http://pmse.scu.edu.cn

自修复与阻燃功能一体化玄武岩纤维增强环氧树脂基复合材料的制备及性能

陈练辉[1]，董丽楠[2]，廉婷婷[1]，张圣昌[1]，许启彬[1]，姜猛进[1]，刘鹏清[1]

（1.四川大学 高分子科学与工程学院，四川 成都 610065；2. 重庆市计量质量检测研究院，重庆 401121）

摘要：纤维增强环氧树脂基复合材料（FREPC）在实际应用中常因裂纹失效和燃烧破坏而受到限制。文中将自制的DA加合物（DOPO-FU-BMI）与糠胺（FA）配合，引入到环氧树脂DGEBA中，通过热压成型工艺制备了兼具自修复和阻燃双重功能的玄武岩纤维增强环氧树脂基复合材料。结果表明，DA加合物在复合材料中实现了均匀分布，提升了材料的热稳定性和玻璃化转变温度；复合材料通过动态可逆化学键的可逆Diels-Alder（DA）反应实现了裂纹的修复，当DA加合物质量分数为20%时，经2次“冲击-修复”循环后复合材料的强度保留率仍高达92.5%；同时，复合材料发挥了玄武岩纤维的阻燃特性优势，引入DA加合物后使其阻燃性能进一步增强，极限氧指数最高可达44.5%，较未改性复合材料提升25.4%。

关键词：自修复；阻燃性能；玄武岩纤维；环氧树脂基复合材料；可逆Diels-Alder反应

中图分类号：TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）06-0115-10

纤维增强环氧树脂基复合材料（FREPC）的树脂基体一般具有永久性的交联网络，材料内部存在着较大内应力，使其易产生裂纹而形成缺陷，并且树脂基体大多容易燃烧失效，这些缺陷大大限制了FREPC的可持续化应用[1,2]。而针对树脂基体进行功能化改性是改善FREPC裂纹缺陷和阻燃性能的主流策略。环氧树脂基复合材料的裂纹自修复主要分为添加型自修复和本征型自修复，添加型自修复多以微胶囊[3]、微纤[4]、中空纤维[5]等为载体向体系中添补愈合剂以修复受损处的裂纹，而本征型自修复则通过在基体内部构筑的动态可逆化学作用（如氢键[6]、酯键[7]、二硫键[8]、Diels-Alder反应成键[9]等）来实现裂纹愈合。相比而言，本征型自修复体系更少引入外来成分，更能保持材料的整体结构和力学性能。其中，Diels-Alder自修复改性依靠二烯体和亲二烯体的环加成（DA）和逆环加成反应（rDA）实现材料的裂纹修复，其反应条件温和、反应高效，广泛应用于热可逆交联环氧聚合物的制备[10]。另一方面，在无卤阻燃、本征阻燃的趋势下，FREPC的阻燃改性多通过化学键合作用向树脂分子结构中引入含氮/磷功能组分来实现，以避免共混改性助剂引发的应力缺陷及环境污染问题[11,12]。

欲并行改善FREPC易应力开裂缺陷和阻燃问题，通过结构设计将功能组分协同复合是当下研究实现材料裂纹自修复和阻燃功能一体化的主要策略。Li等[13]借助二硫键的动态可逆性，设计了一种动态共价硫醇-烯交联环氧树脂(TECEVs)，赋予了树脂热诱导自修复性能和较高的极限氧指数。Peng等[14]结合动态亚胺键和N，P元素的阻燃优势，通过席夫碱反应设计了一种生物基多功能胺固化剂，可以实现环氧树脂的快速自愈和高效阻燃。但这一类研究中的动态可逆键的重组需要破坏树脂的主体结

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0107
收稿日期：2023-10-16
基金项目：重庆市市场监督管理局科研计划（CQSJKJ2020005）；达州市科技计划项目（22ZDYF0046）；四川大学-达州校市合作专项资金（2022CDDZ-05）
通讯联系人：刘鹏清，主要从事高性能纤维及复合材料的研究，E-mail: liupq@scu.edu.cn

