

建筑用化学品

# 生物基胺固化的可降解、可再加工 环氧树脂的合成及性能

冯浩洋<sup>1,2</sup>, 胡靖媛<sup>1</sup>, 陈青<sup>1</sup>, 颜世峰<sup>2</sup>, 代金月<sup>1\*</sup>, 刘小青<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 高分子与复合材料事业部, 浙江省生物基高分子材料技术与应用重点实验室, 浙江 宁波 315201; 2. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444)

**摘要:** 以缩水甘油醚季戊四醇双缩香草醛环氧树脂 (DEPVD) 为原料, 通过胺解反应得到生物基可降解胺 (DAPVD), DAPVD 与樟脑酸缩水甘油酯 (DGECA) 固化得到环氧树脂 DGECA-DAPVD。利用 FTIR 对 DAPVD 的结构进行了表征, 通过动态热机械分析仪、拉伸测试机、再加工实验、降解实验、热重分析仪对 DGECA-DAPVD 的性能进行了表征。结果表明, DGECA-DAPVD 具有较好的热机械性能、力学性能及热稳定性, 其玻璃化转变温度为 91 °C, 拉伸强度为(72.6±5.1) MPa, 杨氏模量为(2493±58) MPa。固化剂中含有的螺环缩醛结构赋予了 DGECA-DAPVD 可降解的特性, 而固化反应中原位形成的叔胺结构促进了邻位活性羟基参与酯交换反应, 因此再加工后 DGECA-DAPVD 可保留 75% 的拉伸强度 (190 °C、10 MPa 下热压 1 h), DGECA-DAPVD 及其碳纤维复合材料在 H<sup>+</sup>浓度为 0.1 mol/L 的乙醇溶液中 50 °C 下处理 48 h 后, 均可完全降解, 高价值的碳纤维可以完全回收。

**关键词:** 生物基环氧树脂; 动态酯交换; 螺环缩醛; 碳纤维复合材料; 可降解; 建筑用化学品

**中图分类号:** TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 12-2577-08

## Synthesis and properties of degradable and recycled bio-based amine cured epoxy resin

FENG Haoyang<sup>1,2</sup>, HU Jingyuan<sup>1</sup>, CHEN Qing<sup>1</sup>, YAN Shifeng<sup>2</sup>, DAI Jinyue<sup>1\*</sup>, LIU Xiaoqing<sup>1\*</sup>

(1. Polymer and Composite Materials Division, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Zhejiang Provincial Key Laboratory of Bio-based Polymer Materials Technology and Application, Ningbo 315201, Zhejiang, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** Bio-based amine(DAPVD), prepared *via* amination of glycidyl ether pentaerythritol divanillin epoxy(DEPVD) and characterized by FTIR, was cured with camphoric acid-based diglycidyl ester (DGECA) to synthesize epoxy resin. The properties of epoxy resin obtained were then analyzed by dynamic mechanical analyzer, tensile testing machine, reprocessing experiment, degradation experiment and thermogravimetric analyzer. The results indicated that the epoxy resin showed good thermomechanical, mechanical and thermal stability with a glass transition temperature 91 °C, tensile strength (72.6±5.1) MPa and Young's modulus about (2493±58) MPa. The spiro diacetal structure in the curing agent endowed the epoxy resin with degradable properties, while the tertiary amine structure formed during the curing reaction promoted the participation of  $\beta$ -hydroxyl groups in the transesterification reaction. Therefore, the epoxy resin could retain 75% of the tensile strength after being reprocessed(hot pressing at 190 °C, 10 MPa for 1 h). Moreover, both the epoxy resin and its carbon fiber composite could be completely degraded in ethanol solution with a H<sup>+</sup> concentration of 0.1 mol/L(treatment temperature 50 °C, time 48 h) with high-value carbon fibers completely recovered.

**Key words:** bio-based epoxy resin; dynamic ester exchange; spiro diacetal; carbon fiber reinforced polymers; degradability; building chemicals

收稿日期: 2022-03-07; 定用日期: 2022-06-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220190

基金项目: 国家自然科学基金 (U1909220, 52003283); 浙江省杰出青年科学基金 (LR20E030001)

作者简介: 冯浩洋 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: fenghaoyang@nimte.ac.cn。联系人: 代金月 (1987—), 男, 副研究员, E-mail: daijinyue@nimte.ac.cn; 刘小青 (1980—), 男, 研究员, E-mail: liuxq@nimte.ac.cn。

环氧树脂及其碳纤维复合材料因其轻质高强的特性,被大量用于运动器械、交通运输、航空航天等领域<sup>[1-3]</sup>。但是环氧树脂高度交联的共价网络限制了高价值增强材料的回收利用,因此,开发新型可降解、可再加工环氧树脂作为碳纤维复合材料的树脂基体可以有效促进碳纤维的回收利用,减少废弃复合材料对环境的污染<sup>[4-5]</sup>。

基于动态交换反应的交联网络在条件刺激下可以改变自身拓扑结构且永久交联,从而具有可多次加工成型的特点<sup>[6]</sup>。动态交换反应主要包括催化酯交换<sup>[7-10]</sup>、二硫键交换<sup>[11-12]</sup>、亚胺交换<sup>[13]</sup>等。其中,催化酯交换具有广泛的生物质原料来源、价格低廉,且机械性能优异的特点<sup>[9-10]</sup>。但催化酯交换通常需要在树脂体系中添加催化剂,这些催化剂通常为剧毒的有机金属盐(醋酸锌、乙酰丙酮锌等<sup>[6-7]</sup>)。研究者也开发了一些有机添加剂(如双环脒<sup>[8]</sup>)用于促进动态酯交换反应,但具有本征催化效果的固化剂的研究还很少。此外,研究者通常将动态交联网络作为树脂基体制备碳纤维复合材料,使用小分子化合物将其树脂基体解聚为聚合物链段或小分子,实现降解回收。这种降解方式通常涉及高温高压<sup>[14]</sup>、强腐蚀溶剂(浓盐酸、浓硝酸等<sup>[15]</sup>)或特殊化合物(硫醇、胺等<sup>[11,13]</sup>),对于增强纤维的结构形态和表面形貌可能造成损伤,从而降低回收纤维的使用价值<sup>[5]</sup>。

