http://pmse.scu.edu.cn

可降解阻燃香草醛基环氧树脂的制备及性能

金昊晟[1,2], 郑 波[1], 颜 春[1], 祝颖丹[1], 刘 东[1], 徐海兵[1], 刘小青[3], 代金月[3]

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 全省精密驱动与智能机器人技术重点实验室, 浙江 宁波 315201;
2. 浙江工业大学 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310014;
3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 海洋关键材料全国重点实验室, 浙江 宁波 315201)

摘要:为提升环氧树脂的阻燃性和可降解性,文中以香草醛为主要原料合成了香草醛基环氧单体(Van-EP);以阻燃单元六氯环三磷腈为主要原料合成了六(4-氨基苯氧基)环三磷腈(HACP),将其作为阻燃剂兼固化剂,制备了交联密度高的香草醛基可降解阻燃环氧树脂(HVEP),研究了其固化行为、热稳定性、降解性能、力学和阻燃性能。通过非等温差示扫描量热法对 HVEP 体系的固化行为进行了分析,采用自催化模型获得其固化动力学参数,发现拟合得到的曲线与实验曲线基本吻合,表明自催化模型在 2.5~20 K/min 的升温速率范围内能较好地描述 HVEP 体系的固化反应过程。通过外推法确定了体系的固化工艺:120 ℃固化 2 h,150 ℃固化 2 h。在该工艺条件下制备的 HVEP 树脂的弯曲强度和冲击强度分别为 153 MPa 和 2.74 kJ/m^2;其热稳定性与商用环氧树脂相当,其在 1000 ℃时的残碳率高达 48.4%。HVEP 树脂具有优异的阻燃性能,其极限氧指数为 28.4%,垂直燃烧等级达到了 UL-94 V-0 级。另外,HVEP 树脂具有较好的降解性能,在 0.2 mol/L 的 HCl 溶液(THF/H_2O 体积比 8/2)中,降解速率可达 0.29 mg/(mL·h)。HVEP 树脂分子链中含有环三磷腈和席夫碱阻燃结构单元,席夫碱结构同时具有可降解性,从而使其兼具良好的力学、阻燃和降解性能,对拓宽其应用领域具有重要意义。

关键词:环氧树脂;固化动力学;热稳定性;阻燃性能;降解性能
中图分类号:TB323.5 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)07-0110-11

环氧树脂(EP)是三大通用热固性树脂之一,具有优异的力学性能、热稳定性、耐化学腐蚀性等,广泛应用于航空航天、汽车工业、风力发电、电子电器等领域。然而环氧树脂固化后具有不溶、不熔的特性,大量废弃的环氧树脂材料难以再加工和回收利用,通常进行填埋和焚烧处理,由此产生的环境污染及资源浪费阻碍了热固性树脂材料的应用和可持续发展[1]。生物基环氧树脂以可再生资源为主要原料,可减少对化石资源的消耗,同时也能降低石油基环氧树脂在生产和使用过程中对环境的影响[2]。另外,大多数环氧树脂的极限氧指数较低,属于易燃材料,极大限制了其在高耐火要求领域的应用。因此,开发生物基可降解、阻燃环氧树脂对拓宽其应用领域及促进资源可持续发展具有重要意义。

环氧树脂的固化过程是一个涉及复杂化学交联反应的动态过程,其反应机理主要基于环氧基团与固化剂的亲核加成反应。在此过程中,环氧基团开环形成三维网络结构,伴随着体系黏度的急剧上升、自由体积的收缩以及官能团转化率的变化。固化速率过快,会使树脂体系内部体积收缩不均匀,容易导致应力集中,产生微裂纹等缺陷,从而降低复合材料的性能。研究环氧树脂体系的固化反应动力学,可

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0113
收稿日期: 2025-08-11
基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB3709804); 浙江省“尖兵”研发攻关计划(2026LDC01002(JT)); 国家区域创新发展联合基金(U23A2067); 浙江省自然科学基金白马湖联合基金(LBMHZ26E060005)
通讯联系人: 颜春, 主要从事树脂基复合材料的制备及性能研究, E-mail: yanchun@nimte.ac.cn;
祝颖丹, 主要从事复合材料设计、制造和装备技术等基础研究与应用工作, E-mail: y.zhu@nimte.ac.cn

定量描述固化度随固化时间的变化规律,有助于理解其固化过程中复杂的化学交联过程。对于生物基可降解、阻燃环氧树脂的固化反应动力学的研究,目前主要集中在计算树脂固化反应的表观活化能。李雪梅等[3]合成了一种含有席夫碱结构的本征阻燃型环氧树脂,通过研究其固化动力学,计算得到其表观活化能高于商用环氧树脂,但未对其固化行为进行模拟。大量研究表明,在环氧树脂的固化动力学模型中,自催化模型可以很好地模拟其固化过程[4-8]。另外,通过其固化过程时间-温度-固化度之间的关系,可优化固化工艺参数,有利于制备性能优异的 EP 复合材料。

为制备阻燃和力学性能兼优的可降解环氧树脂,本文采用香草醛基环氧单体(Van-EP)及阻燃剂兼固化剂六(4-氨基苯氧基)环三磷腈(HACP)通过两步法制备了生物基可降解阻燃环氧树脂(HVEP)。采用非等温差示扫描量热仪研究了 HVEP 的固化动力学,通过自催化模型对其固化行为进行了拟合,用外推法确定了其固化工艺。并制备了 HVEP 树脂,对其热稳定性、力学性能、阻燃性能和降解性能进行了表征。

1　实验部分

1.1　原料及仪器

香草醛、对硝基苯酚:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;六氯环三磷腈:纯度≥99%,山东淄博蓝印化工;乙醇、甲醇、丙酮、四氢呋喃、二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、盐酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;商用环氧树脂:EpoTech 167A/B,广州博汇新材料科技股份有限公司;碳纤维平纹布:中复神鹰 T700 级 12K 碳纤维:常州宏发纵横新材料科技股份有限公司。

