http://pmse.scu.edu.cn

具有绿色降解自修复特性的苯氧树脂及其复合材料的制备

李 鑫[1]，张钧钧[2]，步晓君[3]，许 源[1]，贺秋艳[1]
陆诗婷[1]，周钰潼[1]，刘 敏[1]，周 权[1]
（1. 华东理工大学 材料科学与工程学院 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室，上海 200237；
2. 上海富晨新材料有限公司，上海 200241；3. 上海固瑞泰复合材料科技有限公司，上海 201400）

摘要：以苯硼酸（PBA）作为苯氧树脂（PO）的固化剂，采用一步法合成了一种含有可逆硼酸酯键（B—O—C）的新型苯氧树脂（POPBA30），并制备了碳纤维增强复合材料（CFRPs）。探讨了POPBA30树脂的固化过程和热性能，以及CFRPs的力学性能、热力学性能、降解性能、自修复性能及耐溶剂性能。利用红外光谱对PO、POPBA30、再生苯氧树脂（R-PO）和再生苯硼酸（R-PBA）进行了结构表征。通过差示扫描量热分析测得POPBA30的T_g高达206 ℃，热重分析测得POPBA30在空气和氮气气氛中的T_{d5}分别为411 ℃和399 ℃，800 ℃的质量保留率均高于38%；POPBA30还具有良好的耐化学性，可以在常见的溶剂中稳定存在21 d。以POPBA30为基体制备复合材料（CF/POPBA30），通过万能试验机测得其弯曲强度、层间剪切强度和抗张强度分别为975 MPa，55MPa和734 MPa。CF/POPBA30还具有优异的自修复性能，自修复效率约为85.6%。此外，CF/POPBA30可在室温下99%的乙醇水溶液中发生绿色降解，并实现对碳纤维和苯氧树脂的回收。

关键词：苯氧树脂；可逆硼酸酯键；绿色降解；自修复
中图分类号：TQ327.3 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）11-0044-10

环氧树脂因其优异的力学性能、耐化学性及尺寸稳定性在工业上得到了广泛应用。苯氧树脂是由环氧树脂的环氧基团开环扩链而成，因此在继承环氧树脂优点的同时，苯氧树脂还具有更大的相对分子质量，分子主链上存在大量的苯环和羟基，由此交联得到的固化物力学性能更加优异，但稳定的化学结构也使其回收变得困难。目前，对于热固性树脂及其复合材料的回收方法主要有填埋、焚烧、机械破碎和热解回收等[1-4]，但是这些方法存在回收效率低、经济效益低、环境污染等问题。

近年来，动态共价化学受到了越来越多的关注，因为它对热固性材料的回收提供了新的解决方案。动态共价化学采用源头设计的方法，从化学角度出发，在分子链中引入动态共价键，在特定的刺激下发生动态转变实现材料的闭环回收[5]。2011年，Leibler等首次利用酯交换机理合成出了一种动态交联高分子，并命名为“Vitrimers”，可以在外界刺激（如温度变化、PH变化、紫外光照射等）下实现分子基团的交换而实现结构重组，并最终达到平衡状态[6]。动态共价化学机理被首次发现并报道后，吸引了大批研究者的关注，相继开发出二硫键[7,8]、Diels-Alder反应[9,10]、硅氧键[11]、可逆硼酸酯结构（B—O—C）[12]、Schiff碱结构[13,14]、缩醛结构[15]等动态共价键体系，大大丰富了动态共价化学的内容。目前，将动态共价键引入到热固性树脂网络中，并以此为基体制得的碳纤维增强复合材料可在化学溶剂中降解，实现碳纤维（CF）的回收。如Wang等将香草醛环氧化制备了一种含单环氧基和醛基的环氧树脂，该树脂可经4,4’-甲基-烯双环己胺

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0245
收稿日期：2023-02-21
通讯联系人：周权，主要从事动态可逆热固性树脂、耐高温树脂研究，E-mail: qzhou@ecust.edu.cn

固化得到含Schiff碱结构的固化物[16]。以此树脂为基体制得的碳纤维增强复合材料（CFRPs）具有与常规环氧基CFRPs类似的力学性能，并可在室温下的0.1 mol/LHCl溶液（$V(CH_3OH\text{-}d_4):V(H_2O)=4$）中15 h内实现完全降解。此外，Hashimoto等以由双酚A和酚醛树脂合成的低聚物与含缩水甘油基的乙烯基醚为原料制得含缩醛结构的环氧树脂，并以此为基体采用热压法制备了CFRPs，该CFRPs层压板具有与商用CFRP层压板相似的硬度，其可在0.1 mol/L的HCl溶液（$V(THF)/V(H_2O)=9$）中24 h内完成CFRPs的降解，并可实现CFs的回收[17]。

硼羟基可与醇（酚）羟基之间快速稳定地成键形成硼酸酯，可作为形成可逆分子组合的基础。硼酸酯键不但合成条件温和，而且能在室温下发生醇解，因而受到了广泛的关注和研究。目前，硼酸酯结构已被应用于生物医疗领域，如常被用来制备成凝胶与糖蛋白结合，用于传递药物等。杨澍团队将基于硼酸酯的动态共价键引入聚合物网络，分别利用其共价特性和动态特性制备出了快速和强粘，同时又可逆的伤口敷料黏合剂[18]。但有关硼酸酯键在热固性材料中应用的报道却很少。

本文选用苯硼酸作为固化剂，以价廉易得的苯氧树脂为原料，采用一步法制备含有硼酸酯键的动态苯氧树脂体系，通过研究树脂的固化过程，对固化物的耐热性能以及复合材料的力学性能、耐热性能、耐溶剂性能、自修复性能及降解性能展开了研究。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

苯氧树脂1256（PO）：购自上海众司实业有限公司；苯硼酸（PBA）：99%，购自北京维达化工有限公司；N,N-二甲基甲酰胺（DMF，99%）、乙腈（CAN，99%）、丙酮（AC，98%）、甲苯（PhMe，98%）、四氢呋喃（THF，99%）：购自上海波尔化学试剂有限公司；乙醚（EE，99.5%）、乙醇（EtOH，99%）：购自上海默恩化学科技有限公司；碳纤维T300-3K（日本东丽）：平纹织物，购自东莞索维特特殊线带有限公司。

