

功能高分子学报

JOURNAL OF FUNCTIONAL POLYMERS

低黏度混合酸酐固化环氧树脂的设计与性能

陈可祥 向芮 滕皓卿 马鹏琛 王少红 安乐 明小庆 张彦峰 王铁军

Design and Properties of Low-Viscosity Mixed Anhydride Cured Epoxy Resins

CHEN Kexiang, XIANG Rui, TENG Haoqing, MA Pengchen, WANG Shaohong, AN Le, MING Xiaoqing, ZHANG Yanfeng, WANG Tiejun

在线阅读 View online: <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20240423001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同环氧当量超支化环氧树脂/双酚A型环氧树脂固化体系的相结构

Phase Structure of Hyperbranched Epoxy Resin/Bisphenol A Epoxy Resin Curing System with Different Epoxy Equivalents

功能高分子学报. 2022, 35(3): 285-291 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20210511002>

含苯并唑环氧树脂的合成、固化动力学及热性能

Synthesis, Curing Kinetics and Thermal Stability of Epoxy Resin Containing Benzoxazole Ring

功能高分子学报. 2019, 32(3): 345-352 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20180616001>

生物基苯并噁作为环氧树脂潜伏性固化剂的研究

Latent Curing Agent of Epoxy Resin Based on Bio-Benzoxazine

功能高分子学报. 2022, 35(3): 236-243 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20210730001>

耐高温低介电常数苯并唑芳炔树脂的合成及性能

Synthesis and Properties of Benzoxazole Arylalkyne Resin with High Temperature Resistance and Low Dielectric Constant

功能高分子学报. 2021, 34(6): 520-528 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20210816002>

高频印制电路板用低介电高分子材料的研究进展

Research Progress of Low Dielectric Polymers for High-Frequency Printed Circuit Boards

功能高分子学报. 2021, 34(4): 320-335 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20210203002>

聚硅炔酰亚胺树脂及其复合材料的制备与性能

Preparation and Performance of Poly(silicon-alkyne imide) Resins and Their Composites

功能高分子学报. 2021, 34(6): 497-505 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20210918001>



扫码关注公众号，获取更多信息！

文章编号: 1008-9357(2024)06-0516-10

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20240423001

低黏度混合酸酐固化环氧树脂的设计与性能

陈可祥^{1a}, 向 芮^{1b}, 滕皓卿^{1a}, 马鹏琛^{1a}, 王少红², 安 乐^{1b}, 明小庆^{1a}, 张彦峰^{1a}, 王铁军^{1b}

(1. 西安交通大学 a. 化学学院; b. 航天航空学院, 西安 710049; 2. 湖北汽车工业学院, 数理与光电工程学院, 湖北 十堰 442002)

摘 要: 以低黏度三官能环氧化合物为环氧单体, 并借鉴“杂质降低熔点”概念设计混合酸酐固化剂, 设计了一种兼具力学性能与低黏度的环氧树脂。采用旋转流变仪对环氧树脂预聚物黏度进行分析, 用差示扫描量热仪和动态热机械仪对环氧树脂进行热分析, 用万能试验机对环氧树脂的力学性能进行研究。结果表明: 环氧树脂预聚物在室温下储存 3 h 后黏度保持在 1 000 mPa·s, 适用于单向带预浸料工艺; 随着酸酐与环氧基团物质的量之比增加, 树脂交联密度从 2 000 mol/m³ 增加到 6 000 mol/m³, 但综合力学性能先高后低; 此外环氧树脂中存在的动态酯键赋予材料可降解性。

关键词: 环氧树脂; 混合酸酐; 低黏度; 交联密度; 力学调控

中图分类号: O631; TB324

文献标志码: A

Design and Properties of Low-Viscosity Mixed Anhydride Cured Epoxy Resins

CHEN Kexiang^{1a}, XIANG Rui^{1b}, TENG Haoqing^{1a}, MA Pengchen^{1a}, WANG Shaohong², AN Le^{1b},
MING Xiaoqing^{1a}, ZHANG Yanfeng^{1a}, WANG Tiejun^{1b}(1a. School of Chemistry, 1b. School of Aerospace Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. School of Mathematics Physics and Optoelectronic Engineering, Hubei University of Automotive Technology,
Shiyan 442002, Hubei, China)

Abstract: Epoxy resin has many advantages. However, as a matrix resin for composites, epoxy resin has the weakness of high viscosity, poor fluidity and low processing time. Considering the high viscosity and poor storage ability of the traditional epoxy prepolymer, we designed an epoxy resin formulation possessing both certain mechanical strength and fluidity. We utilized a low-viscosity trifunctional epoxy compound, *N,N*-diglycidyl-4-glycidyl-oxyaniline (AFG), and a solid-liquid mixture of low-eutectic anhydrides, specifically 4-methyl tetrahydro phthalic anhydride and 1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride, as the epoxy monomers and curing agents, respectively. More importantly, when stored at room temperature for 3 h, this mixture exhibited a low viscosity (1 000 mPa·s), which was attributed to the solid-liquid mixed anhydrides remaining in a liquid state at room temperature without recrystallizing. Then, a series of epoxy resins were designed by controlling the mole ratio of

收稿日期: 2024-04-23

基金项目: 科技部重点研发项目 (2019YFA0706801); 国家自然科学基金 (52173079); 中央高校基本科研业务费资助项目 (xtr052023001, xzy022024024)

作者简介: 陈可祥 (1999—), 男, 湖南长沙人, 博士生, 研究方向为动态交联聚合物的设计。E-mail: Chenkexiang@stu.xjtu.edu.cn

通信联系人: 张彦峰, E-mail: yanfengzhang@mail.xjtu.edu.cn

引用格式: 陈可祥, 向 芮, 滕皓卿, 马鹏琛, 王少红, 安 乐, 明小庆, 张彦峰, 王铁军. 低黏度混合酸酐固化环氧树脂的设计与性能 [J]. 功能高分子学报, 2024, 37(6): 516-525.

Citation: CHEN Kexiang, XIANG Rui, TENG Haoqing, MA Pengchen, WANG Shaohong, AN Le, MING Xiaoqing, ZHANG Yanfeng, WANG Tiejun. Design and Properties of Low-Viscosity Mixed Anhydride Cured Epoxy Resins [J]. Journal of Functional Polymers, 2024, 37(6): 516-525.

epoxide groups to anhydride groups. These resins were analyzed through mechanical property experiments and thermal analysis. The results showed a wide range of adjustable crosslink density in the epoxy resin, from 2 000 mol/m³ to 6 000 mol/m³, and the establishment of a relationship between network, mechanical, and thermal properties of the epoxy resin. This epoxy resin was successfully applied to prepare composites by the unidirectional tape prepreg process. Moreover, the ester bonds can be triggered with transesterification behavior under the zinc(II) acetylacetonate catalyst with hydroxyl group. Therefore, epoxy resins can be completely degraded by ethylene glycol at 180 °C for 6 h. A wide range of mechanical and thermal properties can be achieved by controlling the ratio of epoxide groups to anhydride groups in epoxy resins, which provides a certain reference for the development of low-viscosity epoxy resins.

