

文章编号: 1674-9057(2022)03-011

doi:10.3969/j.issn.1674-9057.2022.03.026

# 类玻璃高分子的研究进展

曾艳宁, 杨 斌, 刘澍鑫, 席澳千, 张发爱

(桂林理工大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

**摘 要:** 类玻璃高分子是基于缔合型共价适应网络的新型高分子材料, 简要说明了解离型和缔合型共价适应性网络的概念, 着重介绍了缔合型共价适应网络的特点与其可逆反应机理, 以及其赋予材料的独特性能; 总结了近些年来构成类玻璃高分子网络结构的共价交换反应类型及机制, 并分别介绍了各种反应类型的特点及代表性实例, 列举了类玻璃高分子最新应用以及不同的增强方法。认为类玻璃高分子的未来发展方向是进一步提高使用寿命与降低再加工温度, 也是未来高分子材料发展的趋势。

**关键词:** 类玻璃高分子; 缔合型; 共价适应性网络; 可再加工性能; 自修复能力; 形状记忆

**中图分类号:** O63 **文献标志码:** A

## 0 引 言

热固性塑料有着类似钢铁的高机械性能、热稳定性、耐化学腐蚀, 被广泛应用于飞机零部件、防护涂层、风力涡轮机等诸多领域<sup>[1-3]</sup>。然而, 热固性塑料中固有的不可逆交联网络结构限制了聚合物链的移动, 导致其回收处理困难, 丧失了再加工性能。而当今社会对热固性塑料的需求量日益增加, 且不可回收塑料带来的“白色污染”问题日益严峻<sup>[4]</sup>, 迫切需要兼有热塑性材料的可再加工能力, 又保留热固性塑料优异综合性能的新一代材料。

类玻璃高分子拥有缔合型可逆共价适应性交联网络(CANs)结构, 能在刺激响应下通过提高交联键的交换速率, 使网络拓扑结构发生重排从而实现材料的重复回收再加工, 同时拥有优异的综合力学性能。类玻璃高分子的可逆动态交联键的交换行为类似于石英玻璃, 被称为类玻璃体聚合物<sup>[5-8]</sup>。类玻璃高分子优异的综合力学性能与可再加工能力都得益于其 CANs 结构。CANs 结构是在 2001 年 Chen 等制备呋喃-马来酰亚胺的 Diels-Alder(DA)加聚物时发现的能引起热修复的可逆交联网络<sup>[9]</sup>, 之后随着

对 CANs 结构的深入研究, 建立了比较成熟的 CANs 理论体系<sup>[10]</sup>, 逐渐形成了两大交换机制: 解离型和缔合型 CANs, 后者可逆网络构成了类玻璃高分子。缔合型 CANs 是通过可逆键的动态交换来实现网络拓扑的重排。缔合型 CANs 的形成是基于缔合键的形成, 而不是键的断开与重组, 本质上更像是键位的交换, 如图 1 所示, 使得宏观材料表现出的黏度-温度关系类似于玻璃二氧化硅。早在 2011 年, Leibler 团队构建了基于环氧树脂与酸酐交联的动态共价键网络, 并首次提出“vitrimers”的新概念<sup>[5, 11]</sup>。缔合型 CANs 结构最大的特点是即使在非常高的温度或存在溶剂的情况下, 交联密度在再加工前后仍能保持不变, 维持再加工前后材料的宏观力学性能。为了更好地利用这种可逆交联网络, 研究者开发了以酯交换<sup>[5, 11-12]</sup>、亚胺交换<sup>[13]</sup>和乙烯基氨基甲酸酯的氨基转移<sup>[14-15]</sup>等为基础的缔合型 CANs 结构, 此外还有硅氧烷交换<sup>[16-17]</sup>、硫醚键交换<sup>[18]</sup>、大位阻脲键交换<sup>[19]</sup>和二硫键交换<sup>[20]</sup>等。

除上述缔合型 CANs 带来可逆交联效果以外, 还有其他的途径能赋予类似的能力, 例如氢键、主体-客体相互作用或金属-配体配位(即超分子适

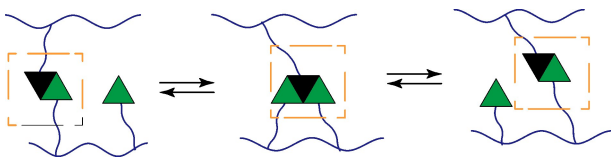


图1 缔合型共价适应性网络的交换路径

Fig.1 Switching paths of associative covalent adaptive networks

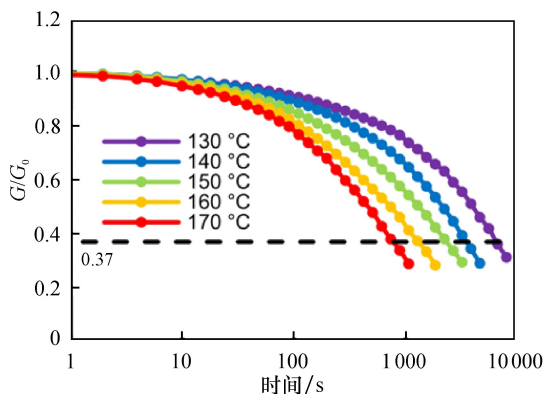
应性网络)<sup>[21-24]</sup>。基于优异的机械性能和良好的可回收性等,本文主要探讨缔合型 CANs 所形成的类玻璃高分子。

## 1 类玻璃高分子的特点: Arrhenius 关系与拓扑冻结温度( $T_v$ )

缔合型 CANs 结构的类玻璃高分子所特有的动态可逆交换行为,使其拥有独特的动态热力学特征。因此需要了解类玻璃高分子至关重要的两个概念: Arrhenius 关系与拓扑冻结温度( $T_v$ )。

### 1.1 缔合型共价交联网络结构带来的黏流性特征: Arrhenius 关系

缔合型 CANs 的交换反应在室温条件下就可进行(速率很低),外界刺激可以加快交换反应的速率,但是交换反应的活化能  $E_a$  不受外界刺激的影响<sup>[25]</sup>。缔合型共价交联网络结构具有恒定的交联密度从而限制了网络结构的运动,因而键交换的速率决定了材料的黏流性。在考虑类玻璃高分子的黏度与温度之间的关系时发现,恒定的交联密度导致缔合型类玻璃高分子无法像热塑性塑料一样达到较低的黏度,故难以获得黏度随温度的变化关系。而黏度和特征弛豫时间( $\tau^*$ )的关系可以通过 Maxwell 串联模型来描述,应力松弛可以通过实验测得  $\tau^*$ ,并拟合得到 Arrhenius 方程来观察黏度对温度依赖性:



$$\tau^* = \tau_0 \exp(E_a/RT), \quad (1)$$

$$k = A e^{-E_a/RT}. \quad (2)$$

其中,  $\tau_0$  是 Arrhenius 指前因子;  $E_a$  为键交换的活化能;  $R$  是常数  $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。由此得到了 Arrhenius 关系(式(2))表示的类玻璃高分子黏流性特征。图 2a 选取不同温度下的弹性模量  $G/G_0 = 0.37$  时对应的弛豫时间  $\tau^*$ ,再用 Arrhenius 方程对温度  $T$  与  $\tau^*$  进行拟合,得到图 2b 拟合曲线,其中曲线斜率代表  $E_a$ ,故  $E_a$  保持恒定,且  $T$  与  $\tau^*$  保持线性关系。可逆交联结构的性能取决于活化能  $E_a$  的高低<sup>[26]</sup>,  $E_a$  越高,黏度随温度的升高而快速降低;而较低  $E_a$  导致类玻璃高分子的黏度随温度变化不明显。在实际应用中,有高  $E_a$  的体系由于键交换存在较高能垒,材料在较高温度下表现出良好的尺寸稳定性,随着温度升高,黏度快速降低最终可实现再加工;而具有低  $E_a$  的体系则可以在较低温度下达到其最快的交换速率,实现低温下的自修复和再加工处理<sup>[27]</sup>。