旋转蒸发仪:R205 型,上海申生科技有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):Nicolet 6700 型,美国 Thermo 公司;核磁共振谱仪(NMR):Avance Ⅲ型,瑞士 Bruker 公司;差示扫描量热仪(DSC):DSC 214 型,德国 Netzsch 公司;热失重仪(TGA):TG 209F1,德国 Netzsch 公司;冷场高分辨扫描电镜(SEM):Regulus 8230 型,日本 Hitachi 公司;真空硫化机:FCC-D 型,宜兴市宜轻机械有限公司;万能试验机:5567 型,美国 Instron 公司;塑料冲击试验机:GT-7045-HML 型,高铁检测仪器有限公司。

1.2　HVEP 树脂的制备

HVEP 树脂的制备分为两步。第 1 步,以香草醛为主要原料制备 Van-EP[9],以六氯环三磷腈和对硝基苯酚为主要原料制备 HACP[10]。在配有磁子的 1 L 三口烧瓶中依次加入 50.0 g Van-EP、31.3 g HACP 和适量无水丙酮,然后将三口烧瓶放置在恒温磁力搅拌器中,设定温度为 50 ℃,搅拌反应 5 h 后,HACP 的氨基与 Van-EP 中的醛基脱水缩合反应生成含有席夫碱结构的环氧化合物(pre-HVEP),然后向体系中补加 15.7 g HACP,待其完全溶解后,在 50 ℃进行旋转蒸发浓缩,去除大部分溶剂后置于真空烘箱中,在 50 ℃继续干燥 6 h,得到含有席夫碱结构的环氧化合物与 HACP 固化剂的混合物。第 2 步,将干燥的混合物研磨成粉料,然后称量 133.0 g 置于 160 mm×160 mm×4 mm(长×宽×厚)的平板模具中,放入真空硫化机中进行模压成型。待模具温度降至室温后,将样品从模具中取出,即得到固化的 HVEP 树脂[11],其密度约为 1.29 g/cm^3。HVEP 纯树脂板的制备路线如 Fig.1 所示。

1.3　商用 EP 树脂的制备

将环氧组分 A 与固化剂组分 B 按 100∶27 的质量比混合均匀后,先置于真空烘箱中脱除气泡,然后将其缓慢倒入模具中,固化制度为在 75 ℃固化 30 min,然后升温至 145 ℃,固化 2 h,降温至室温后,取出样品,在车床上将样品表面打磨平整。

1.4　测试与表征

1.4.1　*核磁共振分析*:测试频率为 400 MHz,扫描次数为 16 次。所有测试样品在测试前均经过干燥处理,然后溶于氘代试剂中,分别进行氢谱、碳谱或磷谱测试。

1.4.2　*傅里叶变换红外光谱分析*:采用 KBr 压片法进行制样,测试波数范围为 400~4000 cm^{-1},扫描次数为 32 次,所有测试样品在测试前均经过 80 ℃真空烘箱干燥 12 h。

1.4.3　*固化行为分析*:采用 DSC 对 HVEP 树脂体系进行非等温测试。N_2 气氛,气体流速为 40 mL/min。温度范围为 25~200 ℃,升温速率分别为 2.5 K/min,5 K/min,10 K/min,15 K/min 和 20 K/min。

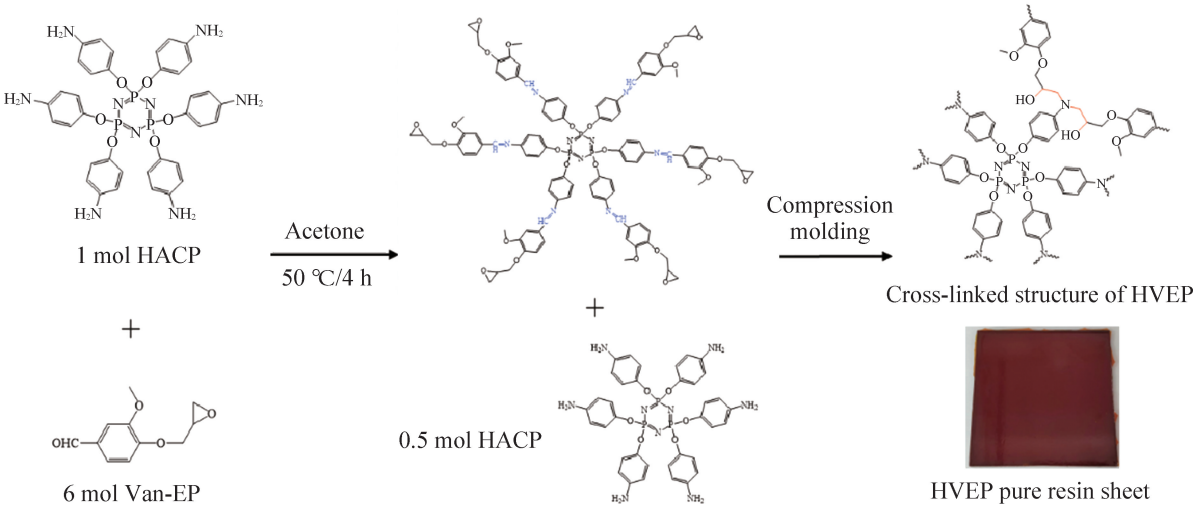


Fig. 1 Preparation of HVEP pure resin sheets

1.4.4 热失重分析：采用 TGA 对 HVEP 树脂进行热稳定性测试。N_2 气氛，温度范围为 25～800 ℃，升温速率为 10 ℃/min。

1.4.5 力学性能测试：HVEP 树脂的弯曲测试按照标准标准 ASTM D790 执行，样条尺寸为 127 mm×12.7 mm×3.2 mm，跨距为 51.2 mm，加载速度为 1 mm/min，每组样品取 5 个有效数据。缺口冲击强度测试按照国标 GB/T 1843—2008 执行，所用摆锤能量为 1 J，每组样品取 10 个有效数据。

1.4.6 扫描电子显微镜表征：采用 SEM 对样品的微观形貌进行分析。测试前对样品进行 120 s 喷铂处理。

1.4.7 极限氧指数测试：极限氧指数（LOI）测试参照国标 GB/T 2406.2—2009，样条尺寸为 100 mm×10 mm×4 mm，测试前调整好氧浓度并稳定 30 s。

1.4.8 垂直燃烧试验：垂直燃烧（UL-94）等级测试参照国标 GB/T 2408—2008。测试样条尺寸为 125 mm×13 mm×3.2 mm，进行 2 次 10 s 的点燃测试，记录相关数据。