Key words: epoxy resin; mixture anhydride; low viscosity; crosslink density; mechanical testing

自从热固性塑料诞生之日起,它就与人类生活、衣食住行、全球经济密不可分。环氧树脂在热固性树脂中占有主导地位,被广泛应用于航空航天、电子电器、涂层、黏结剂、纤维复合材料等领域^[1-4]。在环氧树脂的制备过程中,固化剂(酸酐或胺)与环氧单体中的环氧基团通过开环反应得到高度交联的三维网络,从而赋予环氧树脂较高的力学性能及热、溶剂稳定性等^[5-8]。

当制备环氧基复合材料时,液态环氧树脂预聚物的黏度越低,则制备过程中液态树脂的流动性越好,浸胶速率大幅提高,从而促进纤维浸润^[9]。对此,已有多项有效策略降低环氧树脂预聚物黏度,如在树脂配方中加入活性稀释剂^[10-12]、选用不同类型填料^[13]、设计超支化环氧树脂^[14]、对单体进行改性等^[15,16]。尽管上述方法能降低树脂预聚物黏度,但仍具有一定局限性。一方面稀释剂的引入可能会导致环氧树脂交联密度下降,从而影响环氧树脂的力学性能;另一方面设计低黏度环氧单体或固化剂将引入多个有机合成步骤,这大幅增加工艺复杂性以及成本,不利于工业级大规模生产与应用。

传统高性能固体酸酐固化剂的分子结构表现为高度平面性与对称性,这种有序堆积的晶体结构需要更多的能量来破坏,从而表现出较高的熔点。借鉴“杂质降低熔点”这一概念,在固体酸酐中加入含游离基团或支链结构的液体酸酐,从而破坏原有单一固体酸酐的有序堆积结构,降低混合酸酐从液态结晶所需热量,延长环氧树脂预聚物的室温储存周期。

本文选用了商业化的低黏度缩水甘油胺型环氧单体 *N,N*-二缩水甘油基-4-缩水甘油氧代苯胺 (AFG) 和 2 种低常见脂肪族酸酐固化剂甲基四氢邻苯二甲酸酐 (MeTHPA)、1,2,3,6-四氢苯酐 (THPA) 以及潜伏型催化剂乙酰丙酮锌 (ZAA) 作为原料,制备了兼具良好力学强度与加工窗口的环氧树脂 (AFG-MT)。进一步通过调控环氧基团与酸酐基团的物质的量之比,实现环氧树脂宽范围交联密度调控并建立构效关系。基于环氧树脂上述特点,该树脂被成功应用于单向带预浸料工艺制备环氧树脂基复合材料。由于环氧树脂中存在锌催化剂可诱导酯交换,该树脂能被乙二醇 (EG) 在 180 °C 条件下 6 h 内完全降解。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

AFG: 工业级,天太高科技(广州)有限公司; MeTHPA(*w*≥80%)、THPA(*w*≥97%)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF、*w*≥99.5%)、EG(*w*≥98%)、ZAA(*w*≥97%); 上海阿拉丁生化科技股份有限公司,碳纤维布 (SYT45 型, 12K, T700); 中复神鹰碳纤维股份有限公司。

1.2 测试与表征

傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR): 陕西盈美电子科技有限公司 VERTEX70 型,采用全反射 (ATR) 模式测试,扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹,采样 32 次,分辨率为 4 cm⁻¹。

差示扫描量热仪 (DSC): 德国耐驰公司 NETZSCH 200PC 型,第一次升温时速率为 20 °C/min,第二次升温时速率为 10 °C/min。

动态热力学分析仪 (DMA): 美国 TA 公司 Q-800 型,采用拉伸模式,从 25 °C 升温至 200 °C,升温速率为 3 °C/min。

热重分析仪 (TGA): 瑞士 METTLER 公司 TGA2 型,在氮气氛围下以 10 °C/min 的速率从 25 °C 升温至

800 ℃。

预聚物的黏度:奥地利安东帕公司 MCR 302 型流变仪,剪切速率为 100 s^{-1} 。

力学性能:拉伸、压缩、扭转、弯曲的测试参考 GB/T 2567—2021 树脂浇铸体性能试验方法进行^[17],冲击韧性测试参考 GB/T 1843—2008 塑料悬臂梁冲击强度试验方法进行^[18]。5种力学测试样条由 CNC 机床 850 切割所得,其中拉伸、压缩测试在电液伺服万能试验机 MTS-880/25 上进行,弯曲测试在高精度材料试验系统 Instron 5848 Microtester 上进行,扭转测试在微机控制扭转试验机 WNJ-1000 上进行,冲击韧性测试在摆锤式冲击试验机 ZBC1251-A 上进行。

碳纤维复合材料的单轴拉伸测试参考 GB/T 32788.4—2016 预浸料性能试验方法进行^[19]。

碳纤维复合材料的截面形貌在泰思肯贸易(上海)有限公司 MAIA3 LMH 型扫描电子显微镜下进行。

所有分子的几何结构采用 M06-2X 方法^[20]并且考虑了具有短程阻尼 Grimme 的 DFT 经验色散校正(DFT-D3)^[21, 22]、每个原子采用 def2-SVP 的基组^[23]、在气相条件中进行优化的。频率分析结果显示优化所得结构的极小点没有虚频,过渡态有且只有一个正确的虚频。DFT 计算均是用高斯 16 A.03 程序完成的。文中所有的热力学参数均是利用 GoodVibes 程序在 1.0 mol/L 和相应的实验温度 423.15 K 条件下计算,并进行了准谐波校正^[24, 25]。

1.3 实验步骤

以 AFG 作为环氧单体, MeTHPA 和 THPA 分别作为固化剂制备得到 2 种基本型环氧树脂 AFG-MeTHPA 和 AFG-THPA。其中:环氧基团和酸酐基团等物质的量,催化剂 ZAA 占总质量的 1.5%,固化条件为 100 ℃, 1 h; 130 ℃, 2 h; 180 ℃, 3 h。