分析天平：AR224CN，奥豪斯仪器有限公司；真空干燥箱：DZF，上海一恒科学仪器有限公司；旋转蒸发器：R502B，上海申胜生物技术有限公司；电热恒温油浴锅：DF-101S，上海普渡生化科技有限公司；平板硫化机：25t/BL-6170A，东莞宝轮精密检测仪器公司。

1.2　POPBA30及其复合材料的制备

1.2.1　POPBA30树脂的制备：将20 g PO和6 g PBA混合在四口烧瓶中，加入58 g DMF，并升温至80 ℃回流搅拌至完全溶解。再将体系升温至110 ℃，在氮气气氛下回流搅拌，反应5 h。反应结束后，将得到的预聚液采用旋蒸法除去大部分溶剂，再将其取出并置于110 ℃的真空烘箱中除去残留溶剂。将后处理得到的预聚产物置于马弗炉中进行固化，固化制度为150 ℃/2 h-180 ℃/2 h-200 ℃/2 h-220 ℃/2 h-250 ℃/2 h，反应式见Fig.1。

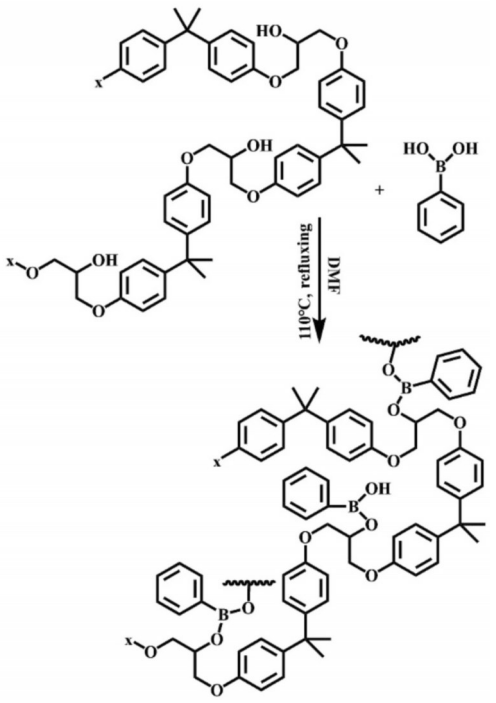


Fig. 1　Synthesis route of POPBA

1.2.2　CF/POPBAs复合材料的制备：碳纤维增强复合材料CF/POPBAs由质量分数为35%的POPBAs树脂和65%的CF制备而成。将POPBA预聚液均匀涂刷于碳纤维布（14层，100 mm × 80 mm）上，在室温干燥1 h，再将其放入110 ℃的真空炉中干燥30 min直至没有溶剂残留。

再将预浸料（14层）按经纬向整齐叠好，放入模具中，在平板硫化机上设置150 ℃/2 MPa预热30 min，再升温至180 ℃并加压至5 MPa，然后保持5 MPa的压力，按照180 ℃/2 h-200 ℃/2 h-220 ℃/2 h-250 ℃/2 h的程序进行模压。根据树脂中PBA质量分数（15%，20%，25%，30%，35%和40%）的不同，将CF/POPBAs分别命名为CF/POPBA15，CF/POPBA20，CF/POPBA25，CF/POPBA30，CF/POPBA35和CF/POPBA40。

1.3　测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析:采用美国Thermo Electron公司Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪对PO、固化产物POPBA30、再生苯氧树脂R-PO以及再生苯硼酸R-PBA进行结构表征。其中PO和POPBA30采用涂膜法制样,R-PO和R-PBA采用KBr压片法制样,扫描波数区间均为400~4000 cm^{-1}。

1.3.2 差示扫描量热(DSC)分析:用德国NETZSCH公司200F3型DSC对PO和POPBA树脂的玻璃化转变温度(T_g)进行测量。测试条件为在N_2气氛下,升温速率为10 ℃/ min。

1.3.3 热重分析(TGA):采用德国NETZSCH公司209F1型热重分析仪对原料PO和树脂POPBA30固化物进行热失重分析。分别在氮气和氧气气氛下对样品进行耐热性分析,气体流量为20 mL/ min,加热速率为10 ℃/min,温度测试范围为30~800 ℃。

1.3.4 动态力学热分析(DMA):采用美国TA公司Q800TA Instruments型号DMA分析CF/POPBAs复合材料的动态力学性能。测试条件:在氮气气氛下,频率为1 Hz,振幅为5 mm,升温速率为5 ℃/min,温度范围为30~230 ℃。