1.4.9 降解试验：将尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm 的 HVEP 分别浸泡在不同组成的降解液中，密封，分别在 25 ℃和 50 ℃降解。降解一定时间后，将样品从溶液中取出，用四氢呋喃清洗数次后，放入 50 ℃烘箱中干燥，直至样品质量恒定，记录此时样品质量和降解时间，通过质量变化计算降解率（D_d）和降解速率（D_r）。相关计算公式如式（1）和式（2）所示

$$D_d = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \quad (1)$$

$$D_r = \frac{m_0 - m_t}{V \cdot t} \quad (2)$$

式中：m_0——初始样品质量，mg；m_t——降解特定时间后样品的质量，mg；V——降解溶液的体积，mL；t——降解时间，h。

2 结果与讨论

2.1 pre-HVEP 的结构

在制备 pre-HVEP 的过程中，HACP 中的氨基能与 Van-EP 中的醛基和环氧基团反应，但由于反应活性不同，可通过控制温度实现环氧体系的分级反应。已有研究证明，氨基与醛基反应生成席夫碱结构的过程更容易发生，因此，在 pre-HVEP 中，主要生成的结构为席夫碱。Fig.2 为反应体系在 50 ℃不同反应时间时体系结构的变化，从中可以看出，随着反应时间延长，在 δ8.4 附近的亚胺键质子的吸收峰强度逐渐增强，表明有越来越多的席夫碱结构生成。而 δ2.7，δ2.8 和 δ3.4 附近的环氧基团质子的吸收峰没有发生显著变化，表明大多数环氧基团未参与反应。

为准确表征 pre-HVEP 的结构，对其进行了 FT-IR 测试，结果如 Fig.3 所示。可以看出，pre-HVEP 在 1680 cm^{-1} 处醛基的吸收信号消失，同时在 1600 cm^{-1} 处出现亚胺键的吸收峰，表明 Van-EP 中的醛基参与反应生成了亚胺键，在 908 cm^{-1} 处依旧存在环氧基

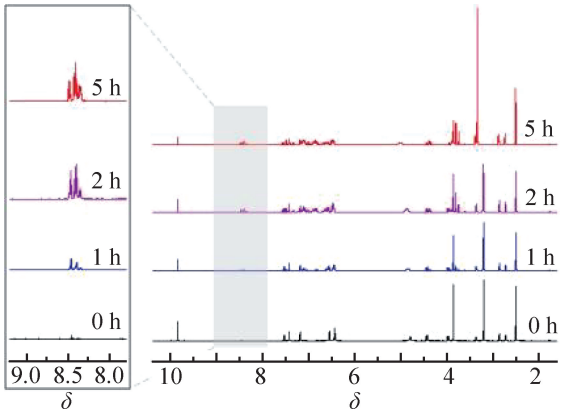


Fig. 2　^{1}H-NMR spectra of pre-HVEP at different reaction time

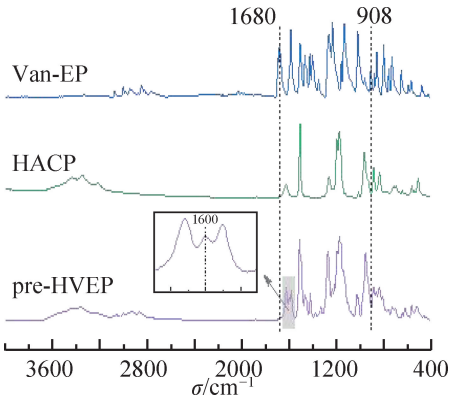


Fig. 3　FT-IR spectra of pre-HVEP, HACP and Van-EP

团的信号,说明 pre-HVEP 结构中存在席夫碱结构以及大量未反应的氨基和环氧基团。综上所述,可以证明 pre-HVEP 基本符合预先设计的结构。

2.2　HVEP 树脂的固化行为模拟

2.2.1　自催化模型:采用非等温 DSC 对 HVEP 树脂进行固化动力学分析,升温速率(β)分别为 2.5 K/min,5 K/min,10 K/min,15 K/min 和 20 K/min。测试结果如 Fig.4 所示,不同升温速率下的 DSC 曲线均表现出单一的固化放热峰,且随着升温速率提高,放热峰峰值温度向高温方向偏移。这是由于固化反应的进行需要一定的时间,升温速率越高导致放热峰滞后越明显,所以表现出放热峰向高温方向偏移[12]。

利用双参数自催化动力学模型对 HVEP 的固化动力学进行研究,引入 Malek 等转化率(等固化度)法方程(式(3))[13]

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)f(\alpha) \qquad (3)$$

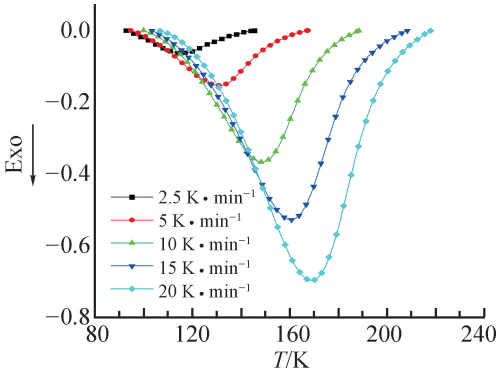


Fig. 4　DSC curves of HVEP at different heating rates

式中:α——固化度;$f(\alpha)$——α 的函数,$f(\alpha)=\alpha^m(1-\alpha)^n$,$m$,$n$ 分别为独立的反应级数;A——指前因子;E_a——表观活化能,J/mol;R——理想气体常数;T——绝对温度,K;t——固化时间,s。

对式(3)两边同时进行对数变换可得式(4)

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)=\ln A+m\ln\alpha+n\ln(1-\alpha)-\frac{E_a}{RT} \qquad (4)$$

其中,固化度可由非等温 DSC 曲线中放热峰的积分进行归一化后求得。Fig.5 是不同升温速率下的 α 随温度的变化曲线。从图中可以看出,不同升温速率下 α-T 的曲线形状均呈现出“S”型,具有自催化反应的典型特征。在固化前期,反应速率逐渐增加,这是由于固化反应是放热反应,反应放出的热量会进一步促进固化反应的进行。在固化后期,反应速率逐渐降低,这是由于固化反应后期活性基团基本反应完全,且环氧树脂的交联密度不断提高,体系中分子链段的运动受阻,反应基团相互碰撞的几率减小,导致反应速率降低。

