http://pmse.scu.edu.cn

基于 Vitrimer 树脂的纤维增强复合材料研究进展

汪 东, 胡竹峰, 李 琪, 张 洋, 王天娇, 李丽英
(航天特种材料及工艺技术研究所, 北京 100074)

摘要: 纤维增强树脂基复合材料因其质轻、高强、可设计性强等特点在航空航天、汽车、轨道交通等诸多领域占据着重要地位,成为先进结构轻量化的重要技术途径。然而,传统的热固性树脂基体,如环氧树脂,其聚合物网络中不可逆的三维交联结构导致材料在损坏或超期服役时无法有效修复或回收,造成了严重的能源浪费和环境污染问题。类玻璃高分子(Vitrimer)树脂的出现为从材料源头解决传统热固性树脂基复合材料不可修复及难回收问题提供了有效途径。文中从动态化学键分类的角度综述了纤维增强 Vitrimer 树脂基复合材料的最新研究进展,主要包括酯交换反应、亚胺键、双硫键、氨基交换反应、硼酸酯键。讨论了基于不同交换化学反应构建的复合材料体系的制备方法、性能特点及再生回收方法,对其存在的优缺点及发展趋势进行了归纳总结,旨在为纤维增强 Vitrimer 树脂基复合材料的研究和应用提供参考。

关键词: Vitrimer 树脂;纤维增强复合材料;可修复;可回收;可再加工
中图分类号: TQ317 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)01-0151-10

碳纤维增强树脂基复合材料因其轻质、高强度、高比模量、可设计性强及成型工艺好等优点,在航空航天、汽车、风力发电、轨道交通、体育用品等领域得到了越来越广泛的应用,且应用比例呈逐年上升趋势。碳纤维树脂基复合材料多采用环氧树脂、酚醛树脂等热固性树脂作为基体树脂,然而,由于其固化交联后会形成不可逆的三维交联网状结构,导致热固性树脂固化成型后不溶不融,一方面材料在使用过程中发生损伤时,很难像热塑性树脂一样进行原位本体修复,极大增加了维护成本,给整体结构也带来一定的安全隐患;另一方面,当材料发生结构损伤或完成服役寿命时,只能遗弃或降级回收使用,复合材料无法进行有效地再加工及回收利用,由此产生的环境污染、能源浪费及经济损失成为阻碍树脂基复合材料应用和发展的突出问题。

针对现有树脂基复合材料结构对可回收及修复等功能化的迫切需求,亟需从树脂基体的升级换代着手,开展新一代树脂基复合材料的开发及应用技术研究。近年来,在聚合物网络中引入基于动态共价键的可逆交联网络是解决上述问题的一种有效途径,即动态共价键网络(CANs)。2011 年,Leibler 课题组[1]在 Science 上报道了一种基于动态酯键交换反应的环氧树脂材料,在加热条件下,热激发了酯交换反应,使聚合物的黏度缓慢下降,可进行热加工及回收,这种与玻璃相似的特性在有机聚合物中首次受到关注。作者为这类聚合物材料提出了 Vitrimer 的概念,其源于拉丁语的“玻璃(Vitrum)”一词,可翻译为“类玻璃高分子材料”。这一研究工作发表后,Vitrimer 作为一种新兴材料,迅速受到国内外的广泛关注[2~4]。其中,“新型 Vitrimer 塑料的制备及性能研究”入选了 2021 年度化学与材料科学领域的新兴前沿技术。Vitrimer 可定义为一类由非解离型动态共价键作为交联点形成的有机高分子。在热激发下,聚合物可以通过化学键交换反应改变其拓扑结

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0003
收稿日期: 2024-11-05
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52303164)
通讯联系人: 胡竹峰, 主要从事树脂基复合材料制备的研究, E-mail: 13281295608@163.com

构,从而实现聚合物网络的可塑性,同时在整个温度变化过程中,聚合物的交联结构始终保持完整,即使在加热条件下也不会溶解于有机溶剂中,这就使得 Vitrimer 不同于传统的热塑性或热固性聚合物,兼具热塑性聚合物的可加工性和热固性聚合物的耐溶剂、力学特性。

基于交联网络的动态可重构性,Vitrimer 树脂能在保留原有力学性能和耐热性能的同时,实现损伤修复、重塑加工、再生回收等功能,在替代传统热固性树脂方面受到研究者们的极大关注。目前已报道的 Vitrimer 化学反应种类较多,有酯交换反应、硫键类交换反应、亚胺交换反应、转氨甲酰交换反应(Transcarbamoylation)、三唑鎓盐的烷基转移反应、间乙烯胺酯(Vinylogous urethanes)或受阻脲的胺基转移反应等。以 Vitrimer 树脂作为基体制备纤维增强树脂基复合材料,是解决传统热固性树脂基复合材料难修复和回收的有效手段,已成为树脂基复合材料领域新的研究方向[5,6]。本文系统介绍了近年来基于 Vitrimer 树脂纤维增强复合材料的最新研究进展,总结了基于不同动态化学键 Vitrimer 树脂体系复合材料的制备、性能及优缺点,并指出了该领域可能的发展方向。