螺环缩醛作为一种缩醛结构,具有刚性的化学结构和优异的耐溶剂性,在温和酸性条件下可以发生水解生成醇和醛基,被广泛用于合成可温和降解的环氧树脂<sup>[16-18]</sup>。在本课题组之前的工作中<sup>[18]</sup>,发掘了螺环缩醛结构优异的力学性能和降解性能。为此,将一种生物基来源的可降解 $\beta$ -羟基胺〔季戊四醇双缩水香草醛(2-羟丙基)胺, DAPVD〕水甘油酯(DGECA)固化成型得到一种新型的生物基环氧树脂 DGECA-DAPVD,使用应力松弛测试对其酯交换反应活性进行了详细表征,并采用热修复和热重塑实验对其再加工性能进行了实物演示。此外,通过降解实验探究了以 DGECA-DAPVD 为基体的碳纤维复合材料在温和条件下的降解过程,并对回收得到的碳纤维表面形貌进行了表征。这种高生物基含量的可降解环氧树脂对实现树脂及其复合材料的绿色可持续发展具有现实意义。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

氨水(质量分数为 25%)、1,4-二氧六环、盐酸、乙醇、丙酮、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM),质量分数 > 98%,上海麦克林生化科技

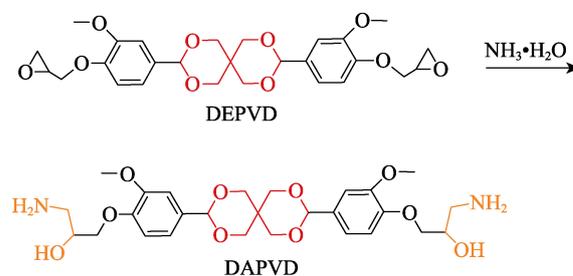
有限公司;碳纤维平纹布(CF, 200 g/m<sup>2</sup>),宜兴市中富碳纤维制品有限公司;缩水甘油醚季戊四醇双缩水香草醛环氧树脂(DEPVD, 环氧值为 0.387),自制<sup>[18]</sup>;DGECA(环氧值为 0.592),自制<sup>[19]</sup>。

VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国 Bruker 公司;METTLER TOLEDO 差示扫描量热仪,瑞士 Mettler Toledo 公司;209F1 型热重分析仪(TGA),德国 Netzsch 公司;Instron5567 型万能材料试验机,美国 Instron 公司;Via Reflex 型共聚焦显微拉曼光谱仪,英国 Via Reflex 公司;BX51 型偏光显微镜,日本 Olympus 公司。

### 1.2 方法

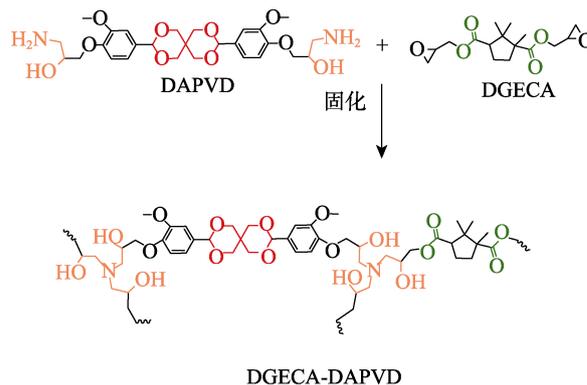
#### 1.2.1 生物基胺(DAPVD)的制备

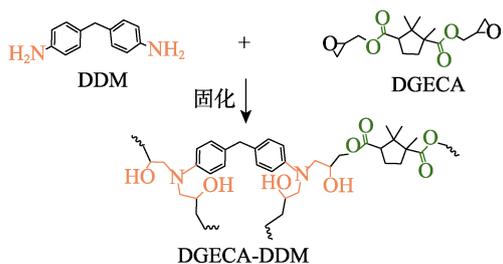
主要反应及产物化学结构式如下所示。



将 5.16 g (0.01 mol) DEPVD、20 mL 1,4-二氧六环、20 mL 氨水加入到 100 mL 水热反应釜中,100 °C 下反应 1 h。使用旋转蒸发器移除体系中的溶剂,得到白色粉末状生物基胺(DAPVD),产率为 99%。<sup>1</sup>HNMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ : 7.01 ~ 6.89 (m, 3H), 5.40 (s, 1H), 4.55 (d,  $J = 11.1$  Hz, 1H), 3.97~3.52 (m, 10H), 2.74~2.52 (m, 2H)。<sup>13</sup>CNMR(100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ : 149.08, 149.06, 148.99, 148.97, 131.66, 119.13, 113.03, 112.98, 110.39, 101.74, 72.04, 71.55, 70.44, 69.94, 68.72, 68.56, 55.97, 45.19, 32.42。TOF-MS,  $m/z$ : 550.1 [M+H]<sup>+</sup> (理论值为 550.25)。

#### 1.2.2 DGECA-DAPVD 及其碳纤维复合材料的制备过程涉及的固化反应如下所示:





环氧树脂样条的制备: 对于 DGECA-DAPVD, 按照  $n(\text{胺基}) : n(\text{环氧基}) = 1 : 2$  的比例, 在  $60 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$  下将  $4.24 \text{ g}$  DAPVD ( $0.015 \text{ mol}$  胺基) 溶于  $2.60 \text{ g}$  DGECA ( $0.03 \text{ mol}$  环氧基) 中, 混合均匀, 在  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  的真空烘箱中脱气, 倒入预热的模具中, 并按照以下固化流程在真空烘箱中阶梯固化:  $140 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ 、 $160 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ , 自然冷却得到树脂 DGECA-DAPVD 样条。对于 DGECA-DDM 样条, DDM 和 DGECA 按照  $n(\text{胺基}) : n(\text{环氧基}) = 1 : 2$  的比例, 在  $80 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$  下预热并混合。然后采用相同的固化程序获得树脂 DGECA-DDM。

DGECA-DAPVD/CF 复合材料的制备: 剪取  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  碳纤维 (CF) 平纹布 10 张 (总重  $48 \text{ g}$ ), 将与碳纤维质量比为  $1 : 1$  的树脂 DGECA-DAPVD 溶解在  $50 \text{ mL}$  丙酮中。将裁剪好的碳纤维平铺在  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  的加热板上, 随后将树脂 DGECA-DAPVD 涂刷在碳纤维上, 在通风橱中缓慢挥发溶剂  $24 \text{ h}$ , 得到碳纤维预浸料。最后将 10 层碳纤维预浸料整齐叠放, 在平板硫化机上  $140 \sim 160 \text{ }^\circ\text{C}$  热压  $4 \text{ h}$  进行固化, 最终得到厚度约为  $3 \text{ mm}$  的 DGECA-DAPVD/CF 复合材料。

