

基于D-A反应的热可逆聚氨酯合成及其碳纤维复合材料的制备与性能

闫欣悦 丁楠洋 王成忠

Synthesis of thermoreversible polyurethane based on D-A reaction and preparation and properties of its carbon fiber composites

YAN Xinyue, DING Nanyang, WANG Chengzhong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230816.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[连续长玻璃纤维/聚氨酯复合材料的制备与力学性能](#)

Preparation and mechanical properties of continuous long glass fiber/polyurethane composites

复合材料学报. 2019, 36(3): 617–623 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180726.005>

[空心玻璃微珠/硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及性能](#)

Preparation and properties of hollow glass microspheres/rigid polyurethane foam composites

复合材料学报. 2020, 37(9): 2094–2104 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200115.002>

[碳纤维增强尼龙6复合材料的阴离子聚合反应注射成型工艺](#)

Anionic polymerization reaction injection molding process of carbon fiber reinforced nylon 6 composite

复合材料学报. 2021, 38(12): 4172–4179 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210302.002>

[CuFe₂O₄/纳米纤维素磁性复合材料的制备及催化性能](#)

Synthesis and catalysis properties of magnetic CuFe₂O₄/cellulose composites

复合材料学报. 2019, 36(1): 213–221 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180503.002>

[短切碳纤维/AZ91D镁合金复合材料高温变形动态再结晶行为](#)

Dynamic recrystallization behavior of short carbon fiber/AZ91D Mg alloy composite during compression at evaluated temperature

复合材料学报. 2018, 35(6): 1525–1534 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170905.005>

[三聚氰胺植酸/硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及其热解动力学特性](#)

Preparation and pyrolysis kinetics of melamine phytates/rigid polyurethane foam composites

复合材料学报. 2021, 38(8): 2505–2516 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201110.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

基于 D-A 反应的热可逆聚氨酯合成及其碳纤维复合材料的制备与性能



分享本文

闫欣悦^{1,2}, 丁楠洋^{1,2}, 王成忠^{*1,2}

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: 以二异氰酸酯 (MDI)、聚醚多元醇 (PTMG) 和 2,5-呋喃二甲醇合成了含有呋喃结构的线型聚氨酯, 与双马来酰亚胺基二苯甲烷 (BMI) 通过 Diels-Alder 反应制备了热可逆聚氨酯固化物, 并制备了碳纤维单向复合材料。通过高温红外和 DSC 分析了聚氨酯树脂的热可逆行为, 研究了树脂的溶解性、熔融再加工性及力学性能, 分析了碳纤维复合材料的力学性能和动态机械性能。结果表明: 热可逆聚氨酯固化物在热循环中有反复断键-交联行为, 160℃ 左右可完成逆反应; 采用高温溶剂溶解法或热熔法均可以进行再加工, 再加工 3 次后仍能保持原有力学性能; 碳纤维单向复合材料的层间剪切呈二次失效特点, 层间剪切强度为 34.85 MPa, 玻璃化转变温度为 93.73℃。

关键词: 热可逆聚氨酯; D-A 反应; 复合材料; 回收利用; 二次失效

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)04-1914-09

Synthesis of thermoreversible polyurethane based on D-A reaction and preparation and properties of its carbon fiber composites

YAN Xinyue^{1,2}, DING Nanyang^{1,2}, WANG Chengzhong^{*1,2}

(1. College of Materials Sciences and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Beijing 100029, China)

Abstract: The line type polyurethane containing furan rings was prepared by diisocyanate (MDI), polyether polyols (PTMG) and 2,5-furandimethanol. The cured thermoreversible polyurethane was synthesized by Diels-Alder reaction between bismaleimide (BMI) and the line type polyurethane containing furan rings, and the unidirectional carbon fiber composite was prepared. The thermal reversible behavior of the cured thermoreversible polyurethane was analyzed through high-temperature FTIR and DSC. The solubility, melt reprocessing ability and mechanical properties of the cured thermoreversible polyurethane were studied, the mechanical properties and dynamic mechanical properties of carbon fiber composites were also analyzed. The results show that the cured thermoreversible polyurethane has a repeated behavior of bond breaking and cross-linking during thermal cycling, and the reversible reaction is completed about 160℃. Both high-temperature dissolution process and hot-melt process can be used for reprocessing. After being reprocessed three times, the original mechanical properties of the cured thermoreversible polyurethane can still be maintained. The interlaminar shear of unidirectional carbon fiber composites was characterized by secondary failure, and the interlaminar shear strength is 34.85 MPa. The glass transition temperature of thermoreversible polyurethane is 93.73℃.

Keywords: thermoreversible polyurethane; D-A reaction; composite; recycling; secondary failure

碳纤维增强树脂基复合材料因其高比强度和 域得到了广泛应用。复合材料树脂基体通常以环氧树脂为代表的热固性树脂为主, 热固性树脂基高比刚度在航空航天、体育器材、汽车工业等领域

收稿日期: 2023-05-30; 修回日期: 2023-07-29; 录用日期: 2023-08-03; 网络首发时间: 2023-08-16 10:31:19

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230816.001>

通信作者: 王成忠, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高性能树脂基复合材料 E-mail: czwang@mail.buct.edu.cn

引用格式: 闫欣悦, 丁楠洋, 王成忠. 基于 D-A 反应的热可逆聚氨酯合成及其碳纤维复合材料的制备与性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(4): 1914-1922.

YAN Xinyue, DING Nanyang, WANG Chengzhong. Synthesis of thermoreversible polyurethane based on D-A reaction and preparation and properties of its carbon fiber composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(4): 1914-1922(in Chinese).