考察环氧与酸酐基团配比 ($n(\text{Epoxide}):n(\text{Anhydride})$) 对环氧树脂综合性能的影响:固定混合酸酐配比 ($n(\text{MeTHPA}):n(\text{THPA})$) 为 6:4, 设计 7 个环氧与酸酐基团配比 ($n(\text{Epoxide}):n(\text{Anhydride})=1:x$, 其中 $x=0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6$), 所得环氧树脂以 AFG-MT_x 命名。以制备 10 g AFG-MT_{1.0} 为例,在烧杯中依次加入 MeTHPA (0.017 4 mol, 2.89 g) 和 THPA (0.011 6 mol, 1.76 g), 120 ℃ 加热熔融酸酐。室温冷却至未有固体析出时加入 AFG (0.02 mol, 5.35 g), 搅拌均匀,加入催化剂 ZAA (0.15 g, $w=1.5\%$) 并搅拌至催化剂完全分散溶解,获得环氧树脂预聚物。将环氧树脂预聚物浇注至不锈钢模具中进行固化(100 ℃, 1 h; 130 ℃, 2 h; 180 ℃, 3 h), 最终得到橙色环氧树脂材料。大规模制备环氧树脂时,环氧树脂预聚物浇注至定制模具 (205 mm×30 mm×12 mm) 内并按上述相同条件进行固化。

碳纤维复合材料的制备方法如下:首先以 AFG-MT_{1.0} 树脂为基体,在室温下通过浸渍法制备碳纤维预浸料;随后,将其缠绕在宽度有限的钢板芯轴上,制备单向板预型件;最后经过室温预固化、热压成型 (100 ℃, 5 MPa, 1 h; 130 ℃, 5 MPa, 2 h; 180 ℃, 5 MPa, 3 h) 得到碳纤维复合材料。

2 结果与讨论

2.1 体系设计

2 种基本环氧树脂的单轴拉伸结果如图 1 所示。AFG-THPA 具有较高的断裂强度 (77.6 ± 2.7) MPa 和断裂伸长率 (8.6 ± 0.6)%。由于 THPA 熔点高达 98 ℃,在制备环氧树脂中需要长期加热以满足酸酐熔化为液体并与环氧单体充分反应,这严重影响了环氧树脂预聚物的黏度窗口。

为解决 THPA 熔点高、难操作的缺点,本文借鉴杂质降低熔点这一概念,在 THPA 作为酸酐固化剂的基础上加入不同含量的 MeTHPA 构建固液混合酸酐,从而增加酸酐熔融后在室温下维持液态的时间 (图 2)。

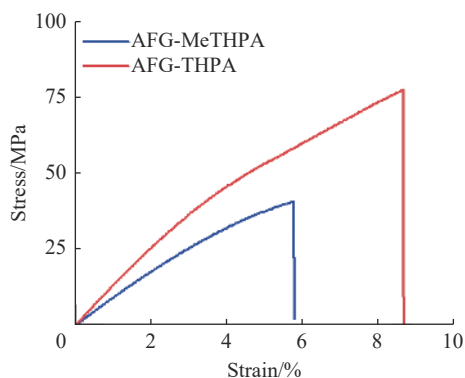


图1 AFG-MeTHPA 和 AFG-THPA 的应力-应变曲线

Fig. 1 Stress-strain curves of AFG-MeTHPA and AFG-THPA

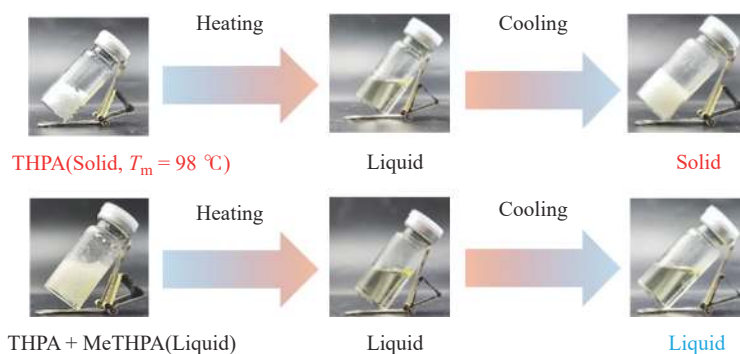


图2 低黏度环氧树脂的设计思路: THPA 与 MeTHPA 共混提升室温液态时间

Fig. 2 Strategies for low-viscosity epoxy resins: Blending THPA with MeTHPA to extend the room temperature liquid time

如图 3(a) 所示, 本文设计了 10 种 $n(\text{MeTHPA}):n(\text{THPA})$ 梯度的固液混合酸酐, 将混合酸酐加热熔融, 室温冷却, 监测其维持液态能力。其中 $n(\text{MeTHPA}):n(\text{THPA})=6:4$ 的混合酸酐在熔融后能在室温下维持 1 h 的液态 (图 3(b)), 尽管进一步增加 MeTHPA 的含量能获得更长的存放时间, 但由 MeTHPA 为固化剂固化的环氧树脂力学性能下降, 因此选用该比例作为混合酸酐配比进行后续研究, 由该配方下所制备的环氧预聚物在 25 °C 下存放 3 h 后黏度保持在 1000 mPa·s, 具有一定的室温存储能力 (图 3(c))。