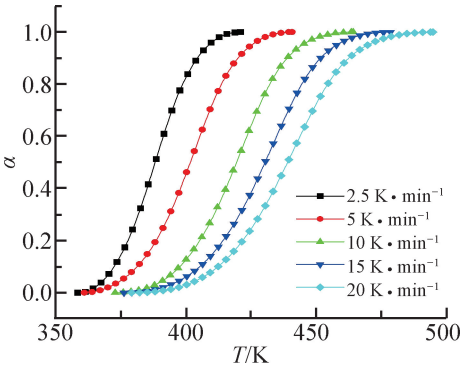


Fig. 5　Relationship between curing degree (α) and temperature (T) at different heating rates

根据 DSC 数据，通过式(4)可以拟合出不同固化度下 $\ln(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)$ 与 $1/T$ 之间的线性关系，如 Fig.6(a)所示，其中截距为 $\ln A+m\ln\alpha+n\ln(1-\alpha)$，斜率为 $-E_a/R$。由此可求得固化反应的活化能，活化能和固化度的关系如 Fig.6(b)所示。可以看出，E_a 随着 α 的增加而略微增加，将 α 在[0.2~0.8]之间的活化能取平均值后得到 E_a 为(46.51±0.97)kJ/mol。

为了便于固化动力学参数 m 和 n 的求解，Malek 引入了相关判定方程 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$，如式(5)和(6)所示[14]

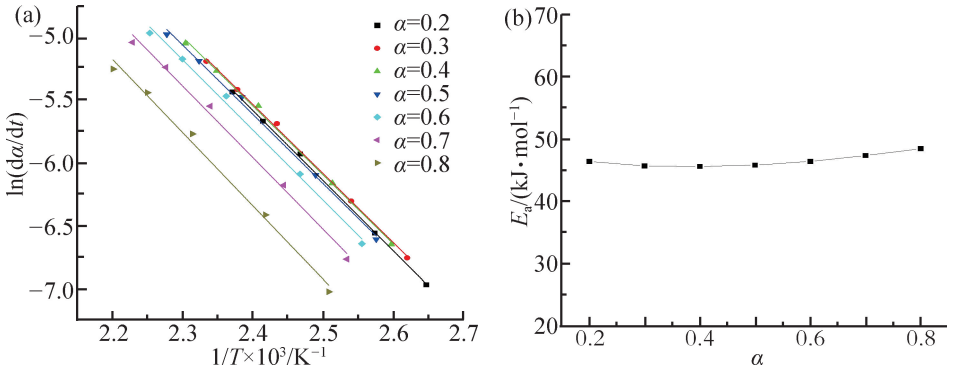


Fig. 6 (a) Linear fitting curves of $\ln(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)$ and $1/T$ within the range of $0.2\leqslant\alpha\leqslant0.8$; (b) variations of activation energy (E_α) versus α

$$y(\alpha)=\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)\exp(x) \tag{5}$$

$$z(\alpha)=\pi(x)\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)\frac{T}{\beta} \tag{6}$$

式中：$x=E_a/RT$；β——升温速率；$\pi(x)$——Semun-Yang 提出的温度积分四阶有理近似表达式[15]，如式(7)所示

$$\pi(x)=\frac{\exp(-x)}{x}\cdot\frac{x^3+18x^2+88x+96}{x^4+20x^3+120x^2+240x+120} \tag{7}$$

将上述求得的 E_a 代入到 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 方程中，可得到 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 与 α 之间的关系，进行归一化处理后如 Fig.7 所示。

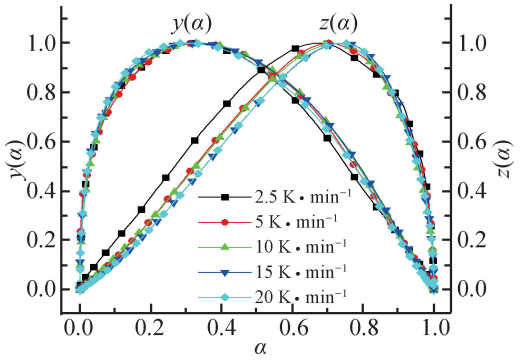


Fig. 7 Variations of Malek determination equation $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$ versus α

将 DSC 曲线(Fig.4)中峰值温度对应的 α 记为 α_p，$y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$ 最大值对应的 α 分别记为 α_M 和 α_p^∞，不同升温速率下的 α_p，α_M 和 α_p^∞ 如 Tab.1 所示。根据 Sestak-Berggren 经验动力学模型(自催化模型)(式(8))

$$\ln\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\cdot\exp(x)\right)=n\ln[\alpha^P(1-\alpha)]+\ln A \tag{8}$$

Tab. 1 α_p, α_M and α_p^∞ obtained by DSC

Heating rate/(K·min^{-1})	α_p	α_M	α_p^∞
2.5	0.50	0.33	0.67
5	0.56	0.33	0.70
10	0.56	0.32	0.71
15	0.57	0.33	0.74
20	0.56	0.30	0.74

可以看出，在理论上，$\ln[(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)\cdot\exp(x)]$ 与 $\ln[\alpha^P(1-\alpha)]$ 呈线性关系，根据相关数据作图得到线性关系如 Fig.8 所示。其中，$P=m/n$，且 $P=\alpha_M/(1-\alpha_M)$，根据式(8)的斜率可以得到动力学参数 n，进一步可求得动力学参数 m。Tab.2 列出了所求得的固化动力学参数。

Tab. 2　Curing kinetic parameters of autocatalytic model of HVEP resin

Heating rate /(K·min^{-1})	E_a /(kJ·mol^{-1})	ln$A$	Av−ln$A$	m	Av−m	n	Av−n	Correlation index(R^2)
2.5	46.51	8.78	8.80	0.51	0.47	1.04	1.00	0.9974
5		8.76		0.46		0.95		0.9987
10		8.86		0.47		0.99		0.9990
15		8.82		0.49		0.99		0.9990
20		8.78		0.44		1.04		0.9969