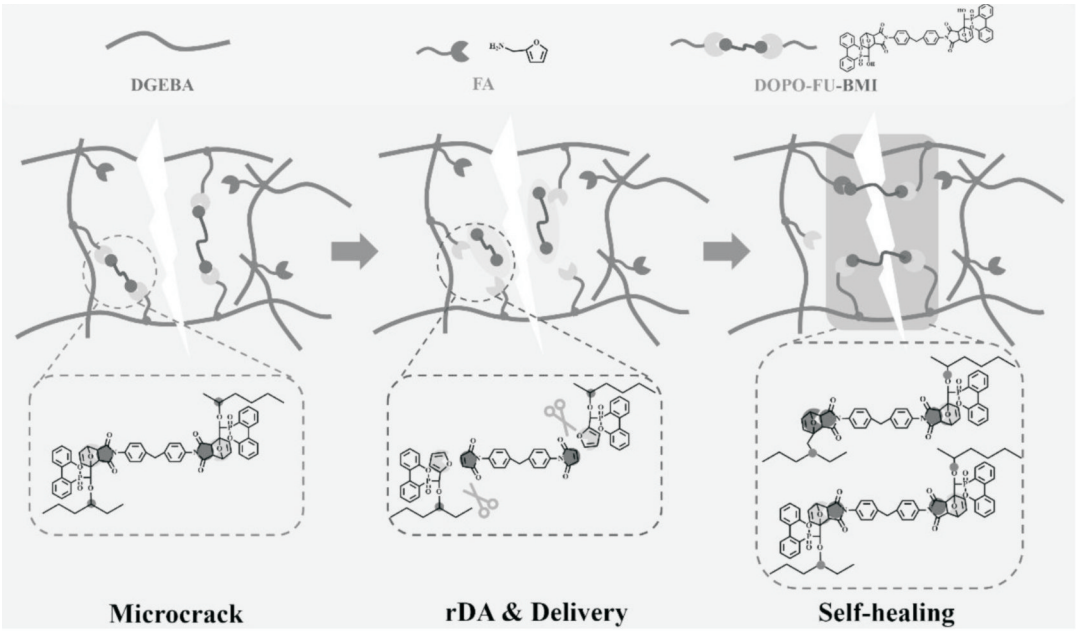


Fig. 1 Crack repair mechanism of DOPO-FU-BMI

Tab. 1 Matrix resin formulation of composites

Sample	DGEBA		DOPO-FU-BMI		1, 4-Butanediol diglycidyl ether		FA		2E4MZ	
	m/g	*n*/mol	*m*/g	*n*/mol	*m*/g	*n*/mol	*m*/g	*n*/mol	*m*/g	*n*/mol
EP-0%DA	100.0	0.255	0	0	10.0	0.05	29.3	0.30	1.4	0.013
EP-15%DA	100.0	0.255	15.0	0.015	10.0	0.05	28.1	0.29	1.5	0.014
EP-20%DA	100.0	0.255	20.0	0.020	10.0	0.05	27.6	0.28	1.6	0.014
EP-25%DA	100.0	0.255	25.0	0.025	10.0	0.05	27.1	0.28	1.6	0.015

构，裂纹修复后难以保持材料原本的力学性能。本课题组在之前的研究中合成了一种含动态可逆DA键的DA加合物（DOPO-FU-BMI）并将其接枝到环氧树脂DGEBA上[15]，作为动态交联点的DA加合物在温度诱导下通过DA键的断裂和重组实现了裂纹修复，且不会破坏固化剂糠胺（FA）形成的永久交联点，在裂纹修复后保证了材料的整体综合性能，如Fig.1所示，DA加合物中的含磷官能团还同时提升了材料的阻燃性能。

本文以环氧树脂DGEBA为基体，配合自制DOPO-FU-BMI与FA为固化剂，以来源绿色、本征阻燃的玄武岩纤维为增强体，通过热压成型工艺制备了纤维增强环氧树脂基复合材料，研究了DA加合物引入量对复合材料自修复性能和阻燃性能的影响，实现了其自修复和阻燃功能一体化，延长了其在工程制造领域的使用寿命并提升了其应用安全性，为促进FREPC的可持续化应用提供了研究思路。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

玄武岩纤维平纹织物（BF）：225 g/m^2，四川省玻纤集团有限公司；双酚A型环氧树脂（DGEBA）：工业级，环氧值0.51 mol/100 g，常州润翔化工有限公司；DOPO-FU-BMI：实验室自制[15]；糠胺（99%）、1,4-丁二醇二缩水甘油醚（95%）、2-乙基-4甲基咪唑（2E4MZ，96%）：上海阿拉丁生化科技有限公司。

1.2 树脂基体的配置

将DOPO-FU-BMI按不同质量分数加入到环氧树脂中，并在每组树脂体系中加入质量分数10%的1,4-丁二醇二缩水甘油醚以适当降低体系黏度，便于后续复合材料的制备。假设加入的DOPO-FU-BMI与DGEBA完全反应且DOPO-FU-BMI不与FA发生

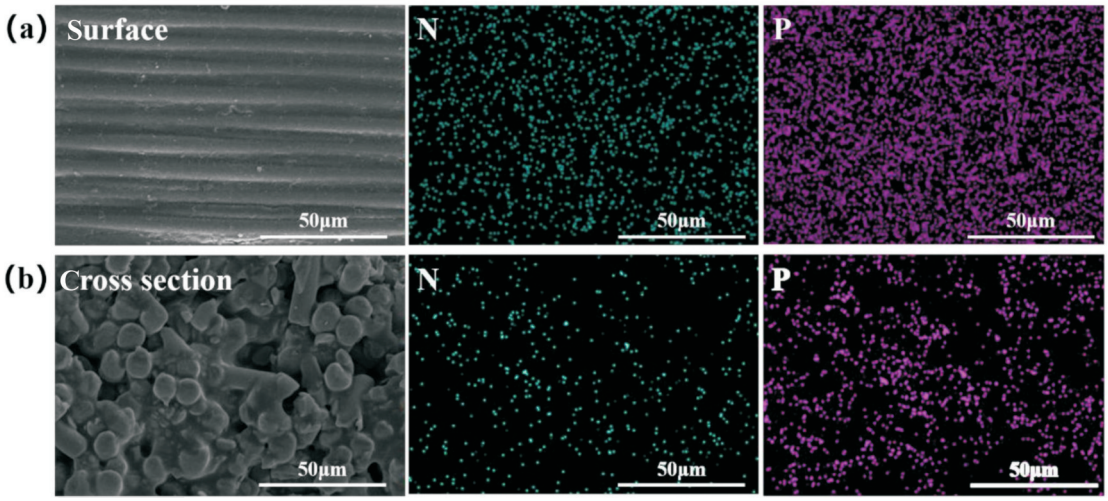


Fig. 2 SEM and EDS images of the (a) surface and (b) cross section of BFREP-25%

反应，为确保树脂基体充分固化，将FA按比例加入到树脂中，然后加入适量固化促进剂2-乙基-4-甲基咪唑，具体的树脂配方如Tab.1所示。配置的不同树脂体系经充分机械搅拌后于真空环境中脱除气泡，留待备用。

1.3　玄武岩纤维增强环氧树脂基复合材料的制备

使用涂布棒（150 μm-DMY-XB，广州德满亿仪器有限公司）将计量好的树脂体系均匀展开在聚酯膜载体上，并将玄武岩纤维布覆于其上，经覆膜机多次辊压使纤维与树脂体系充分浸润后得到玄武岩纤维/树脂预浸料，通过称量法算得预浸料中树脂与纤维的比例为30:70。最后，将准备好的预浸料以3层1组为单位有序铺叠后转移至附有脱模介质（聚酰亚胺膜）的不锈钢模具板之间，于平板硫化机上热压成型，其工艺条件为70 ℃，0 MPa预固化30 min；之后在70 ℃，1 MPa保持2 h；然后于90 ℃，1 MPa固化2 h；最后将温度升至135 ℃，固化4 h。待冷却定型后，取出得到玄武岩纤维增强环氧树脂基复合材料，各样品对应树脂配方标记为BFREP-x%DA（x=0，15，20或25）。

