158.31 ± 8.65	465.4
EPGCSL ₅	46.35	261.95	14.81	8.12 ± 0.62	84.67 ± 1.37	1081.9

Notes: $T_{5\%}$ represents 5% weight loss temperature; W_{800} represents residual mass at 800 °C; E' (25 °C) represents energy storage modulus at 25 °C.

功能化后的EPGCSL₅的进一步广泛应用至关重要。此外,由于MWCNTs可进一步赋予含有可逆共价键的环氧树脂电学和光热性能,故本研究可充分结合 vitrimer 和复合材料的优势,为该类材料真正走出实验室,走向实际应用提供思路。

2.3 EPGCSL₅的动态性能表征

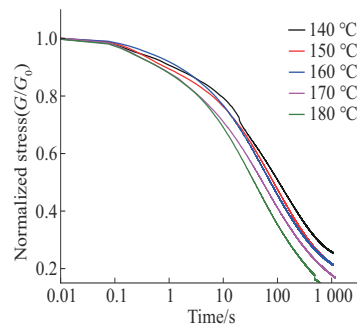
与传统的热固性聚合物不同,vitrimer可在高温的刺激下通过其交联网络中的可逆共价键重排反应重组网络,从而释放内应力并赋予网络动态特性。在动态交换反应中,新共价键的形成与旧共价键的解离同时进行,从而使网络中的交联密度保持恒定,不会出现主链降解或黏度骤降的情况,因此可在高温下对 vitrimer 进行再加工,需要精确控制温度窗口^[10]。

为了表征材料在热刺激下的动态交联网络延展性,使用DMA的应力松弛测试表征了材料松弛模量与时间和温度的关系。麦克斯韦黏弹性流体模型(公式1)可用于描述影响 vitrimer 应力松弛行为参数之间的关系,松弛时间(τ)被定义为松弛应力达到初始应力 $1/e$ (36.8%)所需的时间^[10]。图4a和图4c分别显示了EPGCSL₀和EPGCSL₅在不同温度(140~180 °C)下的归一化应力松弛曲线。

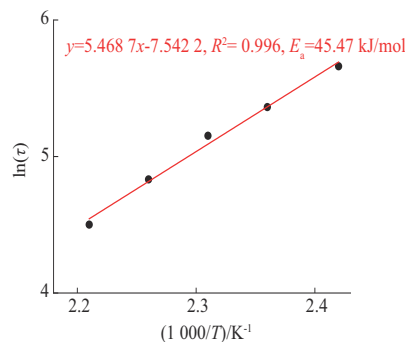
$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1)$$

式中: σ/σ_0 为即时应力与初始应力的比值; τ 为松弛时间,s。

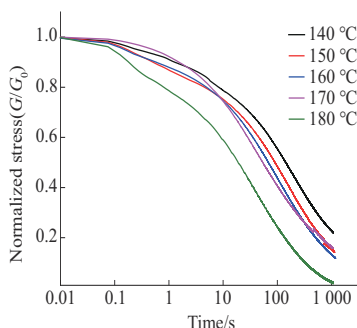
如图所示, τ 随温度升高而减小,EPGCSL₅的 τ 从330 s (140 °C)下降到91 s (180 °C),EPGCSL₀的 τ 从287 s (140 °C)下降到90 s (180 °C)。此外,由于 vitrimer 交联网络中的应力松弛是由动态共价键交换引起的, τ 与温度之间的函数关系符合阿伦尼乌斯方程(公式2,图4b和图4d),通过计算得到



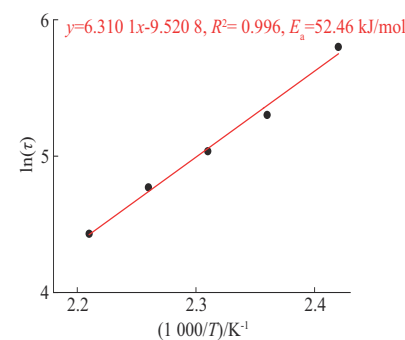
(a) Normalized stress relaxation curves of EPGCSL₀