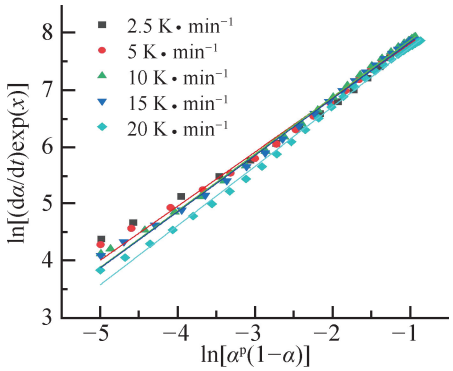


Fig. 8　Plots of ln[(dα/dt)·exp(x)] and ln[α^p(1−α)]

将上述分析所求得的参数代入到固化动力学模型方程,可得到式(9)

$$\frac{d\alpha}{dt}=\exp(8.80)\cdot\exp\left(-\frac{46509}{RT}\right)\alpha^{0.47}(1-\alpha) \quad (9)$$

计算得到的与实验所得的 dα/dt − T 曲线如 Fig.9 所示。从中可以看出,模型方程拟合曲线与实验曲线基本吻合,说明自催化模型能够在一定程度上描述 HVEP 树脂的固化过程。

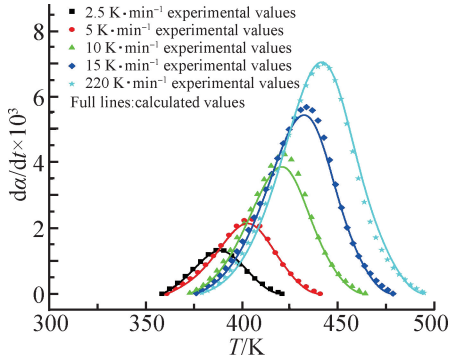


Fig. 9　Comparison of experimental values and autocatalytic model calculations during the curing process of HVEP resin

2.2.2　固化工艺:环氧树脂体系的固化温度采用 β-T 外推法来确定[16]。首先从 DSC 曲线中提取不同升温速率下固化放热峰的起始温度(T_i)、峰值温度(T_P)和终点温度(T_f),然后分别进行线性拟合,结果如 Fig.10(a)所示,外推温度分别为 83.2 ℃,113.4 ℃和 144.1 ℃。

利用 2.2.1 节求得的固化动力学方程,分别在 80~150 ℃对其进行积分,得到不同温度时固化度与时间的关系,结果如 Fig.10(b)所示。可以看出,HVEP 树脂的固化反应受温度影响很大,根据计算,其在 80 ℃反应 156 min 才能达到 99.9% 的固化度,而在 150 ℃仅需反应 11 min 即可达到 99.9% 的固化度。在实际操作过程中,为了减少快速固化带来的内应力等问题,常进行分段固化,固化温度分别为 120 ℃和 150 ℃。考虑到聚合物传热效率较低,需要对其延长保温时间,最终确定固化工艺为 120 ℃固化 2 h,150 ℃固化 2 h。将固化后的树脂进行 DSC 温度扫描测试,发现没有放热峰出现,表明在该固化工艺下,HVEP 树脂可以完全固化。

2.3　HVEP 树脂的热稳定性

Fig.11(a)为 HVEP 树脂与商用 EP 树脂的 TGA 曲线。从中可以看出,HVEP 树脂的初始降解温度($T_{d5\%}$)为 321 ℃,商用 EP 树脂的 $T_{d5\%}$ 为 327 ℃。HVEP 树脂在 1000 ℃时的残碳率高达 48.4%,远高于商用 EP 的 7.2%。这主要是由于 HVEP 树脂中含有席夫碱和苯环结构,在高温时席夫碱发生自交联,促进了稳定炭层的形成。Fig.11(b)为 HVEP 树脂与商用 EP 树脂的 DTG 曲线。HVEP 树脂的最大降解速率温度(T_{max})为 348 ℃,商用 EP 树脂的 T_{max} 为 351 ℃,说明两者具有相当的热稳定性。

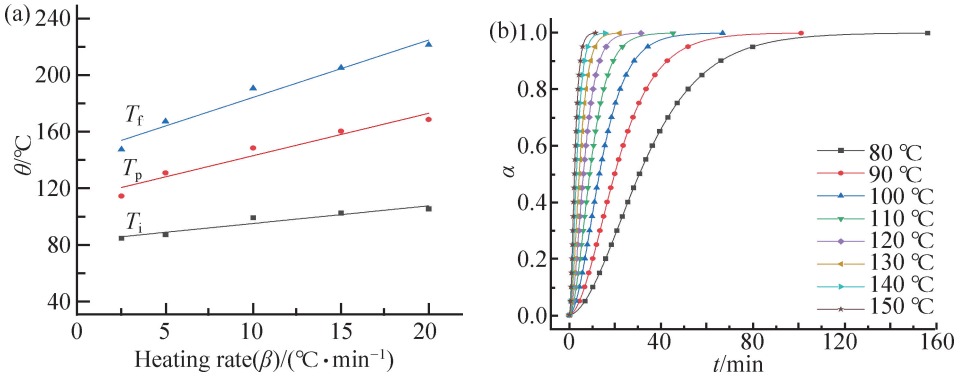


Fig. 10 (a) Linear fitting lines of characteristic curing temperatures and heating rates; (b) α relationship chart with time during the curing process at 80~150 ℃