复合材料成型工艺方便，制品具有良好力学性能和耐热性，但抗冲击强度低，无法重复加工和回收^[1]。为满足复合材料的韧性、二次加工性、可回收性等功能性要求，各种新型的树脂基体和制备技术得到了诸多研究^[2-4]。

以热塑性树脂基体制备的高性能复合材料有良好的韧性和抗损伤容限^[5]，可以快速成型和反复加工^[6]，但树脂对纤维的浸润均匀性受工艺影响较大^[7-8]。聚氨酯树脂对纤维浸润性好、固化速度快，有优异的韧性^[9]，可以通过树脂传递模塑成型(RTM)、反应注射成型(RIM)、拉挤成型等多种工艺加工成型^[10-12]，但交联的聚氨酯树脂同样存在不可反复加工和回收的问题。

为实现热固性树脂基复合材料的二次加工和回收利用，在环氧树脂中引入动态共价网络结构^[13]是目前采用的主要方法，所涉及的动态共价键主要有双硫键^[14-15]、D-A 键^[16-17]、酰脲键^[18]、亚胺键^[19-21]、动态酯键^[22-23]等。在增强体与环氧树脂基体的界面间引入动态共价键也可以实现复合材料的自愈合^[24]。

在聚氨酯中引入动态共价结构同样可以实现热可逆，这种方法主要用于制备自愈合材料。在聚氨酯中引入的动态共价结构主要类型与环氧树脂基本一致，其中 D-A 键^[25-28]与双硫键^[29-31]的研究较多。最早通过引入 D-A 键制备自愈合聚氨酯的是 Gaina 团队^[32]，利用端马来酰亚胺基聚氨酯预聚体与双糠基单体之间发生的 Diels-Alder 反应制出了自愈合聚氨酯。Heo 等^[33]以糠醇(FA)和 N-(2-羟乙基)-马来酰亚胺合成了含有两个羟基的 D-A 单体，然后以 D-A 单体、三乙醇胺(TEA)和甲苯二异氰酸酯(TDI)为原料合成聚氨酯，所制聚氨酯兼具自愈合和形状记忆能力，且力学性能与商用环氧树脂相当。有研究者探究了此类聚氨酯的后续应用，Li 等^[34]所合成的含二硫键聚氨酯弹性体在 80℃ 下修复 12 h 后愈合率可达 95%，并可通过数字光处理(DLP)3D 打印技术打印出精度高且具有自愈能力的 3D 物体。此外，Zhang 等^[35]对含 D-A 结构聚氨酯的微相分离结构与动力学进行研究。

为使复合材料具有高韧性、重复加工性及可回收性，本文基于 Diels-Alder 反应合成了交联结构的热可逆聚氨酯树脂，并制备了碳纤维复合材料。热可逆聚氨酯在一定温度下 D-A 键断裂，具备热塑性树脂特点，冷却后可再次交联，利用此

特性可对其反复加工或回收利用。热可逆聚氨酯树脂兼具了热固性树脂良好的成型工艺性、热塑性树脂的多次加工性和聚氨酯树脂的韧性，在复合材料领域有一定的发展前景。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚四氢呋喃二醇-1000 (PTMG-1000)、N, N-二甲基甲酰胺(DMF，化学纯)、2, 5-呋喃二甲醇(化学纯)，北京市伊诺凯科技有限公司；二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI-50)，万华化学集团股份有限公司；4, 4'-双马来酰亚胺基二苯甲烷(BMI)，洪湖市双马新材料科技有限公司；碳纤维(T700-12K)，日本东丽公司。

1.2 热可逆聚氨酯的合成

在 250 mL 的三口烧瓶中加入 MDI-50、PTMG-1000、2, 5-呋喃二甲醇(摩尔比为 3 : 1 : 2)及适量 DMF(体系固含量保持在 50wt%~60wt%)，使 MDI-50 过量 5mol%，80℃ 反应 4 h，得到链上含呋喃环的线型聚氨酯。产物在含溶剂时为黄色黏稠液体，脱除溶剂后为黄色韧性固体。

室温下将溶解于 DMF 的 BMI 加入到所合成的含呋喃环线型聚氨酯中，其中双马来酰亚胺基团与呋喃环的摩尔比为 1 : 1，混合均匀后得到热可逆聚氨酯胶液。

1.3 树脂固化及碳纤维复合材料的制备及再加工

将热可逆聚氨酯胶液浇注到 100 mm×100 mm 的聚四氟乙烯模具中，在 80℃ 真空干燥箱中脱除 DMF，再在 95℃ 下固化 2 h，得到 2 mm 厚的热可逆聚氨酯固化物，按 GB/T 528—2009^[36]裁剪出拉伸测试所用 III 型样条。

将热可逆聚氨酯胶液涂刷到 T700-12K 碳纤维表面，在 80℃ 真空干燥箱中脱除 DMF 后放入预热好的模具中。在 95℃ 下热压 2 h，制备横截面为 10 mm×2 mm 的单向碳纤维增强热可逆聚氨酯复合材料。制备时控制复合材料的碳纤维体积分数为 60vol%。

将脱除溶剂的含呋喃环线型聚氨酯及热可逆聚氨酯固化物剪碎，依次浸泡于室温及 120℃ 的 DMF 中，观察样品的溶解情况；将高温下溶解的热可逆聚氨酯浇注并脱除溶剂，使其再次固化成型；将剪碎的热可逆聚氨酯固化物在 155℃ 下二次热压成型。将再加工成型所得到的热可逆聚氨酯薄片按 GB/T 528—2009^[36]裁剪出拉伸测试所需样条。

1.4 表征及测试

采用红外光谱 (Nicolet 670, 美国尼力高公司) 分析合成的含呋喃环线型聚氨酯及热可逆聚氨酯固化物的结构, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 24; 采用 DSC (25 型, 美国 TA Instruments 公司) 分析热可逆聚氨酯固化物的热可逆特性, 初始温度设置为 20°C , 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至 190°C , 保温 10 min 后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降至 20°C ; 在电子万能试验机 (CMT4204 型, MTS 公司) 上按照 GB/T 528—2009^[36] 对热可逆聚氨酯固化物进行拉伸性能测试, 按照 JC/T 773—2010^[37] 对热可逆聚氨酯复合材料样条进行层剪强度测试; 采用 DMA (Q800 型, 美国 TA Instruments 公司) 对单向复合材料进行动态热机械分析。采用扫描电子显