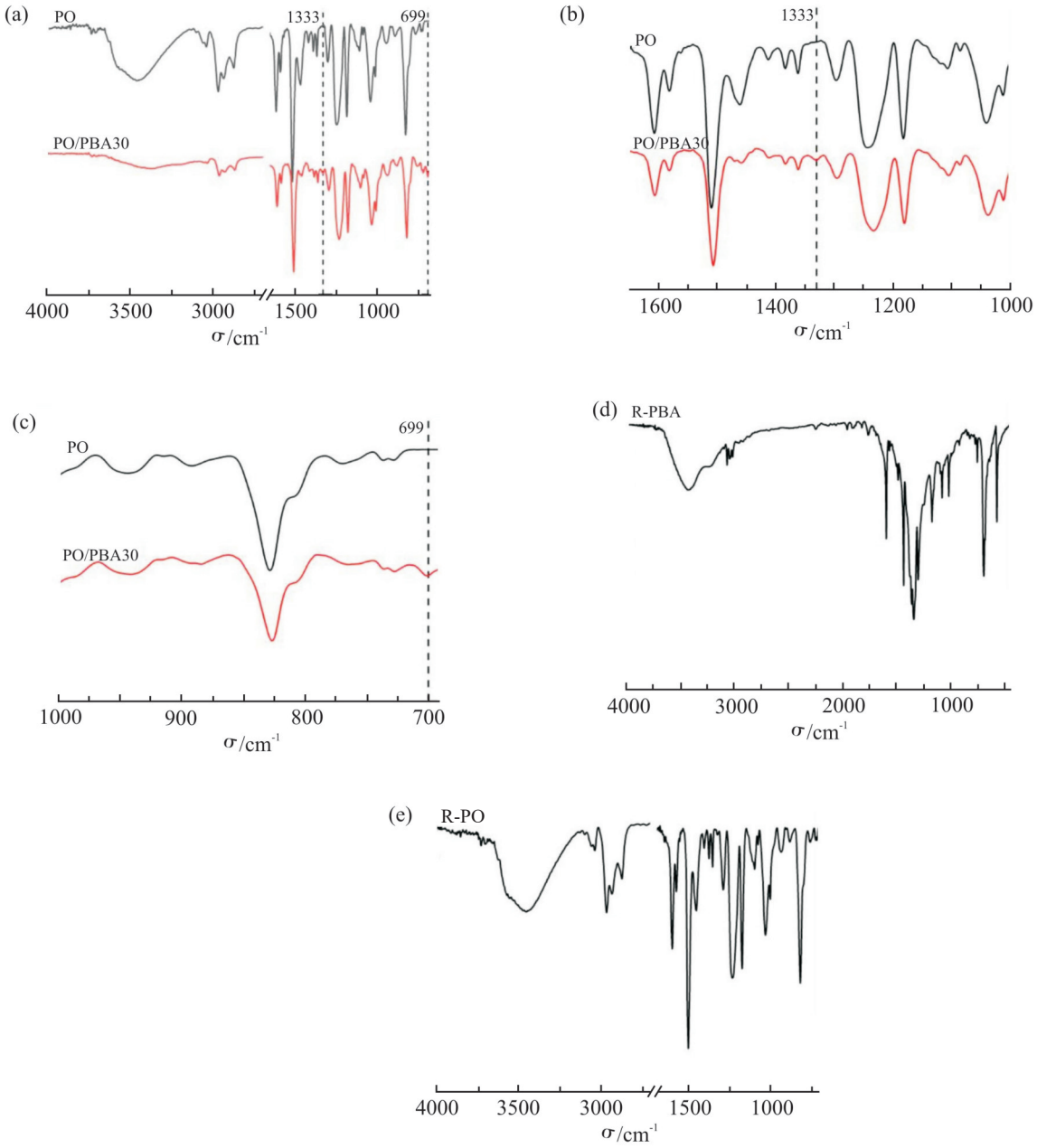


Fig. 2 (a)Infrared spectra of PO and PO/PBA; (b,c) local magnification infrared spectra of PO and PO/PBA; (d) infrared spectrum of R-PBA; (e) infrared spectrum of R-PO

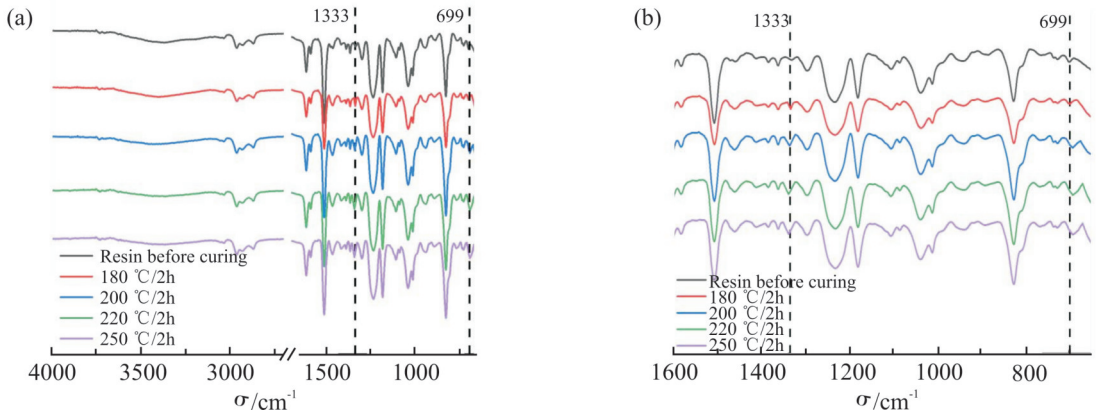


Fig. 3 (a)curing process of POPBA30 monitored by FT-IR; (b) local magnification infrared spectra of POPBA30 curing process

1.3.5 *力学性能测试*：采用美特斯工业系统有限公司E44.304型万能试验机对CF/POPBAs复合材料的弯曲强度、层间剪切强度和抗张强度进行测试。其中，弯曲强度、层间剪切强度和抗张强度分别参照国标GB/T 1449-2005，GB/T 30969-2014和GB/T 1040.1-2006进行测试。

1.3.6 *形貌表征和元素组成分析*：采用飞纳电镜中国总部复纳科学仪器（上海）有限公司生产的Phenom ProX G6型扫描电子显微镜（SEM）观察CF/POPBA30复合材料降解过程中的断面微观形貌变化。利用电子能量散射光谱（EDS）分析再生纤维与原始纤维表面元素的组成变化。所有样品在测试前均进行喷金处理，加速电压为15 kV。

2　结果与讨论

2.1　PO/PBA30的合成与表征

利用FT-IR对预聚产物PO/PBA30进行结构表征，Fig.2(a)为原料PO与预聚产物PO/PBA30的红外光谱对比图。结合局部放大图(Fig.2(b)，Fig.2(c))可以清晰地看出相较于原料PO，预聚产物PO/PBA30在1333 cm^{-1}处出现了B—O—C的吸收峰，并且原料PO在3441 cm^{-1}处的—OH拉伸峰和PBA在3235 cm^{-1}处的硼羟基拉伸峰在硼酸酯键形成后明显变小。而在699 cm^{-1}处出现了B—O—B结构的特征峰，这是因为在高温下少量的苯硼酸的硼羟基发生了相互反应。FT-IR的表征结果证明了PO/PBA30的成功合成。Fig.2(d)为降解回收得到的PBA（R-PBA）的红外谱图，其中，3441 cm^{-1}位置是缔合的O—H的伸缩振动吸收峰，1441 ~1600 cm^{-1}归属于苯环的骨架变形振动，1367 cm^{-1}归属于B—O的伸缩振动吸收，760 cm^{-1}和700 cm^{-1}归属于B—C的振动，这与PBA的标准红外谱图一致。Fig.2(e)为R-PO的红外谱图，1460~1600 cm^{-1}的4个特征吸收带归属于苯环的骨架变形振动，1240 cm^{-1}和1040 cm^{-1}是苯甲醚结构中C—O的伸缩振动，3441 cm^{-1}为—OH的伸缩振动，这也完全符合PO的标准红外谱图。这说明了在室温下树脂固化物POPBA30可在99%的乙醇水溶液中降解回收。