### 1.2.3 DGECA-DAPVD 的再次加工与修复实验

再次加工实验: 将拉伸后样条裁剪为碎片, 并放入模具中, 在平板硫化机上于  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $10 \text{ MPa}$  下热压  $1 \text{ h}$ , 冷却后开模, 取出样条。

自修复实验: 将涂层试样用刀片划出宽  $33.6 \text{ } \mu\text{m}$  的划痕, 并在玻璃板间以夹子固定, 在  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  下, 用偏光显微镜观察涂层材料的修复过程。

### 1.2.4 DGECA-DAPVD 及其碳纤维复合材料的降解

将规格为  $10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  的 DGECA-DAPVD 样条浸没在  $\text{H}^+$  浓度为  $0.1 \text{ mol/L}$  的乙醇溶液中进行降解; 将规格为  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  的碳纤维复合材料浸没在  $\text{H}^+$  浓度为  $0.1 \text{ mol/L}$  的乙醇溶液中进行降解。

## 1.3 结构表征与性能测试

红外光谱 (FTIR): 采用全反射模式, 扫描范围为  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次。DSC: 温度范围  $25 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速度  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 氮气气氛。热重分析 (TGA): 温度范围  $50 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速率  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 氮气气氛。动态热机械分析 (DMA): 温度范围  $-20 \sim$

$200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速率  $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 空气气氛。拉伸测试: 按照国家标准 GB/T1040—1992 进行测试, 拉伸速率  $5 \text{ mm}/\text{min}$ , 每组 5 个样品, 取平均值。涂层自修复测试: 温度  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ , 放大倍数 100。拉曼光谱测试: 激光能量为  $12 \text{ mW}$ , 波长为  $532 \text{ nm}$ , 曝光时间  $60 \text{ s}$ 。

由橡胶弹性公式计算交联网络的交联密度, 如式 (1) 所示。交联网络中酯交换反应活化能的计算如式 (2) 所示。

$$\nu = E' / 3RT \quad (1)$$

式中:  $\nu$  表示交联密度 ( $\text{mol}/\text{m}^3$ );  $E'$  表示树脂在橡胶态的储能模量 (MPa);  $T = T_g + 60$ ,  $T_g$  由 DMA 的损耗因子曲线中峰值对应的温度确定 ( $^\circ\text{C}$ );  $R$  为标准气体常数 [ $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ]。

$$\ln \tau = E_a / RT - \ln A \quad (2)$$

式中:  $\tau$  为松弛时间 (s);  $A$  为阿仑尼乌斯因子;  $E_a$  为酯交换反应活化能 ( $\text{kJ}/\text{mol}$ );  $R$  为标准气体常数 [ $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ];  $T$  为温度 (K)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DAPVD 的 FTIR 分析

使用红外光谱分析 DEPVD 胺化反应前后的官能团变化, DEPVD 和 DAPVD 的 FTIR 图见图 1。如图 1 所示,  $3600 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$  处为 N—H 或 O—H 的伸缩振动吸收峰,  $1200 \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$  处为螺环缩醛中 C—O—C 的伸缩振动吸收峰,  $918 \text{ cm}^{-1}$  处为 DEPVD 的环氧基团中 C—O—C 的伸缩振动吸收峰。对比胺化前后的官能团变化可以看出, 环氧基团消失的同时生成了胺基和羟基, 而螺环缩醛结构得到保留。这说明胺化反应中螺环缩醛结构稳定存在, 而环氧基团充分开环形成了  $\beta$ -羟基胺结构。

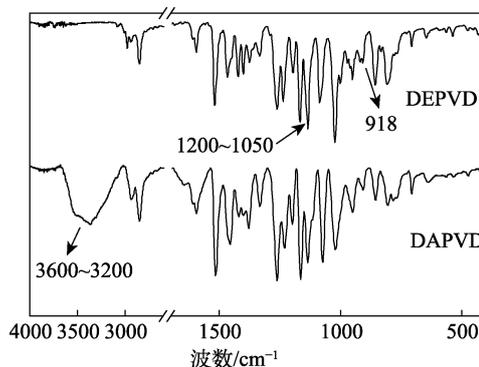


图 1 DEPVD 和 DAPVD 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of DEPVD and DAPVD

### 2.2 DGECA-DAPVD 的固化行为表征

使用差示扫描量热仪对 DGECA-DAPVD 树脂的固化行为进行分析, 具有芳香环结构的胺固化剂 DDM 制得树脂 DGECA-DDM 作为对照, 结果见图 2。

固化放热曲线的峰值温度对应开环反应的反应活性，可以用于确定环氧树脂的固化温度，图 2a 曲线中固化放热峰表示环氧树脂的固化放热过程，放热峰对应的温度区间为环氧基团开环反应对应的温度，用于确定环氧树脂成型过程中完全固化所需的固化流程。如图 2a 所示，DGECA-DAPVD 固化过程的峰值温度为 132 °C，远低于 DGECA-DDM 树脂体系的 170 °C。这表明 DAPVD 具有比 DDM 更高的固化活性，可以在较低的温度下固化成型。此外，进一步通过 FTIR 验证了 DGECA-DAPVD 的固化程度，如图 2b 所示。908 和 866  $\text{cm}^{-1}$  处分别为 DGECA 两个不对称的环氧基团中 C—O—C 的伸缩振动吸收峰，1200~1050  $\text{cm}^{-1}$  处为螺环缩醛中 C—O—C 的伸缩振动吸收峰，3600~3200  $\text{cm}^{-1}$  处为开环反应产生的 N—H 或 O—H 的伸缩振动吸收峰。图 2b 的结果表明，固化后的两种树脂体系中环氧基团对应的吸收峰完全消失，且 DAPVD 中的螺环缩醛结构仍然稳定存在，两种树脂体系的环氧基团在固化过程中完全反应，且 DGECA-DAPVD 具有螺环缩醛结构。