在交联网络重组处于完全理想状态下,  $\tau_0$  数值即为由温度  $T-\tau^*$  曲线上温度外推出的弛豫时间<sup>[28]</sup>。当两种交联网络  $E_a$  值相同时,  $\tau_0$  越大,交联网络松弛流动性越强。值得注意的是,  $E_a$  和  $\tau_0$  均是材料本身特有的参数。研究交联网络结构流变性时,  $E_a$  和  $\tau_0$  都必须考虑,尤其是对比不同的可逆交联体系。

### 1.2 类玻璃高分子中重要温度指标: $T_v$

随着温度升高,热塑性或热固性塑料都会发生相转变,其中最重要的转变温度之一玻璃化转变温度( $T_g$ ),由于缔合型 CANs 材料与热塑性或热固性塑料有所不同,新的转变温度被定义为在类玻璃体

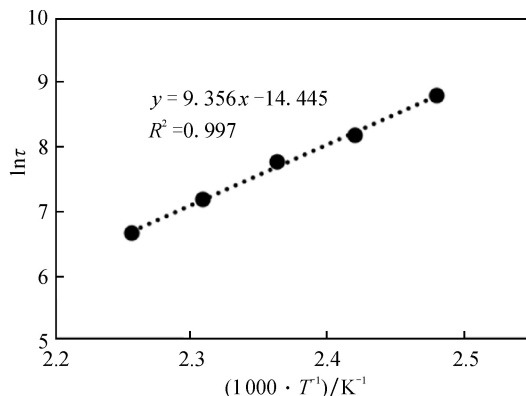
图2 硅氧烷类玻璃高分子材料在 130~170 °C 时的应力松弛曲线(a)和阿伦尼乌斯拟合曲线(b)<sup>[26]</sup>

Fig.2 Stress relaxation curves(a) and Arrhenius fitting curve(b) of silicone vitrimers material at 130-170 °C

中的黏弹性阶段的转变，称为拓扑冻结点温度 ( $T_v$ )。  $T_v$  是在黏弹性固体到黏弹性液体转变阶段，且取黏度达到  $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  时的温度<sup>[29]</sup>。  $T_v$  可以通过材料黏弹性的变化和聚集诱导发光 (aggregation-induced emission, AIE) 方法<sup>[30]</sup> 来测定，也可通过应力松弛和蠕变测试结果进行外推而得。值得注意的是，可逆交换在任何温度下都可以进行，只是交换速率的不同；而  $T_g$  是整体聚合物链移动开始的温度界限，因此两者有很大的区别。 缩合型 CANs 材料在受热刺激后可逆键交换速率会提高，只有当其温度达到  $T_v$  以上，才会使得其内部的可逆键交换速率足够快，使交联网络可以重新排列其拓扑结构从而导致材料发生软化流动<sup>[31]</sup>。而  $T_g$  和  $T_v$  之间的关系则会直接影响到材料的性能：当  $T_g$  低于  $T_v$  时，材料随温度升高先达到  $T_g$ ，微观网络链段开始运动，进一步升温达到  $T_v$  时出现宏观黏弹性转变，最终表现 Arrhenius 流变行为；当  $T_g$  高于  $T_v$  时，随着温度不断升高到  $T_g$  时，材料直接由玻璃态转变黏弹态，不会出现前者所存在的高弹态状态，并由于温度在  $T_v$  以上  $T_g$  以下时，链段被冻结而限制交换反应进行，因此，直到温度在到达  $T_v$  之前聚合物仍保持玻璃态<sup>[32]</sup>。

## 2 基于不同可逆反应的类玻璃高分子

类玻璃高分子可以通过各种不同结构的共价交换化学键的合成来实现，且其具有各自的特点、不同的 Arrhenius 关系和  $T_v$ 。

### 2.1 硫醚键交换反应基类玻璃高分子

硫醚键交换反应如图 3 所示，具有硫醚键交换的类玻璃高分子表现出优异的自修复能力。最初，Furusho 等发现了能够可逆裂解与重新键合的三苯甲基硫醚键并将其用于制备可再加工和自修复的轮烷<sup>[18]</sup>。2016 年，Zhang 等选择硫醇-迈克尔反应 (又称硫醇点击反应) 作为聚合物合成和功能化的连接反应，所得聚合物具有良好的自修复性能<sup>[33]</sup>。2020 年，Xiang 等利用 2,6-二叔丁基-7-苯基对醌与巯基亲核试剂在催化剂作用下进行 1,6-共轭加成，所得加合物能与硫醇进行动态可逆硫醚交换反应 (活化

$$\sim\text{S}\sim\text{OH} + \text{HS}\sim\text{R}_1 \rightleftharpoons \sim\text{S}\sim\text{R}_1 + \text{HS}\sim\text{OH}$$

图 3 硫醚键交换反应

Fig. 3 Thioether bond exchange reaction

能为  $86 \text{ kJ/mol}$ )，所得聚合物样条切开后可自行修复，经过修复后的样条断裂应变可达到原始网络的 91%，并能拉伸到样品原始长度的 2 倍以上<sup>[34]</sup>。同年，Xiang 等利用 2,6-二叔丁基-7-苯基与醌甲基的硫醇反应得到聚四亚甲基醚二醇，其与四氢呋喃均聚醚、六亚甲基二异氰酸酯及三乙醇胺反应得到动态硫醚键的聚氨酯类玻璃高分子，将其切成两半后在  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  下经过 4 h 修复，样品能完全愈合，且断裂应力恢复率达 98%<sup>[35]</sup>。

### 2.2 大位阻脲键交换反应基类玻璃高分子

大位阻仲胺与异氰酸酯加成形成了可逆动态共价脲键，如图 4 所示。2014 年，Ying 等利用可逆动态共价脲键设计合成了可自修复的交联聚脲<sup>[19]</sup>，随后通过改变氮原子上取代基位阻大小，实现了对脲键的平衡常数和逆反应速率的调节<sup>[36]</sup>。2017 年，Fang 等利用可逆动态共价脲键合成了可再加工的类玻璃高分子材料<sup>[37]</sup>。2020 年，Ding 等合成了大位阻脲键交换基的聚双酚 A 羟基醚类玻璃高分子，首先，通过  $N,N'$ -二叔丁基乙二胺 (DBDA) ( $N,N'$ -二乙基乙二胺 (DEDA) 或哌嗪 (PAZ)) 与异佛尔酮二异氰酸酯反应合成了 3 种大位阻脲二异氰酸酯，以此为交联剂使双酚 A 聚羟基醚交联所得材料具有自修复性，DBDA 型材料能够在  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  下 25 min 获得肉眼可见完全的自修复，且在  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  以上能进行再加工<sup>[38]</sup>。同年，Zhang 等以聚 (氧四亚甲基) 二醇 (PTMG) 和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 合成预聚物，再与 3,5-二甲硫基-2,4-甲苯二胺 (DMTDA) 反应得到可逆动态脲键交换的聚氨酯-脲类玻璃高分子，所得材料能够在  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  下 10 min 获得肉眼可见完全的自修复，能在  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 、12 MPa 下进行再加工，再加工样品的拉伸强度和断裂伸长率分别大于 20 MPa 和 529%，与原始材料几乎相同，这是由于强脲基氢键作为物理交联点为聚合物在再加工过程中提供稳定的机械性能<sup>[39]</sup>。