2.2　POPBA固化物及其复合材料的性能

2.2.1 *POPBA的固化过程*：利用FT-IR监测不同固化程度的POPBA30的结构变化，Fig.3是未固化的预聚产物在固化前和在180 ℃，200 ℃，220 ℃和250 ℃不同温度时段下的固化产物FT-IR谱图。从图中可以看出，随着固化温度的升高，PO在3441 cm^{-1}处的—OH拉伸峰逐渐消失，而在1333 cm^{-1}处的B—O—C和699 cm^{-1}处的B—O—B吸收峰强度越来越高。此外，与220 ℃下的POPBA30固化物相比，250 ℃的POPBA30固化物的红外光谱并没有明显变化，可以推断POPBA30在220 ℃时就已经固化完全。

2.2.2 *POPBA30的热性能*：Fig.4是原料PO和树脂固化物POPBA30的DSC曲线。从中可以明显看出PO的T_g为93 ℃，而POPBA30的T_g为206 ℃，不难发现固化后的树脂的耐热性能显著提升。据报道，经4,4'-二氨基二苯砜（DDS）和2,4-二氨基二苯甲烷（DDM）固化得到的树脂固化物的T_g仅为141 ℃，且DDS和DDM固化得到的高邻位萘基环氧树脂的T_g也都不高于200 ℃[19]，由此可以看出POPBA30具有优异的耐热性能。为了进一步研究POPBA30的热稳定性，又分别对PO和POPBA30进行了热失重分析。如Fig.5和Fig.6所示，在N_2及O_2气氛下，PO的热分解温度（T_{d5}）分别为315 ℃和298 ℃，800 ℃的质量保留率分别为