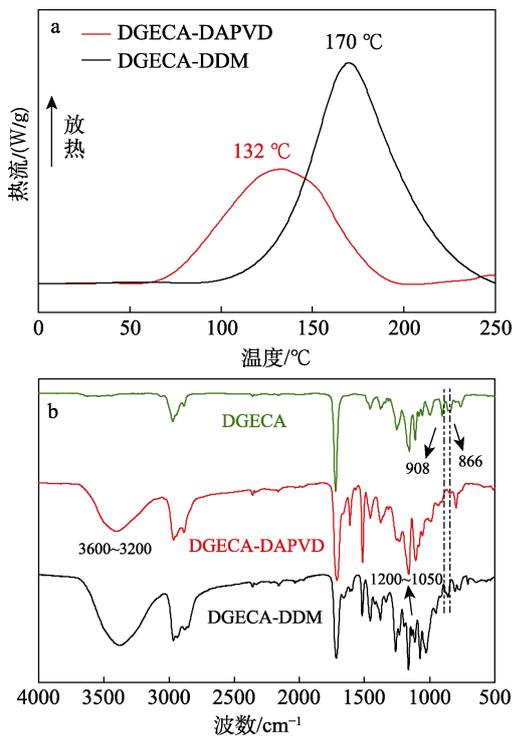


图 2 环氧树脂混合物的固化放热曲线 (a) 和固化前后的 FTIR 谱图 (b)  
 Fig. 2 Cure exothermic curves of epoxy resin mixture (a); FTIR spectra of before and after curing reaction of epoxy resin mixture (b)

### 2.3 环氧树脂 DGECA-DAPVD 的动态热机械性能和拉伸性能

使用动态热机械分析仪对 DGECA-DAPVD 和

DGECA-DDM 对照组的动态热机械性能进行分析，得到如图 3 所示的储能模量( $E'$ )和损耗因子( $\tan\delta$ )曲线。如图 3a 所示，DGECA-DAPVD 表现出典型的热固性树脂的储能模量-温度曲线，在低温下，表现为具有较高的储能模量的玻璃态，随着温度的升高，储能模量逐渐下降， $\alpha$  松弛出现<sup>[17]</sup>，树脂转变为橡胶态。通常，室温下的储能模量可以反映出热固性树脂的刚性，DGECA-DAPVD 在室温下的储能模量( $E'$ )为 3176 MPa，远高于 DGECA-DDM 试样的 1938 MPa。这是由于 DAPVD 中含有的甲氧基结构可以有效提高 DGECA-DAPVD 的储能模量<sup>[17]</sup>，因此 DGECA-DAPVD 应当具有更优异的结构刚性。

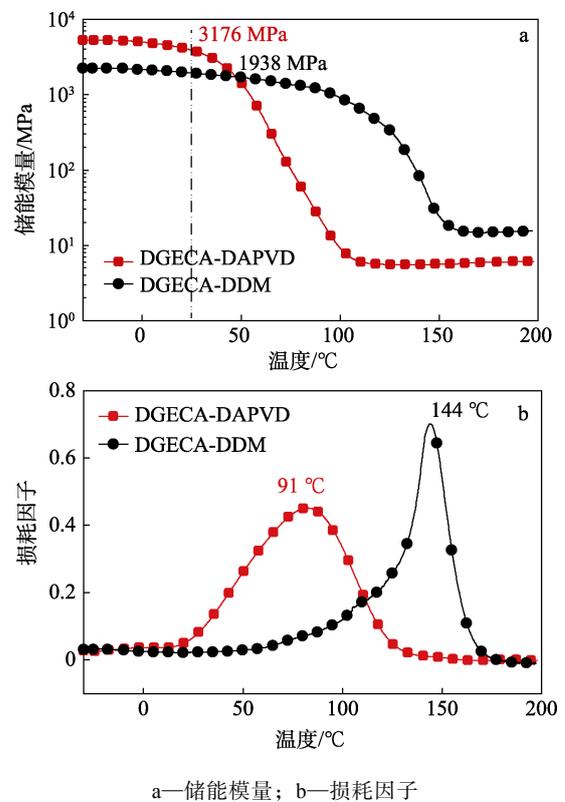


图 3 环氧试样的动态热机械性能  
 Fig. 3 Dynamic thermo-mechanical properties of epoxy samples

图 3b 是损耗因子( $\tan\delta$ )随温度变化的曲线，曲线峰值对应的温度为树脂的玻璃化转变温度。如图 3b 所示，DGECA-DAPVD 的玻璃化转变温度( $T_g$ )为 91 °C，低于 DGECA-DDM 试样的 144 °C。玻璃化转变温度通常与树脂的结构刚性和交联密度有关。由环氧树脂在橡胶态的储能模量和经典的橡胶弹性公式〔式(1)〕可以计算环氧树脂的交联密度，相关数据列在表 1 中。结果表明，DGECA-DAPVD 的交联密度低于 DGECA-DDM，这可能是由于 DAPVD 的刚性螺环结构使树脂具有更多的自由体积所致<sup>[16]</sup>。此外，甲氧基在交联网络中易形成氢键<sup>[17]</sup>，

这也会导致交联密度的下降。

对 DGECA-DAPVD 样条进行拉伸性能测试, 结果如图 4 所示, 相关数据列于表 1。由图 3、4 和表 1 可知, DGECA-DAPVD 表现出了优异的拉伸强度和杨氏模量 [(72.6±5.1) MPa、(2493±58) MPa], 高于对照组的拉伸性能。这得益于螺环结构的刚性, 并与储能模量的结果相符合。

表 1 环氧试样的机械性能和热性能

Table 1 Mechanical properties and thermal properties of epoxy samples

试样	DGECA-DAPVD	DGECA-DDM
拉伸强度/MPa	72.6±5.1	67.2±2.3
杨氏模量/MPa	2493±58	2175±92
25 °C时的 $E'$ /MPa	3176	1938
$T_g$ /°C	91	144
交联密度/(mol/m <sup>3</sup> )	620	1233
$T_{d5\%}$ /°C	288	326
$R_{600}$ /%	18.9	16.5