1 不同机理 Vitrimer 树脂的纤维增强复合材料

1.1 酯交换反应

酯交换反应广泛用于制备动态 Vitrimer 聚合物,如环氧树脂、聚乳酸(PLA)、聚烯烃橡胶、硅橡胶等,是目前研究最多的 Vitrimer 动态交换化学反应体系之一。将传统的环氧树脂与多元羧酸或酸酐在催化剂下进行交联固化反应,是制备基于酯交换反应环氧 Vitrimer 树脂的一种典型方法[7~9]。环氧基开环后会产生自由羟基,在高温及催化剂作用下,这些自由羟基能引发交联体系中的酯交换反应,导致聚合物网络结构重排,树脂可以进行形变、加工、回收及修复。酯交换反应的反应速率可以通过催化剂进行调控,从而实现树脂性能的优化设计,常用的催化剂有 1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、醋酸锌($Zn(OAc)_2$)、三苯基膦(PPh_3)和二辛基锡($Sn(Oct)_2$)等。在纤维增强复合材料研究方面,Qi 等[7]首次以酯交换反应的环氧树脂为基体制备了碳纤维增强复合材料并对其回收性能进行了研究,他们将复合材料浸泡在醇类溶剂中,在加热条件下(160~180 ℃),利用醇类小分子与 Vitrimer 中酯键的置换反应,有效地切断聚合物链段,从而溶解 Vitrimer 树脂,实现了碳纤维的完全回收。蒸发掉溶液中的醇类溶剂,降解的环氧树脂小分子能够再次聚合,制备的再生碳纤维复合材料和初始材料性能几乎保持一致。美国华盛顿大学[10]报道了一种可抗疲劳损伤的基于酯交换反应的碳纤维增强 Vitrimer 树脂基复合材料,和普通环氧树脂的关键区别在于当加热到临界温度以上时,可实现高效自我修复,即使在 100000 次损伤循环后,也可以通过定期加热到略高于 80 ℃来逆转复合材料中的疲劳。此外,利用碳材料在暴露于射频电磁场时发热的性质,可取代传统加热器的使用,用于有选择地修复组件。该方法解决了疲劳损伤的不可逆性质,且可以几乎无限期地逆转或推迟复合材料疲劳引起的损伤,延长结构材料的使用寿命,降低维护和运营成本。该研究成果入选中国航空工业发展研究中心评定的“2021 年度国外军工材料重大动向”。

由于酯键广泛存在于目前的树脂体系中,如酸酐或羧酸固化的环氧树脂,其在规模化制备和工业应用方面具有较大的优势。然而树脂在制备过程中需要加入大量的催化剂,催化剂在树脂中的相容性差或毒性等问题会给材料的长期稳定性造成不利影响。此外,上述 Vitrimer 树脂较低的交联密度限制了其作为结构材料在高温环境中的使用。为了解决上述问题,2018 年,Kuang 等[11]改变思路将催化剂 TBD 直接加在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)和乙二醇的混合溶剂中,利用 2 种溶剂的协同效应,实现了具有高交联密度的商用酸酐/环氧树脂体系的高效降解回收。制备的碳纤维复合材料浸泡在该复合溶剂体系中,在 170 ℃,常压条件下,树脂在 1.5 h 后完全降解,碳纤维实现了 100% 无损回收。

Zhang 等[12]在无催化剂环氧 Vitrimer 树脂方面开展了系列研究,通过在环氧/酸酐树脂体系中引入大量富余的自由羟基或叔胺基团,可在不外加催化剂条件下,通过基团自催化来激发酯交换反应。Liu 等[13]将乙二胺小分子兼作催化剂和固化剂加入到环

氧-酸酐固化体系中,获得了一种含有叔胺基团的环氧 Vitrimer 树脂。其中,叔胺基团和体系中的自由羟基共同催化酯交换反应,在无外部催化剂条件下,树脂表现出与含锌盐催化剂 Vitrimer 树脂相当的酯交换反应活化能[14~16]。进一步的,利用上述 Vitrimer 树脂制备的碳纤维织物增强复合材料表现出优异的力学性能,拉伸强度可达 356 MPa,在高温水热条件下(160~180 ℃),树脂可实现完全降解,从而实现碳纤维的回收利用(Fig.1)。

1.2　双硫键交换反应

双硫键因其在橡胶中的广泛存在而成为较早用于制备 Vitrimer 材料的化学反应之一。双硫键交换化学反应的形式主要有双硫键-硫醇和双硫键自身间的交换化学反应,其交换反应过程比较复杂,在不同的化学环境体系中表现出不同的反应机理。目前研究较多的双硫键 Vitrimer 体系主要有橡胶、聚氨酯、双马树脂和环氧树脂等[17,18]。在纤维增强复合材料研究方面,Odriozola 等[19]做了一些开创性的工作,采用含有动态双硫键的 4,4′-二氨基二苯二硫(AFD)作为交联剂,无需催化剂,制备了一种基于双硫键交换反应的环氧 Vitrimer 树脂。和传统芳香胺固化剂交联环氧相比,环氧 Vitrimer 在力学性能上几乎没有差别,室温时拉伸强度和弹性模量分别为 88 MPa 和 2.6 GPa。研究发现,环氧 Vitrimer 在 80 ℃以下几乎没有应力松弛现象发生,证明了这种材料在实际中应用的可行性,在玻璃化转变温度(T_g)(130 ℃)以上的高温下表现出明显的应力松弛行为。采用树脂传递模塑(RTM)工艺制备了碳纤维织物增强环氧 Vitrimer 复合材料,复合材料在固化成型后可以像热塑性复合材料一样进行二次热成型和热修复。此外,将复合材料在 2-巯基乙醇/DMF 溶剂中室温浸泡 24 h,基于巯基与双硫键的交换反