微镜 (德国 ZEISS, GeminiSEM 300) 观察热可逆聚氨酯复合材料样条的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 热可逆聚氨酯树脂的合成与表征

呋喃环和马来酰亚胺结构极易发生 Diels-Alder 反应, 且在加热条件下会发生 retro-Diels-Alder 反应 (rD-A), 这一原理已经用于诸多的热可逆聚合物制备中^[38-40]。本文以含有呋喃环及两个羟基的 2, 5-呋喃二甲醇为扩链剂, 通过溶剂法将呋喃结构引入到聚氨酯分子链中, 链上的呋喃环与 4, 4'-双马来酰亚胺基二苯甲烷 (BMI) 发生 D-A 反应可制得热可逆交联聚氨酯固化物, 图 1 为其合成路线。

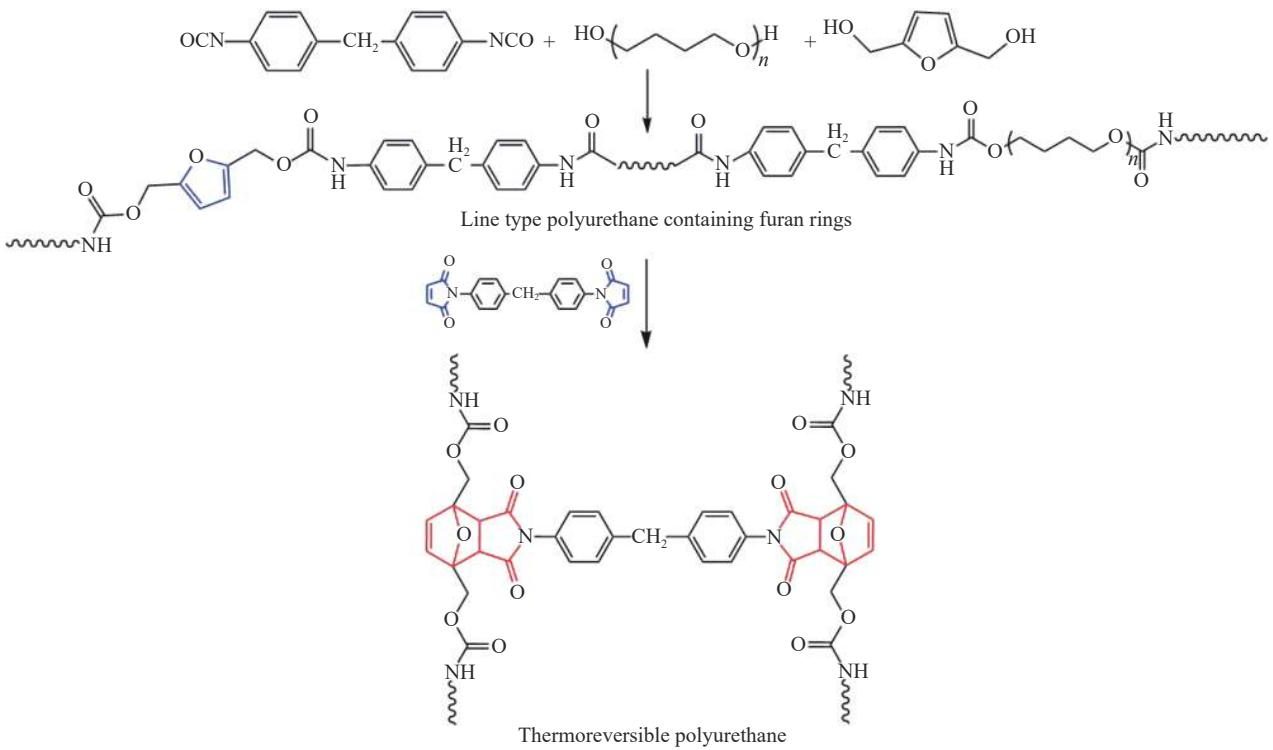


图 1 热可逆聚氨酯的合成路线
Fig. 1 Synthetic route of thermoreversible polyurethane

通过傅里叶红外光谱 (FTIR) 分析含呋喃环线型聚氨酯和热可逆聚氨酯的官能团结构, 如图 2 所示。含呋喃环线型聚氨酯的红外图谱在 $3\,276\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,727\text{ cm}^{-1}$ 处存在氨基甲酸酯键中 N—H 及 C=O 特征峰, 同时, 在 $2\,300\sim2\,000\text{ cm}^{-1}$ 处不存在 —NCO 特征峰, 在 $1\,006\text{ cm}^{-1}$ 附近不存在 2, 5-呋喃二甲醇伯醇上 C—O 伸缩振动特征峰, 在 659 cm^{-1} 处存在呋喃环上 C—H 面外弯曲振动特征

峰。含呋喃环线型聚氨酯与 BMI 反应所制热可逆聚氨酯的红外图谱中未出现呋喃环上 C—H 面外弯曲振动特征峰, 在 $3\,327\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,713\text{ cm}^{-1}$ 处依旧存在典型聚氨酯特征峰, 并且在 $1\,773\text{ cm}^{-1}$ 处存在 D-A 结构特征峰 (图 2(a2)), 含呋喃环线型聚氨酯的红外图谱中并不存在该特征峰 (图 2(a1))。FTIR 的结果表明按所设计的路径合成出了目标产物。