### 2.3 硼酸酯交换反应基类玻璃高分子

硼酸与醇能形成多种动态可逆共价键，最早 Sumerlin 等发现硼酸在碱性水性介质或无水有机溶

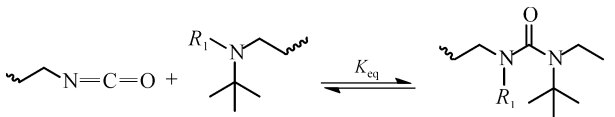


图 4 脲键交换反应

Fig. 4 Urea bond exchange reaction



液中与二醇反应形成动态可逆共价键(硼酸酯键)如图 5a 所示;在溶剂中该平衡通过可逆的水解/重组实现键的重排,基于此制备出具有可自修复性能的水凝胶<sup>[40-41]</sup>,因此硼酸酯交换反应被广泛应用于制备水凝胶,并且以其水中优异的重排能力被应用于生物自修复材料<sup>[42-44]</sup>。Ji 等以对苯二硼酸作为交联剂,与 *N*-羟甲基丙烯酸酯上的单个羟基进行酯化反应,利用甲基丙烯酸二甲胺基乙酯作为碱性单体进行聚合,形成含硼酸酯基的网络结构,并改变体系的 pH,获得高的酯交换速率,得到高自修复效率的材料,说明硼酸不仅能与二醇进行酯化反应,还能与单个的羟基进行可逆的酯化反应(图 5b),所得材料能够在室温下 1 h 内获得 91% 的自修复效率,拥有 386 kPa 的拉伸强度和 542% 的断裂伸长率<sup>[45]</sup>。Leibler 等发现苯硼酸与二醇反应生成二恶硼烷,在无溶剂条件下,通过热刺激发生二恶硼烷之间的交换,如图 5c 所示,随着温度的升高交换速率也随之增加,制备了坚固、可自修复、可焊接以及可回收的类玻璃高分子。利用二恶硼烷衍生物所具有的动态交换性能制备了类玻璃高分子,并被证实拥有良好的机械性能和可回收性能<sup>[46-47]</sup>。在对二恶硼烷的结构进行改造中,Chen 等利用 1-硫代甘油对对苯二硼酸进行改造,使其形成拥有硫醇结构的二恶硼烷,再利用硫醇-烯烃点击化学的方法,使二恶硼烷的结构接枝于丁苯橡胶的侧基上,制备硼酸酯交换反应基类玻璃高分子<sup>[46]</sup>,所得材料有高达 200% 的断裂伸长,拥有良好的柔韧性,还可以在 80 °C 下 24 h 内完成 90% 以上的自修复率,而此材料的最大特点是聚合物基体是完全的商业化原材料,为后期的加工处理提供了便利。之后, Ogden 等利用具有柔性接头的二硼酸单体得到动态环硼氧烷交联网络的类玻璃高分子,所得材料的杨氏模量达 559 MPa,拉伸强度达 17.8 MPa,拥

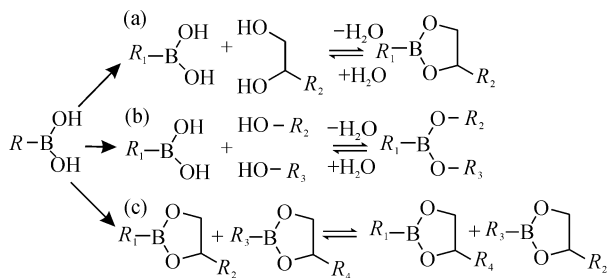


图 5 硼酸酯交换反应的各种途径

Fig. 5 Borate ester exchange reaction by various pathways

有高强度和延展性,在 -5 °C 下便可对材料进行再加工,大大降低了再加工过程中的能耗<sup>[47]</sup>。2020 年, Yang 等利用亚胺键和硼氧烷配位的交换法得到了一种动态亚胺硼氧烷交叉链接网络,所得材料能够在特定的温度下进行复杂性的形状记忆编程,且恢复率几乎 100%<sup>[48]</sup>。

## 2.4 硅氧烷交换反应基类玻璃高分子

在材料合成中硅氧烷交换反应应用广泛,1956 年就有关于聚二甲基硅氧烷弹性体的应力松弛研究的报道<sup>[49]</sup>,在阴离子聚合得到聚二甲基硅氧烷弹性体中加入酸碱催化剂,使聚二甲基硅氧烷弹性体的交联网络被激活,引发快速的应力松弛现象,而未加入催化剂的体系则无法显示出应力松弛的现象。2012 年, Zheng 等对以上工作进行了深入研究,以聚二甲基硅氧烷为原料制备基于硅氧烷交换反应的自愈合材料(图 6a),硅氧烷在硅烷醇羟基的催化下,会发生硅氧烷的交换反应,这是第一次将硅氧烷交换反应引入到智能材料<sup>[16]</sup>,相比于其他交换键,在热刺激和抗氧化能力上展现了良好的稳定性<sup>[50]</sup>。2017 年, Nishimura 等利用苯乙烯基与含长链羟基反应所得聚合物为基体,与邻位含有氨基的甲基硅氧烷化合物进行反应,活化能为 81 kJ/mol,制备了首例基于硅氧烷基交换反应的类玻璃高分子,所得材料可以在 350 °C 以下不发生明显的热失重,且最大拉伸强度为 20 MPa,展现出优异的热稳定性,并且  $T_g$  (47 °C) 明显低于  $T_g$  (125 °C),能在 160 °C 下热压 6 h 进行再加工处理<sup>[17]</sup>。甲基硅氧烷交换反应需要大量的游离羟基,不稳定的游离羟基会导致材料的重复加工性能下降,因此开发了在催化剂樟脑磺酸(CSA)下直接进行键位的交换,而不需要额外的羟基(图 6b)。基于此,采用甲基硅烷化的乙烯醇-乙炔共聚物为原料,与双甲基硅烷醚进行反应,制备了硅氧烷交换反应的类玻璃高分子,所得材料在进行 3 次以上的反复再加工处理后,仍

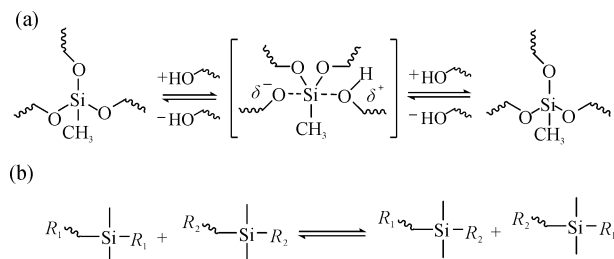


图 6 硅氧烷交换反应

Fig. 6 Siloxane exchange reaction

拥有与初始样品相同的机械性能(包括杨氏模量、断裂伸长率和拉伸强度),大幅度提高材料在重复加工过程中的稳定性,为硅氧烷交换反应的应用奠定基础<sup>[26]</sup>。