注:  $T_{d5\%}$ 为热损失 5%时对应的温度;  $R_{600}$ 为 600 °C下的残炭量。

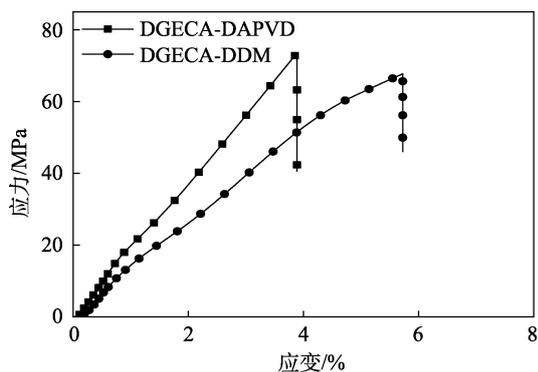


图 4 环氧试样的应力-应变曲线

Fig. 4 Stress-strain curves of epoxy samples

#### 2.4 环氧树脂 DGECA-DAPVD 的应力松弛性能

玻璃体材料的交联网络由于存在内部的动态键交换而具有流动性, 通常使用应力松弛来表征交联网络的动态交换过程。松弛时间作为应力松弛测试的重要参数, 通常用于表示动态键交换反应的交换速率和反应活化能。松弛时间( $\tau$ )的定义为材料从初始模量松弛到初始模量的  $1/e$  ( $e$  为自然常数, 取值 2.718) 时所用的时间, 松弛模量到初始模量的  $1/e$  时所用的时间越短, 说明材料内部交换反应速率越快。缩水甘油酯和  $\beta$ -羟基胺固化形成的 DGECA-DAPVD 中含有大量的酯键、叔胺和邻位的羟基。叔胺可以催化动态酯交换反应的发生<sup>[10]</sup>, 而  $\beta$ -羟基叔胺中邻位的羟基在动力学上更加容易发生交换反应。通过应力松弛测试验证酯交换反应, 图 5a 为 DGECA-DAPVD 和 DGECA-DDM 在 200 °C 下的松

弛曲线。可以看出, DGECA-DAPVD 的松弛模量在加热条件下逐渐降低, 在 462 s 达到初始模量的  $1/e$ ; 而 DGECA-DDM 的松弛模量在此条件下没有出现明显下降, 这表明 DGECA-DAPVD 具有玻璃体材料的特征, 且 200 °C 下松弛时间 ( $\tau$ ) 为 462 s。对 DGECA-DAPVD 进行不同温度下的应力松弛测试, 如图 5b 所示。由图 5b 可知, DGECA-DAPVD 的松弛时间随着温度的降低而增加, 这表明交联网络中的酯交换反应具有显著的温度依赖性。

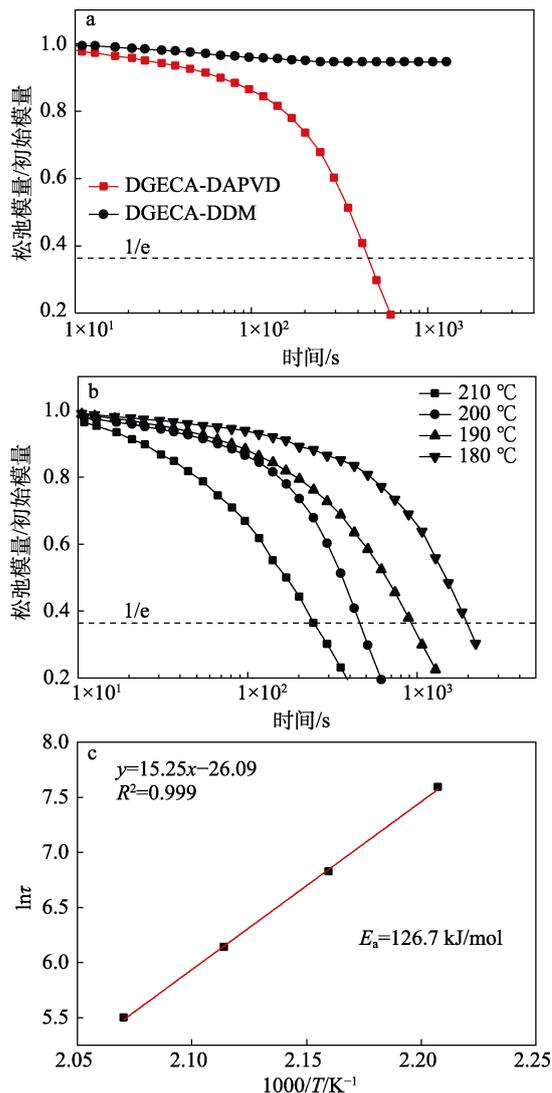
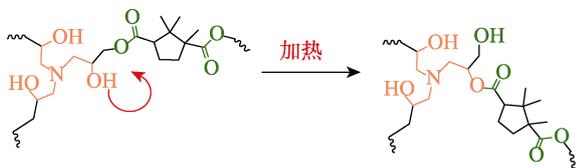


图 5 不同试样在 200 °C 下的模量松弛曲线 (a); DGECA-DAPVD 在不同温度下的模量松弛曲线 (b); 不同温度下的应力松弛时间依据阿伦尼乌斯方程拟合的曲线 (c)

Fig. 5 Modulus relaxation curves of different samples at 200 °C (a); Modulus relaxation curves of DGECA-DAPVD at different temperatures (b); Fitting curves of stress relaxation time at different temperatures by Arrhenius equation (c)

大多数基于酯交换反应的玻璃体材料依赖于催化剂, 因此酯交换反应的活化能受到催化剂种类和

含量的影响, 之前报道的酯交换反应活化能的范围为 80~150 kJ/mol<sup>[7]</sup>。如图 5c 所示, 将试样在不同温度下的松弛时间绘制得到散点图, 对散点图进行拟合, 得到拟合直线的斜率为 15.25, 代入公式 (2) 中, 计算得到试样发生酯交换反应的活化能为 ( $E_a$ ) 为 126.7 kJ/mol, 这与报道的酯交换反应活化能相吻合<sup>[7]</sup>。上述计算结果表明, 不添加催化剂的 DGECA-DAPVD 环氧树脂也具有较高的酯交换活性。本文的酯交换反应原理如下所示, 在加热条件下, 叔胺基团能够促进邻位的羟基与酯结构发生交换反应, 从而引起宏观上交联网络发生应力松弛的现象。



### 2.5 环氧树脂的自修复和重塑性能

通过涂层修复实验对 DGECA-DAPVD 的自修复性能进行表征, 结果见图 6。如图 6a 所示, 被划有 33.6  $\mu\text{m}$  宽划痕的涂层材料在 190  $^{\circ}\text{C}$  下加热, 划痕宽度逐渐变窄, 经过 30 min 后划痕基本被修复完全, 这表明环氧树脂 DGECA-DAPVD 涂层在动态酯交换的作用下, 可以通过热处理有效修复损伤, 但由于加热对划伤处产生的热应力影响<sup>[9]</sup>, 涂层上残留了 0.5  $\mu\text{m}$  的微痕。同时, 为研究 DGECA-DAPVD 的可重塑性能, 将树脂剪碎为小碎片后, 在 190  $^{\circ}\text{C}$ 、10 MPa 下热压 1 h, 可以重新得到样品 (如图 6b 所示), 说明材料内部发生的酯交换反应使试样可以被加工重塑。