1.4　测试与表征

1.4.1　DA加合物的分布：使用扫描电子显微镜（SEM，Inspect F50型号，美国Thermo Fisher公司）及其搭载的X射线能谱仪（EDS）表征复合材料表面、横截面的形貌及其中DA加合物的元素分布。测试前样品表面喷金，加速电压为20 kV。

1.4.2　复合材料的热性能分析：使用热重分析仪（TGA，TGA 2型号，瑞士Mettler Toledo公司）研究复合材料的热稳定性，测试分别在氮气与空气氛围中进行，温度范围为30~700 ℃，升温速率为10 ℃/min；使用动态力学热分析仪（DMA，Q800型号，美国TA公司）测试复合材料的动态力学性能，测试频率为1 Hz，温度范围为40~160 ℃，升温速率为5 ℃/min。

1.4.3　复合材料的自修复性能评估：使用万能拉力试验机（Instron 5967型号，美国Instron公司）评估复合材料的力学性能修复水平。试样经小球冲击形成微裂纹（裂纹由试样上方45 cm处自由下落的重约7 g的钢球撞击造成），在热处理（150 ℃处理1 h，95 ℃处理12 h）诱导自修复后，在恒应变（1.67 %，拉伸位移1 mm）条件下，测试样品在修复前后的拉伸强度，以应力保留率衡量材料的自修复效率，“冲击-修复”循环2次；使用偏光显微镜（ECLIPSE LV 100POL型号，日本Nikon公司）观察单层预浸料固化的复合材料在修复前后的内部裂纹变化。

1.4.4　复合材料阻燃性能及机理分析：依据标准ASTM D2863使用极限氧指数测试仪（JF-3型号，南京江宁分析仪器有限公司）测试复合材料的极限氧指数（LOI）；依据标准ISO 5660使用锥形量热仪（FTT0007型号，英国FTT公司）对复合材料进行锥形量热测试（CCT），热流为50 kW/m^2；使用SEM观察复合材料经锥形量热仪测试后的残炭形貌；使用傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR，Nicolet 560型号，美国Nicolet公司）表征残炭的化学结构，载体使用KBr晶体，测试波长范围为400~4000 cm^{-1}；使用激光显微

拉曼光谱仪(LabRam HR Evolution型号，法国Horiba公司)测得残炭的拉曼光谱，激发波长为532 nm；使用X射线光电子能谱分析仪(XPS，Thermo Kalpha K-Alpha型号，美国Thermo Fisher公司)测得残炭的X射线光电子能谱，激发源为Al Kα射线(1486.6 eV)。

2 结果与讨论

2.1 DA加合物在复合材料中的分布

为了阐明DA加合物在复合材料中的分布情况，以BFREP-25%DA为例，利用EDS分别对其表面和断面的元素分布进行了分析，如Fig.2所示。可以观察到，复合材料中的纤维增强体与树脂基体结合良好，表面和截面缺陷较少，整个体系中氮元素和磷元素呈现均匀分布态势，其中，截面的元素分布相对更稀疏，这是因为复合材料的截面主要由增强体纤维组成，树脂含量相对较少。氮元素和磷元素的分布情况反映出DA加合物在复合材料中实现了均匀分布，这有利于复合材料裂纹自修复性能与阻燃性能的改善，也避免了由于DA加合物团聚导致的应力缺陷。

2.2 复合材料的热性能

通过TGA和DMA分析了DA加合物对复合材料热稳定性和玻璃化转变温度的影响，如Fig.3所示。Fig.3(a)显示出复合材料在氮气氛围下呈现出一步热降解过程，对应于树脂基体分子链的热降解；而其在空气氛围中则呈现2步热降解过程，如Fig.3(c)所示，分别对应于树脂基体分子链的热氧化降解和