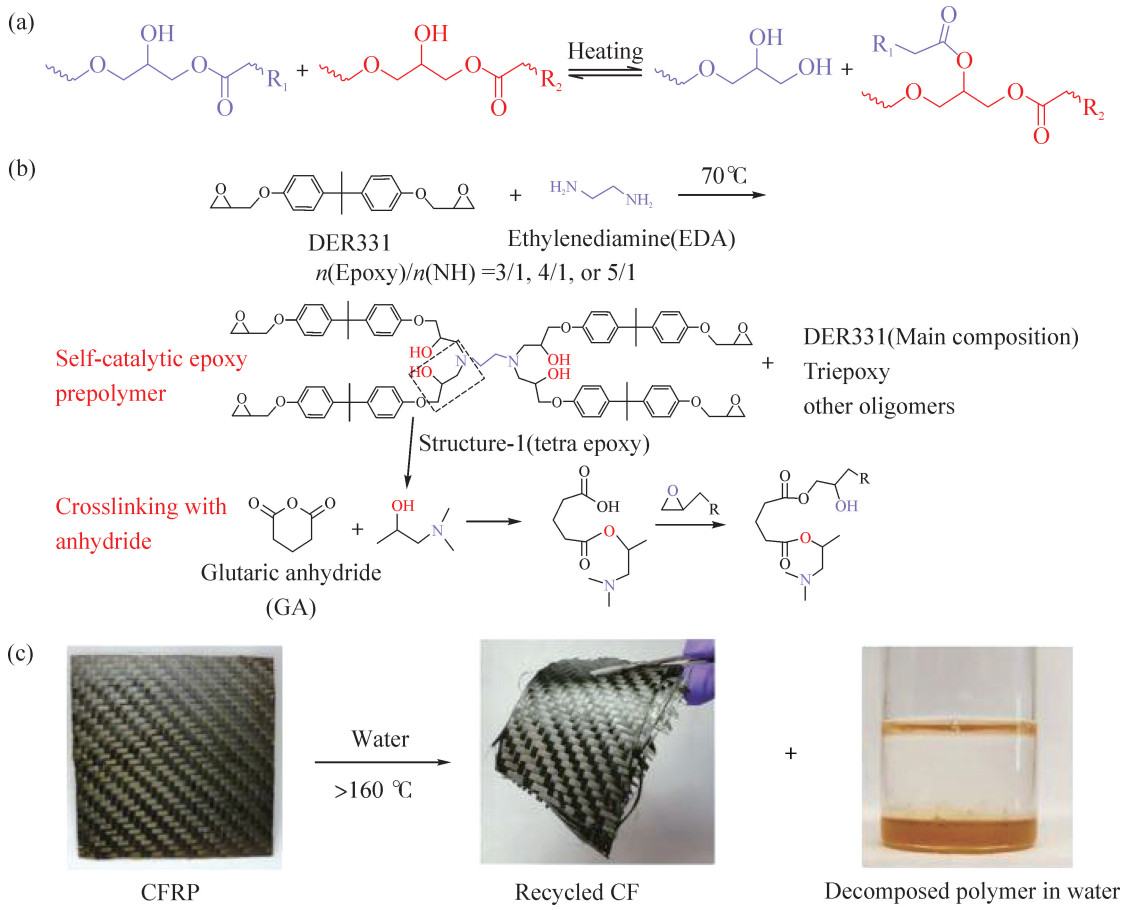


Fig. 1　(a) Reaction scheme of dynamic transesterification in epoxy vitrimer; (b) preparation of epoxy prepolymer and crosslinking reaction in epoxy vitrimer preparation; (c) carbon fiber reinforced epoxy vitrimer composite and its recycling diagram[15]

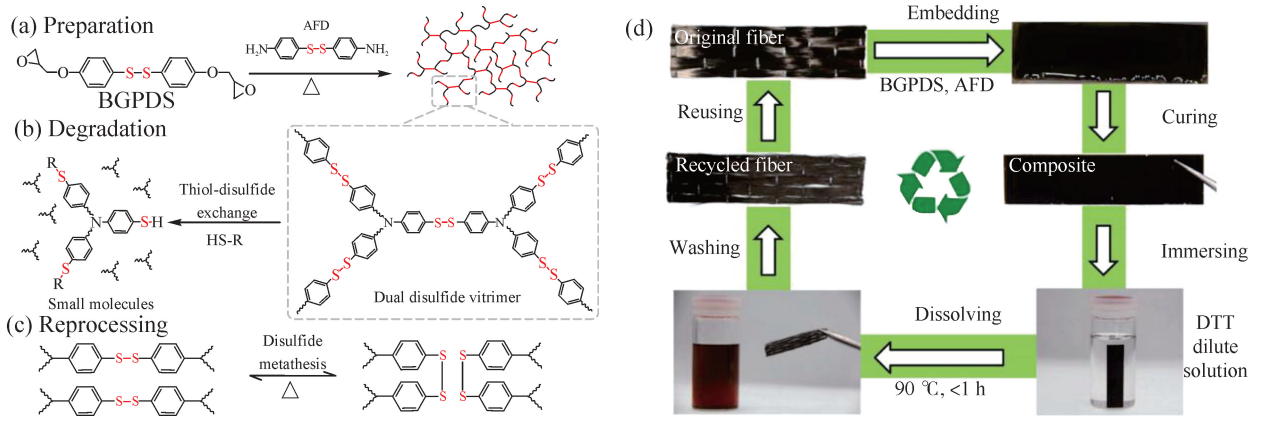


Fig. 2 Dual disulfide vitrimer: (a) preparation process and the covalently cross-linked network; (b) degradation through exchange reactions with outer thiols; (c) reprocessing through inner disulfide metathesis. (d) Recycling process of CFRP composites based on dual disulfide vitrimer[22]