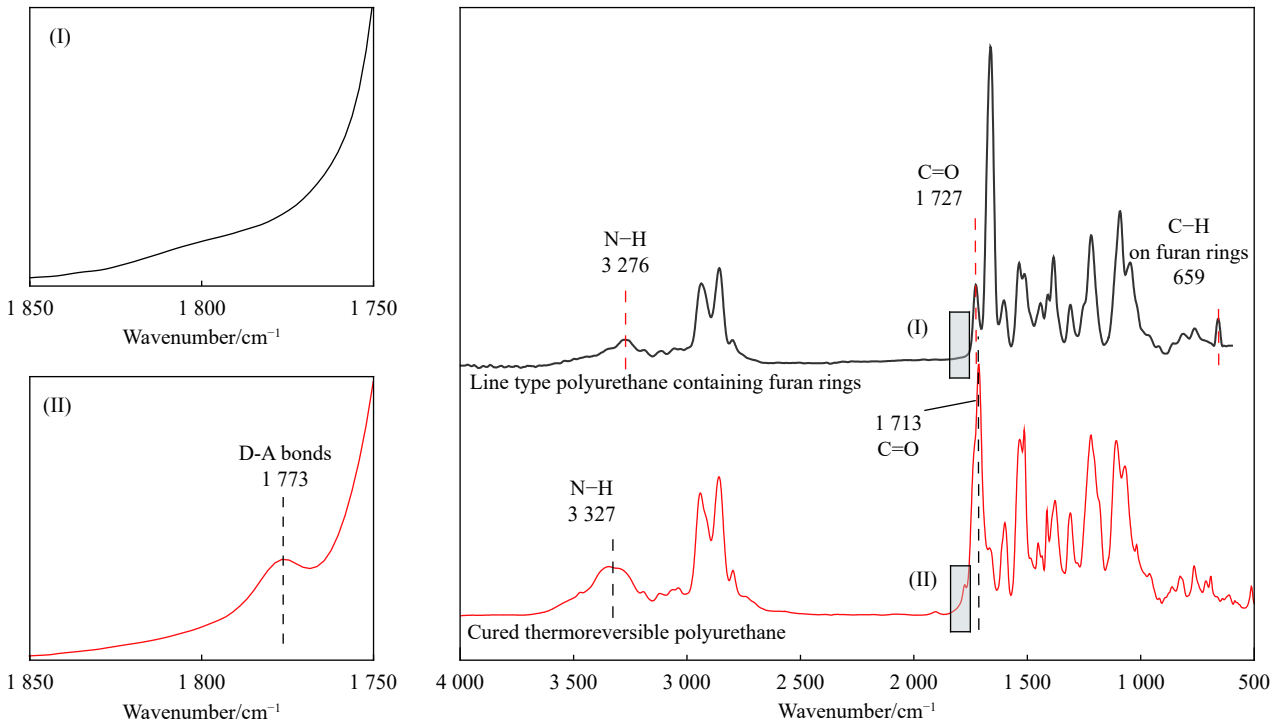


图2 含呋喃环线型聚氨酯及热可逆聚氨酯固化物红外图谱

Fig. 2 Infrared spectra of line type polyurethane containing furan rings and cured thermoreversible polyurethane

2.2 热可逆聚氨酯固化物的再加工及力学性能

将热可逆聚氨酯固化物及含呋喃环线型聚氨酯分别浸泡在室温和 120℃ 的 DMF 中，观察树脂的溶解行为。含呋喃环线型聚氨酯在室温 DMF 中浸泡 30 min 完全溶解，热可逆聚氨酯固化物仅有轻微溶胀，进一步表明了热可逆聚氨酯固化物在室温下的交联特性。在 120℃、DMF 中，热可逆聚氨酯固化物在 10 min 内完全溶解，表明在溶剂中可较快地发生 rD-A 反应。

将高温溶解的热可逆聚氨酯浇注到聚四氟乙烯模具，脱除溶剂后制备拉伸试样，反复溶解加工 3 次，对试样进行力学性能测试。将热可逆聚氨酯固化物剪碎，155℃ 热压 20 min 再次成型，降至室温后制备拉伸试样，反复加工 3 次，对试样进行力学性能测试，以研究溶剂高温溶解及热熔加工对热可逆聚氨酯力学性能的影响，具体结

果见表 1。为与再加工后的试样进行对比，首先对原始的热可逆聚氨酯样品进行力学性能测试，其拉伸强度为 25.2 MPa 左右，断裂伸长率在 76.7% 左右。热可逆聚氨酯经高温溶解再加工时强度未出现下降甚至出现提升，推测在此过程中分子链充分运动，呋喃环与马来酰亚胺结构更充分接触，生成更多的 D-A 结构，加工 3 次后拉伸强度为 30.0 MPa 左右；通过热熔法再加工则会使热可逆聚氨酯的强度轻微下降，再加工 3 次后拉伸强度在 23.0 MPa 左右。通过两种方式进行再加工均不会使热可逆聚氨酯的断裂伸长率出现显著下降，且拉伸强度始终保持在较高值，具有良好再加工性能。

2.3 热可逆聚氨酯的热可逆性

对热可逆聚氨酯固化物原始样及热熔再加工 1、2、3 次的样品进行 DSC 测试，如图 3 所示。

表 1 热可逆聚氨酯再加工后力学性能

	High-temperature dissolution process		Hot-melt process	
	Tensile strength/MPa	Break at elongation/%	Tensile strength/MPa	Break at elongation/%
Original sample	25.2±3	76.7±15	25.2±3	76.7±15
1st reprocessed	27.3±3	72.3±15	23.4±3	75.5±15
2nd reprocessed	31.3±3	68.9±15	23.0±3	76.1±15
3rd reprocessed	30.0±3	69.2±15	23.0±3	74.2±15

原始样加热过程中在 101~157℃ 之间出现了明显的吸热峰，表明在此温度区间发生了 rD-A 反应，通过热熔法再加工 1、2、3 次的样品，分别在 96~157℃、95~161℃、98~158℃ 出现吸热峰。只是在降温过程中，并没有形成明显的放热峰，其原因有待进一步研究。4 组样品加热过程中吸热峰出现的温度范围基本一致，DSC 测试结果说明热可逆聚氨酯固化物中的 D-A 结构在循环加热及降温时会存在反复断键-交联的过程，使树脂具备热可逆特性。

在原始样与再加工 3 次样品的升温曲线上出现了明显的玻璃化转变，对应的玻璃化转变温度 (T_g) 分别为 82.35℃ 及 68.45℃，由此推测热熔再加工会使样品的交联程度有所降低，也使拉伸强度出现了轻微下降。