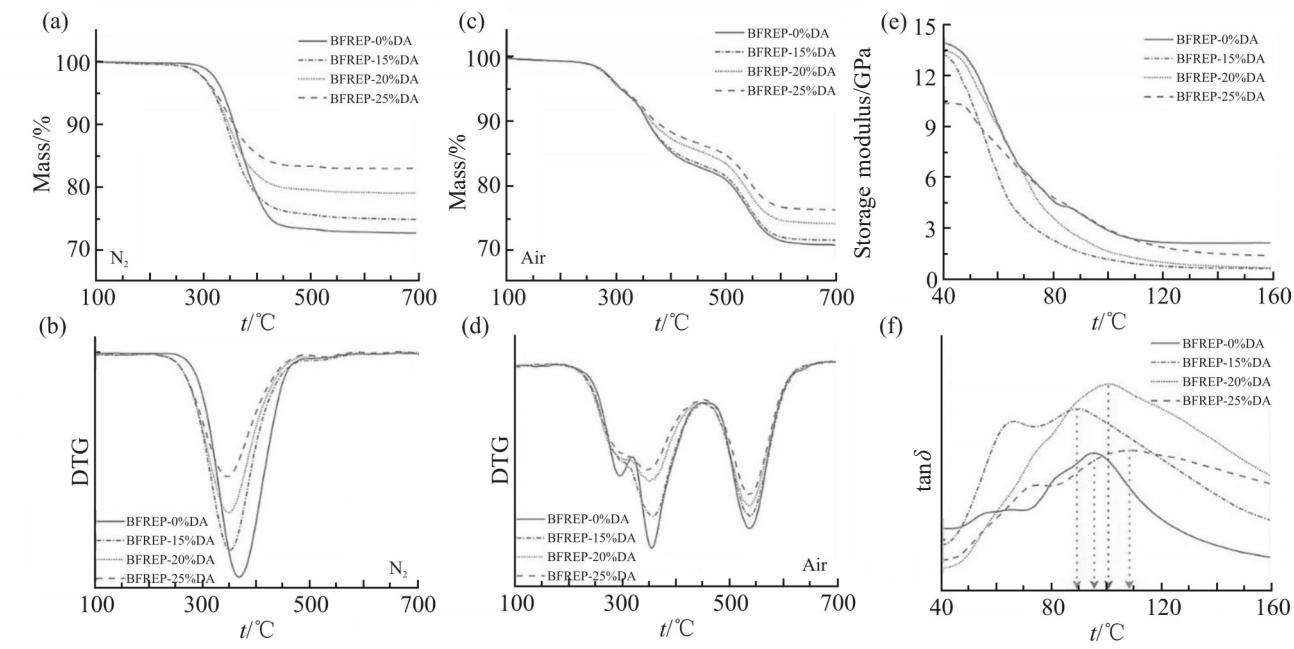


Fig. 3 Thermal properties of BFREP-x%DA: (a) TG and (b) DTG curves in nitrogen ; (c) TG and (d) DTG curves in air; (e) storage modulus and (f) tan δ measured by DMA

Tab. 2 TGA analysis results for BFREP-x%DA

Sample	$T_{5\%}$/℃		T_{max}/℃		CY_{700}/%		V_{max}/(%·min^{-1})	
	N_2	Air	N_2	Air	N_2	Air	N_2	Air
BFREP-0%DA	335.0	307.5	370.0	355.0	72.57	70.77	2.67	1.50
BFREP-15%DA	317.5	307.5	360.0	355.0	74.76	71.47	2.27	1.24
BFREP-20%DA	320.0	305.0	347.5	352.5	79.01	74.12	1.91	0.96
BFREP-25%DA	322.5	310.0	345.0	342.5	82.93	76.20	1.49	0.87

所形成残炭的进一步氧化降解[16]。

Tab.2 反映了复合材料热稳定性的具体参数。由表可知，随着DA加合物添加量的增加，经DA加合物改性的环氧树脂基复合材料的失重5%温度（$T_{5\%}$）和最大热失重率温度（T_{max}）相比未改性复合材料有所降低，这主要是因为复合材料中DA加合物的含磷基团在受热早期会降解产生多聚磷酸类物质，加速了树脂基体的分解。此外，该类降解产物可以促进炭层的形成[17]，导致残炭量（CY_{700}）增加，利于延缓材料的降解，并且DA加合物改性环氧树脂基复合材料的最大热解速率（V_{max}）明显降低，表明DA加合物的引入利于提升复合材料的热稳定性[18]。

复合材料的动态力学性能如Fig.3(e)和Fig.3(f)所示，其中tan δ随温度变化曲线的峰值所对应的温度即为材料的玻璃化转变温度（T_g）。热固性复合材料的T_g不仅与分子链柔顺性有关，还受到体系交联密度的影响。当DA加合物含量较少时（如BFREP-15%DA），复合材料的T_g有所降低，这是因为DA加合物较大的刚性分子结构与环氧基团反应形成的动态交联位点具有更大的自由体积，一定程度上降低了体系的交联密度。而当体系中引入更多的DA加合物后，树脂基体中的刚性芳香环和杂环结构增多，使得交联网络的整体刚性显著增强，此时交联密度变化的影响相对较小，导致复合材料的T_g大大提升。