## 2.5 亚胺共价交换反应基类玻璃高分子

亚胺键与不饱和胺键会发生亚胺键交换反应<sup>[51-52]</sup>(图7)。在发现类玻璃高分子之前,亚胺交换反应就已经被广泛应用于制备可逆交换网络聚合物(弹性体、凝胶),赋予材料形状记忆、自修复等特殊性能<sup>[53-57]</sup>。2014年,Taynton等首次将亚胺交换反应引入到类玻璃高分子中,利用二胺(间苯二甲胺)与二醛单体之间的反应制备出了亚胺交换反应基的聚酰亚胺型类玻璃高分子。研究发现该材料有高的 $T_g$ (102℃)、储能模量(1.58 GPa)与断裂强度(干样品:49 MPa,湿样品:32 MPa)和低的 $T_v$ (56.5℃)与活化能(79.65 kJ/mol)<sup>[58]</sup>。 $T_v$ 明显低于 $T_g$ 有利于材料在高温下实现快速松弛,使材料加工性能更加优异,所得材料能在110℃下30 min内实现快速的自修复<sup>[59]</sup>。随后,利用间苯二甲胺的二聚体代替单体合成类似的亚胺交换反应基聚亚胺类玻璃高分子,所得材料在300℃内热失重仅6.3%,在80℃下15 min内即可实现再加工处理,拥有更优良的热稳定性和可回收性能,且拥有较低的 $T_g$ (79℃)、储能模量(0.85 GPa)和断裂强度(干样品:45 MPa,湿样品:27 MPa)<sup>[60]</sup>。

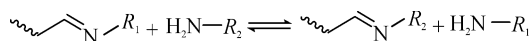


图7 亚胺交换反应

Fig. 7 Imine exchange reaction

## 2.6 二硫键交换反应基类玻璃高分子

1963年Owen等选用二硫代二甘油和四硫代二甘油作为交联剂,分别制备含有二硫键和四硫键的聚氨酯弹性体,所得含二硫键弹性体可在140℃下开始发生快速的应力松弛,而含四硫键和传统交联的弹性体则未发现应力松弛现象<sup>[61]</sup>。2011年,Canadell等对文献[61]中的现象进一步研究时发现,四硫醇交联剂可以对含有二硫键的环氧树脂进行交联固化(图8),得到基于二硫键交换的环氧树脂自修复材料,所得材料能在60℃下1 h内完成切口的修复,并且修复后的机械性能可达到初始的90%以上,断裂伸长率也可保持初始的65%以上,同时发现二硫键在室温下能发生键位的互换,外界

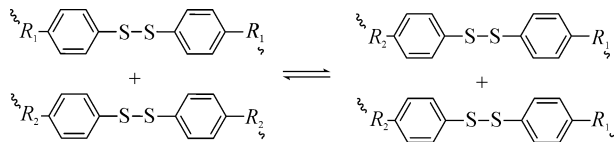


图8 二硫键交换反应

Fig. 8 Disulfide linkages reaction

刺激能提高二硫键的交换速率<sup>[62]</sup>。基于此交换机制,一系列自修复和形状记忆水凝胶或智能材料被制备出来<sup>[62-68]</sup>,这些材料具有低于室温的 $T_v$ 且具有固定交联密度的键交换结构特性。2016年,Luzuriaga等<sup>[69]</sup>使用双酚A二缩水甘油醚和4,4'-二氨基二苯二硫化物作为原料制备了具有二硫键交换的环氧类玻璃高分子,反应活化能为55 kJ/mol,所得材料具有高的弛豫速率,较低的 $T_v$ (-13℃)和较好的机械强度(88 MPa),但由于聚合物基体中大量环氧基团的存在使材料的 $T_g$ (130℃)较高,再加工处理温度需在200℃左右<sup>[70]</sup>。

## 3 类玻璃高分子的增强改性

对目前的类玻璃高分子而言,大多数研究集中在大分子长链上的复杂结构修饰<sup>[14, 20, 58, 71]</sup>,通过将可以生成共价交联键的功能基团引入到材料主体结构上来实现,而这些大分子长链上的修饰可导致材料性能的降低,使其不能满足生产需求,因此近些年更多的研究聚焦于利用纳米填料或其他添加剂对类玻璃高分子进行改性,以提高材料综合性能。2016年,Yang等以酯交换反应为共价交联机制,利用双酚A二缩水甘油醚和癸二酸的酯化反应所得的类玻璃高分子为基体,添加石墨烯改性,制备了石墨烯-类玻璃高分子复合材料,研究发现石墨烯的加入使材料整体的屈服强度和断裂伸长率分别从12 MPa和6%提高到22.9 MPa和44%,使材料机械性能也得到明显的提升<sup>[72]</sup>。Denissen等<sup>[15]</sup>利用高岭土作为纳米填料,对乙烯基氨基甲酸酯交换共价交联结构的聚二甲基硅氧烷类玻璃高分子进行改性,发现复合材料在330℃以下都表现出好的热稳定性,并且在180℃下保持90 min均未发生明显的热失重现象;另外在已知酸/碱能够显著加快或减慢乙烯基氨基甲酸酯交换速率的基础上,利用不同酸碱性的 $Al_2O_3$ 作为纳米填料,改善共价键的可逆交换速率<sup>[73]</sup>。Krishnakumar等也利用氧化石墨烯作为增强材料,与具有二硫键交换的环氧类玻璃高分子相结

合, 所得复合材料能够在 80 ℃ 下 5 min 内实现 80% 以上的自修复率, 抗弯强度从 17.9 MPa 提升到 20.1 MPa, 储能模量从 39.7 GPa 提升到 53.9 GPa, 显著增强材料的机械性能<sup>[74]</sup>。此外, 2014 年, Yang 等通过添加具有光热特性的纳米级填料, 将光响应特性引入到环氧酸和环氧酸酐的类玻璃高分子中, 使得材料能够在光的刺激下进行再加工<sup>[75]</sup>。

纳米填料增强效果显著, 但也存在一些如分散性差、易造成应力集中等问题; 纤维填料由于其长径比大, 具有不易团聚和不易产生应力集中的特质, 被应用于类玻璃高分子的增强。Luzuriaga 等以双酚 A 二缩水甘油醚和 4,4'-二氨基二苯二硫化物为原料制备了基于二硫键交换的类玻璃高分子, 选用玻璃纤维作为增强填料, 制备了玻璃纤维-类玻璃高分子复合材料, 所得材料的抗压强度和冲击强度高达 292±16 MPa 和 194±18 kJ/m<sup>2</sup>, 并且在玻璃纤维添加量高达 53% ( $w_B$ ) 的情况下能够实现快速的重复加工(200 ℃ 下 5 min 内), 还能在 2-巯基乙醇的 DMF 溶液中搅拌 24 h 即可实现玻璃纤维的完全回收<sup>[70]</sup>。目前已经有多种纤维(如碳纤维、天然纤维素)被引入到了类玻璃高分子中, 有效增强了材料的耐溶剂性和机械性能<sup>[70, 76-77]</sup>。