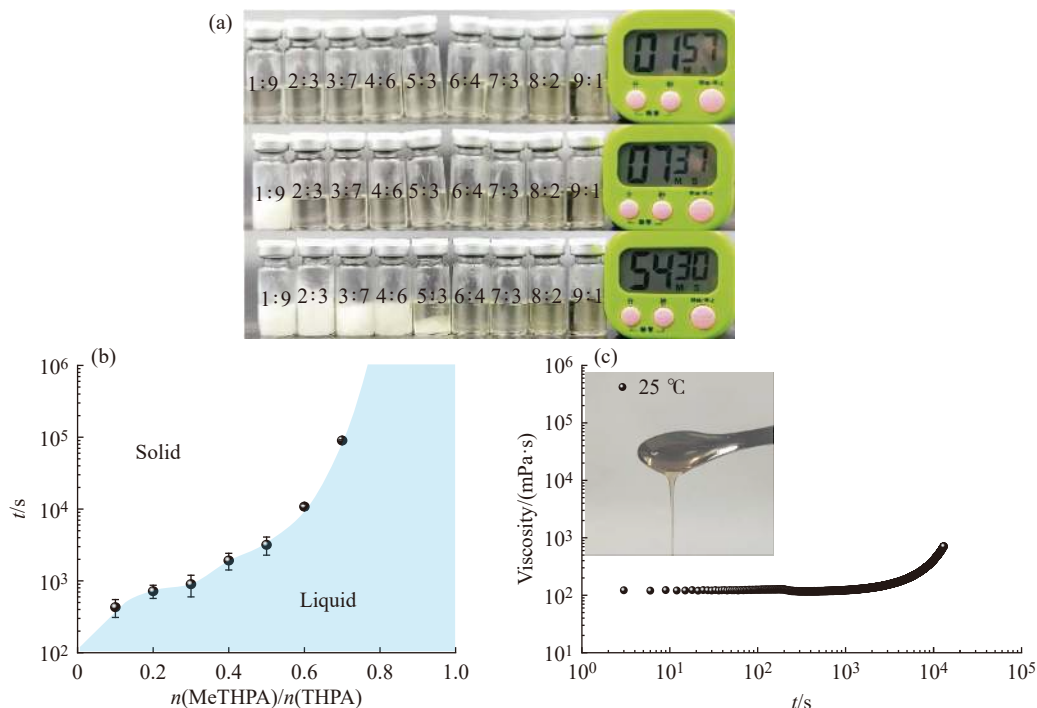


图3 混合酸酐在室温下维持液态的 (a) 实物照片与 (b) 时间; (c) 环氧树脂预聚物在室温下的黏度-时间曲线

Fig. 3 (a) Photographs and (b) time for mixed anhydrides to remain in a liquid state at room temperature; (c) Viscosity-time curve of epoxy resin prepolymer at room temperature

2.2 化学表征

对固化后的环氧树脂进行红外表征, 结果如图 4(a) 所示。7 种环氧树脂的红外谱图结构相似, 表明不同的环氧酸酐比例未使树脂发生化学结构变化。此外, 对比 AFG-MT_{0.4} 和 AFG-MT_{1.6} 的 FT-IR 谱图 (图 4(b)) 可知: 在 3500 cm⁻¹ 处均出现羟基峰; 当环氧单体过量时, 913 cm⁻¹ 处仍能观测到环氧基团信号; 当酸酐过量时, 环氧基团信号峰完全消失。

环氧树脂制备过程中, 原料中过量的酸酐与环氧酸酐生成的羟基进一步反应, 从而实现环氧树脂交联密度的进一步提升, 这一结果可以由热分析 (图 5) 所体现。随着环氧树脂体系中 $n(\text{Anhydride}):n(\text{Epoxide})$ 增加, 环氧树脂的玻璃化转变温度 (T_g) 呈现增加趋势 (图 5(a))。所有环氧树脂的初始分解温度均高于 300 °C

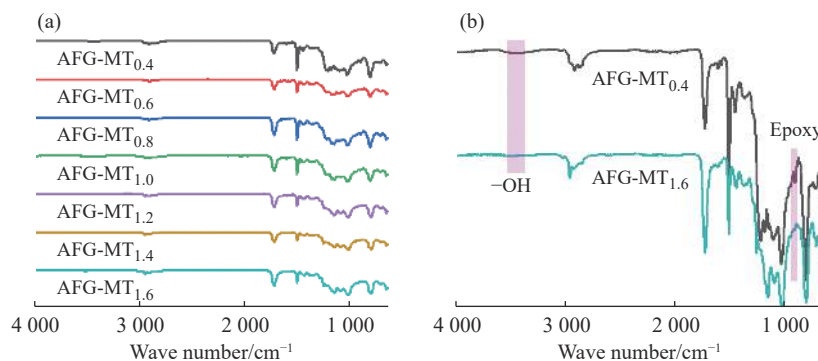


图4 (a) 环氧树脂的红外谱图; (b) AFG-MT_{0.4} 和 AFG-MT_{1.6} 的红外谱图对比

Fig. 4 (a) FT-IR spectra of epoxy resin; (b) Comparison of AFG-MT_{0.4} and AFG-MT_{1.6}

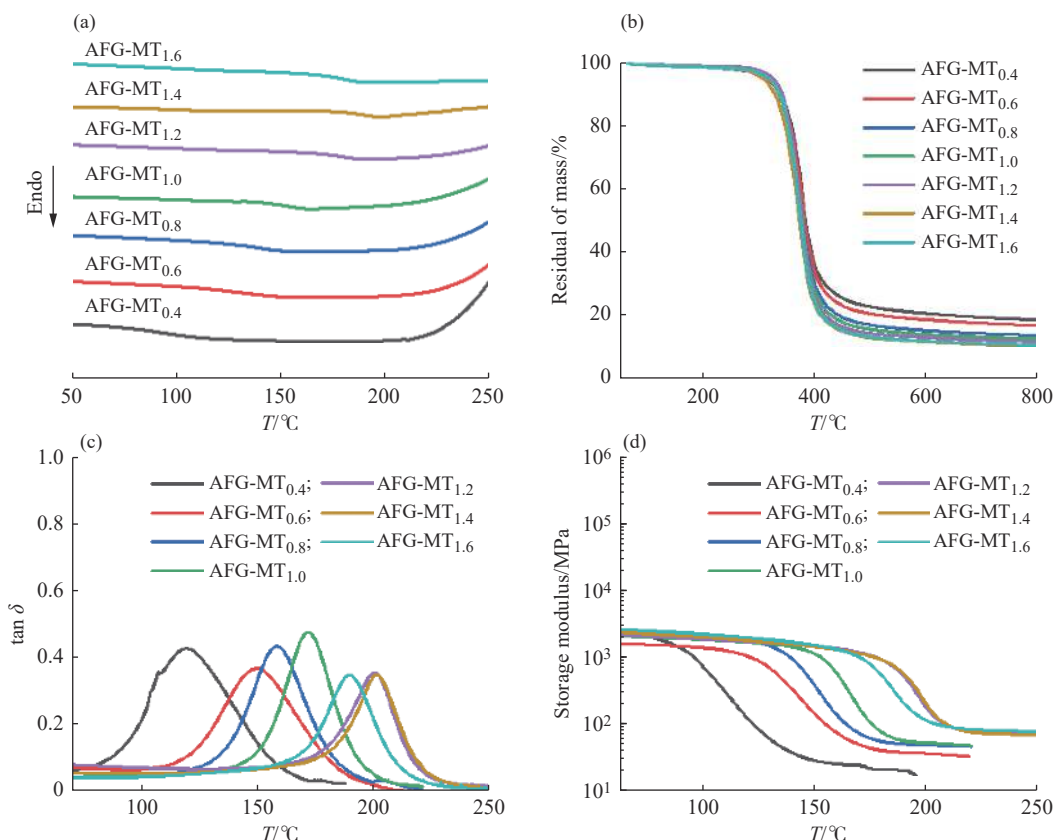


图5 环氧树脂的 (a) DSC; (b) TGA; (c) $\tan \delta$; (d) 储能模量曲线

Fig. 5 (a) DSC; (b) TGA; (c) $\tan \delta$; (d) storage modulus curves of epoxy resins