应,树脂可完全溶解,碳纤维实现了无损回收。为了提升 Vitrimer 树脂及复合材料的回收效率,Si 等[20,21]采用同时含有芳香族双硫键桥联基团的环氧单体和芳香胺固化剂,经交联固化制备了一种含有“双重二硫键网络”的环氧 Vitrimer 树脂。交联网络表现出优异的力学性能和耐溶剂性能,玻璃化转变温度可达 171 ℃,拉伸强度达 63.1 MPa,制备的碳纤维织物增强复合材料拉伸强度和弹性模量分别为 334.5 MPa 和 10.5 GPa。和单重二硫键 Vitrimer 树脂相比,双重二硫键 Vitrimer 具有更高的双硫键密度,交换反应速率更快,相同条件下表现出更短的树脂降解时间。将复合材料浸泡在二硫苏糖醇小分子/DMF(0.1 mg/mL)的稀释溶液中,在 90 ℃,1 h 后,树脂实现了完全降解,得到结构保留完整的碳纤维,回收效率非常高效(Fig.2)。

基于双硫键交换反应的环氧树脂基复合材料可在无催化剂条件下,实现优异的可回收及修复性能,并表现出和传统环氧树脂复合材料相当的力学性能,可满足实际应用需求。但双硫键在热或紫外光条件下易产生自由基,会对树脂的力学性能产生不利影响,因此,基于双硫键树脂复合材料在热或光条件下的长期使用稳定性是后续应考虑的问题。

1.3 亚胺键交换反应

亚胺键的动态行为包括解离的反应过程,即亚胺键的可逆形成/水解反应,和非解离过程,即无水条件下的胺基交换反应和亚胺键复分解反应。近期,张伟课题组[22,23]将制备的聚亚胺 Vitrimer 粉末直接与碳纤维复合,采用热压工艺制备得到了碳纤维复合材料,实现了小于 4 min 成型时间的分钟级快速制造。制备的碳纤维复合材料展现出优异的自修复能力,可实现在较低温度和压力条件下的原位快速缺陷修复,复合材料表面的损伤通过手持电熨斗按压 5 min(温度约 75 ℃)即可实现完全修复。

但上述聚亚胺聚合物力学性能较差(拉伸强度 10~64 MPa,弹性模量 0.13~1.0 GPa),难以满足应用需求,研究者尝试将亚胺键引入到树脂体系中,以得到综合使用性能较好的 Vitrimer 树脂。近年来,木质素衍生物香草醛因其生物质原料属性和高反应活性,成为构建含亚胺键交联 Vitrimer 树脂(主要为环氧树脂)的重要原料基体之一,推动了生物基 Vitrimer 树脂的发展[24,25]。Liu 等[26]采用香草醛和 4-氨基苯酚反应,得到含有动态亚胺键的二酚基化合物,将其作为固化剂直接交联环氧,制备得到一种具有紫外光屏蔽性能的生物基环氧 Vitrimer 树脂。制备的碳纤维增强树脂基复合材料(纤维质量分数 62%)力学性能优异,拉伸强度为 449 MPa,弹性模量为 12.9 GPa,可完全媲美传统胺固化的商用双酚 A 环氧树脂材料[27,28]。复合材料在乙二胺/DMF(0.1 mol/L)溶液中于 50 ℃浸泡 2 h,即可实现碳纤维和树脂的完整闭环回收,再生复合材料的性能基本保持不变(Fig.3)。