共混法是最常用最经济的改性方法之一, 其对环境污染少且资源利用率高<sup>[78]</sup>。Chen 等提出了一种通过机械共混工艺将热固性塑料和弹性体进行共价交联得到类玻璃弹性体, 并通过热固化制备脂肪酸与聚氨酯类玻璃高分子材料, 该材料是基于酯和羟基的键交换反应, 所得材料能在 200 ℃ 下 3 h 内不发生降解等反应, 共混后的断裂伸长率明显的提高, 而弹性模量变化不大<sup>[79]</sup>。Ji 等利用环氧树脂与聚己内酯共混物, 通过热固化得到基于二硫键交换反应基的类玻璃体复合材料, 所得材料能够在 150 ℃、5 MPa 下再加工, 并且具有良好的形状记忆功能<sup>[80]</sup>。

## 4 可降解类玻璃高分子

类玻璃高分子的可回收、再加工性能与生物材料类似, 但类玻璃高分子中的一些催化剂及单体无法被完全降解回收<sup>[81-82]</sup>, 而生物材料材料的机械性能差, 取长补短将类玻璃高分子与生物材料结合。Dhers 等基于亚胺交换反应, 利用果酸衍生物的呋喃二醛与从脂肪酸中获得的生物基二胺和三

胺制备出了完全生物质的类玻璃高分子(100%可降解), 在室温下即可实现快速的应力松弛, 且材料的  $T_g$ (-60 ℃) 明显低于  $T_g$ (-10 ℃), 并有较低的反应活化能(64 kJ/mol)<sup>[83]</sup>。同年, Yang 等基于酯交换反应, 利用松香衍生物的富马酸(FPA)与生物基的环氧大豆油(ESO)制备了可完全降解的类玻璃高分子(图 9), 所得材料具有良好的自修复、可回收能力以及卓越的三重形状记忆能力, 并且可利用乙醇进行简便的降解处理<sup>[84]</sup>。Ma 等利用异氰酸酯衍生的环氧树脂与含有芳香基二胺的二硫化物作为原料, 制备了生物质二硫键交换的环氧类玻璃高分子, 在利用生物质原料制备出材料的机械性能(10 MPa)与先前报道非生物基的相似, 且具有中等的反应活化能(106 kJ/mol)以及较低的  $T_g$ (31.3 ℃)和  $T_g$ (40.6 ℃), 有助于在 100 ℃ 左右即可实现有效的再加工<sup>[85]</sup>。Zhao 等利用天然纸纤维素与基于双(6-元环状碳酸酯)(BCC)与 1,3-丙二醇(PD)反碳酸交换的聚碳酸酯类玻璃高分子相结合, 制备了具有可降解、可回收的类玻璃高分子复合材料<sup>[86]</sup>(图 10), 所得材料在 282 ℃ 以下保持稳定, 拉伸强度能够达到 42.7 MPa, 能在 100 ℃ 下实现快速的形状记忆恢复, 并且可以在 1 mol/L 的 HCl 溶液中进行脱酯反应, 使得网络结构裂解, 最终达到完全降解。2020 年, Shen 等利用胺醛缩合制备可降解聚酰胺树脂, 以三亚乙基四胺作为交联剂, 利用对苯二甲醛与乙二胺制备亚胺交换的聚酰胺如图 11 所示, 室温下所得材料能够在四氢呋喃盐酸混合溶剂

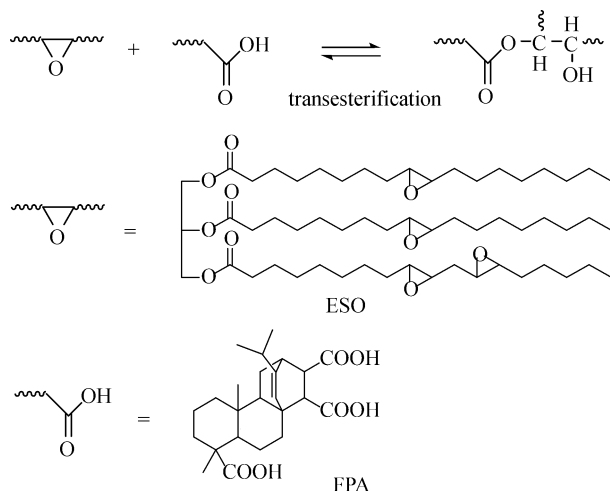


图 9 松香衍生物富马酸和环氧大豆油的生物基类玻璃高分子材料<sup>[84]</sup>

Fig. 9 Bio-based vitrimer material by rosin derivative-fumaropimaric acid and epoxidized soybean oil



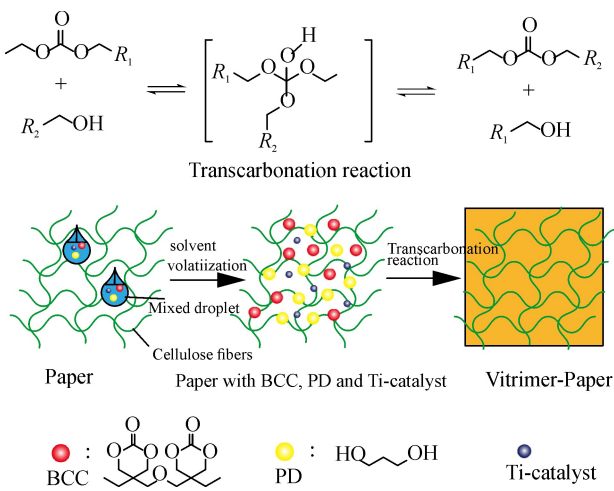


图 10 绿色可降解天然纤维素类玻璃高分子复合材料<sup>[86]</sup>  
Fig. 10 Green degradable natural cellulose-vitrimer composite materials

中降解<sup>[87]</sup>。同年, Su 等利用聚亚胺类玻璃高分子材料对纤维素进行功能化, 得到新型的纤维素-聚亚胺型复合类玻璃高分子材料, 其原理是聚亚胺渗入纤维素多孔结构中, 以非共价键合方式使纤维素和聚亚胺形成氢键, 最终得到互穿网络结构, 所得纤维素-聚亚胺型复合类玻璃高分子材料的抗拉强度和杨氏模量分别可以达到 71 MPa 和 3.2 GPa, 均明显高于大多数市场销售的聚亚胺材料, 并且该材料能够在 120 ℃ 下降解<sup>[88]</sup>。

### 5 类玻璃高分子的应用

类玻璃高分子以它的再加工性能、形状记忆和自修复能力得到广泛应用。

优异的可再加工性使其与新型加工技术相结合: Shi 等利用酯交换反应制备了环氧类玻璃高分子, 利用乙二醇在 160 ℃ 下 6 h 内实现材料降解回收, 真空干燥除去乙二醇, 最后经过 3D 打印对材料进行再加工, 能够实现 4 次以上的再加工处理,

并能成型为不同复杂形状<sup>[89]</sup>; Lyon 等利用类玻璃高分子在热刺激下可进行重复塑型的特性, 将其应用于纳米压印光刻技术, 以季戊四醇四-3-巯基丙酸酯和双(降冰片烯酯)双酚 A 甘油酸酯为原料, 利用硫醇-烯烃点击化学的方法, 通过光固化形成交联网络制备了基于酯交换反应的环氧类玻璃高分子, 在催化作用下交联网络进行酯交换, 所得材料可在 175 ℃ 下 10 min 完成纳米压印光刻成型, 能够达到近 220 nm 左右的主模高度, 并在 100 ℃ 下保持 5 min 以消除对原有结构形状记忆效果, 实现纳米光刻图案的稳定性<sup>[90]</sup>。