(b) Fitting of relaxation times of EPGCSL₀ to Arrhenius equation



(c) Normalized stress relaxation curves of EPGCSL₅



(d) Fitting of relaxation times of EPGCSL₅ to Arrhenius equation

图4 EPGCSL₀和EPGCSL₅的归一化应力松弛曲线以及松弛时间与温度的阿伦尼乌斯公式拟合曲线

Fig. 4 Normalized stress relaxation curves for EPGCSL₀ and EPGCSL₅ and Arrhenius formula fitting curves for relaxation time versus temperature

EPGCSL₅和EPGCSL₀的活化能 E_a 分别为 45.47 kJ/mol 和 52.46 kJ/mol。

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: E_a 为松弛活化能, kJ/mol; R 为平衡气体常数, 8.314 J/(mol·K)。

2.4 EPGCSL₅的再加工和可降解性能表征

众所周知,传统热固性塑料由于其固定的共价交联网络使其不具备可再加工的特性,随着使用时间的延长,材料内部会出现微裂纹或缺陷,一旦损坏就无法回收利用,从而缩短了材料的使用寿命,同时造成环境污染和资源浪费。在聚合物中引入动态共价键,使热固性塑料具有可再加工的特性,有望解决这一问题。如图5a所示,EPGCSL₅的可再加工性可通过热压实验来表征,由于其交联网络中的硅氧键和二硫键可以在热刺激下同时发生交换反应,EPGCSL₅的碎片可在200 °C、10 MPa的条件下热压1 h重新再加工为矩形样品。此外,如图6a和图6b所示,EPGCSL₅在经过两次重复加工后,其拉伸强度没有明显下降,这进一步证实了双重动态共价键的引入赋予了材料的可再加工能力。

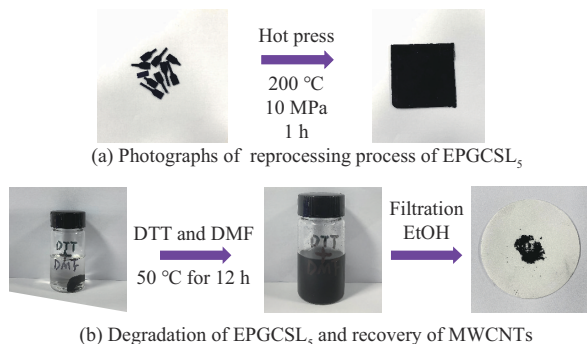
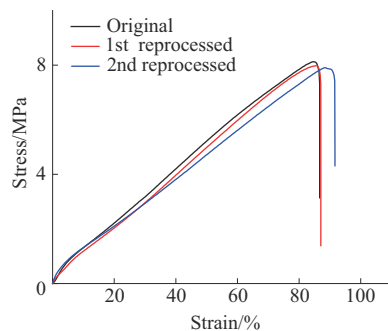


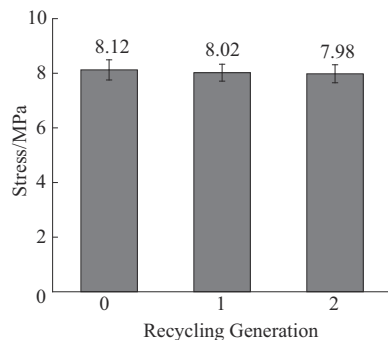
图5 EPGCSL₅的热压再加工过程及通过化学方法使EPGCSL₅降解并回收MWCNTs填料

Fig. 5 Photographs of reprocessing process of EPGCSL₅ and degradation of EPGCSL₅ through chemical methods and recovery of MWCNTs

由于二硫键可以与硫醇发生键交换反应,因此可以通过硫醇逐渐降低交联网络的分子量,在温和的条件下实现热固性树脂的降解,从而解决热固性树脂难以降解所带来的环境问题。复合材料中的填料可以在基体降解的同时回收,从而实现填料的循环利用。如图5b所示,EPGCSL₅的碎片可在50 °C下经过12 h完全降解在二硫苏糖醇(DTT)的DMF溶液中,随后通过过滤、乙醇洗涤和干燥的方法,有效回收材料中的MWCNTs。采用这种方法可以有效回收废旧复合材料中的功能填料,在减少废弃塑料污染的同时实现功能填料的循环利用。