(图5(b)), 且树脂的最大分解温度在 370~380 °C, 体现了环氧树脂永久三维交联结构的热稳定性。此外, 随着环氧树脂体系中 $n(\text{Anhydride}):n(\text{Epoxide})$ 增加, 动态热机械测试曲线中不同树脂的损耗因子 ($\tan \delta$) 峰值温度变化与 DSC 结果一致(图5(c)), 平台模量从 1976 MPa 升高至 6355 MPa(图5(d)), 表明材料的交联密度依次增大、网络更加致密。

2.3 力学表征

环氧树脂的拉伸测试结果如图6(a)所示。随着环氧树脂交联密度的增加, 环氧树脂的拉伸断裂强度均呈现先增大后减小的趋势, 其中 AFG-MT_{0.8} 的拉伸强度和断裂伸长率最大, 分别为 85 MPa 和 6.5%。当酸酐基团进一步增加, 更高的交联密度导致环氧树脂的拉伸强度和断裂伸长率大幅度下降。环氧树脂的压缩实验结果如图6(b)所示, 材料的断裂应力随着交联密度增加从 119 MPa 增加到 221 MPa。环氧树脂的三点弯曲测试结果(图6(c))表明: 交联密度增加对断裂强度影响不大, 但过高的交联密度使材料变脆, 断裂应力下降

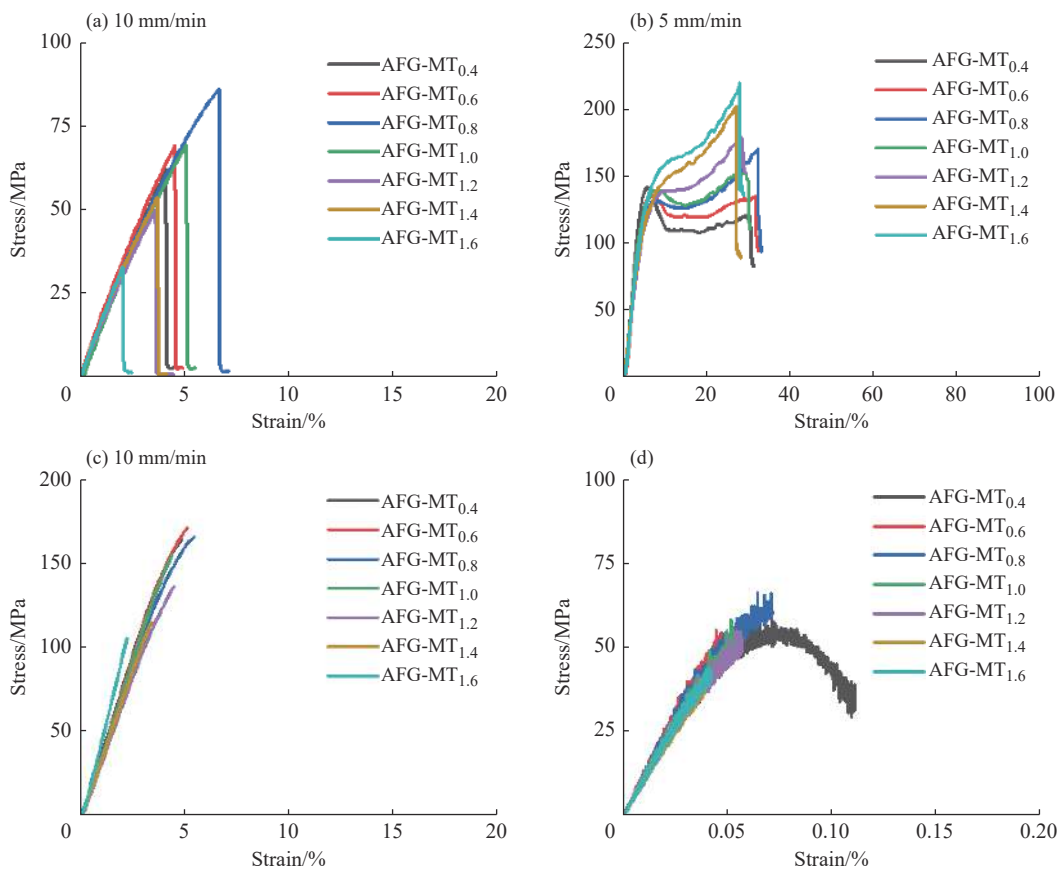


图 6 环氧树脂的 (a) 拉伸测试; (b) 压缩测试; (c) 弯曲测试; (d) 扭转测试

Fig. 6 (a) Tensile test; (b) compression test; (c) bending test; (d) torsion test of epoxy resins

至 109 MPa。环氧树脂的扭转试验结果(图 6(d))表明,相比于其他树脂, AFG-MT_{0.4} 具有较高的剪切应变, 归因其较低的交联密度有利于传递扭矩, 相较于其他环氧树脂具有一定韧性; 然而, 随着交联密度进一步增加, 材料宏观上变脆, 抵抗外力变形能力变差。环氧树脂的冲击韧性实验(表 1)表明, 所有材料均表现较低的冲击韧性 (低于 10 kJ/mm²), 宏观上表现为脆, 这归因于树脂较高的交联密度。

表 1 环氧树脂的力学性能、玻璃化转变温度和交联密度

Table 1 Mechanical properties, glass transition temperature and crosslink-density of epoxy resins

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Bending strength/MPa	Compression strength/MPa	Shear stress/MPa	Impact toughness/(kJ·mm ⁻²)	T _g /℃	Cross-link density/(mol·m ⁻³)
AFG-MT _{0.4}	60.7±0.9	3.8±0.2	160.8±3.9	137.6±1.9	66.9±1.3	8.33±0.75	93	1976
AFG-MT _{0.6}	69.8±0.9	4.7±0.2	165.8±3.3	140.5±1.5	52.4±3.0	8.21±0.43	127	3224
AFG-MT _{0.8}	85.2±1.2	6.5±0.2	162.5±3.8	151.7±2.6	72.0±2.8	7.74±0.82	137	4179
AFG-MT _{1.0}	67.5±1.3	5.1±0.1	152.4±3.1	167.6±3.5	52.1±0.9	6.54±0.51	150	4399
AFG-MT _{1.2}	52.2±1.2	3.6±0.2	136.2±3.5	179.4±1.6	52.6±1.0	4.97±0.45	177	5738
AFG-MT _{1.4}	47.8±1.8	3.4±0.2	112.3±3.6	203.3±2.7	40.2±1.1	3.18±0.45	186	6334
AFG-MT _{1.6}	31.1±1.2	1.9±0.1	103.1±4.0	221.2±1.6	43.5±0.4	2.48±0.51	178	6355