类玻璃高分子的自修复性能在涂层方面也得到了应用, 2018 年 Han 等使用双酚 A 环氧树脂与 2-乙基-2-羟甲基-1,3-丙二醇作为原料, 制备了基于酯交换反应的环氧类玻璃高分子, 涂覆于金属表面, 所得的涂层铅笔硬度和表面附着力分别为 6 H 和 5 B, 能在 150 ℃ 下 1 h 内实现表面刮痕的完全修复, 且在 5% ( $w_B$ ) 的 NaOH 水溶液中浸泡 48 h 后, 未被腐蚀<sup>[91]</sup>。

此外, Zhao 等利用类玻璃高分子制备了可导电的银纳米线聚碳酸酯复合材料, 在具有反碳酸交换反应的聚碳酸酯类玻璃高分子上进行微米刻痕, 得到银纳米线通路, 材料经过银纳米线 (AgNM) 的异丙醇溶液浸泡得到银纳米导电通路, 最后利用基体的自修复能力使得刻痕修复闭合得到具有银纳米线的导电聚碳酸酯类玻璃高分子复合材料, 具有低电阻 35 Ω/sq, 且在 100 ℃ 的温度下加热 10 h 导电性能也并未发生下降<sup>[86]</sup>。

类玻璃高分子再加性在导电复合材料方面也得到了应用, 2020 年, Zhang 等利用聚亚胺类玻璃高分子和多壁碳纳米管制备了可回收的导电复合材料, 且所得碳纳米管聚亚胺类玻璃高分子能够在

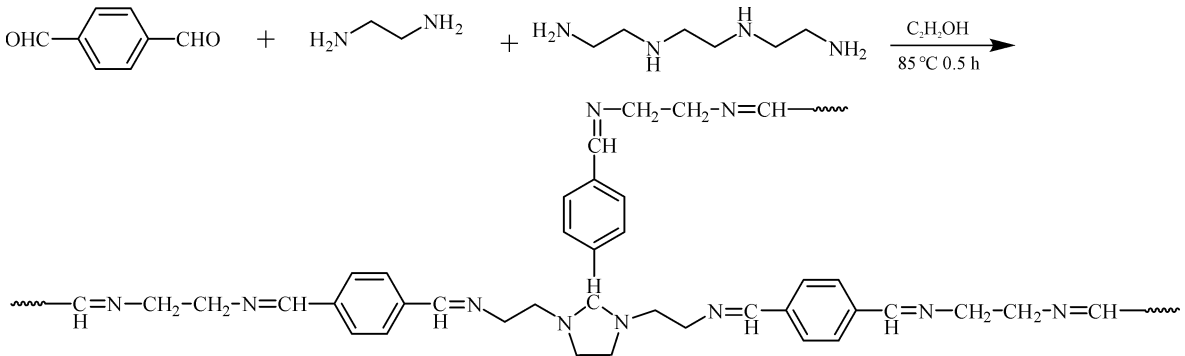


图 11 可降的聚酰胺类玻璃高分子材料<sup>[87]</sup>  
Fig. 11 Lowerable polyamide vitrimer materials

得室温下 30 min 内完全降解成短链端胺基低聚物和单体,实现材料的降解回收<sup>[92]</sup>。

## 6 总结与展望

随着环保意识的加强,绿色、环保、低碳概念成为主流,可回收再加工塑料成为研究热点,具有可逆交联网络结构的类玻璃高分子被发现,以其可再加工、自修复和形状记忆等特性被广泛研究。本文从类玻璃高分子的键交换种类、交换机制、结构特点及其应用和改性方法等方面进行了总结。简要介绍构成类玻璃高分子网络结构的缔合型 CANs 的特质:基于  $T_v$  和 Arrhenius 关系式;列举了类玻璃高分子具有的各种主要键交换方式,以及每种方式对应的键交换反应的活化能、 $T_v$  的高低,其中二硫键交换与硼酸酯交换反应被认为是最简单、有效的途径,且大多数键交换反应都需要催化剂来加快键交换速率。此外,介绍了有关重要的类玻璃高分子的改性成果——无机填料、纳米填料、光热性纳米填料、纤维材料都显著的提高类玻璃高分子的机械性能,以及利用再加工、形状记忆和自修复的特性在 3D 打印、纳米压印光刻技术、导电复合材料和涂层等方面的应用。

虽然类玻璃高分子具有可再加工和回收的能力,但是低温条件下实现有难度,且再加工和回收能力也有待于进一步提高,但类玻璃高分子已经促进到整个热固性塑料的发展,为热固性塑料的再回收与再加工奠定基础。

## 参考文献:

- [1] Shiota A, Ober C K. Rigid rod and liquid crystalline thermosets [J]. *Progress in Polymer Science*, 1997, 22 (5): 975–1000.
- [2] Raquez J-M, Deléglise M, Lacrampe M-F, et al. Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: a critical review[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(4): 487–509.
- [3] Jensen J P, Skelton K. Wind turbine blade recycling: experiences, challenges and possibilities in a circular economy [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 97: 165–176.
- [4] Zhu Y Q, Romain C, Williams C K. Sustainable polymers from renewable resources [J]. *Nature*, 2016, 540: 354–362.
- [5] Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks [J]. *Science*, 2011, 334: 965–968.
- [6] 张希. 可多次塑型、易修复及耐低温的三维动态高分子结构 [J]. *高分子学报*, 2016, 47 (6): 685–687.
- [7] 陈兴幸, 钟倩云, 王淑娟, 等. 动态共价键高分子材料的研究进展 [J]. *高分子学报*, 2019, 50 (5): 469–484.
- [8] 兰晓雨, 马晓峰, 戴鹏, 等. 类玻璃高分子材料的制备和性能研究进展 [J]. *高分子通报*, 2018 (3): 31–39.
- [9] Chen X X, Dam M A, Ono K, et al. A thermally re-mendable cross-linked polymeric material [J]. *Science*, 2002, 295: 1698–1702.
- [10] Scheutz G M, Lessard J J, Sims M B, et al. Adaptable crosslinks in polymeric materials: resolving the intersection of thermoplastics and thermosets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141 (41): 16181–16196.
- [11] Capelot M, Montarnal D, Tournilhac F, et al. Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134 (18): 7664–7667.
- [12] Snyder R L, Fortman D J, De Hoe G X, et al. Reprocessable acid-degradable polycarbonate vitrimers [J]. *Macromolecules*, 2018, 51 (2): 389–397.
- [13] Lu Y X, Guan Z B. Olefin metathesis for effective polymer healing via dynamic exchange of strong carbon-carbon double bonds [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134 (34): 14226–14231.
- [14] Denissen W, Rivero G, Nicolaÿ R, et al. Vinylogous urethane vitrimers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25 (16): 2451–2457.
- [15] Denissen W, Driesbeke M, Nicolaÿ R, et al. Chemical control of the viscoelastic properties of vinylogous urethane vitrimers [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14857.
- [16] Zheng P W, McCarthy T J. A surprise from 1954: siloxane equilibration is a simple, robust, and obvious polymer self-healing mechanism [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134: 2024–2027.
- [17] Nishimura Y, Chung J, Muradyan H, et al. Silyl ether as a robust and thermally stable dynamic covalent motif for malleable polymer design [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139 (42): 14881–14884.
- [18] Furusho Y, Oku T, Rajkumar G A, et al. Dynamic covalent chemistry in rotaxane synthesis. Slipping approach to [2] rotaxane utilizing reversible cleavage – rebondage of trityl thioether linkage[J]. *Chemistry Letters*, 2004, 33(1): 52–53.
- [19] Ying H Z, Zhang Y F, Cheng J J. Dynamic urea bond for the design of reversible and self-healing polymers[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3218.
- [20] Ishibashi J S A, Kalow J A. Vitrimeric silicone elastomers enabled by dynamic meldrum's acid-derived cross-links[J]. *ACS*