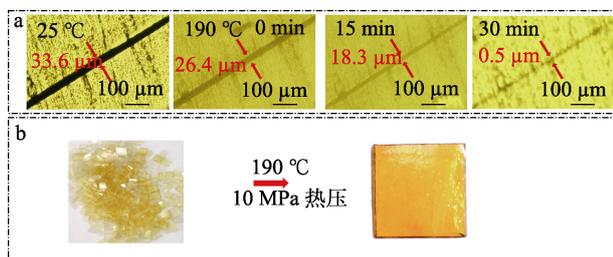


图 6 DGECA-DAPVD 涂层通过热处理修复损伤的过程 (a); DGECA-DAPVD 的热压重塑过程 (b)  
Fig. 6 Self-repairing process of DGECA-DAPVD coatings (a); Hot pressing process of DGECA-DAPVD (b)

通过对比重塑前后样品的拉伸性能验证重塑效果, 结果如图 7 所示。可以看出, 重塑后的样品拉伸强度为 54.6 MPa, 保留了原始样品 75% 的力学性能, 表明重塑过程发生的酯交换反应很好地修复了交联网络之间存在的缺陷, 表明 DGECA-DAPVD

具有良好的重塑性能。

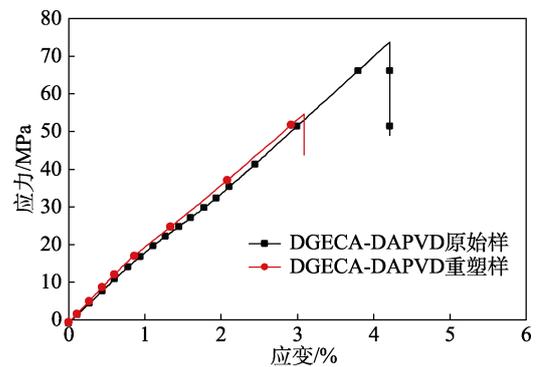


图 7 DGECA-DAPVD 重塑前后的应力-应变曲线  
Fig. 7 Stress-strain curves of DGECA-DAPVD

### 2.6 碳纤维复合材料的回收

碳纤维复合材料作为一种先进复合材料, 被广泛应用于交通运输、航空航天和高端制造等领域<sup>[5,20]</sup>。玻璃体材料具有优异的自修复和可焊接功能, 被认为是碳纤维复合材料的候选基体材料, 使用可降解的树脂材料作为基体可以有效回收利用碳纤维<sup>[5]</sup>。

之前的工作表明, 螺缩醛结构具有优异的酸响应特性, 能够有效促进树脂在酸性条件下的降解<sup>[18]</sup>。为验证 DGECA-DAPVD 作为基体树脂制备可回收碳纤维复合材料的可行性, 制备了 DGECA-DAPVD/CF 复合材料。为了尽量减少降解液对碳纤维质量的影响, 使用  $\text{H}^+$  浓度为 0.1 mol/L 的乙醇溶液作为降解液, 分别对环氧树脂 DGECA-DAPVD 和碳纤维复合材料的降解性能进行了测试, 结果见图 8。

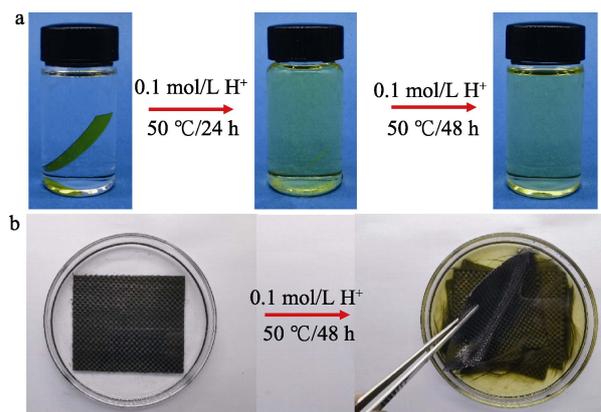


图 8 基体树脂降解过程 (a); 碳纤维增强复合材料的回收 (b)  
Fig. 8 Degradation of epoxy resins (a); Recycle of DGECA-DAPVD/CF (b)

如图 8a 所示, 树脂样条浸没在 50  $^{\circ}\text{C}$  的降解液中 24 h 后, 树脂体积显著减小, 降解液变为浅黄色, 降解 48 h 后, 树脂完全溶于降解液中, 表明树脂完全降解。在此基础上, 对 DGECA-DAPVD/CF 复合

材料进行降解实验,如图 8b 所示,DGECA-DAPVD/CF 复合材料浸没在降解液中 50 °C 下降解 48 h,得到回收碳纤维。通常降解过程会破坏碳纤维表面的改性基团,从而降低基体树脂与碳纤维界面结合强度<sup>[5]</sup>,为验证本文中的降解过程对碳纤维表面形貌的影响,使用拉曼光谱表征降解前后碳纤维的结构变化,如图 9 所示。对比降解前后的碳纤维拉曼光谱,发现碳纤维的结构峰没有发生明显变化,这表明降解过程保留了碳纤维的初始表面形貌,DGECA-DAPVD 作为基体树脂可以有效促进碳纤维的回收。