为进一步验证热可逆聚氨酯固化物的热可逆性，对首次制备的固化物、加热到 155℃ 的样品、冷却至室温保持 2 h 后的 3 种样品进行红外分析，如图 4 所示。经 155℃ 加热处理的热可逆聚氨酯在 1 776 cm^{-1} 处不再出现 D-A 结构特征峰，说明此时试样中的 D-A 结构全部发生了 rD-A 反应，分子结构从交联变成线型，聚氨酯从热固性转化为热塑性。而经加热处理再降至室温的热可逆聚氨酯在

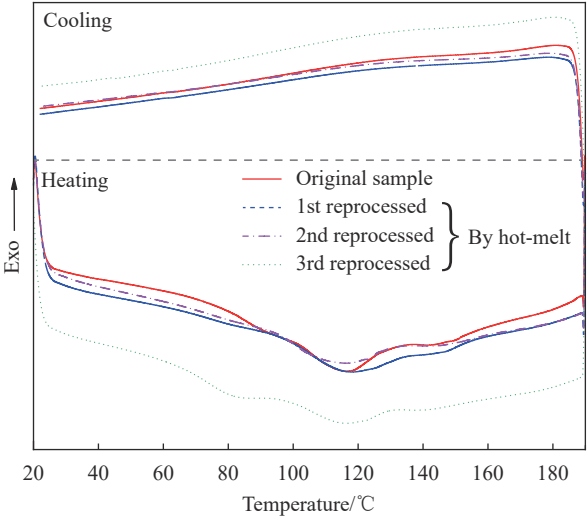


图 3 热可逆聚氨酯固化物的升降温 DSC 曲线

Fig. 3 Temperature heating and cooling DSC curves of cured thermoreversible polyurethane

1 776 cm^{-1} 处又出现了 D-A 结构特征峰，且与初始的室温热可逆聚氨酯的红外图谱中所出关键特征峰完全相同，证明热可逆聚氨酯固化物在加热时断开的 D-A 结构在降温后会重新生成，分子结构从线型变为交联，此时结构与未经热处理的一致，表明所制备的热可逆聚氨酯固化物具有热可逆性。

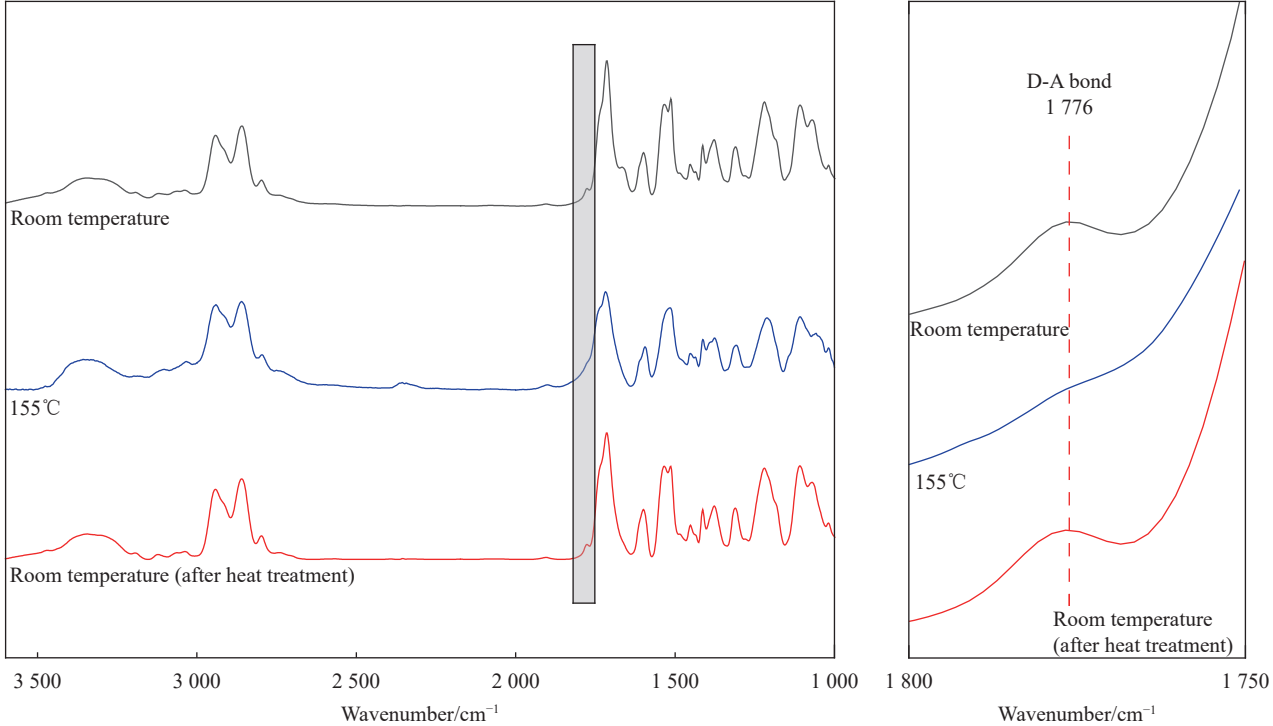


图 4 热可逆聚氨酯高低温红外图谱

Fig. 4 High and low temperature infrared spectra of thermoreversible polyurethane

2.4 单向碳纤维增强热可逆聚氨酯复合材料力学性能

含呋喃环的线型聚氨酯与 BMI 混合后，涂覆到碳纤维上，加热固化制备单向碳纤维/热可逆聚氨酯复合材料，进行层间剪切强度测试，图 5 是层剪测试的应力-应变曲线。可以看出，热可逆聚氨酯复合材料的层剪过程呈二次失效特点，在 34.85 MPa 时出现一个失效点，随后测试样条继续弯曲，应力持续增大，达到 121.07 MPa 后应力下降，树脂基体表现出韧性材料的特性。在常用的热固性树脂基复合材料层剪失效过程中，应力先是持续升高，达最高值后迅速下降，表现脆性断裂行为^[41]。