(a) Stress-strain curves of the original and recycled EPGCSL₅



(b) Tensile strength of the original and recycled EPGCSL₅

图6 热压再加工后EPGCSL₅的力学性能变化

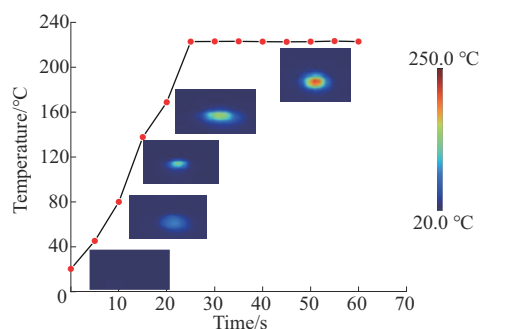
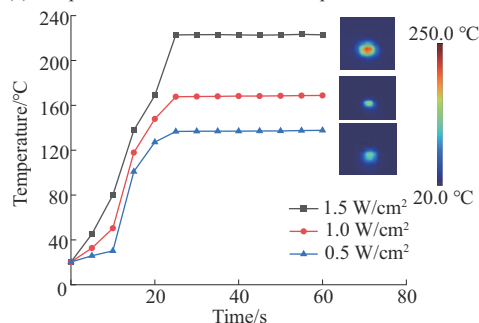
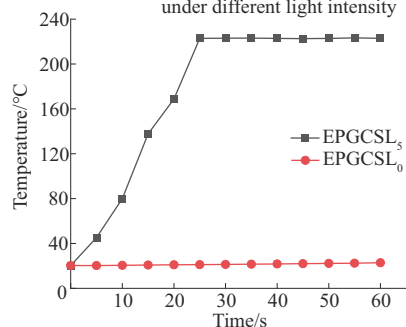
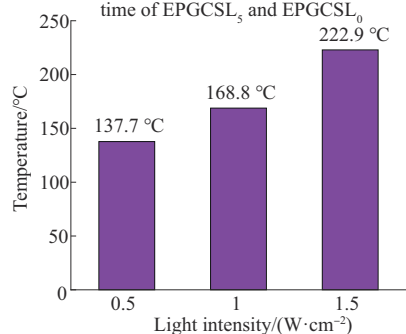
Fig. 6 Changes in mechanical properties of EPGCSL₅ after reprocessing

2.5 EPGCSL₅的近红外光热性能表征

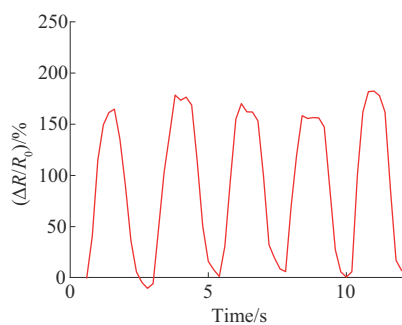
MWCNTs可将近红外光原位转化为热能,并具有较高的能量转化率^[21]。因此,利用MWCNTs可以实现EPGCSL₅在近红外光波长下的光热转换。使用红外成像设备记录了不同光强的808 nm近红外光照射下EPGCSL₅的表面温度的变化情况(图7a~图7d,样品与光源之间的距离为10 cm)。如图7a和图7c所示,在光强为1.5 W/cm²的近红外光辐照下,EPGCSL₅的表面温度可在20 s内迅速升高到222.9 °C,然后基本保持恒定。相应地,作为空白对照,EPGCSL₀的表面温度没有显著增加,这进一步证实了MWCNTs的近红外光热转换能力。从图7b和图7d可以看出,在不同功率密度的近红外光辐照下,EPGCSL₅的表面温度随着近红外光功率密度的增加而升高,基本都在25 s后达到平衡,且平衡温度也随着近红外光功率密度的增加而升高,这体现出EPGCSL₅表面近红外光热转化能力具有可调性,为实现材料的近红外光远程焊接提供了依据。

2.6 EPGCSL₅作为应变传感器的应用探究

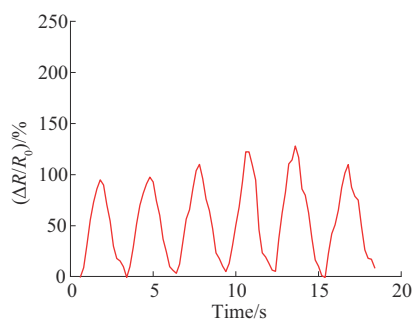
通过前期的研究,EPGCSL₅显示出良好的力学性能和导电性,这保证了其作为皮肤传感器的柔性可穿戴设备的应用潜力,可精确识别人体运动信