对比 7 种树脂的力学性能和热分析结果(表 1): 随着 $n(\text{Anhydride}):n(\text{Epoxide})$ 增加, 材料中游离羟基逐渐减少, 多余的酸酐与游离羟基反应导致交联密度增加, 因此材料的玻璃化转变温度大幅提高, 其中 AFG-MT_{0.8} 样品展现出最好的拉伸断裂强度和断裂伸长率。

2.4 碳纤维复合材料

综合 7 种环氧树脂的力学性能及预聚物黏度, 本文选用 AFG-MT_{1.0} 作为环氧树脂基体, 采用单向带预浸

料工艺制备环氧树脂基碳纤维复合材料。由于环氧树脂预聚物的低黏度,因此在单向带预浸料工艺下可以使环氧预聚物和纤维基体充分浸渍,随后纱线通过不同滚轮、拉伸控制装置使环氧树脂预聚物液体均匀分布在纤维表面,最后通过热压获得具有一定力学强度的复合材料(图 7(a))。该复合材料的单向拉伸测试结果如图 7(b) 所示,经计算其断裂强度可达 1450 MPa。此外,通过对复合材料的横截面通过扫描电子显微镜进行形貌观测(图 7(c)),纤维直径约 8 μm ,环氧树脂附着于纤维表面及间隙间,纤维界面连接能力大大增强,且纤维层整齐排布,不存在明显裂纹、孔洞等缺陷。

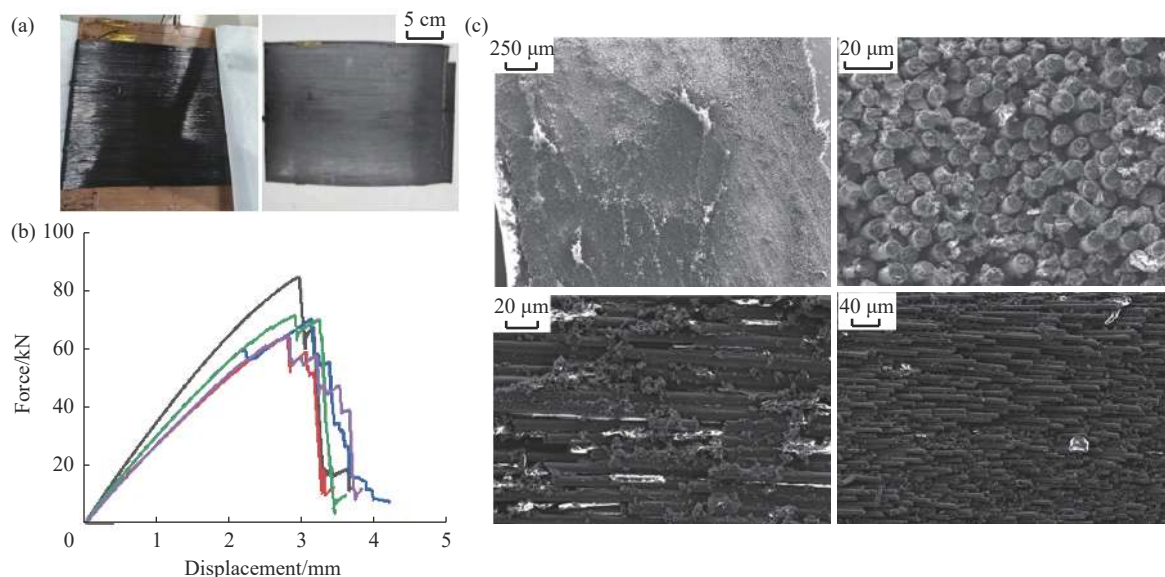


图 7 环氧树脂碳纤维复合材料的 (a) 照片; (b) 力-位移曲线; (c) SEM 图像

Fig. 7 (a) Photos; (b) force-displacement curves; (c) SEM images of carbon fiber epoxy resin composite

2.5 酯键赋予动态行为

酸酐固化的环氧树脂通常称为动态环氧树脂,这是由于酸酐与环氧基团反应生成的酯键能与羟基进行可逆酯交换反应。文献 [26-31] 研究表明:含锌催化剂能增强酯交换能力,从而增强环氧树脂潜在的机械重塑性和化学降解能力等。基于团队前期研究成果^[31,32],本文将 AFG-MT_{1.0} 环氧树脂溶胀于 DMF 中并加入 EG 在 180 $^{\circ}\text{C}$ 下进行降解(图 8(a))。当环氧树脂降解 2 h 时质量仍残留约 85%,但随着降解时间推移,降解

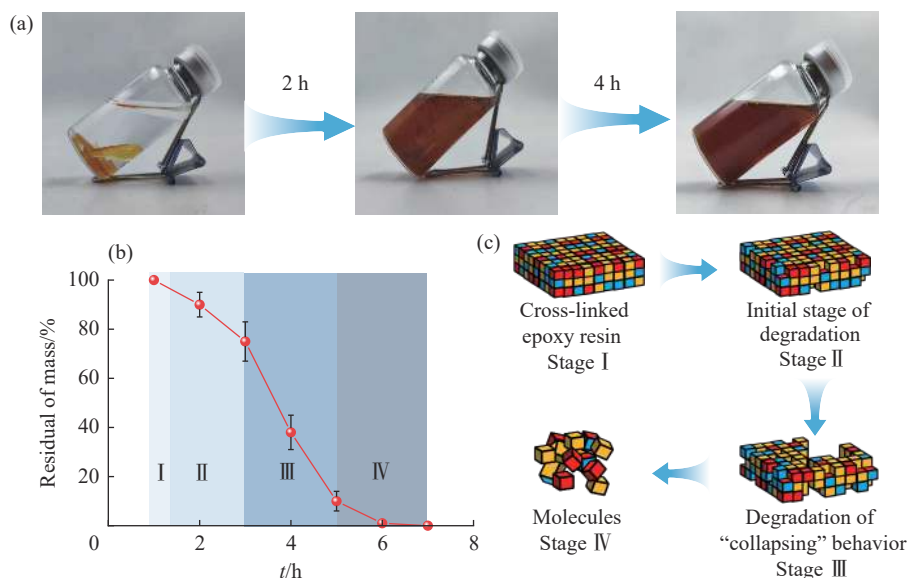


图 8 AFG-MT_{1.0} 的 (a) 降解实物图; (b) 降解时间-质量曲线和 (c) 降解“崩塌”机制示意图

Fig. 8 (a) Degradation photos; (b) degradation time-mass curve and (c) schematic diagram of the degradation “collapse” mechanism of AFG-MT_{1.0}