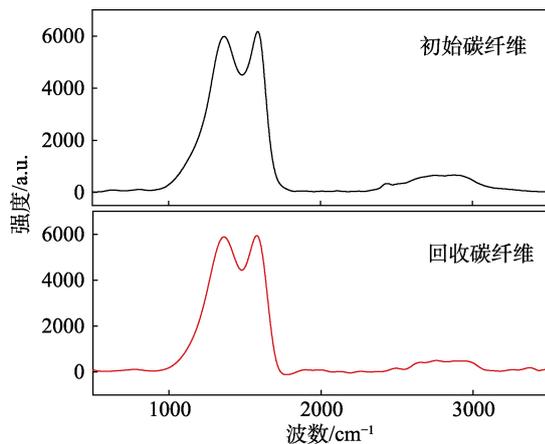


图 9 初始碳纤维和回收碳纤维的拉曼谱图

Fig. 9 Raman spectra of original CF and recycled CF

### 2.7 环氧树脂 DGECA-DAPVD 的热稳定性

通过热重分析仪对环氧树脂 DGECA-DAPVD 的热稳定性进行分析,图 10 是 DGECA-DAPVD 和 DGECA-DDM 的 TGA 和 DTG 曲线。由 TGA 曲线可以看出,DAPVD 作为固化剂一定程度上降低了树脂的耐热性能,即质量损失 5% 对应的温度 ( $T_{d5\%}$ ) 降低,这可能是由于 DAPVD 含有的醚类长链降低了 DGECA-DAPVD 的交联密度,并且醚类长链在 200 °C 左右发生热分解反应导致  $T_{d5\%}$  的显著降低(表 1)。由 DTG 曲线可以看出,DGECA-DAPVD 的热降解过程大致可以分为两个温度区间:240~480 和 500~550 °C,相应地,DGECA-DDM 的热降解过程也可以分为两个温度区间:250~450 °C 和 450~550 °C。可以看出,DGECA-DAPVD 热降解过程第一阶段的起始温度较低,并且热降解过程明显宽于 DGECA-DDM,这可能是 DAPVD 中醚类长链发生较早的热分解反应所致。DGECA-DAPVD 热降解过程的第二阶段质量损失明显少于 DGECA-DDM,这是由于螺环缩醛结构在此温度下能够促进碳骨架形成稳定的炭层,从而减少碳骨架分解造成的质量损失。从两组试样的  $R_{600}$  对比可知,DGECA-DAPVD 的  $R_{600}$  略高于 DGECA-DDM(表 1),这可能与螺缩醛结构易形成炭层的特性有关<sup>[21]</sup>。

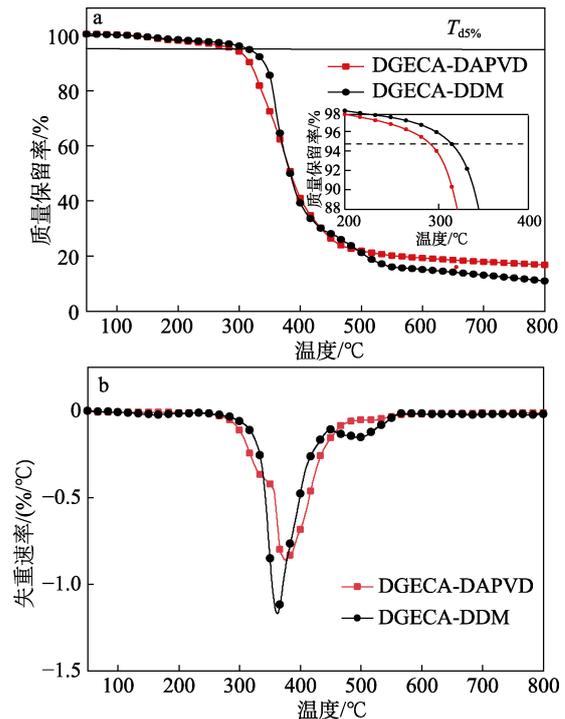


图 10 环氧试样的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig. 10 TGA (a) and DTG (b) curves of epoxy samples

上述结果表明,DAPVD 作为固化剂得到的环氧树脂在热稳定性上较商用固化剂 DDM 略有降低,但保留了较高的残炭率。

### 3 结论

(1) 通过对生物基 DEPVD 的胺解得到生物基胺 DAPVD,DAPVD 与 DGECA 固化得到生物基可降解环氧树脂 DGECA-DAPVD。

(2) DMA、拉伸测试机、TGA 的测试结果表明,DGECA-DAPVD 具有较好的热机械性能、力学性能及热稳定性,其玻璃化转变温度为 91 °C,拉伸强度为(72.6±5.1) MPa,杨氏模量为(2493±58) MPa, $T_{d5\%}$ 为 288 °C, $R_{600}$ 为 18.9%。

(3) 再加工和降解实验结果表明,DGECA-DAPVD 具有优异的再加工性能和降解性能,再加工后可保留 75% 的拉伸强度(190 °C、10 MPa 下热压 1 h),DGECA-DAPVD 及其碳纤维复合材料均可以在  $H^+$ 浓度为 0.1 mol/L 的乙醇溶液中完全降解(处理温度 50 °C,时间 48 h),回收得到的碳纤维表面形貌几乎没有受损。

(4) DGECA-DAPVD 具有生物基原料来源、机械性能优异、热稳定性良好的特点,同时还表现出可再加工和可降解的功能,在复合材料领域具有极大的应用潜力,课题组将继续深耕生物基可降解环氧树脂及其复合材料的研究与应用,为生物基树脂的产业化发展提供理论依据。