2.3　复合材料的自修复性能

为了表征复合材料的裂纹修复性能，对样品进行“冲击-修复”循环实验，期间对循环第1周期和第2周期的样条进行拉伸测试，结果如Fig.4所示。对比

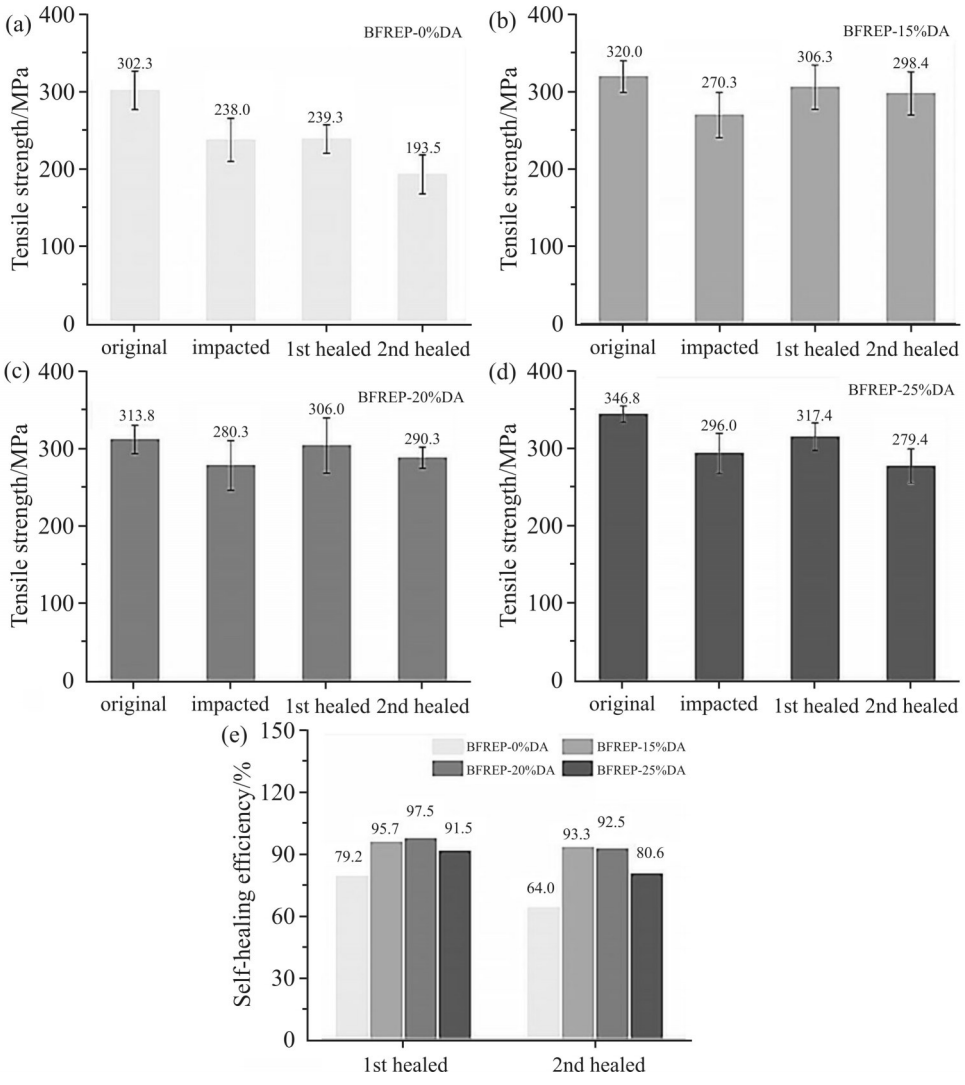


Fig. 4 (a~d) Tensile strength and (e) strength retention rate of BFREP-x%DA after impact-healing

发现，相比于未改性的环氧树脂基复合材料，经DA加合物改性复合材料的初始拉伸强度均有提升，这归因于交联网络的变化：一方面，DA加合物的引入增大了交联网络的刚性；另一方面，部分动态交联点在固化过程中发生可逆DA反应重组交联网络，使交联网络得到增强。

以复合材料“冲击-修复”后的拉伸强度保留率作为愈合效率，用以量化复合材料的自修复行为，如Fig.4(e)所示。经150 ℃处理1 h，95 ℃处理12 h的修复过程后，DA加合物改性复合材料的自修复效率明显提升，均可达80%以上。高温处理环境激发了DA加合物的rDA反应，体系中产生可局部运动的双马来酰亚胺（BMI）网络并在热驱动下不断向裂纹区填充，然后较低的温度环境又促使亲二烯体BMI与DA加合物和FA的呋喃环通过DA反应成键重组[15]，如Fig.1所示，最终实现了材料内部裂纹的愈合并表现为拉伸强度的恢复。在第1次“冲击-修复”循环后，随着DA加合物含量增多，改性复合材料的愈合效率呈先增大后减小的趋势，其中愈合效率最高达到97.5%。DA加合物的引入利于动态交联点的形成，但较多的DA加合物会增加空间位阻而不利于交联网络的修复重排，导致愈合后拉伸强度有所降低。另外，冲击过程必然会引发复合材料发生不可逆破坏，这使得复合材料拉伸强度无法全部恢复，也导致经2次“冲击-修复”循环后材料的拉伸强度进一步降低，但改性复合材料始终展现出了良好的自修复性能。

通过观察单层复合材料在“冲击-修复”过程中偏光显微镜图像的变化以直观反映材料的裂纹愈合行为。如Fig.5所示，BFREP-0%DA经小球冲击后产

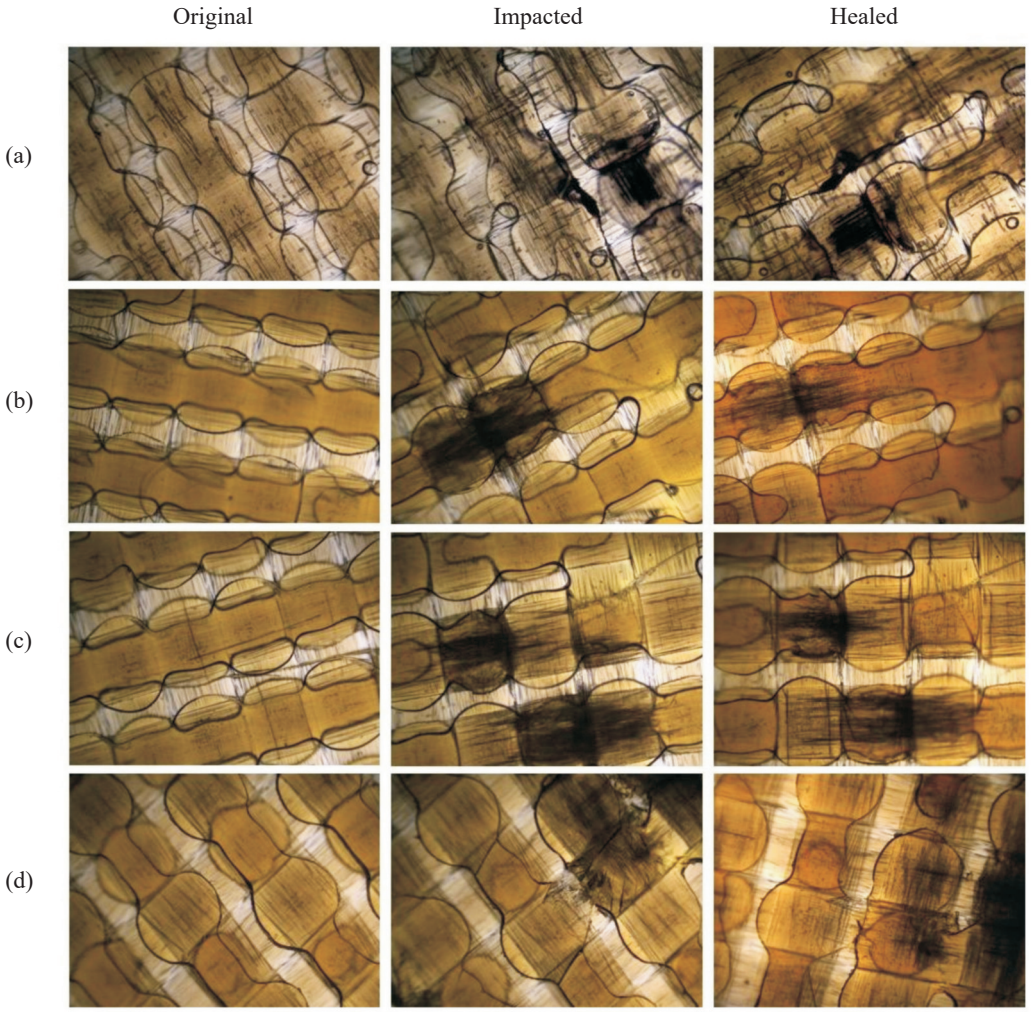


Fig. 5 Polarized microscope images of monolayer composites during impact-healing: (a) BFREP-0%DA; (b) BFREP-15%DA; (c) BFREP-20%DA; (d) BFREP-25%DA