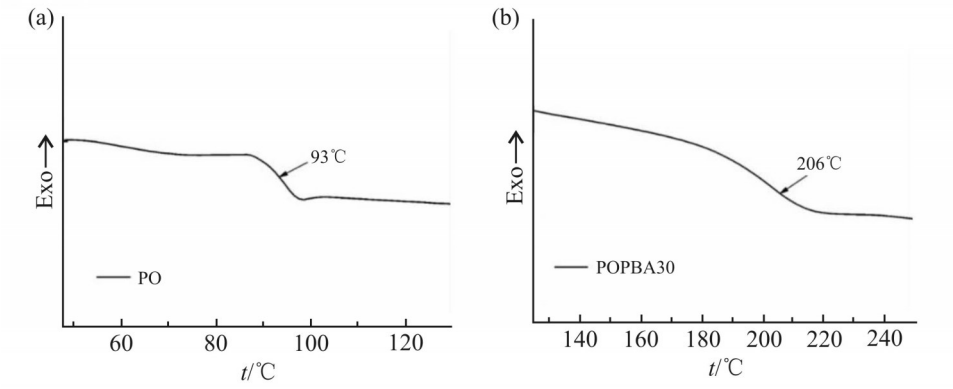


Fig. 4 DSC curves of (a)PO and (b)cured POPBA30

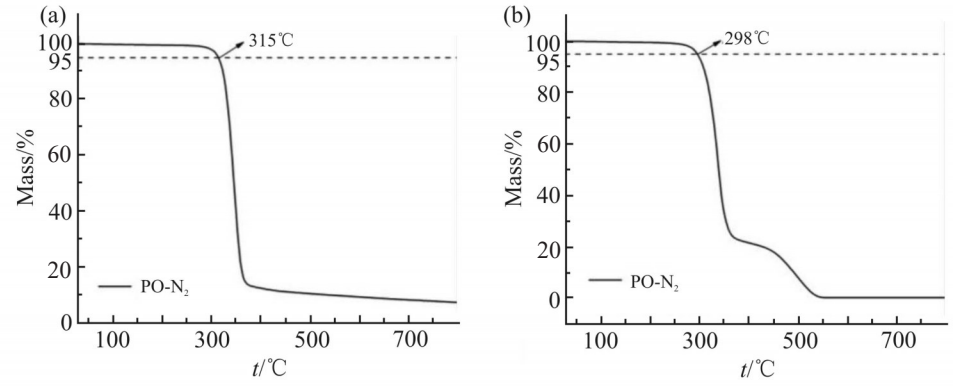


Fig. 5 TGA curves of cured PO in (a)nitrogen and (b)oxygen

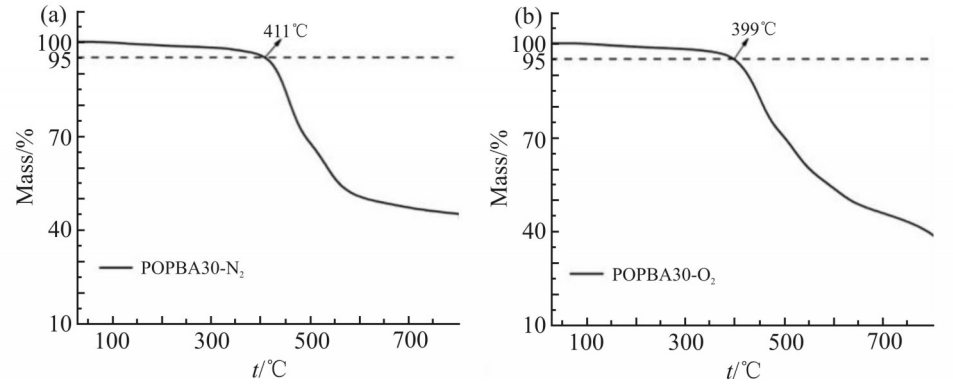


Fig. 6 TGA curves of cured POPBA30 in (a)nitrogen and (b)oxygen

7.4% 和 0.2%，而 POPBA30 的 T_{d5} 分别为 411 ℃和 399 ℃，且 800 ℃的质量保留率分别为 44.9% 和 38.6%。通过对比可发现，经由PBA固化后的树脂的耐热性能得到了大幅度提升。不仅如此，POPBA30的耐热性能还高于由传统胺类固化剂固化得到的双酚A型环氧树脂固化物[20]，这是因为POPBA30中含有大量的B—O键，B—O键的键能很高，断裂需要很高的能量，能在高温下保持相对稳定，因而提高了整个热固性网络的耐热性；POPBA30中含有大量的苯环结构，同样也提高了材料的耐热性；在 N_2 及 O_2 气氛中，B元素可与N元素或O元素结合生成氮化硼或氧化硼，并聚集附着在树脂表面，阻碍了材料进一步与 N_2 或 O_2 接触，从宏观表现出较高的质量保留率和良好的热稳定性。

2.2.3 CF/POPBAs 的力学性能：Fig.7 示出了 CF/

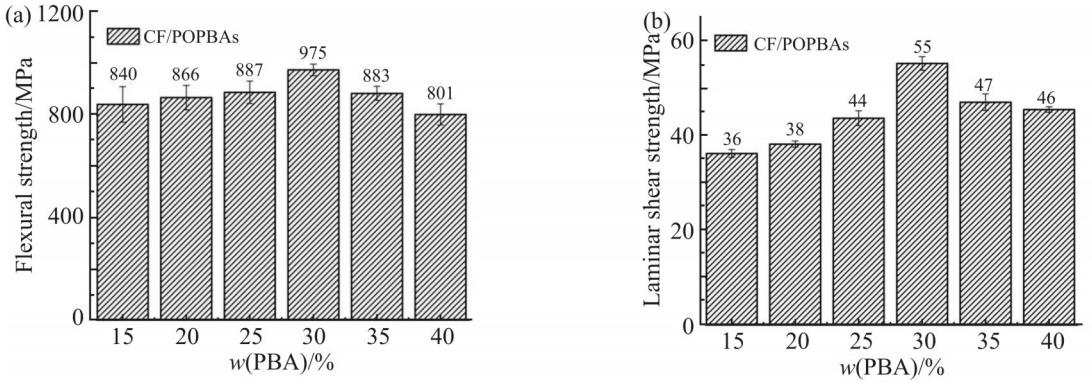


Fig. 7 Mechanical properties ((a): flexural strength; (b):laminar shear strength) of CF/POPBAs

POPBAs的弯曲强度和层间剪切强度。从Fig.7(a)和Fig.7(b)可以看出CF/POPBA30的弯曲强度最大值为975 MPa，层间剪切强度最大值为55 MPa。而以胺类固化剂固化的环氧树脂为基体制备的CFRPs的弯曲强度也仅为765 MPa，层间剪切强度为47 MPa[21]。这是因为相较于胺类固化环氧体系增强的CFRPs而言，POPBAs分子主链更长，并且含有大量的苯环，高强度的苯环结构赋予了CF/POPBAs更加优异的力学性能。另外，随着基体树脂POPBAs中PBA含量的增加，CF/POPBAs的弯曲强度和层间剪切强度均呈现先增大后减小的趋势。这是因为当PBA的含量较少时，使得PO相对分子质量上的羟基未完全参与反应，无法得到坚固的三维交联网络；而当PBA的含量过量时，PO分子链上的羟基被反应完全而使得有少量PBA小分子残留，进而影响到CF/POPBAs的力学性能。

2.2.4 CF/POPBA30的动态力学性能：Fig.8是CF/POPBA30的DMA曲线，曲线反映了CF/POPBA30的储能模量和损耗角正切值（tan δ）随温度改变的变化规律。由图可知，在150 ℃以下，CF/POPBA30的储能模量都能稳定在34 GPa以上。另外，tan δ峰值反映的是CF/POPBA30的T_g。从图中可以看出，CF/POPBA30的T_g为207 ℃，这与用DSC所测得的POPBA30的T_g接近，说明了CF/POPBA具有良好的热力学性能。

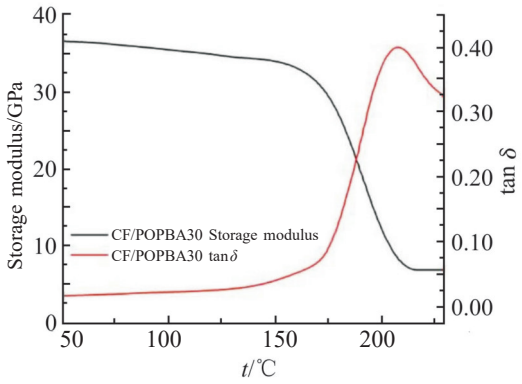


Fig. 8 DMA curves of CF/POPBA30

2.2.5 CF/POPBA30的耐溶剂性能：为了进一步探究POPBAs复合材料的耐溶剂性，将CF/POPBA30分别

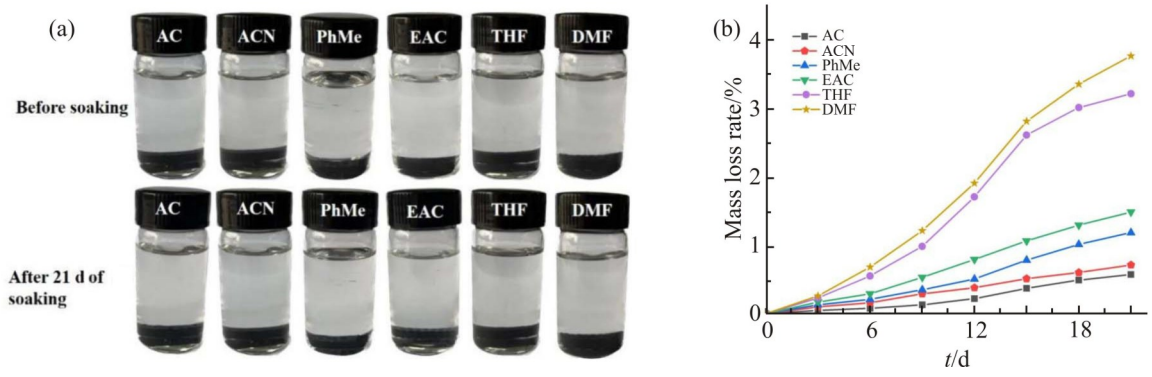


Fig. 9 Solvent resistance of CF/POPBA

(a): change in appearance after immersion in different solvents; (b): mass loss over time in different solvents