## 参考文献:

- [1] CHEN P (陈平), LIU S P (刘胜平), WANG D Z (王德中). Epoxy resin and its applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2011.
- [2] LIU J K (刘敬楷), DAI J Y (代金月), ZHAO W W (赵伟伟), *et al.* Synthesis of sustainable thermosetting resins: High performance and functionalization[J]. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2022, 53(2): 107-119.
- [3] TAN Y S (谭永松), ZHU J R (朱俊荣), CHEN K L (陈坤林), *et al.* Preparation and properties of graphene composite epoxy resin coatings[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(1): 78-82.
- [4] LIU J K, WANG S P, PENG Y Y, *et al.* Advances in sustainable thermosetting resins: From renewable feedstock to high performance and recyclability[J]. Progress in Polymer Science, 2021, 113: 1-49.
- [5] WANG B B, MA S Q, YAN S F, *et al.* Readily recyclable carbon fiber reinforced composites based on degradable thermosets: A review[J]. Green Chemistry, 2019, 21(21): 5781-5796.
- [6] AAONTARNAL D, CAPELOT M, TOURNILHAC F, *et al.* Silica-like malleable materials from permanent organic networks[J]. Science, 2011, 334(6058): 965-968.
- [7] BRUTMAN J P, DELGADO P A, HILLMYER M A. Polylactide vitrimers[J]. ACS Macro Letters, 2014, 3(7): 607-610.
- [8] CHEN M, ZHOU L, WU Y, *et al.* Rapid stress relaxation and moderate temperature of malleability enabled by the synergy of disulfide metathesis and carboxylate transesterification in epoxy vitrimers[J]. ACS Macro Letters, 2019, 8(3): 255-260.
- [9] WANG S P, TENG N, DAI J Y, *et al.* Taking advantages of intramolecular hydrogen bonding to prepare mechanically robust and catalyst-free vitrimer[J]. Polymer, 2020, 210: 123004.
- [10] LI Y, LIU T, ZHANG S, *et al.* Catalyst-free vitrimer elastomer based on dimer acid: Robust mechanical performance, adaptivity and hydrothermal recyclability[J]. Green Chemistry, 2020, 22(3): 870-881.
- [11] LUZURIAGA A D, MARTIN R, MARKAIDE N, *et al.* Epoxy resin with exchangeable disulfide crosslinks to obtain reprocessable, repairable and recyclable fiber-reinforced thermoset composites[J]. Materials Horizons, 2016, 3(3): 241-247.
- [12] LI B, ZHU G, HAO Y, *et al.* An investigation on the performance of epoxy vitrimers based on disulfide bond[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 139(5): 51589-51599.
- [13] ZHAO S, ABU-OMAR M M. Recyclable and malleable epoxy thermoset bearing aromatic imine bonds[J]. Macromolecules, 2018, 51(23): 9816-9824.
- [14] LIU T, ZHANG M, GUO X, *et al.* Mild chemical recycling of aerospace fiber/epoxy composite wastes and utilization of the decomposed resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 139: 20-27.
- [15] GUO W, CHEN S, CHENG J, *et al.* Synthesis of renewable and self-curable thermosetting hyperbranched polymers by a click reaction[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 134: 189-196.
- [16] MA S Q, WEI J, JIA Z, *et al.* Readily recyclable, high-performance thermosetting materials based on a lignin-derived spiro diacetal trigger[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(3): 1233-1243.
- [17] WANG B B, MA S Q, LI Q, *et al.* Facile synthesis of "digestible", rigid-and-flexible, bio-based building block for high-performance degradable thermosetting plastics[J]. Green Chemistry, 2020, 22(4): 1275-1290.
- [18] FENG H Y, JIN D D, WANG S P, *et al.* Design of controllable degradable epoxy resin: High performance and feasible upcycling[J]. Polymer Advance Technology, 2022, 33(5): 1665-1676.
- [19] HU J Y, WANG C H, DAI J Y, *et al.* Epoxy resin with excellent ultraviolet resistance and mechanical properties derived from renewable camphoric acid[J]. Polymer Advance Technology, 2021, 32(9): 3701-3713.
- [20] HU Q L (胡侨乐), DUAN Y F (端玉芳), LIU Z (刘志), *et al.* Current status of carbon fiber reinforced polymer composites recycling and re-manufacturing[J]. Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报), 2022, 39(1): 64-76.
- [21] XUE Q, WU Q, YAO Y, *et al.* A bio-safe cyclophosphazene derivative flame retardant for polylactic acid composites: Flammability and cytotoxicity[J]. Polymer Advance Technology, 2021, 32(1): 368-378.
- [7] LIU K (刘宽), LUO P Y (罗平亚), DING X H (丁小惠), *et al.* Research and application of instant low damage hydrophobically associating polymer fracturing fluid[J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2017, 34(3): 433-437.
- [8] LIU T Y (刘通义), TANG T (唐璐), CHEN G J (陈光杰), *et al.* Preparation and evaluation of a hydrophobic cationic guar gum for fracturing fluid[J]. Drilling Fluid and Completion Fluid (钻井液与完井液), 2018, 35(1): 114-118.
- [9] WANG X (王熙), YANG Y Z (杨永钊), JIANG E L (蒋尔梁), *et al.* Research progress of fiber materials for fracturing fluid [J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition) (西南石油大学学报: 自然科学版), 2010, 32(3): 141-144.
- [10] ZHANG C H (张传海), LI H Y (李化毅), ZHANG M G (张明革), *et al.* Research progress on preparation methods of hyperbranched polymers[J]. Polymer Bulletin (高分子通报), 2008, (2): 16-24.
- [11] CHEN W J (陈文娟), ZHANG J (张健), ZHU Y J (朱玥珺), *et al.* Synthesis and properties of hyperbranched polymers for oil displacement[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(10): 1751-1757.
- [12] XU J Q (徐骏祺), HUANG T (黄通), LYU X (吕鑫), *et al.* Synthesis and characterization of water soluble high shear resistant hyperbranched polyacrylamide[J]. Journal of Shanghai Institute of Technology (Natural Science) (上海应用技术学院学报: 自然科学版), 2014, 14(1): 277-282.
- [13] CHEN Y Y, WANG N, TONG G S, *et al.* Synthesis of multiarm star polymer based on hyperbranched polyester core and poly( $\epsilon$ -caprolactone) arms and its application in UV-curable coating[J]. ACS Omega, 2018, 3(10): 13928-13934.
- [14] WANG X C (王学川), ZHU J B (朱镜柏), ZHANG H J (张慧洁), *et al.* Preparation and properties of hyperbranched polymer modified gelatin adhesive[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(3): 615-621.
- [15] QIANG T T (强涛涛), ZHANG G G (张国国), LUO M (罗敏), *et al.* Preparation and characterization of first generation carboxyl terminated hyperbranched polymers[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2012, 29(7): 692-696.
- [16] QIANG T T (强涛涛). Preparation of hyperbranched polymer and its effect on hygienic properties of microfiber synthetic leather[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2010.
- [17] CHEN F (陈馥), LIN W J (林文君), LI L S (李丽书), *et al.* Application of fiber-assisted fracturing fluid in Jilin oilfield[J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2010, 27(2): 128-131, 136.
- [18] PENG X C (彭晓春), PENG X H (彭晓宏), ZHAO J Q (赵建青), *et al.* Review of hyperbranched polyamides research in synthesis methodology[J]. Guangdong Chemical Industry (广东化工), 2006, 33(1): 5-7.
- [19] QU Z X (曲忠先), JIAO J (焦剑), WANG Y J (王轶洁), *et al.* The prospect of hyperbranched polymer[J]. Materials Review (材料导报), 2006, 20(3): 25-28.
- [20] LAI N J, ZHANG Y, XU Q, *et al.* A Water-soluble hyperbranched copolymer based on a dendritic structure for low-to-moderate permeability reservoirs[J]. RSC Advances, 2016, 6(39): 32586-32597.
- [21] JIA Z F (贾振福), LI Z Y (李早元), ZHONG J X (钟静霞), *et al.* Inorganic salts and their concentrations: Effects on the viscosity of hydrophobically associating polymer solution[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid (钻井液与完井液), 2007, 24(1): 55-57, 101.
- [22] XIONG L J (熊利军), WANG L (王犁), WU Y (吴洋), *et al.* Preparation and performance evaluation of high temperature resistant clean fracturing fluid[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(1): 204-211.

(上接第 2576 页)