3~5 h 出现质量骤降行为, 约 6 h 后环氧树脂被完全降解(图 8(b))。这表明环氧树脂在降解过程中存在降解“崩塌”行为(图 8(c)), 即交联环氧树脂降解初期能保持一定的结构, 但随着溶胀程度增强和乙二醇羟基诱导酯交换的进行, 材料交联程度降低, 在某一时刻聚合物网络交联点不足以维持交联材料的交联结构, 使其完全降解为低聚物或小分子并溶解于极性溶剂 DMF 中。

此外, 我们通过理论计算明确了环氧树脂中的酯交换机理。综合考虑计算精度和效率, 我们简化模型将酯基 α 位的甲基四氢邻苯二甲酸酐基团简化为叔丁基基团(图 9)。

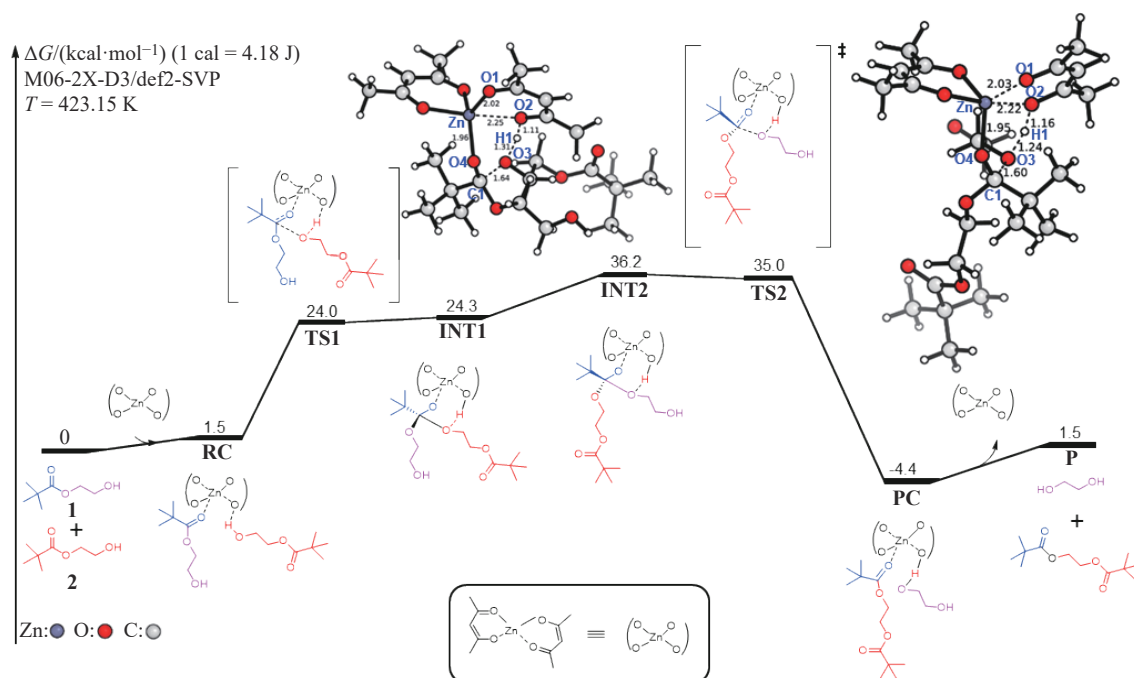


图 9 DFT 计算的 ZAA 催化剂催化酯交换过程反应能垒图

Fig. 9 Free energy profiles of the transesterification by ZAA catalyst from DFT

ZAA 催化剂加入体系后, 与反应物形成能量为 1.5 kcal/mol 的复合物 RC。Zn 原子与醋酸根配体上的 O2 原子发生配位解离, Zn-O2 键由原来的 0.196 nm 增加为 0.205 nm, 同时, Zn 原子与底物 1 的 O4 原子发生配位作用, O2 原子与反应底物 2 的 H 原子的氢键作用。继而, RC 经过亲核进攻, 伴随质子转移过程 TS1, 生成羰基碳 C1 四面体化中间体 INT1, C-O 键长为 0.157 nm。INT1 经构象转换过程异变为 INT2, 能量为 36.2 kcal/mol, 构象转换过程为反应的能量最高点。随后, 反应进行第二次亲核进攻质子转移过程, 过渡态 TS2 能垒为 35.0 kcal/mol, 生成化合物 PC, 该过程放热 39.4 kcal/mol。最后, PC 脱除催化剂 ZAA, 完成酯交换催化过程, 释放出乙二醇和二新戊酸乙二醇酯, 该过程微量吸热 1.5 kcal/mol。

3 结 论

(1) 选用 AFG 作为环氧单体, 借鉴“杂质降低熔点”思路设计固液混合酸酐作为固化剂, 制备了一种低黏度且高强度环氧树脂, 该环氧树脂预聚物黏度可在室温下储存 3 h 后保持 1000 mPa·s, 适用于单向带预浸料工艺制备环氧树脂基复合材料。

(2) 通过调节体系中环氧基团与酸酐基团配比实现环氧树脂的力热调控, 即交联密度从 2000 mol/m³ 到 6000 mol/m³ 的增加, 相应的玻璃化转变温度升高一倍, 5 种不同的力学测试结果发生相应变化。

(3) 环氧树脂中存在酯键, 引入催化剂可赋予材料动态性及可降解性。简化模型并计算模拟了在 ZAA 催化下环氧树脂的酯交换步骤, ZAA 形成了含锌配合物并参与酯交换。

参考文献:

- [1] MEMON H, WEI Y, ZHU C Y. Recyclable and reformable epoxy resins based on dynamic covalent bonds: Present, past, and future