基于亚胺键的 Vitrimer 树脂因其高效的动态反

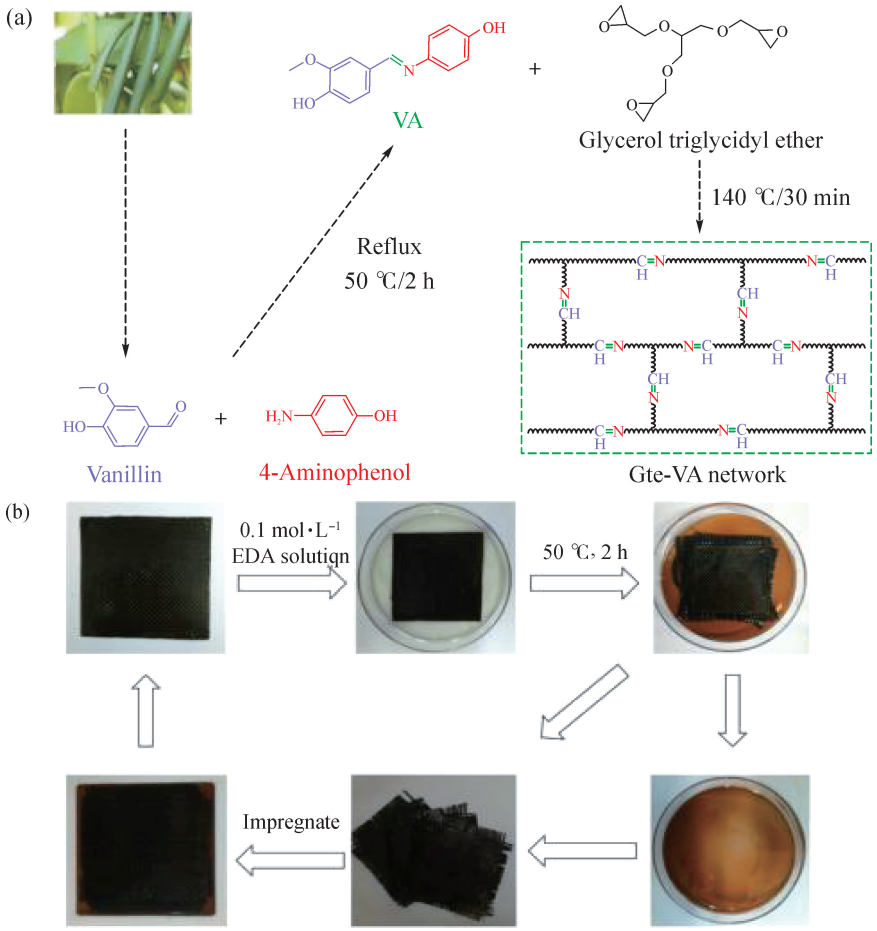


Fig. 3　(a) Synthetic route of imine containing hardener (VA) and preparation of epoxy vitrimer; (b) recycling of carbon fiber reinforced composites in 0.1 mol/L EDA solution (solvent:DMF) [31]

应活性、良好的力学性能和稳定性成为制备高性能可回收自修复碳纤维树脂基复合材料的重要树脂基体之一。Vitrimer 树脂的制备过程较为简便,反应条件温和,且无需催化剂,原料来源广泛,其在复合材料中的应用可行性受到越来越多的关注。但这类材料对水分,特别是酸性液体较为敏感,易出现力学性能下降及降解等行为,这是后续应考虑的问题。

1.4　氨基交换反应

间乙烯化合物(胺酯、脲及酰胺)的氨基交换反应是目前研究较为广泛的动态交换化学反应体系,该结构可在无催化剂下快速发生氨基交换反应,且反应活性可调节性强。Prez 团队[29]在基于氨基交换反应的 Vitrimer 材料方面做了大量有价值的研究工作,首次通过将乙酰乙酸酯和小分子胺单体进行缩聚反应制备了一种间乙烯胺酯聚合物,聚合物网络中大量自由胺基的存在保证了氨基交换反应的快速进行。与环氧/羧酸 Vitrimers 相比,制备的材料表现出性能相当的力学性能,但是松弛时间要短的多,在无催化剂下,170 ℃仅为 85 s。这种快速的交换反应归因于聚合物网络中高密度的间乙烯胺酯基团和较低的反应活化能,制备的聚合物在 150 ℃热压 30 min 可实现完全回收。Prez 等[30]采用溶液浸渍法制备了基于间乙烯脲聚合物的玻璃纤维增强预浸料,成型后的复合材料展现出优异的热可再成型和可回收能力。为了进一步拓展氨基交换反应 Vitrimer 材料的应用范围,研究者将该类交换键引入到常用的树脂、弹性体等材料体系中[31~33]。Prez 课题组[34]以乙酰乙酸盐和 2 种常用的小分子胺单体为原料,制备得到一种含有间乙烯胺酯键的多元胺固化剂,与环氧交联固化制备得到基于氨基交换反应的环氧

Vitrimer 树脂。研究发现,在无催化剂条件下,树脂具有极快的应力松弛效率,160 ℃仅为 3.5 s,展现出优异的可回收加工性能。采用模压工艺制备的玻璃纤维增强树脂基复合材料表现出热可再成型能力,表明了该类 Vitrimer 树脂的潜在应用前景(Fig.4)。

尽管间乙烯化合物类 Vitrimer 材料具有优异的性能,但分子交联结构中含有过量的胺,在存储和长期使用过程中可能会被氧化,影响材料的稳定性,限制了该类材料的长期应用。

1.5 硼酸酯复分解反应

硼酸酯键是一种广泛研究的氧硼杂环类动态共价键,可由硼酸与二醇类分子经脱水缩合反应制备得到,当改变温度,或引入水分时,硼酸酯可发生可逆的硼酸酯/硼酸解离-缔合反应或复分解反应,从而赋予材料一系列动态化学特性[35~38]。研究发现,制备的树脂具有优异的可焊接、可修复、可再成型和形状记忆功能,切开的树脂样条在 160 ℃热处理 12 h,修复效率达 90% 以上。Wang 等[39]首次研究了基于硼酸酯键反应的树脂基碳纤维复合材料的制备及回收。采用苯硼酸(PBA)交联传统的酚醛树脂制备得到一种兼具可回收及良好化学与热稳定性能的新型树脂材料(PBNR)。制备的碳纤维织物增强复合材料表现出优异的力学性能,层间剪切强度为 48 MPa,弯曲强度和弯曲模量分别为 411.6 MPa 和 24.2 GPa,甚至高于同类的热固性酚醛树脂复合材料。基于硼酸酯键的醇解反应,将复合材料浸泡在乙醇溶剂中,在室温条件下即可实现树脂的降解及碳纤维的完全回收。回收的树脂溶液及碳纤维能够再次制备新的复合材料,再生复合材料的性能与初始材料基本保持一致。此外,制备的碳纤维复合材料表现出一定的可修复性能,损坏修复后的层间剪切强度可达 34.7 MPa。近期,Xie 等[40]利用环氧与胺固化剂反应形成二元醇基团,再与三甲基硼酸酯反应形成环氧网络的动态硼酸酯键交联点,该制备方法原材料易得,合成方法简便,有利于大规模推广应用。基于动态硼酸酯键的热交换反应,环氧树脂展现出