浸泡在丙酮、乙腈、甲苯、乙醚、THF和DMF中，观察其外观变化及质量损失情况。如Fig.9(a)，可以看出CF/POPBA30在丙酮、乙腈、甲苯、乙醚、THF和DMF中浸泡21 d后，外观均没有明显变化。Fig.9(b)是CF/POPBA30在6种溶剂中浸泡21 d的质量损失率变化图。从图中可以看出，浸泡21 d后，质量损失率均低于4%，其中，浸泡在丙酮、乙腈、甲苯和乙醚溶剂中的质量损失率均低于2%，由此证明了CF/POPBA30具有优异的耐溶剂性。

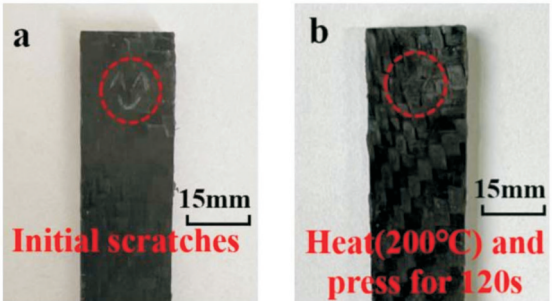


Fig. 10 Self-healing properties of CF/POPBA30
(a): initial scratches; (b): heat(200 ℃) and press for 120 s

2.2.6 CF/POPBA30的自修复性能：为了探究CF/POPBA30自修复性能，对模压成型的CF/POPBA30试样条进行了划痕修复实验，如Fig.10。从图中可以看出，通过对划伤的样条进行热压，结果发现热压120 s后原先样条上的划痕（笑脸）消失了。这是由于碳纤维的表面布满了大量的树脂，在高温热压下，树脂中大量的硼酸酯键会发生动态酯交换反应，引起拓扑结构转变，从宏观上来看就表现为划痕被修复。为了探究自修复前后的复合材料的力学性能变化，又分别对原始复合材料和自修复后的复合材料进行了拉伸实验，如Fig.11。从Fig.11中可以看出，原始复合材料CF/POPBA30的抗张强度为734 MPa、断裂伸长率为5.0%；自修复后的CF/POPBA30的抗张强度为628 MPa、断裂伸长率为4.7%。这里可用自修复前后抗张强度比值来表征复合材料的自修复效率，计算公式为$R(\sigma)=\sigma_{healed}/\sigma_{initial}$，（式中：$\sigma_{healed}$和$\sigma_{initial}$分别为CF/POPBA30自修复前后的抗张强度），计算得出CF/POPBA30的自修复效率约为85.6%，由此可见CF/POPBA30具有较高的热自修复效率，这得益于硼酸酯键的动态可逆特性，在高温下硼酸酯键的酯交换反应促使树脂网络发生拓扑冻结转变，重新形成较为坚固的三维网络结构，使得自修复后的复合材料仍具有较高的抗张强度。

2.2.7 CF/POPBA30的降解性能：可逆硼酸酯键不仅可以赋予复合材料优异的自修复性能，还使得复合材料能在99%的乙醇水溶液中降解[12]。为了探究POPBA复合材料的降解性能，将其置于99%的乙醇水溶液中，并实时观察其外观变化。如Fig.12所示，在室温下，CF/POPBA30在99%的乙醇水溶液中浸泡3 h时，表面开始出现发白，这是因为在降解过程中，硼酸酯键与羟基发生了酯交换反应，从而使得热固性网络结构被破坏，树脂变成黏性固体渗出碳纤维而发白。浸泡至6 h时，POPBA30在99%的乙醇水溶液中发生充分降解，CF/POPBA的体积开始膨胀。紧接着将其转移到DMF溶液中，发现3 h后，碳纤维剥落沉在瓶底，白色树脂溶解在DMF溶液中。

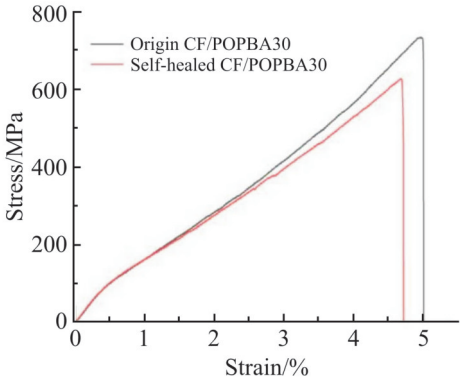


Fig. 11 Stress−strain curves of origin CF/POPBA30 and self-healed CF/POPBA30

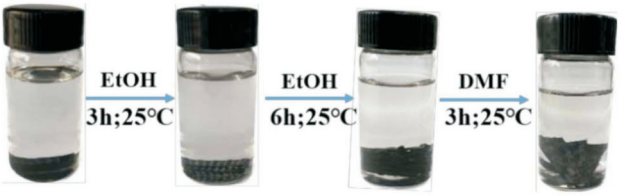


Fig. 12 Degradation process of CF/POPBA30

为了进一步探究CF/POPBA30的降解过程，利用SEM对其进行了微观形貌表征和碳纤维的元素含量分析。Fig.13是用SEM放大倍数至10 μm观察CF/POPBA30在降解过程中纤维表面微观形貌变化。从SEM图中可以明显看出，降解前的复合材料CF/POPBA30碳纤维表面及层间布满了树脂，结合均匀且紧密，如Fig.13(A)。而当其在EtOH溶液中浸泡3 h后，EtOH分子会与POPBA30树脂网络中的B—O—C键发生酯交换反应导致树脂的三维网络结构被破坏，因此复合材料层间树脂开始剥落，界面出现裂缝和空隙等缺陷，局部区域的碳纤维单丝裸露，复合材料界面的结合减弱。但此时由于降解时间较短，因此仍能在SEM照片中发现体积较大的块状树脂残留在碳纤维单丝之间及表面，如Fig.13(B)；当在EtOH溶液中降