- [J]. *Polymer Testing*, 2022, 105: 107420.
- [2] JIN F L, LI X, PARK S J. Synthesis and application of epoxy resins: A review [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 29: 1-11.
- [3] LI Y Z, AMBROGI V, CERRUTI P, GOSWAMI M, YANG Z, KESSLER M R, RIOS O. Functional liquid crystalline epoxy networks and composites: From materials design to applications [J]. *International Materials Reviews*, 2022, 67(2): 201-229.
- [4] YANG Y, XU Y S, JI Y, WEI Y. Functional epoxy vitrimers and composites [J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 120: 100710.
- [5] CAPELOT M, MONTARNAL D, TOURNILHAC F, LEIBLER L. Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(18): 7664-7667.
- [6] MONTARNAL D, CAPELOT M, TOURNILHAC F, LEIBLER L. Silica-like malleable materials from permanent organic networks [J]. *Science*, 2011, 334(6058): 965-968.
- [7] 杨广杰, 潘李李, 李晓娟, 邓文秀, 刘习奎. 基于可逆动态共价化学的新型可修复、可回收、可加工环氧树脂 [J]. *功能高分子学报*, 2017, 30(2): 215-220.
- YANG G J, PAN L L, LI X J, DENG W X, LIU X K. New healable, recyclable and malleable epoxy resin based on dynamic imine bonding [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2017, 30(2): 215-220.
- [8] TAKAHASHI A, OHISHI T, GOSEKI R, OTSUKA H. Degradable epoxy resins prepared from diepoxide monomer with dynamic covalent disulfide linkage [J]. *Polymer*, 2016, 82: 319-326.
- [9] SIDDIQUI N A, KHAN S U, MA P C, LI C Y, KIM J K. Manufacturing and characterization of carbon fibre/epoxy composite prepregs containing carbon nanotubes [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42(10): 1412-1420.
- [10] SAHOO S K, MOHANTY S, NAYAK S K. Synthesis and characterization of bio-based epoxy blends from renewable resource based epoxidized soybean oil as reactive diluent [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, 33(1): 137-152.
- [11] 蔡佩芝, 张昊, 赵东林, 沈曾民. 稀释剂对 DDM/E-51 环氧树脂体系力学性能的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(11): 75-77, 82.
- CAI P Z, ZHANG H, ZHAO D L, SHEN Z M. Effect of diluent on mechanical properties of DDM/E-51 epoxy resin system [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2010, 26(11): 75-77, 82.
- [12] 孙琴, 王钧, 蔡浩鹏. 活性稀释剂种类对环氧树脂体系性能的影响研究 [J]. *玻璃钢/复合材料*, 2011(6): 6-8.
- SUN Q, WANG J, CAI H P. Investigation on effect of reactive diluent type on properties of epoxy resin system [J]. *Composites Science and Engineering*, 2011(6): 6-8.
- [13] YANG W, ZHAO Y S, CHEN Y, QIAO J, CHEN W J, WANG K, ZHANG C, ZHANG J, CHEN X, DU B. The effects of multiple-sized compound fillers on the thermal, electrical, and processing properties of epoxy composites [J]. *Polymer Composites*, 2023, 45: 2749-2758.
- [14] 程娟, 王怡莓, 张俊珩, 许泽军, 张道洪. 不同环氧当量超支化环氧树脂/双酚 A 型环氧树脂固化体系的相结构 [J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(3): 285-291.
- CHENG J, WANG Y M, ZHANG J H, XU Z J, ZHANG D H. Phase structure of hyperbranched epoxy resin/bisphenol A epoxy resin curing system with different epoxy equivalents [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2022, 35(3): 285-291.
- [15] GE M Y, LIANG G Z, GU A J. Structural design strategy of biobased propargyl ether-functionalized epoxy monomer to access low viscosity resin with excellent heat resistance and mechanical properties for advanced composite via VARTM [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475: 146269.
- [16] LI P Y, MA S Q, WANG B B, XU X W, FENG H Z, YU Z, YU T, LIU Y L, ZHU J. Degradable benzyl cyclic acetal epoxy monomers with low viscosity: Synthesis, structure-property relationships, application in recyclable carbon fiber composite [J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 219: 109243.
- [17] 国家市场监督管理总局、中国国家标准化管理委员会. 树脂浇铸体性能试验方法: GB/T 2567—2021[S]. 北京: 国家市场监督管理总局、中国国家标准化管理委员会, 2021.
- State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for properties of resin casting body: GB/T 2567—2021[S]. Beijing: State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China, 2021.
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会. 塑料悬臂梁冲击强度的测定: GB/T 1843—2008[S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会, 2008.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics-determination of izod impact strength: GB/T 1843—2008[S]. Beijing: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, 2008.

- [19] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会. 预浸料性能试验方法第4部分: 拉伸强度的测定: GB/T 32788.4—2016[S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会, 2017.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for properties of prepreg—Part 4: Determination of tensile strength: GB/T 32788.4—2016[S]. Beijing: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, 2017.
- [20] ZHAO Y, TRUHLAR D G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals [J]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2008, 120(1-3): 215-241.
- [21] GRIMME S, ANTONY J, EHRLICH S, KRIEG H. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(15): 154104.
- [22] GOERIGK L, HANSEN A, BAUER C, EHRLICH S, NAJIBI A, GRIMME S. A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions [J]. *Physics Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(48): 32184-32215.
- [23] WEIGEND F, AHLRICHS R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy [J]. *Physics Chemistry Chemical Physics*, 2005, 7(18): 3297-3305.
- [24] GRIMME S. Supramolecular binding thermodynamics by dispersion-corrected density functional theory [J]. *Chemistry: European Journal*, 2012, 18(32): 9955-9964.
- [25] LI Y P, GOMES J, SHARADA S M, BELL A T, HEAD-GORDON M. Improved force-field parameters for QM/MM simulations of the energies of adsorption for molecules in zeolites and a free rotor correction to the rigid rotor harmonic oscillator model for adsorption enthalpies [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(4): 1840-1850.
- [26] DEMONGEOT A, MOUGNIER S J, OKADA S, SOULIÉ-ZIAKOVIC C, TOURNILHAC F. Coordination and catalysis of Zn^{2+} in epoxy-based vitrimers [J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(27): 4486-4493.
- [27] AN L, JIN C Y, LI X Z, ZHAO W Z. Surface degradation assisted welding for vitrimer composites [J]. *Materials Letters*, 2022, 328: 133051.
- [28] CHEN Z Q, CUI C H, JIN C Y, LI X Z, ZHOU Y F, SHAO Y Z, MA L, ZHANG Y F, WANG T J. Tough and thermostable polybutylene terephthalate (PBT)/vitrimer blend with enhanced interfacial compatibility [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2023, 44(10): 2200972.
- [29] CUI C H, WANG F, CHEN X X, LI Z, CHEN K X, GUO Y Z, CHENG Y L, GE Z S, ZHANG Y F. Covalent adaptable networks with dual dynamic covalent bonds for self-repairing infrared transmitting materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(24): 2315469.
- [30] SHI Q, JIN C Y, CHEN Z Q, AN L, WANG T J. On the welding of vitrimers: Chemistry, mechanics and applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33: 2300288.
- [31] 安乐, 赵文哲, 金宸宇. 工业用环氧树脂及其复合材料的闭环回收再制造 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(5): 2575-2586.
AN L, ZHAO W Z, JIN C Y. Closed-loop recycling and re-manufacturing of engineering epoxy and its composites [J]. *Acta Materialia Composita Sinica*, 2023, 40(5): 2575-2586.
- [32] ZHAO W Z, AN L, WANG S J. Recyclable high-performance epoxy-anhydride resins with DMP-30 as the catalyst of transesterification reactions [J]. *Polymers*, 2021, 13: 296.

(责任编辑: 王吉晶)