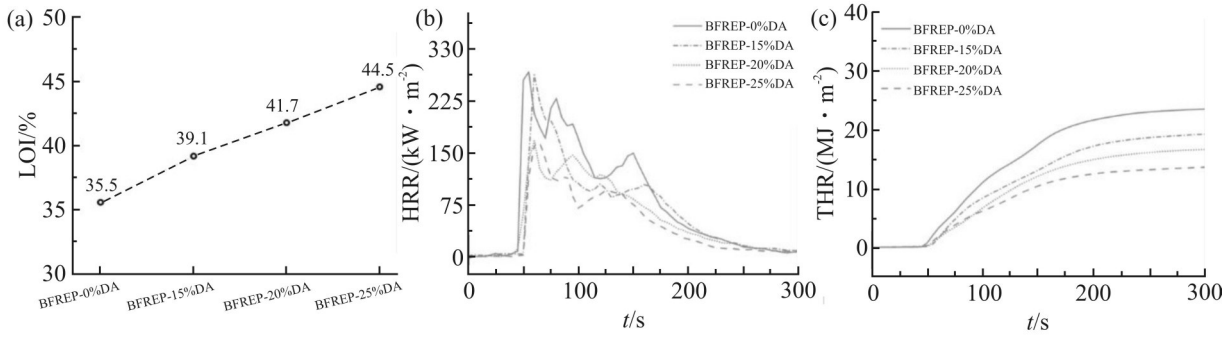


Fig. 6 Flame retardant properties of BFREP-x%DA: (a) limiting oxygen index; (b) heat release rate curve; (c) total heat release curve

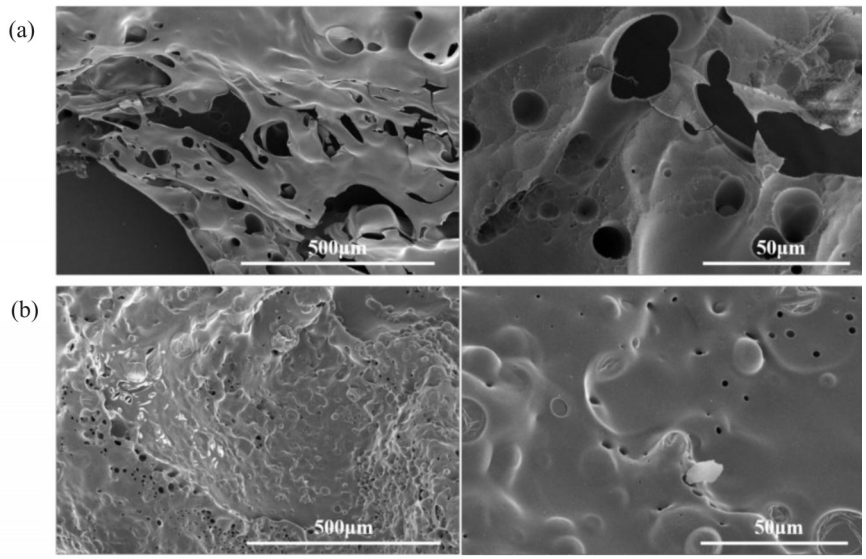


Fig. 7 SEM images of residual charcoal of (a) BFREP-0%DA and (b) BFREP-25%DA

生了黑色裂纹阴影，修复后其内部的黑色裂纹区并没有明显的变化，而改性环氧树脂基复合材料的黑色裂纹区经修复后颜色明显变浅、裂纹区范围明显减小，进一步验证了DA加合物的引入可以实现复合材料的裂纹自愈合。修复之后材料中遗留的裂纹阴影区主要归因于冲击引发的不可逆损伤。可见，DA加合物的引入实现了复合材料的裂纹修复，可以改善复合材料的内部裂纹缺陷。

2.4　复合材料的阻燃性能

如Fig.6(a)所示，不同复合材料的极限氧指数（LOI）均在难燃水平，这得益于玄武岩纤维的优异阻燃特性。同时，随着DA加合物引入量的提升，复合材料的LOI值逐渐升高，最高可达44.5%，表明DA加合物利于提升复合材料的阻燃性能。

通过锥形量热测试进一步研究了复合材料的燃烧行为，如Fig.6(b)和Fig.6(c)所示，相应的测试结果列于Tab.3中。DA加合物引入复合材料后，燃烧过程中材料的放热率（HRR）和总热量释放（THR）均明显降低，且随着DA引入量的增加而进一步降低。这是因为DA加合物中的含磷基团在外加热流环境下会较早分解，其分解产物促进了炭层的形成，这可以从残炭量（Residual）数值直观看出，进而减弱了燃烧剧烈程度。复合材料的峰值放热率（PHRR）和达到峰值放热率的时间（tPHRR）的变化趋势验证了所形成的炭层可以保护内部基体材料，避免其进一步发生燃烧破坏，并且燃烧过程中的总烟雾释放量（TSP）的降低说明炭层可以阻碍燃烧过程中的烟气排放，提升了复合材料的使用安全性。