为进一步探究热可逆聚氨酯复合材料的层剪失效行为及热可逆聚氨酯与碳纤维结合情况，对热可逆聚氨酯复合材料进行 SEM 测试，如图 6 所示。从图 6(a) 及图 6(b) 可以看出热可逆聚氨酯复合材料在层剪测试中发生了多层剪切，为可接受的层剪失效模式，对应其首次失效；随应变增加，热可逆聚氨酯复合材料发生塑性剪切，对应其二次失效，但因塑性剪切为不可接受的层剪破坏模式^[37]，认定其层剪强度为 34.85 MPa。从图 6(c) 可

以看出，在层剪断面处有部分热可逆聚氨酯树脂粘结在碳纤维表面，说明热可逆聚氨酯与碳纤维具有良好的结合力；树脂的边缘呈现锯齿状，说明在测试过程中树脂受到拉扯，发生断裂；同时从图 6(b) 中层剪断面处观察到有碳纤维发生断裂，说明在层剪测试后树脂与纤维均受到破坏。

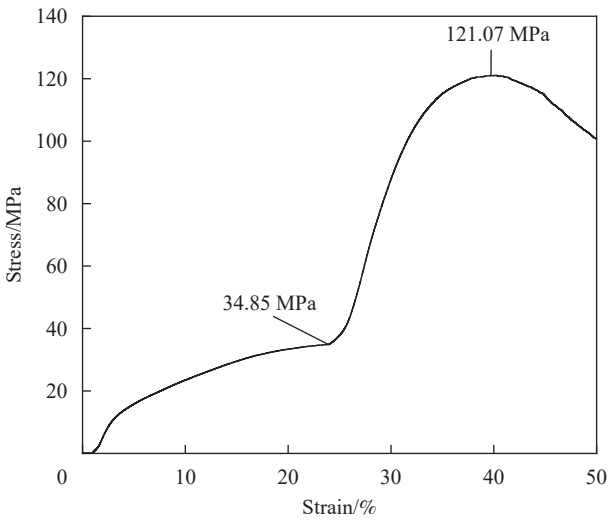


图 5 单向碳纤维/热可逆聚氨酯复合材料层剪应力-应变曲线
Fig. 5 Stress-strain curve of unidirectional carbon fiber/thermoreversible polyurethane under interlaminar shear

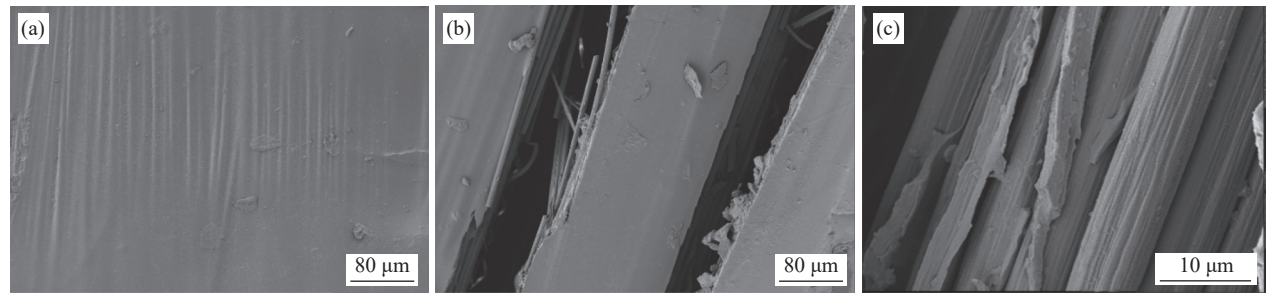


图 6 层剪测试前 (a)、后 ((b), (c)) 单向碳纤维/热可逆聚氨酯复合材料的 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of unidirectional carbon fiber/thermoreversible polyurethane before (a) and after ((b), (c)) interlayer shear test

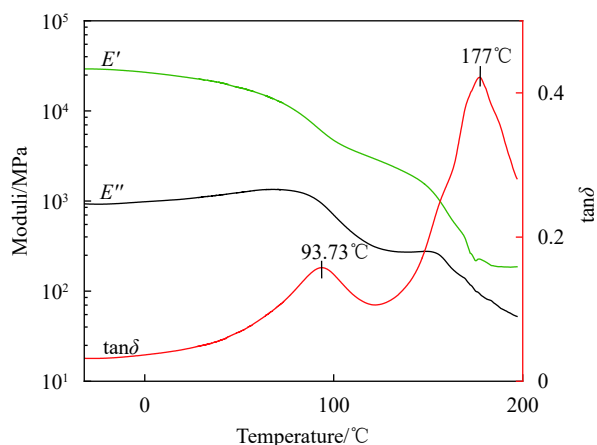
与环氧树脂基复合材料相比，该热可逆聚氨酯复合材料的层剪强度相对较低，是由于该聚氨酯分子链偏向于柔性设计，断裂伸长率较高。当减少柔性链段、提高分子链刚性，预计复合材料的层剪性能会进一步提高。

为了解单向碳纤维复合材料的热机械性能，对其进行 DMA 测试，图 7 是复合材料的储能模量 E' 、损耗模量 E'' 和损耗因子 $\tan\delta$ 的曲线。储能模量 E' 在 80℃ 以下有轻微下降，80℃ 后下降较快； $\tan\delta$ 曲线上出现 2 个峰值，其中 93.73℃ 是复合材料的 T_g ，高于 DSC 测出的热可逆聚氨酯的 T_g 。

在 100~155℃ 之间，损耗模量 E'' 曲线出现平台，可能与树脂的 rD-A 反应有关。随温度升高，热可逆聚氨酯发生高弹态向黏流态的转变，177℃ 为其黏流温度 (T_f)，可以作为热可逆聚氨酯二次加工及回收利用的最高温度。