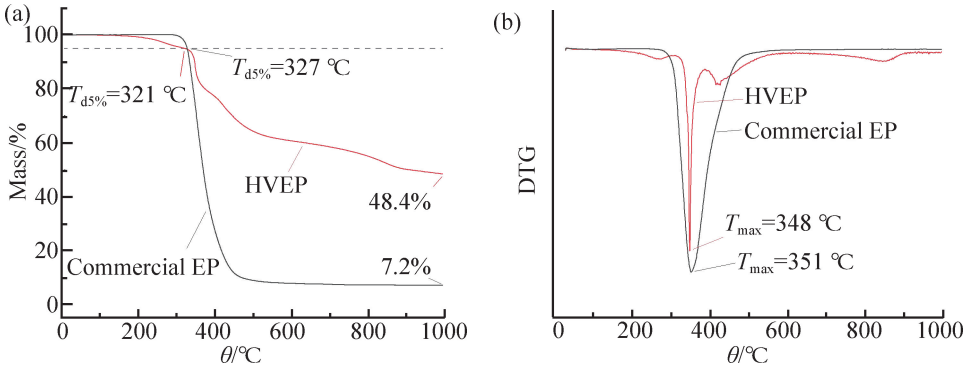


Fig. 11 (a) TGA and (b) DTG curves of HVEP resin and commercial EP resin

2.4 HVEP 树脂的力学性能

对 HVEP 树脂和商用 EP 树脂的弯曲和冲击性能进行了测试,结果如 Fig.12 所示。Fig.12(a)为 HVEP 与商用 EP 树脂的弯曲性能图。从图中可以看出,HVEP 树脂的弯曲强度和弯曲模量分别为 153.7 MPa 和 4.1 GPa,明显高于商用 EP 树脂。这主要归因于 HVEP 树脂分子链中含有大量刚性苯环结构,且具有更高的交联密度,从而提升了其弯曲性能。但 HVEP 树脂的冲击强度明显低于商用 EP 树脂,如 Fig.12(b)所示。主要原因是商用 EP 为双酚 A 型环氧树脂,其分子链中含有柔性脂肪链和醚键结构,有助于吸收冲击能量。进一步通过 SEM 观察了冲击后的断面形貌,结果如 Fig.13 所示。从 Fig.13(a)中可以明显地观察到,HVEP 树脂破坏后的断面呈现整齐平行的裂纹,具有典型的脆性断裂特征;从 Fig.13(b)中可以看到,商用 EP 树脂的断面

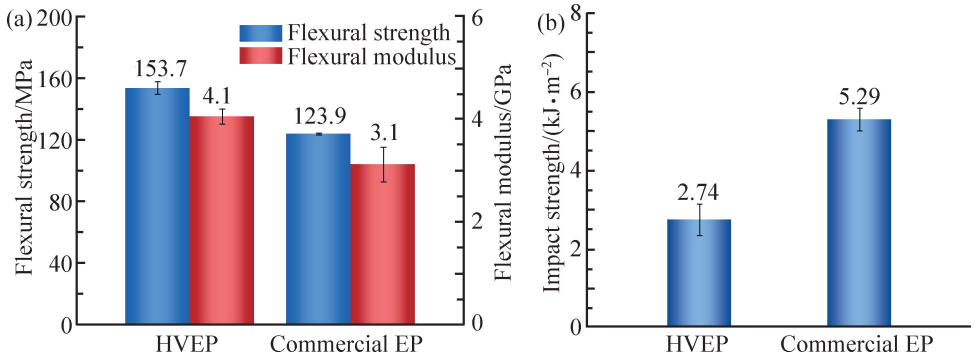


Fig. 12 (a) Bending performance and (b) impact performance of HVEP resin and commercial EP resin

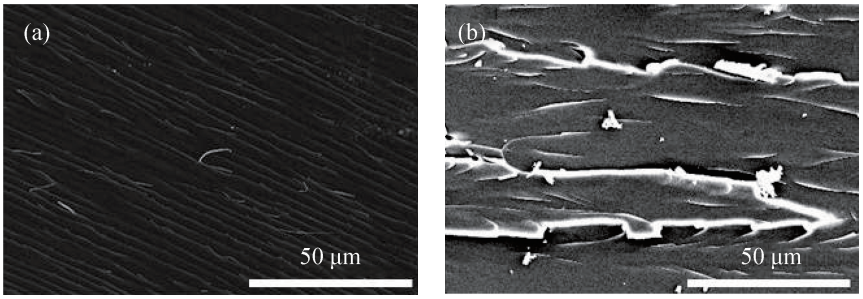


Fig. 13　SEM images of the impact section: (a) HVEP; (b) commercial EP

有明显的塑性变形及裂纹偏转现象,表明其在破坏过程中吸收了更多的能量。该微观形貌特征与其冲击性能表现一致。

2.5　HVEP 树脂的阻燃性能

HVEP 树脂的极限氧指数与垂直燃烧性能结果列于 Tab.3 中。商用 EP 的 LOI 为 23.8%,燃烧过程中产生熔滴,无阻燃等级。HVEP 树脂的 LOI 为 28.4%,阻燃等级达 UL-94 V0 级,这可能与 HVEP 树脂中含有大量的 P 元素和席夫碱结构有关。P 元素在燃烧过程中会生成偏磷酸,导致碳链脱水,形成炭层;席夫碱结构在高温能发生自交联,促进稳定炭层的形成[17],在二者的协同作用下,所形成的稳定炭层结构可以隔绝热和氧的交换,同时防止熔滴的产生,起到良好的阻燃作用。

Tab. 3　LOI and UL-94 results of HVEP

Sample	LOI/%	UL-94			
		t_1/s	t_2/s	Flaming drips	Rating
Commercial EP	23.8	>120		Yes	NR
HVEP	28.4	4	0	No	V-0

2.6　HVEP 树脂的降解性能

席夫碱(亚胺键)结构在酸性条件下会发生亚胺的水解反应、胺-亚胺交换反应和亚胺复分解反应,这些特性赋予了含席夫碱结构环氧树脂的可再加工性和可降解性[18-20]。为了探索 HVEP 树脂最优的降解条件,分别对降解溶液组成、酸度和温度进行了系统的分析。如 Fig.14(a)所示,HVEP 树脂在乙醇(EtOH)、甲醇(MeOH)、丙酮(ACE)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中的宏观降解率为负值。其主要原因可能是在以上溶剂中,树脂的降解速率非常缓慢,仅发生了部分水解,水解部分的链段在以上溶剂中的溶解性较差,仍然保留在树脂的交联网络中,因此,水解后样品的质量增加,从而导致降解率为负值。在四氢呋喃(THF)和二甲基亚砜(DMSO)中,HVEP 树脂发生了宏观上的降解,但在二甲基亚砜中的降解速率较低,在四氢呋喃中 HVEP 树脂能够实现较快地降解。这可能是由于不同的有机溶剂具有不同的极性,对 HVEP 树脂的浸润性不同,同时,有机溶剂应当对相应的降解产物有较好的溶解性,只有满足以上 2 点的有机溶剂才有可能具有较好的降解效率。如 Fig.14(b)所示,相较于 25 ℃,HVEP 树脂在 50 ℃的 THF/H_2O 溶液中的降解速率显著提高,说明升高温度能促进席夫碱的降解。HVEP 树脂在 25 ℃降解速率非常低,这是因为 HVEP 树脂具有特殊的结构,亚胺键的两端均与苯环相连,形成了共轭作用,提高了席夫碱结构的稳定性。