为了阐述DA加合物改性复合材料的阻燃机理，通过多种表征方法对BFREP-0%DA和BFREP-25%DA经锥形量热测试后的残炭进行了对比研究。残炭的表观形貌如Fig.7所示，可以发现，BFREP-0%

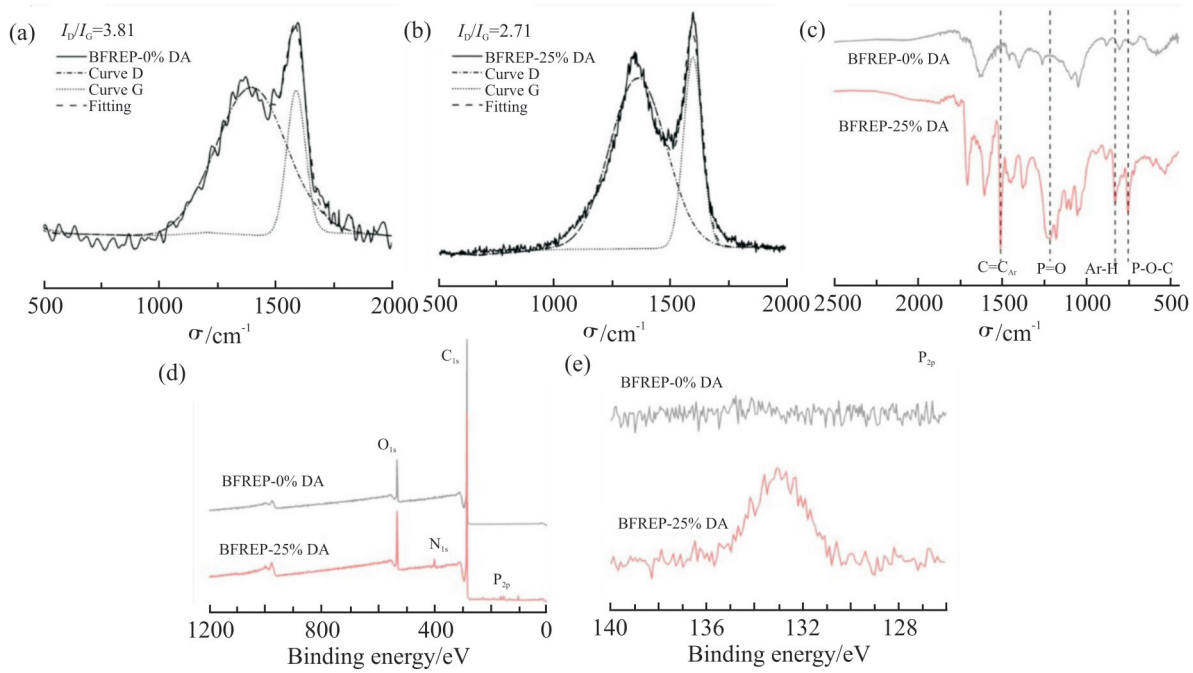


Fig. 8 Chemical structure analysis of residual charcoal of BFREP-0%DA and BFREP-25%DA: Raman spectra of (a) BFREP-0%DA residual charcoal and (b) BFREP-25%DA residual charcoal; (c) infrared spectra of residual charcoals; (d) XPS and (e) P_{2P} spectra of residual charcoals

Tab. 3 Cone calorimetry test results of BFREP-x%DA

Sample	BFREP-0%DA	BFREP-15%DA	BFREP-20%DA	BFREP-25%DA
PHRR/ (kW·m^{-2})	266.27	261.90	166.96	164.51
tPHRR/s	55	60	60	65
THR/ (MJ·m^{-2})	23.68	19.30	16.74	13.78
TSP/m^2	13.90	10.37	8.83	6.83
Residual/%	79.18	84.31	85.88	86.81

DA的残炭基本为碎片炭，无法形成膨胀炭层，且残炭多含大孔，难以有效保护内部材料。引入DA加合物后，BFREP-25%DA燃烧后的残炭量明显增多且变得更加连续致密，无大孔，不仅起到了阻隔氧气的作用，还能阻止内部可燃物质的挥发，有效提升了阻燃性能。

通过拉曼光谱仪研究了残炭的石墨化程度，以评价炭层的致密程度，结果如Fig.8(a)和Fig.8(b)所示。对于炭材料的拉曼光谱，D带无序炭（1360 cm^{-1}）与G带石墨化炭（1590 cm^{-1}）的积分强度之比（I_D/I_G）反映了炭的石墨化程度，比值越低代表着炭层更加致密[19]。通过分峰积分算得BFREP-0%DA和BFREP-25%DA的I_D/I_G分别为3.81和2.71，说明DA加合物的引入可有效提升炭层的致密程度。通过FT-IR研究了残炭的化学组成，结果如Fig.8(c)所示。相比于BFREP-0%DA，BFREP-25%DA在1215 cm^{-1}，752 cm^{-1}，1510 cm^{-1}和829 cm^{-1}处均出现了P=O，P—O—C，C—C_{Ar}和Ar—H的峰，说明DA加合物为残炭引入了较多的含磷物质与芳烃，可促进致密炭层的形成。同时Fig.8(d)和Fig.8(e)的XPS谱图进一步确定了残炭中含有来源于DA加合物的磷元素和氮元素，有利于致密炭层的形成。结合以上分析可知，作为动态交联点的DA加合物通过向体系中引入含磷官能团促进了复合材料燃烧过程中致密炭层的形成，进而实现了阻燃性能的提升。