- Macro Letters, 2018, 7: 482–486.
- [21] Heinzmann C, Weder C, de Espinosa L M. Supramolecular polymer adhesives; advanced materials inspired by nature [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45 (2): 342–358.
- [22] Roy N, Bruchmann B, Lehn J-M. DYNAMERS: dynamic polymers as self-healing materials [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44 (11): 3786–3807.
- [23] Whittell G R, Hager M D, Schubert U S, et al. Functional soft materials from metallopolymer and metallosupramolecular polymers [J]. Nature Materials, 2011, 10 (3): 176–188.
- [24] Voorhaar L, Hoogenboom R. Supramolecular polymer networks: hydrogels and bulk materials [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45: 4013–4031.
- [25] Kloxin C J, Bowman C N. Covalent adaptable networks: smart, reconfigurable and responsive network systems [J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42: 7161–7173.
- [26] Tretbar C A, Neal J A, Guan Z B. Direct silyl ether metathesis for vitrimers with exceptional thermal stability [J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141 (42): 16595–16599.
- [27] Obadia M M, Jourdain A, Cassagnau P, et al. Tuning the viscosity profile of ionic vitrimers incorporating 1,2,3-triazolium cross-links [J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27: 1703258.
- [28] Self J L, Dolinski N D, Zayas M S, et al. Brønsted-acid-catalyzed exchange in polyester dynamic covalent networks [J]. ACS Macro Letters, 2018, 7: 817–821.
- [29] Krishnakumar B, Sanka R V S P, Binder W H, et al. Vitrimers: associative dynamic covalent adaptive networks in thermoset polymers [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 385: 123820.
- [30] Yang Y, Zhang S, Zhang X Q, et al. Detecting topology freezing transition temperature of vitrimers by AIE luminogens [J]. Nature Communications, 2019, 10: 3165.
- [31] Kloxin C J, Scott T F, Adzima B J, et al. Covalent adaptable networks (CANs): a unique paradigm in crosslinked polymers [J]. Macromolecules, 2010, 43(6): 2643–2653.
- [32] 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.
- [33] Zhang B R, Digby Z A, Flum J A, et al. Dynamic thiol-michael chemistry for thermoresponsive rehealable and malleable networks [J]. Macromolecules, 2016, 49 (18): 6871–6878.
- [34] Xiang L, Liu X F, Zhang H, et al. Thermoresponsive self-healable and recyclable polymer networks based on a dynamic quinone methide–thiol chemistry [J]. Polymer Chemistry, 2020, 11: 6157–6162.
- [35] Xiang L, Liu X F, He Y X, et al. Eye-readable dynamic covalent click reaction and its application in polymer synthesis [J]. Macromolecules, 2020, 53: 5434–5444.
- [36] Zhang Y F, Ying H Z, Hart K R, et al. Malleable and recyclable poly(urea-urethane) thermosets bearing hindered urea bonds [J]. Advanced Materials, 2016, 28: 7646–7651.
- [37] Fang Z Z, Zheng N, Zhao Q, et al. Healable, reconfigurable, reprocessable thermoset shape memory polymer with highly tunable topological rearrangement kinetics [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 22077–22082.
- [38] Ding H, Zhao B J, Mei H G, et al. Transformation of commodity poly(hydroxyether of bisphenol A) into vitrimers *via* post crosslinking with hindered urea bonds [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2020, 38: 915–920.
- [39] Zhang D, Chen H X, Dai Q L, et al. Stimuli-mild, robust, commercializable polyurethane-urea vitrimer elastomer *via* *N*, *N'*-diaryl urea crosslinking [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2020, 221: 1900564.
- [40] Bapat A P, Roy D, Ray J G, et al. Dynamic-covalent macromolecular stars with boronic ester linkages [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133: 19832–19838.
- [41] 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: 2098–2106.
- [42] Angelova L V, Terech P, Natali I, et al. Cosolvent gel-like materials from partially hydrolyzed poly(vinyl acetate)s and borax [J]. Langmuir, 2011, 27: 11671–11682.
- [43] Natali I, Carretti E, Angelova L, et al. Structural and mechanical properties of “peelable” organoaqueous dispersions with partially hydrolyzed poly(vinyl acetate)-borate networks; applications to cleaning painted surfaces [J]. Langmuir, 2011, 27: 13226–13235.
- [44] Guan Y, Zhang Y J. Boronic acid-containing hydrogels: synthesis and their applications [J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42: 8106–8121.
- [45] Ji F, Li J H, Zhang G P, et al. Alkaline monomer for mechanical enhanced and self-healing hydrogels based on dynamic borate ester bonds [J]. Polymer, 2019, 184: 121882.
- [46] 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: 24224–24231.
- [47] Ogden W A, Guan Z B. Recyclable, strong, and highly malleable thermosets based on boroxine networks [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140: 6217–6220.
- [48] Yang Y X, Huang L Y, Wu R Y, et al. Assembling of reprocessable polybutadiene-based vitrimers with high strength and shape memory *via* catalyst-free imine-coordinated boroxine [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 33305–33314.
- [49] Lappert M F. Organic compounds of boron [J]. Chemical