(a) Temperature versus 808 nm NIR exposure time for EPGCSL₅(b) Temperature versus 808 nm NIR exposure time for EPGCSL₅ under different light intensity(c) Temperature versus 808 nm NIR exposure time of EPGCSL₅ and EPGCSL₀(d) Equilibrium temperature of EPGCSL₅ under different NIR intensity图7 EPGCSL₀和EPGCSL₅在近红外光(NIR)辐照下以及EPGCSL₅在不同功率密度时NIR辐照下表面温度随时间的变化Fig. 7 Variation of surface temperature with time under near infrared light (NIR) irradiation of EPGCSL₀ and EPGCSL₅ and under NIR irradiation for different power densities of EPGCSL₅

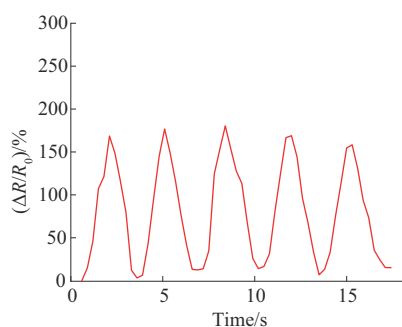
号。图8展示了将EPGCSL₅制备成柔性运动传感器黏附在人体表面,其相对电阻($\Delta R/R_0$, R_0 表示初始时刻的电阻值, ΔR 表示不同时间的电阻值的变化量)在志愿者各种身体动作下随时间的变化情况。可



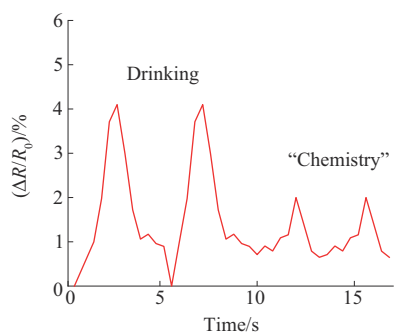
(a) Variation in relative resistance response to finger joint



(b) Variation in relative resistance response to wrist bending



(c) Variation in relative resistance response to elbow bending



(d) Variation in relative resistance response to drinking and speaking

图8 EPGCSL₅作为应变传感器检测人体运动
(电阻变化率随时间的变化)Fig. 8 EPGCSL₅ as the motion sensor to detect human motion
(resistance rate of change over time)

以看出,随着志愿者手指弯曲(图8a)、手腕弯曲(图8b)和肘部弯曲(图8c),相对电阻值有规律地变化并显示出良好的稳定性和可重复性。此外,EPGCSL₅黏合在志愿者的喉咙上监测表皮运动和声带振动,如图8d所示,喝水和说出“化学”都表现出不同强度

的规律性反馈。上述测试证明了EPGCSL₅在可修复皮肤传感器领域的潜力。

3 结论

(1)制备了一系列新型导电环氧 vitrimer 复合材料(EPGCSL₅),其交联网络中含有两种动态共价键(硅氧键和二硫键),具有良好的热性能和力学性能(当MWCNTs质量分数为5%时,材料的拉伸强度为8.12 MPa,断裂伸长率为84.67%, T_g 为46.35 °C)。

(2)由于交联网络中两种动态共价键的热交换反应,EPGCSL₅展示出优异的可再加工和可降解性,可用于材料重复加工和填料回收,从而减少环境污染和资源浪费。此外,MWCNTs在基体中良好的分散性赋予了该材料优异的光热性能,使其在近红外光辐照下可实现光热转换。

(3)研究了EPGCSL₅在皮肤传感方面的应用,将EPGCSL₅作为人体运动传感器可以对人体运动引起的电信号变化提供规律而稳定的反馈。这项工作将为制备自修复多功能环氧树脂提供了新的思路,并为此类材料在日常生活中的广泛应用提供了借鉴。