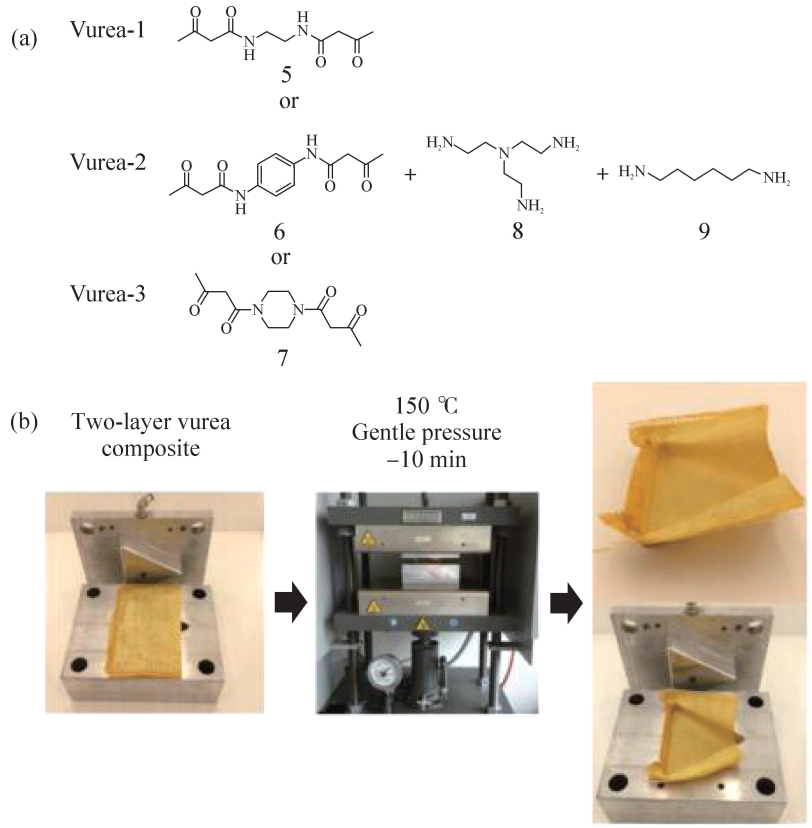


Fig. 4 (a) Three different urea networks prepared by mixing acetoacetamide (5, 6 or 7):triamine 8:diamine 9 at a mole ratio of 0.95:0.40:0.40; (b) thermoforming of a flat urea composite into triangular shape[37]

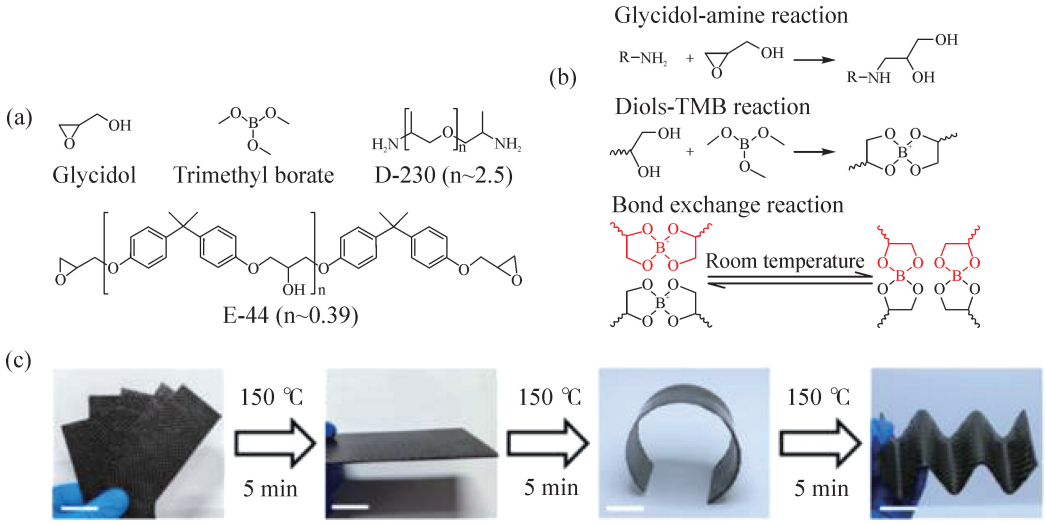


Fig. 5　Network design and synthesis of borate ester (BE) networks: (a) monomers used in synthesis; (b) reactions in networks. (c) Thermadapt composites with carbon fibers: prepreg change shape by hot-press under a condition of 0.5 MPa, 150 ℃

优异的热修复和回收功能,采用预浸料模压工艺制备的碳纤维复合材料表现出良好的可再加工和热变形能力(Fig.5)。

硼酸酯键的动态可逆性赋予复合材料优异的可回收及修复能力,由于硼酸酯键中的 B—O 键具有较高的键能(519 kJ/mol),热稳定性好,并具有较好的柔顺性,使得其兼具良好的的耐热及力学性能。此外,基于硼酸酯键的 Vitrimer 树脂体系无需催化剂,制备简便,易于规模化推广,表现出极高的应用前景。但同时可以看到,硼酸酯键对水和醇溶剂的敏感性给材料的长期使用稳定性带来不利影响,在材料设计时应重点考虑动态性能与力学稳定性之间的平衡。

2　结语与展望

和传统热固性复合材料相比,基于 Vitrimer 树脂的纤维增强复合材料在保留原有优异力学和热学性能的同时,兼具可修复、可回收、可重复加工的性能,并克服了目前热塑性树脂基复合材料存在的工艺性差的难题。针对当前的应用发展需求,带来的优势有,