- Reviews, 1956, 56 (5): 959–1064.
- [50] Schmolke W, Perner N, Seiffert S. Dynamically cross-linked polydimethylsiloxane networks with ambient-temperature self-healing [J]. *Macromolecules*, 2015, 48: 8781–8788.
- [51] Belowich M E, Stoddart J F. Dynamic imine chemistry [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41: 2003–2024.
- [52] Deng G H, Tang C M, Li F Y, et al. Covalent cross-linked polymer gels with reversible sol–gel transition and self-healing properties [J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 1191–1194.
- [53] Taynton P, Zhu C P, Loob S, et al. Re-healable polyimine thermosets: polymer composition and moisture sensitivity [J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7: 7052–7056.
- [54] Zhang H, Wang D, Liu W X, et al. Recyclable polybutadiene elastomer based on dynamic imine bond [J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2017, 55: 2011–2018.
- [55] Zhang Y L, Dai C H, Zhou S W et al. Enabling shape memory and healable effects in a conjugated polymer by incorporating siloxane *via* dynamic imine bond [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54 (72): 10092–10095.
- [56] Chao A, Negulescu I, Zhang D H. Dynamic covalent polymer networks based on degenerative imine bond exchange: tuning the malleability and self-healing properties by solvent [J]. *Macromolecules*, 2016, 49: 6277–6284.
- [57] Wang S, Ma S Q, Li Q, et al. Robust, fire-safe, monomer-recovery, highly malleable thermosets from renewable bioreources [J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 8001–8012.
- [58] Taynton P, Yu K, Shoemaker R K, et al. Heat- or water-driven malleability in a highly recyclable covalent network polymer [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26: 3938–3942.
- [59] Zheng H, Liu Q, Lei X F, et al. A conjugation polyimine vitrimer: fabrication and performance [J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2018, 56: 2531–2538.
- [60] Zheng H, Liu Q, Lei X F, et al. Performance-modified polyimine vitrimers: flexibility, thermal stability and easy reprocessing [J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54 (3): 2690–2698.
- [61] Owen G D T, MacKnight W J, Tobolsky A V. Urethane elastomers containing disulfide and tetrasulfide linkages [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1964, 68: 784–786.
- [62] Canadell J, Goossens H, Klumperman B. Self-healing materials based on disulfide links [J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 2536–2541.
- [63] Lafont U, van Zeijl H, van der Zwaag S. Influence of cross-linkers on the cohesive and adhesive self-healing ability of polysulfide-based thermosets [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4: 6280–6288.
- [64] Amamoto Y, Otsuka H, Takahara A, et al. Self-healing of covalently cross-linked polymers by reshuffling thiuram disulfide moieties in air under visible light [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24: 3975–3980.
- [65] Pepels M, Filot I, Klumperman B, et al. Self-healing systems based on disulfide–thiol exchange reactions [J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4: 4955–4965.
- [66] Rekondo A, Martin R, de Luzuriaga A R, et al. Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis [J]. *Materials Horizons*, 2014, 1: 237–240.
- [67] Xu Y R, Chen D J. A novel self-healing polyurethane based on disulfide bonds [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2016, 217: 1191–1196.
- [68] Michal B T, Jaye C A, Spencer E J, et al. Inherently photo-healable and thermal shape-memory polydisulfide networks [J]. *ACS Macro Letters*, 2013, 2: 694–699.
- [69] de Luzuriaga A R, Matxain J M, Ruipérez F, et al. Transient mechanochromism in epoxy vitrimer composites containing aromatic disulfide crosslinks [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4: 6220–6223.
- [70] de Luzuriaga A R, 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: 241–247.
- [71] Zhou Y W, Goossens J G P, Sijbesma R P, et al. Poly(butylene terephthalate)/glycerol-based vitrimers via solid-state polymerization [J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 6742–6751.
- [72] Yang Z H, Wang Q H, Wang T M. Dual-triggered and thermally reconfigurable shape memory graphene-vitrimer composites [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 21691–21699.
- [73] Spiesschaert Y, Guerre M, Imbernon L, et al. Filler reinforced polydimethylsiloxane-based vitrimers [J]. *Polymer*, 2019, 172: 239–246.
- [74] Krishnakumar B, Sanka R V S P, Binder W H, et al. Catalyst free self-healable vitrimer/graphene oxide nanocomposites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 184: 107647.
- [75] Yang Y, Pei Z Q, Zhang X Q, et al. Correction: carbon nanotube–vitrimer composite for facile and efficient photowelding of epoxy [J]. *Chemical Science*, 2014, 5: 3486–3492.
- [76] Chabert E, Vial J, Cauchois J-P et al. Multiple welding of long fiber epoxy vitrimer composites [J]. *Soft Matter*, 2016, 12: 4238–4245.
- [77] Taynton P, Ni H G, Zhu C P, et al. Repairable woven carbon fiber composites with full recyclability enabled by malleable polyimine networks [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 2904–2909.
- [78] Pickering S J. Recycling technologies for thermoset composite materials—current status [J]. *Composites: Part A*, 2006, 37: 1206–1215.

- [79] Chen Z Q, Sun Y C, Wang J T, et al. Flexible, reconfigurable, and self-healing TPU/vitrimer polymer blend with copolymerization triggered by bond exchange reaction [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 8740–8750.
- [80] Ji F C, Liu X D, Sheng D K, et al. Epoxy-vitrimer composites based on exchangeable aromatic disulfide bonds; reprocessibility, adhesive, multi-shape memory effect [J]. Polymer, 2020, 197: 122514.
- [81] Pei Z Q, Yang Y, Chen Q M, et al. Mouldable liquid-crystalline elastomer actuators with exchangeable covalent bonds [J]. Nature Materials, 2014, 13: 36–41.
- [82] Demongeot A, Mognier S J, Okada S, et al. Coordination and catalysis of  $\text{Zn}^{2+}$  in epoxy-based vitrimers [J]. Polymer Chemistry, 2016, 7: 4486–4493.
- [83] Dhers S, Vantomme G, Av  rous L. A fully bio-based polyimine vitrimer derived from fructose [J]. Green Chemistry, 2019, 21: 1596–1601.
- [84] Yang X X, Guo L Z, Xu X, et al. A fully bio-based epoxy vitrimer: self-healing, triple-shape memory and reprocessing triggered by dynamic covalent bond exchange [J]. Materials and Design, 2020, 186: 108248.
- [85] Ma Z Y, Wang Y, Zhu J, et al. Bio-based epoxy vitrimers: reprocessibility, controllable shape memory, and degradability [J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2017, 55: 1790–1799.
- [86] Zhao W, Feng Z H, Liang Z H, et al. Vitrimer-cellulose paper composites: a new class of strong, smart, green, and sustainable materials [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 36090–36099.
- [87] Shen Y B, Xu N D, Adrar   Y A, et al. Imine or secondary amine-derived degradable polyamine: low-cost matrix resin with high performance [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8: 1943–1953.
- [88] Su Z P, Huang S F, Wang Y Y, et al. Robust, high-barrier, and fully recyclable cellulose-based plastic replacement enabled by a dynamic imine polymer [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8: 14082–14090.
- [89] Shi Q, Yu K, Kuang X, et al. Recyclable 3D printing of vitrimer epoxy [J]. Materials Horizons, 2017, 4: 598–607.
- [90] Lyon G B, Cox L M, Goodrich J T, et al. Remoldable thiolene vitrimers for photopatterning and nanoimprint lithography [J]. Macromolecules, 2016, 49: 8905–8913.
- [91] Han J R, Liu T, Hao C, et al. A catalyst-free epoxy vitrimer system based on multifunctional hyperbranched polymer [J]. Macromolecules, 2018, 51: 6789–6799.
- [92] Zhang J Y, Lei Z P, Luo S C, et al. Malleable and recyclable conductive MWCNT-vitrimer composite for flexible electronics [J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3: 4845–4850.

## Progress in the research of vitrimers

ZENG Yan-ning, YANG Bin, LIU Shu-xin, XI Ao-qian, ZHANG Fa-ai

(College of Material Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** Vitrimers are new polymeric materials based on associated covalent adaptive networks, showing a rapid response to stimuli (heat, light, pressure, etc.). The concepts of dissociated and associated covalent adaptive networks are briefly described in this paper. The characteristics of associated covalent adaptive networks and their reversible reaction mechanism are introduced, as well as the unique properties (self-healing, welding, reprocessing) that they present in materials. The types and mechanisms of covalent exchange reactions that constitute the network structure of vitrimer in recent years are summarized. The characteristics and representative examples of various types reaction are introduced respectively. The latest applications and different modification methods of vitrimer are listed. The development direction of vitrimer is to further improve the service life and reduce the reprocessing temperature, also the polymer development in the future.

**Key words:** vitrimer; associative type; covalent adaptation network; reprocess ability; self-healing; shape memory

(编辑 任鹏)