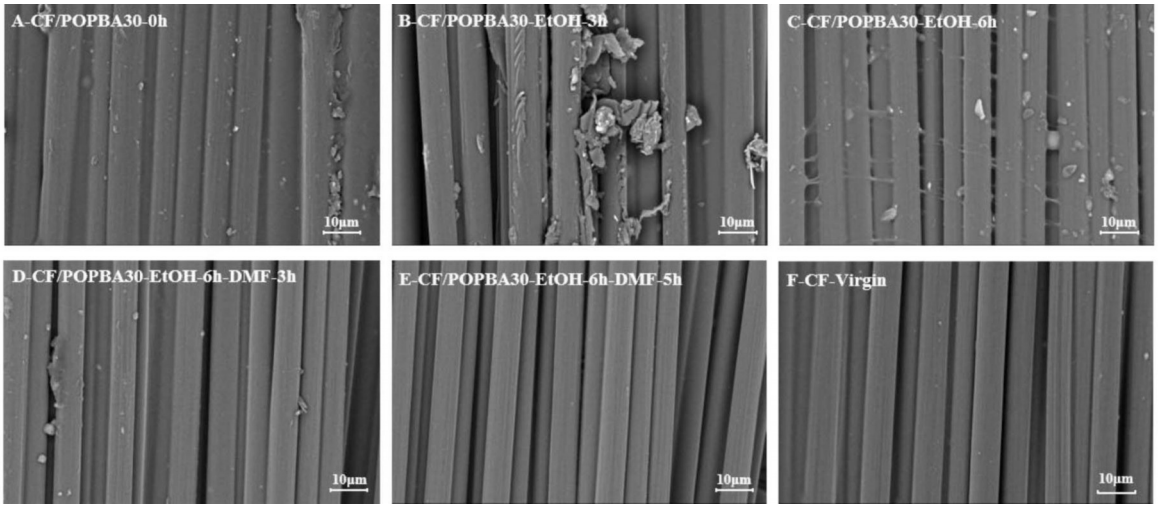


Fig. 13 SEM of the degradation process of CF/POPBA30

Tab. 1 Elemental analysis of virgin-CF and R-CF

Element	Virgin-CF		R-CF	
	mass fraction/%	atomic fraction/%	mass fraction/%	atomic fraction/%
C	91.24	93.40	90.18	91.48
N	4.62	3.51	5.46	4.99
O	4.14	3.09	4.36	3.53
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

解至6 h时，可以发现碳纤维表面及层间体积较大的块状树脂消失，树脂与碳纤维剥离，复合材料界面失效，此时树脂降解比较充分，只在碳纤维单丝上残留有细碎树脂，如Fig.13(C)，这是因为树脂充分降解后的产物仍为PO，而PO难溶于EtOH溶液，因此残留在碳纤维单丝上的树脂无法完全溶解；而DMF是PO的良溶剂，因此将充分降解后的CF/POPBA30复合材料置于DMF溶液中，可以达到溶解树脂降解产物PO和清洗碳纤维的效果，如Fig.13(D)和Fig.13(E)。随着降解产物在DMF中浸泡时间的延长，树脂逐渐消失，且回收得到的纤维与原始碳纤维(Fig.13(F))相比微观形貌并没有明显差异。这是因为当复合材料CF/POPBA30浸泡在99%的乙醇水溶液中时，B—O—C键在99%的乙醇水溶液中发生降解，从而纤维与树脂发生分离。Tab.1中列出了原始碳纤维CF与再生碳纤维R-CF的元素组成及含量，从中发现R-CF与CF的元素种类相同，二者都仅含有C，N，O元素，两者元素含量差别不大，R-CF中并未检测到B元素，这表明CF/POPBA30降解完成后，复合材料中的POPBA30树脂与碳纤维已完全分离。这是因为CF/POPBA30复合材料的降解条件温和，EtOH分子只破坏了树脂网络中的B—O—C键，并未对纤维造成损伤，由此说明对CF/POPBA30复合材料中碳纤维的降解回收是成功的。

CF/POPBA30的降解条件温和，整个降解过程在室温下的99%的乙醇水溶液溶液中进行，既不会对碳纤维表面造成腐蚀损伤，又不会导致环境污染。由于碳纤维价格昂贵，因此由此法实现复合材料的绿色降解和碳纤维的回收，具有很大的经济效益。

3　结论

本文通过一步法合成了一种可绿色降解的苯氧树脂动态聚合物网络POPBA30，并以POPBA30为基体制备了复合材料CF/POPBA30。其中，POPBA30固化物具有优异的耐热性能，其T_g为206 ℃，在氮气气氛下的T_{d5}为411 ℃。以此树脂制备的复合材料CF/POPBA30不仅力学性能优异（弯曲强度为975 MPa、层剪强度为55 MPa），还具有良好的耐热性能（T_g=207 ℃）和耐溶剂性。B—O—C键可在醇类溶剂中降

解并能在高温下发生酯交换反应，因而赋予了CF/POPBA30优异的醇解性能和自修复性能。本文所用到的原料来源广泛，合成方法简单，不仅减少资源的使用，还可以减少废弃物的产生和相应的环境污染。本文提出的以苯硼酸为固化剂与苯氧树脂合成并制备含可逆B—O—C键CFRPs的方案，还可应用于其他热固性树脂体系（如苯并噁嗪）。本方案为制备可降解和可自愈的热固性树脂基复合材料提供了一种简单高效且环保的新思路。

参考文献：

[1] An W, Wang X L, Liu X, *et al*. Chemical recovery of thermosetting unsaturated polyester resins[J]. Green Chemistry, 2022, 24: 701-712.