(1)与传统的高温热解、超临界等回收方法相比,基于 Vitrimer 树脂复合材料的回收路径具有反应条件温和、方法简便、能耗低、不需要复杂回收设备等优势,复合材料可实现完整的闭环回收,纤维及树脂基体都可实现回收再利用,并展现出极高的性能保持率。

(2)Vitrimer 树脂基复合材料可实现局部损伤和微裂纹的高效修复,解决疲劳损伤问题,实现部件的可重复使用,提高结构件的使用寿命和维护能力。

(3)Vitrimer 树脂基复合材料可实现热塑性材料类似的快速热成型能力,可先固化成型标准厚度中间片材,再通过二次热成型目标产品,实现复合材料的快速、批量化制造,大幅降低制造工艺成本。

目前,针对纤维增强 Vitrimer 树脂基复合材料的研究主要基于酯交换、亚胺交换、双硫键化学等动态键体系,虽然近年来研究者们取得了新的研究进展,但总体仍处于实验室阶段,不同程度的存在诸如使用催化剂、在热氧或湿度环境中的长期使用稳定性差、动态性能与力学、耐热性能不能兼顾、树脂特定官能团结构的合成难度大、成本高、Vitrimer 树脂的流变特性及成型工艺性尚未得到系统研究等问题,离真正的工程应用,实现规模化生产,还有很长的路需要走。

参考文献:

[1] Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, *et al*. Silica-like malleable materials from permanent organic networks[J]. Science, 2011, 334: 965.

[2] Wang B, Ma S, Yan S, *et al*. Readily recyclable carbon fiber reinforced composites based on degradable thermosets: a review[J]. Green Chemistry, 2019, 21: 5781.

[3] Van Zee N J, Nicolaÿ R. Vitrimers: permanently crosslinked polymers with dynamic network topology[J]. Progress in Polymer Science, 2020, 104: 101233.

[4] Yang Y, Xu Y, Ji Y, *et al*. Functional epoxy vitrimers and composites[J]. Progress in Materials Science, 2021, 120: 100710.

[5] Reddy K S K, Gao W J, Chen C H, *et al*. Degradation of thermal-mechanically stable epoxy thermosets, recycling of carbon fiber, and reapplication of the degraded products[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9: 5304.

[6] Zhang Y, Zhang L, Yang G, *et al*. Recent advances in recyclable thermosets and thermoset composites based on covalent adaptable networks[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 92: 75.

[7] Yu K, Shi Q, Dunn M L, *et al*. Carbon fiber reinforced thermoset composite with near 100% recyclability[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26: 6098.

[8] Zhang W, Wu J, Gao L, *et al*. Recyclable, reprocessable, self-adhered and repairable carbon fiber reinforced polymers using full biobased matrices from camphoric acid and epoxidized soybean oil[J]. Green Chemistry, 2021, 23: 2763.

[9] Xiao L, Li W, Liu Z, *et al*. Tung oil-derived epoxy vitrimers with high mechanical strength, toughness, and excellent recyclability[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10: 9829.

[10] Kamble M, Vashisth A, Yang H, *et al*. Reversing fatigue in carbon-fiber reinforced vitrimer composites[J]. Carbon, 2022, 187: 108.

[11] Kuang X, Zhou Y, Shi Q, *et al*. Recycling of epoxy thermoset and composites via good solvent assisted and small molecules participated exchange reactions[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6: 9189.

[12] Hao C, Liu T, Zhang S, *et al*. Triethanolamine-mediated covalent adaptable epoxy network: excellent mechanical properties, fast repairing, and easy recycling[J]. Macromolecules, 2020, 53: 3110.

[13] Liu T, Hao C, Shao L, *et al*. Carbon fiber reinforced epoxy vitrimer: robust mechanical performance and facile hydrothermal decomposition in pure water[J]. Macromolecuar Rapid Commun, 2021, 42: 2000458.

[14] Liu Y, Wang B, Ma S, *et al*. Catalyst-free malleable, degradable, bio-based epoxy thermosets and its application in recyclable carbon fiber composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 15: 108654.

[15] Xu Y, Dai S, Bi L, *et al*. Catalyst-free self-healing bio-based vitrimer for a recyclable, reprocessable, and self-adhered carbon fiber reinforced composite[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 1: 132518.

[16] Xu Y, Zhang H, Dai S, *et al*. Hyperbranched polyester catalyzed self-healing bio-based vitrimer for closed-loop recyclable carbon fiber-reinforced polymers[J]. Composites Science and Technology, 2022, 29: 109676.

[17] Post W, Cohades A, Michaud V, *et al*. Healing of a glass fiber reinforced composite with a disulphide containing organic-inorganic epoxy matrix[J]. Composites Science and Technology, 2017, 152: 85.

[18] Zhang H, Zhou L, Zhang F, *et al*. Aromatic disulfide epoxy vitrimer packaged electronic devices: nondestructive healing and recycling[J]. Polymer, 2022, 255: 125163.

[19] Azcune I, Odriozola I. Aromatic disulfide crosslinks in polymer systems: self-healing, reprocessability, recyclability and more[J]. European Polymer Journal, 2016, 84: 147.

[20] Si H, Zhou L, Wu Y, *et al*. Rapidly reprocessable, degradable epoxy vitrimer and recyclable carbon fiber reinforced thermoset composites relied on high contents of exchangeable aromatic disulfide crosslinks[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 199: 108278.

[21] Weidmann S, Volk P, Mitschang P. Investigations on thermoforming of carbon fiber reinforced epoxy vitrimer composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2022, 154: 106791.