3 结论

(1) 以 2, 5-呋喃二甲醇为扩链剂将呋喃结构引入到聚氨酯分子链中，利用呋喃环与 4, 4'-双马来酰亚胺基二苯甲烷 (BMI) 之间发生的 Diels-Alder 反应制备了交联结构的热可逆聚氨酯，160℃ 左



E' —Storage modulus; E'' —Loss modulus; $\tan\delta$ —Dissipation factor

图7 单向碳纤维/热可逆聚氨酯复合材料的DMA曲线

Fig. 7 DMA curves of unidirectional carbon fiber/thermoreversible polyurethane

右可完成逆反应, 具有反复加工性。

(2) 热可逆聚氨酯采用高温溶剂溶解法或热熔法均可以进行再加工, 再加工3次后的拉伸强度分别为 (30.0 ± 3) MPa 和 (23.0 ± 3) MPa。

(3) 单向碳纤维复合材料的层间剪切呈二次失效特点, 层间剪切强度为 34.85 MPa。玻璃化转变温度 93.73°C。

参考文献:

- [1] THAMIZH SELVAN R, VISHAKH RAJA P C, MANGAL P, et al. Recycling technology of epoxy glass fiber and epoxy carbon fiber composites used in aerospace vehicles[J]. *Journal of Composite Materials*, 2021, 55(23): 3281-3292.
- [2] 王蒙娜, 王志强, 苏韬, 等. 聚酰亚胺改性耐高温透波邻苯二甲腈复合材料制备[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(6): 40-45.
WANG Mengna, WANG Zhiqiang, SU Tao, et al. Preparation of high-temperature resistant wave-transmitting phthalonitrile based composites modified by polyimide[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(6): 40-45(in Chinese).
- [3] 张翼鹏, 颜春, 阮春寅, 等. 原位聚合法制备连续玻璃纤维增强PCBT复合材料及其性能[J]. *复合材料学报*, 2012, 29(4): 29-35.
ZHANG Yipeng, YAN Chun, RUAN Chunyin, et al. Preparation and properties of continuous fiber reinforced PCBT composites by in-situ polymerization[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2012, 29(4): 29-35(in Chinese).
- [4] LIU L Z, XIA Y, WANG L, et al. Cyanate ester resin with high heat-resistance and degradable diacetal structure: Synthesis, polymerization, and properties[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2022, 307(11): 2200423.
- [5] SONNENFELD C, MENDIL-JAKANI H, AGOGUÉ R, et al. Thermoplastic/thermoset multilayer composites: A way to improve the impact damage tolerance of thermosetting resin matrix composites[J]. *Composite Structures*, 2017, 171: 298-305.
- [6] YAO S S, JIN F L, RHEE K Y, et al. Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: A review[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 142: 241-250.
- [7] 周天睿, 方立, 万明, 等. 连续CF增强PEEK复合材料层压板的制备工艺[J]. *工程塑料应用*, 2016, 44(7): 52-56.
ZHOU Tianrui, FANG Li, WAN Ming, et al. Preparation process of continuous CF reinforced PEEK composite laminates[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(7): 52-56(in Chinese).
- [8] VALVERDE M A, BELNOUE J P H, KUPFER R, et al. Compaction behaviour of continuous fibre-reinforced thermoplastic composites under rapid processing conditions[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 149: 106446.
- [9] 刘锦成, 徐传昶, 姜侃, 等. 超高韧性聚氨酯复合材料性能影响因素[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(4): 104-108.
LIU Jincheng, XU Chuanchang, JIANG Kan, et al. Influencing factors on the properties of ultra-high toughness polyurethane composite[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(4): 104-108(in Chinese).
- [10] ECHEVERRIA-ALTUNA O, OLLO O, CALVO-CORREAS T, et al. Effect of the catalyst system on the reactivity of a polyurethane resin system for RTM manufacturing of structural composites[J]. *Express Polymer Letters*, 2022, 16(3): 234-247.
- [11] 孙海欧, 杜俊超, 于文杰, 等. 反应注射成型聚氨酯复合材料阻燃性研究[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2013, 11(1): 66-68.
SUN Hai'ou, DU Junchao, YU Wenjie, et al. A study on flame retardant performance of reaction injection molding polyurethane composite materials[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2013, 11(1): 66-68(in Chinese).
- [12] MOHAMED M, VUPPALAPATI R R, BHEEMREDDY V, et al. Characterization of polyurethane composites manufactured using vacuum assisted resin transfer molding[J]. *Advanced Composite Materials*, 2015, 24: 13-31.
- [13] 李文斌, 陈洁, 黄金瑞, 等. 可降解热固性树脂及其碳纤维复合材料研究进展[J]. *热固性树脂*, 2022, 37(5): 60-69.
LI Wenbin, CHEN Jie, HUANG Jinrui, et al. Research progress of degradable thermosetting resin and carbon fiber reinforced composites[J]. *Thermosetting Resin*, 2022, 37(5): 60-69(in Chinese).
- [14] ZHANG Y H, YUAN L, LIANG G Z, et al. Developing rever-