[2] Liu X, Tian F, Zhao X, *et al*. Multiple functional materials from crushing waste thermosetting resins[J]. Materials Horizons, 2021, 8: 234-243.

[3] Liu Z F, Shi L, Wu Z W, *et al*. Experimental study on the recycling technology of waste thermosetting phenolic resin based on mechanical and physical method[J]. Advanced Materials Research, 2012,482-484: 2445-2449.

[4] Pickering S J. Recycling technologies for thermoset composite materials—current status[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37: 1206-1215.

[5] Ikura R, Park J, Osaki M, *et al*. Design of self-healing and self-restoring materials utilizing reversible and movable crosslinks[J]. NPG Asia Materials, 2022, 14: 10.

[6] 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: 7664-7667.

[7] Imbernon L, Oikonomou E K, Norvez S, *et al*. Chemically crosslinked yet reprocessable epoxidized natural rubber via thermo- activated disulfide rearrangements[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6: 4271-4278.

[8] Saito Y, Shichibu Y, Konishi K. Self-promoted solid-state covalent networking of $Au_{25}(SR)_{18}$ through reversible disulfide bonds. A critical effect of the nanocluster in oxidation processes[J]. Nanoscale, 2021, 13:9971-9977.

[9] Durand-Silva A, Cortes-Guzman K P, Johnson R M, *et al*. Balancing self-healing and shape stability in dynamic covalent photoresins for stereolithography 3D printing[J]. Acs Macro Letters, 2021, 10: 486-491.

[10] Terryn S, Brancart J, Lefeber D, *et al*. Self-healing soft pneumatic robots[J]. Science Robotics, 2017, 2: eaan4268.

[11] Gao S, Liu Y, Feng S Y, *et al*. Reprocessable and degradable thermoset with high *T*g cross-linked via Si-O-Ph bonds[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 17498-17504.

[12] 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: 10868-10878.

[13] Zhang B, Zhang P, Zhang H, *et al*. A transparent, highly stretchable, autonomous self-healing poly (dimethyl siloxane) elastomer[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2017, 38: 1700110.

[14] Shen Y, Xu N, Adraro Y A, *et al*. Imine or secondary amine-derived degradable polyaminal: low-cost matrix resin with high performance[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8: 1943-1953.

[15] Li Q, Ma S, Wang S, *et al*. Facile catalyst-free synthesis, exchanging, and hydrolysis of an acetal motif for dynamic covalent networks[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 18039-18049.

[16] Wang S, Ma S Q, Li Q, *et al*. Facile in situ preparation of high-performance epoxy vitrimer from renewable resources and its application in nondestructive recyclable carbon fiber composite [J]. Green Chemistry, 2019, 21: 1484-1497.

[17] Hashimoto T, Meiji H, Urushisaki M, *et al*. Degradable and chemically recyclable epoxy resins containing acetal linkages: synthesis, properties, and application for carbon fiber-reinforced plastics [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2012, 50: 3674-3681.

[18] Chen M, Wu Y, Chen B, *et al*. Fast, strong, and reversible adhesives with dynamic covalent bonds for potential use in

wound dressing[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2022, 119: e2203074119.

[19] 张奎, 朱宏, 方燕青, 等. 高性能萘基环氧树脂的合成[J]. 化工新型材料, 2009, 37(9): 112-115.
Zhang K, Zhu H, Fang Y Q, *et al*. Synthesis of high performance naphthol epoxy resins[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(9): 112-115.

[20] 谭怀山, 欧雄燕, 代堂军, 等. 新型含联苯结构环氧树脂的合成与性能[J]. 化工新型材料, 2008, 36(11): 49-50.
Tan H S, Ou X Y, Dai T J, *et al*. Synthesis and properties of new epoxy resin containing biphenyl structure[J]. New Chemical Materials, 2008, 36(11): 49-50.

[21] Srikanth I, Kumar S, Singh V, *et al*. Effect of carbon nanofibre addition on the mechanical properties of different V_f carbon-epoxy composites[J]. Bulletin of Materials Science, 2015, 38: 309-317.

Preparation of Green Degradable and Recyclable Phenoxy Resin and Its Composites

Xin Li[1], Junjun Zhang[2], Xiaojun Bu[3], Yuan Xu[1], Qiuyan He[1], Shiting Lu[1], Yutong Zhou[1], Min Liu[1], Quan Zhou[1]

（*1. Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology (Ministry of Education), School of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*；*2. Fuchem (Shanghai) Co. , Ltd, Shanghai 200241, China*；*3. Shanghai Great Composite Sci.& Tech .Co. , Ltd. , Shanghai 201400, China*）

ABSTRACT: Phenolphthalein boronic acid (PBA) was used as curing agent for phenoxy resin (PO) and a new phenoxy resin (POPBA30) containing reversible boronic ester bonds (B—O—C) was synthesized in one step. Carbon fiber reinforced composites (CFRPs) were also prepared. The curing process and thermal performance of POPBA30 resin were studied, and the mechanical, thermodynamic, degradation, self-healing and solvent resistance properties of CFRPs were also investigated. In this paper, PO, PO/PBA30, regenerated phenoxy resin (R-PO) and regenerated phenylboronic acid (R-PBA) were structurally characterized by FT-IR. The T_g of POPBA30 is measured as high as 206 ℃ by DSC, and the T_{d5} of POPBA30 in air and nitrogen atmosphere is measured as 411 ℃ and 399 ℃ by TGA, respectively, and the mass retention at 800 ℃ is higher than 38%; POPBA30 also has good chemical resistance and can be stabilized in common solvents for 21 d. The composite material (CF/POPBA30) was prepared using POPBA30 as matrix, and its bending strength, interlaminar shear strength, and tensile strength measured by a universal testing machine are to be 975 MPa, 55 MPa, and 734 MPa, respectively.CF/POPBA30 also possesses excellent self-healing properties, and the self-healing efficiency is about 85.6%. In addition, CF/POPBA30 can be green degraded in 99% aqueous ethanol solution at room temperature, and the recycling of carbon fibers and phenoxy resins is achieved.

Keywords: phenoxy resin; reversible borate ester bond; green degradation; self-healing