3　结论

本研究将自制的DA加合物（DOPO-FU-BMI）与FA配合，引入到环氧树脂DGEBA中，通过热压成型工艺制备了玄武岩纤维增强环氧树脂基复合材料，实现了兼具自修复和阻燃双重功效的热可逆交联网络基FREPC的构筑。结果表明，DA加合物在复合材料中均匀分布无聚并，有利于复合材料热稳定性和玻璃化转变温度的提升；当DA加合物质量分数为20%时，2次“冲击-修复”后复合材料的强度保留率可达92.5%，并结合偏光显微镜图像证明了复合材料具有优异的裂纹愈合性能；同时，复合材料发挥了玄武岩纤维的阻燃特性优势，引入DA加合物后使得其阻燃性能进一步增强，极限氧指数最高可达44.5%，这归功于DA加合物中含磷基团促使的致密炭层。该研究制备的DA加合物改性玄武岩纤维增强环氧树脂基复合材料凭借动态可逆DA键和含磷官能团的协同作用同时提升了材料的裂纹修复性能和阻燃性能，为促进FREPC的可持续化应用提供了改进策略。

参考文献：

[1] Xie W, Huang S, Tang D, *et al*. Synthesis of a furfural-based DOPO-containing co-curing agent for fire-safe epoxy resins[J]. RSC Advances, 2020, 10: 1956-1965.

[2] Puyadena M, Calafel I, González De San Román E, *et al*. Recyclable Epoxy resin via simultaneous dual permanent/reversible crosslinking based on Diels-Alder chemistry[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2021, 222: 2100146.

[3] Ullah H, M Azizli K A, Man Z B, *et al*. The potential of microencapsulated self-healing materials for microcracks recovery in self-healing composite systems: a review[J]. Polymer Reviews, 2016, 56: 429-485.

[4] Patrick J F, Hart K R, Krull B P, *et al*. Continuous self-healing life cycle in vascularized structural composites[J]. Advanced Materials, 2014, 26: 4302-4308.

[5] Kling S, Czigány T. Damage detection and self-repair in hollow glass fiber fabric-reinforced epoxy composites via fiber filling[J]. Composites Science and Technology, 2014, 99: 82-88.

[6] Xu Y, Dai S, Zhang H, *et al*. Reprocessable, self-adhesive, and recyclable carbon fiber-reinforced composites using a catalyst-free self-healing bio-based Vitrimer matrix[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9: 16281-16290.

[7] 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.

[8] Zhang Y, Yuan L, Liang G, *et al*. Developing reversible 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: 12397-12406.

[9] Fang L, Chen T, Li X, *et al*. Wide-temperature range damping polyurea-urethane blends with self-healing capability[J]. Construction and Building Materials, 2020, 262: 119991.

[10] Liu Y L, Chuo T W. Self-healing polymers based on thermally reversible Diels–Alder chemistry[J]. Polymer Chemistry, 2013, 4: 2194-2205.

[11] You G Y, He H W, Feng B, *et al*. Synthesis and application of a novel phosphoryl thiourea-containing flame retardant for epoxy resin[J]. Chemical Papers, 2020, 74: 2403-2414.

[12] Xu Q, Zhang S, Su Z, *et al*. A novel 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide-based reactive flame retardant for epoxy resin: synthesis, properties, and comparison[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: 51688.

[13] Li W, Xiao L, Wang Y, *et al*. Thermal-induced self-healing bio-based vitrimers: shape memory, recyclability, degradation, and intrinsic flame retardancy[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 202：110039.

[14] Peng J, Xie S, Liu T, *et al*. High-performance epoxy vitrimer with superior self-healing, shape-memory, flame retardancy, and antibacterial properties based on multifunctional curing agent[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 242: 110109.

[15] Lian T, Zhang S, Xu Q, *et al*. Self-healing and flame-retardant modifications of epoxy resins by the Diels-Alder release-delivery strategy for a high-efficiency and green application[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62: 6019-

6031.

[16] Wang P, Cai Z. Highly efficient flame-retardant epoxy resin with a novel DOPO-based triazole compound: thermal stability, flame retardancy and mechanism[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 137: 138-150.

[17] Cheng X W, Zhu Q, Jin W J, *et al*. Durable functional modification of silk fabric with reactive P/N/S-containing flame retardant[J]. Thermochimica Acta, 2022, 707: 179115.

[18] Duan H, Chen Y, Ji S, *et al*. A novel phosphorus/nitrogen-containing polycarboxylic acid endowing epoxy resin with excellent flame retardance and mechanical properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 121916.

[19] Yang S, Huo S, Wang J, *et al*. A highly fire-safe and smoke-suppressive single-component epoxy resin with switchable curing temperature and rapid curing rate[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 207: 108601.

Preparation and Properties of Self-Healing and Flame-Retardant Functionally Integrated Basalt Fiber-Reinforced Epoxy Resin Matrix Composites

Lianhui Chen[1], Linan Dong[2], Tingting Lian[1], Shengchang Zhang[1], Qibin Xu[1], Mengjin Jiang[1], Pengqing Liu[1]

(*1.College of Polymer Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;*
2. Chongqing Institute of Metrology and Quality Inspection, Chongqing 401121, China)

ABSTRACT: Fiber-reinforced epoxy resin matrix composites (FREPC) are often limited in practical applications due to crack failure and combustion damage. In this study, a self-made DA adduct DOPO-FU-BMI in coordination with furfuryl amine (FA) was introduced into the epoxy resin matrix DGEBA, and basalt fiber-reinforced epoxy resin matrix composites with both self-healing and flame-retardant dual functionality were prepared through hot compression molding. The results show that the DA adducts are uniformly distributed in the composites and improve the thermal stability and glass transition temperature of the composites. The crack healing of composites was realized through reversible Diels-Alder (DA) reaction, and the strength retention rate of the composites is as high as 92.5% after two impact-healing cycles with the addition of DA adducts at a level of 20%. Simultaneously, the composites take advantage of the flame retardant properties of basalt fibers (BF), and by introducing the DA adducts, the flame retardant properties are further enhanced, with the limiting oxygen index (LOI) up to 44.5%, which is 25.4% higher than that of the unmodified composites.

Keywords: self-healing; flame retardant properties; basalt fibers; epoxy resin matrix composites; reversible Diels-Alder reaction