- sible self-healing and malleable epoxy resins with high performance and fast recycling through building cross-linked network with new disulfide-containing hardener[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(37): 12397-12406.
- [15] DI MAURO C, MALBURET S, GRAILLOT A, et al. Recyclable, repairable, and reshapable (3R) thermoset materials with shape memory properties from bio-based epoxidized vegetable oils[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2020, 3(11): 8094-8104.
- [16] LI Q T, JIANG M J, WU G, et al. Photothermal conversion triggered precisely targeted healing of epoxy resin based on thermoreversible Diels-Alder network and amino-functionalized carbon nanotubes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(24): 20797-20807.
- [17] 赵翰文, 冯利邦, 史雪婷, 等. 热可逆自修复环氧树脂的合成与修复行为[J]. *高分子学报*, 2018(3): 395-401.
ZHAO Hanwen, FENG Libang, SHI Xueting, et al. Synthesis and healing behavior of thermo-reversible self-healing epoxy resins[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2018(3): 395-401(in Chinese).
- [18] 杨广杰, 潘李李, 李晓娟, 等. 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 Guangjie, PAN Lili, LI Xiaojuan, et al. New healable, recyclable and malleable epoxy resin based on dynamic imine bonding[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2017, 30(2): 215-220(in Chinese).
- [19] ZHAO S, ABU-OMAR M M. Recyclable and malleable epoxy thermoset bearing aromatic imine bonds[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(23): 9816-9824.
- [20] MEMON H, LIU H Y, RASHID M A, et al. Vanillin-based epoxy vitrimer with high performance and closed-loop recyclability[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(2): 621-630.
- [21] WANG Y Q, CUI X J, GE H, et al. Chemical recycling of carbon fiber reinforced epoxy resin composites via selective cleavage of the carbon-nitrogen bond[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(12): 3332-3337.
- [22] 张洋, 张隽爽, 马崇攀, 等. 碳纤维增强含酯键环氧树脂基复合材料的化学降解与回收[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(9): 5026-5034.
ZHANG Yang, ZHANG Junshuang, MA Chongpan, et al. Chemical degradation and recovery of carbon fiber reinforced epoxy resin matrix composites containing ester bond[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(9): 5026-5034(in Chinese).
- [23] YU Q, LIANG Y Y, CHENG J, et al. Synthesis of a degradable high-performance epoxy-ended hyperbranched polyester[J]. *ACS Omega*, 2017, 2(4): 1350-1359.
- [24] BANERJEE P, KUMAR S, BOSE S. Thermoreversible bonds and graphene oxide additives enhance the flexural and interlaminar shear strength of self-healing epoxy/carbon fiber laminates[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(7): 6821-6831.
- [25] KE X X, LIANG H B, XIONG L, et al. Synthesis, curing process and thermal reversible mechanism of UV curable polyurethane based on Diels-Alder structure[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 100: 63-69.
- [26] YU S, ZHANG R C, WU Q, et al. Bio-inspired high-performance and recyclable cross-linked polymers[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(35): 4912-4917.
- [27] YU B F, FENG Y, ZHU W F, et al. Self-healing electromagnetic interference shielding composite based on Diels-Alder chemistry[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(22): 19994-20001.
- [28] SAI F T, ZHANG H T, QU J B, et al. Thermal-driven self-healing and green recyclable waterborne polyurethane films based on double reversible covalent bonds[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 178: 107460.
- [29] 王玉龙, 李雅琼, 王怡博, 等. 一种基于动态双硫键的自修复聚氨酯弹性体的制备与性能[J]. *聚氨酯工业*, 2020, 35(2): 22-25.
WANG Yulong, LI Yaqiong, WANG Yibo, et al. Preparation and properties of a self-healing polyurethane elastomer based on dynamic disulfide bond[J]. *Polyurethane Industry*, 2020, 35(2): 22-25(in Chinese).
- [30] ZHANG X, CHEN P, ZHAO Y, et al. High-performance self-healing polyurethane binder based on aromatic disulfide bonds and hydrogen bonds for the sulfur cathode of lithium-sulfur batteries[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(32): 12011-12020.
- [31] WU D L, LIU L, MA Q H, et al. Biomimetic supramolecular polyurethane with sliding polyrotaxane and disulfide bonds for strain sensors with wide sensing range and self-healing capability[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 630: 909-920.
- [32] GAINA C, URSACHE O, GAINA V. Re-mendable polyurethanes[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2011, 50(7): 712-718.
- [33] HEO Y, SODANO H A. Self-healing polyurethanes with shape recovery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(33): 5261-5268.
- [34] LI X P, YU R, HE Y Y, et al. Self-healing polyurethane elastomers based on a disulfide bond by digital light processing 3D printing[J]. *ACS Macro Letters*, 2019, 8(11): 1511-1516.
- [35] ZHANG R C, YU S, CHEN S L, et al. Reversible cross-linking, microdomain structure, and heterogeneous dynamics

- in thermally reversible cross-linked polyurethane as revealed by solid-state NMR[J]. [The Journal of Physical Chemistry B](#), 2014, 118(4): 1126-1137.
- [36] 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定: GB/T 528—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic—Determination of tensile stress-strain properties: GB/T 528—2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009(in Chinese).
- [37] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. 纤维增强塑料 短梁法测定层间剪切强度: JC/T 773—2010 [S]. 北京: 中国建材工业出版社, 2010.
National Technical Committee on Fiber Reinforced Plastic of Standardization Administration of China. Fibre-reinforced plastics composites—Determination of apparent interlaminar shear strength by short-beam method: JC/T 773—2010[S]. Beijing: China Building Materials Press, 2010(in Chinese).
- [38] 万里鹰, 肖洋, 张伦亮. 基于热可逆Diels-Alder动态共价键PU-DA体系的制备和性能[J]. 材料研究学报, 2021, 35(10): 752-760.
WAN Liying, XIAO Yang, ZHANG Lunliang. Preparation and properties of PU-DA system based on thermo-reversible Diels-Alder dynamic covalent bond[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2021, 35(10): 752-760(in Chinese).
- [39] EHRHARDT D, VAN DURME K, JANSEN J F G A, et al. Self-healing UV-curable polymer network with reversible Diels-Alder bonds for applications in ambient conditions[J]. Polymer, 2020, 203: 122762.
- [40] LIU Z Y, ZHU X Y, TIAN Y Z, et al. Bio-based recyclable form-stable phase change material based on thermally reversible Diels-Alder reaction for sustainable thermal energy storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 448(15): 137749.
- [41] 双超, 刘璐璐, 赵振华, 等. 湿热老化对T700/TDE-85复合材料层间剪切强度的影响[J]. [机械工程材料](#), 2018, 42(3): 62-66.
SHUANG Chao, LIU Lulu, ZHAO Zhenhua, et al. Effect of hygrothermal aging on interlaminar shear strength of T700/TDE-85 composite[J]. [Materials for Mechanical Engineering](#), 2018, 42(3): 62-66(in Chinese).