参考文献

- [1] 马红磊,张琳琪,彭进,等.耐高温热固性树脂泡沫材料研究进展[J].工程塑料应用,2023,51(2):171-177.
MA Honglei, ZHANG Linqi, PENG Jin, et al. Research progress of high temperature resistant thermosetting resin foam materials[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(2):171-177.
- [2] 马翔,王孝锋,席玉松,等.柔性环氧树脂基复合材料的制备及性能[J].工程塑料应用,2022,50(11):25-30.
MA Xiang, WANG Xiaofeng, XI Yusong, et al. Preparation and properties of flexible epoxy resin matrix composites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(11):25-30.
- [3] TANG X L, ZHOU Y, PENG M. Green preparation of epoxy/graphene oxide nanocomposites using a glycidylamine epoxy resin as the surface modifier and phase transfer agent of graphene oxide[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(3):1 854-1 866.
- [4] LI L, YAN B, YANG J Q, et al. Novel mussel-inspired injectable self-healing hydrogel with anti-biofouling property[J]. Advanced Materials, 2015, 27(7):1 294-1299.
- [5] ZOU W K, ZHAO Q, XIE T, et al. Dynamic covalent polymer networks: from old chemistry to modern day innovations[J]. Advanced Materials, 2017, 29(14). DOI: 10.1002/adma. 201606100.
- [6] 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.
- [7] GREEN M S, TOBOLSKY A V. A new approach to the theory of relaxing polymeric media[J]. The Journal of Chemical Physics, 1946, 14(2):80-92.
- [8] KLOXIN C J, BOWMAN C N. Covalent adaptable networks: smart, reconfigurable and responsive network systems[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(17):7 161-7 173.
- [9] MAEDA T, OTSUKA H, TAKAHARA A. Dynamic covalent polymers: Reorganizable polymers with dynamic covalent bonds[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(7):581-604.
- [10] DENISSEN W, WINNE J M, DU Prez F E. Vitrimers: Permanent organic networks with glass like fluidity[J]. Chemical Science, 2016, 7(1):30-38.
- [11] MONTARNAL D, CAPELOT M, TOURNILHAC F, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks[J]. Science, 2011, 334(6058):965-968.
- [12] CHEN M, ZHOU L, WU Y P, et al. Rapid stress relaxation and moderate temperature of malleability enabled by the synergy of disulfide metathesis and carboxylate transesterification in epoxy vitrimers[J]. ACS Macro Letters, 2019, 8(3):255-260.
- [13] LEI X F, JIN Y H, SUN H L, et al. Rehealable imide-imine hybrid polymers with full recyclability[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(40):21 140-21 145.
- [14] HAJJ R, DUVAL A, DHERS S, et al. Network design to control polyimine vitrimer properties: physical versus chemical approach[J]. Macromolecules, 2020, 53(10):3 796-3 805.
- [15] DEBSHARMA T, AMFILOCHIOU V, ALEKSANDRA A W, et al. Fast dynamic siloxane exchange mechanism for reshapable vitrimer composites journal of the american chemical society[J]. 2022, 144(27):12 280-12 289.
- [16] 张震宇,吕静,仲家慧,等.双动态键自修复聚氨酯研究进展[J].工程塑料应用,2022,50(8):146-151.
ZHANG Zhenyu, LYU Jing, ZHONG Jiahui, et al. Research progress on self-healing polyurethane with multiple dynamic bonds[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(8):146-151.
- [17] CHEN Y, TANG Z H, ZHANG X H, et al. Covalently cross-linked elastomers with self-healing and malleable abilities enabled by boronic ester bonds[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(28):24 224-24 231.
- [18] RUIZ DE L A, MARTIN R, Markaide N, et al. Epoxy resin with exchangeable disulfide crosslinks to obtain reprocessable, repairable and recyclable fiber-reinforced thermoset composites[J]. Materials Horizons, 2016, 3(3):241-247.
- [19] ZHOU F T, GUO Z J, ZHANG Q Y, 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.
- [20] GUO Z J, ZHOU F T, ZHANG Q Y, Preparation of multi-functional polyamide vitrimers via the ugi four-component polymerization and oxime-promoted transcarbamoylation reaction[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12:2 009-2 015.
- [21] CHEN Q M, YU X W, PEI Z Q, et al. Multi-stimuli responsive and multi-functional oligoaniline-modified vitrimers[J]. Chemical Science, 2017, 8(1):724-733.