Fig.15(a)为 50 ℃时,0.1 mol/L 酸浓度的降解液中,THF 与 H_2O 的比例对 HVEP 树脂降解速率的影响。发现当 V(THF)/V(H_2O)为 8/2 时,树脂的降解速率最高,为 0.25 mg/(mL·h)。对于溶液中水的用量来说,过低的用量会降低水解速率,但过高的用量会降低降解产物的溶解性[21],如在 V(THF)/V(H_2O)= 9/1 的溶液中,HVEP 树脂在宏观上只发生了溶胀而并未降解。Fig.15(b)为 50 ℃时,V(THF)/

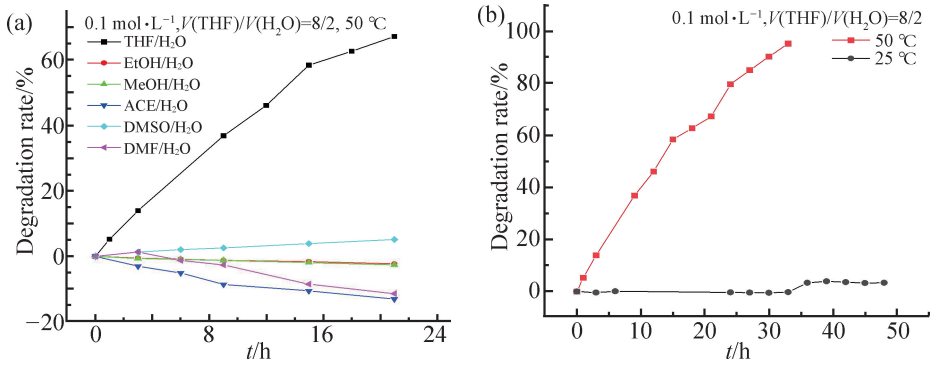


Fig. 14 Degradation curves of HVEP (a) in different solvents and (b) at different temperatures

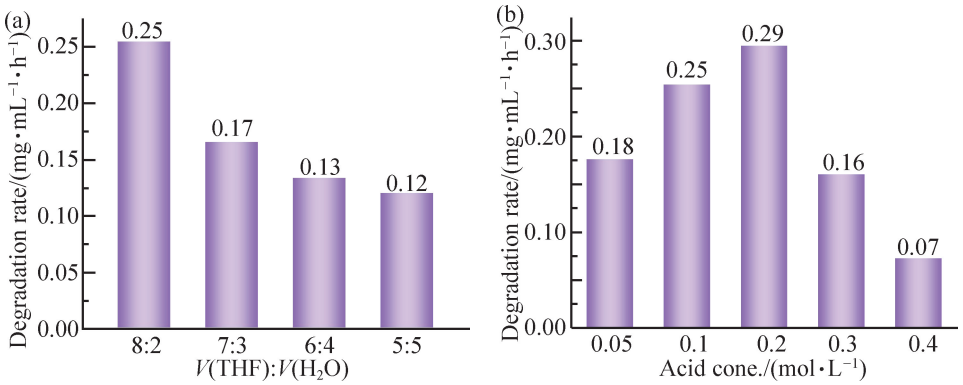


Fig. 15 Degradation rate of HVEP with (a) different THF dosage and (b) acidity

$V(H_2O)$为 8/2 时,降解液的酸浓度对 HVEP 树脂降解速率的影响。发现当降解液的酸浓度为 0.2 mol/L 时,树脂的降解速率最高,达 0.29 mg/(mL·h)。这是因为亚胺键的水解需要酸进行催化,过低的酸浓度会降低水解速率,但过高的酸浓度可能会导致降解产物形成复杂的离子络合物,难以被溶解。因此,HVEP 树脂在降解温度为 50 ℃,THF 与 H_2O 的体积比为 8/2 及降解液酸浓度为 0.2 mol/L 的降解条件下,具有最佳的降解效果。

3 结论

采用 Van-EP 和阻燃剂兼固化剂 HACP 制备了可降解阻燃 HVEP 树脂。研究了其固化动力学,通过分析发现,自催化模型能很好地描述 HVEP 树脂体系的固化过程,结合外推法确定了其固化制度,即在 120 ℃固化 2 h,然后在 150 ℃固化 2 h。HVEP 树脂固化后具有较高的交联密度及刚性的苯环结构,其弯曲强度达 153.7 MPa,高于商用 EP 树脂,但冲击强度低于商用 EP 树脂。同时,HVEP 树脂中含有环三磷腈和席夫碱阻燃结构单元,赋予了其优异的阻燃性能,其 LOI 高达 28.4%,阻燃等级达到 UL-94 V-0 等级。此外,HVEP 树脂表现出良好的可降解性能,在 50 ℃ 0.2 mol/L 的 HCl 溶液(V(THF)/$V(H_2O)$= 8/2)中,其降解速率可达 0.29 mg/(mL·h)。HVEP 树脂兼具有优异的力学、阻燃和降解性能,对拓宽其应用领域具有重要意义。

参考文献:

[1] 成焕波, 郭立军, 周金虎, 等. 再生碳纤维回收利用及其增材制造复合材料性能评价[J]. 机械工程学报, 2023, 59(7): 375-388.
Cheng H B, Guo L J, Zhou J H, *et al*. Recycling of carbon fiber and performance evaluation for its reinforced composites made of additive manufacturing[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2023, 59(7): 375-388.

[2] Huang L, Yang Y, Niu Z, *et al*. Catalyst-free Vitrimer cross-linked by biomass-derived compounds with mechanical robustness, reprocessability, and multishape memory effects[J].

Macromolecular Rapid Communications, 2021, 42: 2100432.

[3] 陈禹全, 任彬, 李雪梅, 等. 一种具有优异本征阻燃性和可降解性的全生物基环氧树脂的制备及其性能[J]. 中国塑料, 2024, 38(11): 33-40.
Chen Y Q, Ren B, Li X M, *et al*. Preparation and properties of all-bio-based epoxy resin with excellent flame retardancy and degradability[J]. China Plastics, 2024, 38(11): 33-40.