[22] Taynton P, Ni H, Zhu C, *et al*. Multiferroic heterostructures integrating ferroelectric and magnetic materials[J]. Advanced Materials, 2016, 28: 2904.

[23] Yu L, Lei Z, Sun X, *et al*. Rapid fabrication of fiber-reinforced polyimine composites with reprocessability, repairability, and recyclability[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3: 5808.

[24] Wang Y, Xu A, Zhang L, *et al*. Recyclable carbon fiber reinforced vanillin-based polyimine vitrimers: degradation and mechanical properties study[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2022, 307: 2100893.

[25] Wang Y, Jin B, Ye D, *et al*. Fully recyclable carbon fiber reinforced vanillin-based epoxy vitrimers[J]. European Polymer Journal, 2022, 162: 110927.

[26] Liu Y Y, Liu G L, Li Y D, *et al*. Biobased high-performance epoxy vitrimer with uv shielding for recyclable carbon fiber reinforced composites[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9: 4638.

[27] Liu Y Y, He J, Li Y D, *et al*. Biobased epoxy vitrimer from epoxidized soybean oil for reprocessable and recyclable carbon

fiber reinforced composite[J]. Composites Communications, 2020, 22: 100445.

[28] Liu T, Peng J, Liu J, *et al*. Fully recyclable, flame-retardant and high-performance carbon fiber composites based on vanillin-terminated cyclophosphazene polyimine thermosets[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 224: 109188.

[29] Spiesschaert Y, Danneels J, Van H N, *et al*. Polyaddition synthesis using alkyne esters for the design of vinylogous urethane vitrimers[J]. Macromolecules, 2021, 54: 7931.

[30] Denissen W, De B I, Van P W, *et al*. Vinylogous urea vitrimers and their application in fiber reinforced composites[J]. Macromolecules, 2018, 51: 2054.

[31] Spiesschaert Y, Guerre M, De B I, *et al*. Dynamic curing agents for amine-hardened epoxy vitrimers with short (re) processing times[J]. Macromolecules, 2020, 53: 2485.

[32] Qiao Z, Wang M, Jiang J, *et al*. High-performance and degradable polybenzoxazine/vu vitrimer and its application for carbon fiber recycling[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10: 9113.

[33] Ma C, Liu W, Zhou X, *et al*. Dynamic chemical cross-linking and mechanical training of bio-based polyamides fabricate strong and recyclable elastomers[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10: 6775.

[34] Zhang X, Wang S, Jiang Z, *et al*. Boronic ester based vitrimers with enhanced stability via internal boron-nitrogen coordination[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142: 21852.

[35] Cho S, Hwang S Y, Oh D X, *et al*. Recent progress in self-healing polymers and hydrogels based on reversible dynamic B-O bonds: boronic/boronate esters, borax, and benzoxaborole[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9: 14630.

[36] Kim C, Ejima H, Yoshie N. Polymers with autonomous self-healing ability and remarkable reprocessability under ambient humidity conditions[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6: 19643.

[37] 徐志胜, 邓楠, 颜龙, 聚乙二醇硼酸酯在膨胀型透明防火涂料中的协效作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(11): 123-130.
Xu Z S, Deng N, Yan L, Synergistic flame-retardant and smoke suppressions effects of polyethylene glycol borate in transparent intumescent fire-retardant coatings[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(11): 123-130.

[38] Zeng Y, Li J, Liu S, *et al*. Rosin-based epoxy vitrimers with dynamic boronic ester bonds[J]. Polymers, 2021, 13: 3386.

[39] Wang S, Xing X, Zhang X, *et al*. Room-temperature fully recyclable carbon fibre reinforced phenolic composites through dynamic covalent boronic ester bonds[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6: 10868.

[40] Xie L, Wang Y, Chen G, *et al*. A thermadapt epoxy based on borate ester crosslinking and its carbon fiber composite as rapidly processable prepreg[J]. Composites Communications, 2021, 28: 100979.

Progress on Research of Fiber Reinforced Composites Based on Vitrimer Resins

Dong Wang, Zhufeng Hu, Qi Li, Yang Zhang, Tianjiao Wang, Liying Li
(*Research Institute of Aerospace Special Materials and Processing Technology, Beijing 100074, China*)

ABSTRACT: Fiber reinforced resin matrix composites have been widely used in automobiles, aerospace industry, sporting goods and other important frontiers, due to their advantageous properties such as high stiffness and strength, low density, and flexible structural design. However, because of their permanent cross-linked networks of the thermosetting resin matrixes, the composites are difficult to be recycled or repaired effectively, which give rise to serious environmental pollution and tremendous waste of resources. The development of vitrimers provides an effective way to address the recycling and repairing issues of fiber reinforced thermosetting composites from the source of matrix resin, thus the carbon fiber reinforced composites based on vitrimers have also attracted increasing attention in recent years. Compared with traditional thermosetting composites, the vitrimer-based composites can not only exhibit comparable mechanical and thermal properties, but also can achieve recyclability, repairability and reshapeability functions, showing great application prospects and broad market in the current carbon neutral background. The recent developments of fiber reinforced vitrimer resin composites based on different exchange mechanisms such as transesterification, imine bonds, disulfide exchange, transamination of vinylogous urethanes and boronic ester bonds were reviewed. The preparation method, characteristics, recycling mechanisms and methods of vitrimer-based composites were discussed, and the development prospect and challenge were summarized. This review aims to provide reference for the further research and application of fiber reinforced vitrimer resin matrix composites.

Keywords: vitrimer resins; fiber reinforced composites; repairable; recyclable; reprocessable