[4] Zhang C, Gu G, Dong S, *et al*. Curing kinetics, mechanical properties and thermomechanical analysis of carbon fiber/epoxy resin laminates with different ply orientations[J]. Iranian Polymer Journal, 2021, 30: 1297-1308.

[5] Zheng T, Xi H, Wang Z, *et al*. The curing kinetics and mechanical properties of epoxy resin composites reinforced by PEEK microparticles[J]. Polymer Testing, 2020, 91: 106781.

[6] 韦君, 颜春, 祝颖丹, 等. 生物基可降解环氧树脂体系固化反应动力学研究[J]. 热固性树脂, 2021, 36(5): 25-30.
Wei J, Yan C, Zhu Y D, *et al*. Curing kinetics of bio-based degradable epoxy resin system[J]. Thermosetting Resin, 2021, 36(5): 25-30.

[7] Zhong L, Le Q, Wei H, *et al*. A novel approach on the study of cure kinetics for rheological isothermal and non-isothermal methods[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 162: 242-249.

[8] 张雨晴, 张锋锋, 王锦艳, 等. 非等温 DSC 法研究 TSPZ-EP 环氧树脂的固化动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(11): 77-85.
Zhang Y Q, Zhang F F, Wang J Y, *et al*. Curing kinetics of TSPZ-EP epoxy resin characterized by non-isothermal DSC[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(11): 77-85.

[9] Liu R, Wang X. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94: 617-624.

[10] Cai Z, Yang M, Wang Z, *et al*. Cyclophosphazene-based hybrid polymer electrolytes obtained via epoxy-amine reaction for high-performance all-solid-state lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 18871-18879.

[11] Liu J, He Z, Wu G, *et al*. Synthesis of a novel nonflammable eugenol-based phosphazene epoxy resin with unique burned intumescent char[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390: 124620.

[12] Puhurchoglu N, Arman Y. Parameter estimation of epoxy resin cure kinetics by dynamics DSC data[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2024, 35: e6498.

[13] Málek J. Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials[J]. Thermochimica Acta, 2000, 355: 239-253.

[14] Málek J. The kinetic analysis of non-isothermal data[J]. Thermochimica Acta, 1992, 200: 257-269.

[15] Senum G I, Yang R T. Rational approximations of the integral of the Arrhenius function[J]. Journal of Thermal Analysis, 1977, 11: 445-447.

[16] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29: 1702-1706.

[17] Shan X, Huang Q, Diao Y, *et al*. A Schiff base-derived macromolecular flame retardant: imparting excellent flame retardancy, UV shielding, and mechanical properties to epoxy resins[J]. Progress in Organic Coatings, 2025, 208: 109437.

[18] Nabipour H, Niu H, Wang X, *et al*. Fully bio-based epoxy resin derived from vanillin with flame retardancy and degradability[J]. Reactive and Functional Polymers, 2021, 168: 105034.

[19] Xu S, Zhou L, Fei J, *et al*. Dynamic schiff base bonds enable recyclable, high-toughness vanillin epoxy resins via micro-nano-phase engineering[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2025, 7: 10482-10494.

[20] Peng X, Zhao X, Dong T, *et al*. Improved electrical properties, hydrophobicity, and degradability of ortho-vanillin-based epoxy resin: roles of Schiff base[J]. Polymer Testing, 2025, 152: 108992.

[21] Zhao C, Feng L, Xie H, *et al*. High-performance recyclable furan-based epoxy resin and its carbon fiber composites with dense hydrogen bonding[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2024, 42: 73-86.

Preparation and Properties of Degradable and Flame-Retardant Epoxy Resin Based on Vanillin

Haosheng Jin[1,2], Bo Zheng[1], Chun Yan[1], Yingdan Zhu[1], Dong Liu[1], Haibing Xu[1], Xiaoqing Liu[3], Jinyue Dai[3]

(*1. Zhejiang Key Laboratory of Precision Actuation and Intelligent Robotics Technology, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;*

2. College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

3. State Key Laboratory of Advanced Marine Materials, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

ABSTRACT: To enhance the flame retardancy and degradability of epoxy resin, vanillin-based epoxy monomer (Van-EP) was synthesized using vanillin as primary raw material. Additionally, hexa (4-acetylphenoxy) cyclotriphosphazene (HACP) was synthesized from flame-retardant unit hexachlorocyclotriphosphazene to serve as flame retardant and curing agent, thereby preparing a highly cross-linked, degradable, and flame-retardant vanillin-based epoxy resin. The curing behavior, thermal stability, degradability, mechanical properties, and flame retardancy of the vanillin-based degradable flame-retardant epoxy resin (HVEP) were systematically investigated. Non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC) was employed to analyze the curing kinetics of HVEP. The curing kinetics parameters were obtained using the self-catalytic model, and it is found that the fitted curve is in good agreement with the experimental curve. The results indicate that the autocatalytic model can accurately describe the curing process within heating rates of 2.5 ~ 20 K/min. The optimal curing conditions was determined by extrapolation method as follows: 2 h at 120 ℃ followed by 2 h at 150 ℃. The resulting HVEP resin exhibits a flexural strength of 153 MPa and an impact strength of 2.74 kJ/m^2. The HVEP resin demonstrates comparable thermal stability to commercial epoxy resin (EP). However, it achieves a significantly higher char yield of 48.4% at 1000 ℃. Furthermore, HVEP resin displays excellent flame retardancy with a limiting oxygen index (LOI) of 28.4% and achieves a UL-94 V-0 rating in the vertical burning test. In addition, the HVEP resin displays relatively good degradability, with a degradation rate reaching 0.29 mg/(mL·h) in a 0.2 mol/L HCl solution (V(THF)/V(H_2O) = 8/2). The results indicate that the molecular chain of HVEP contains both cyclotriphosphazene and Schiff base structural units, which contribute to its flame retardancy. The Schiff base structure also imparts degradability, enabling HVEP to exhibit balanced mechanical, flame-retardant, and degradable properties. These findings are of significant importance for broadening its application fields.

Keywords: epoxy resin; curing kinetics; thermal stability; flame retardancy; degradability