

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.01.004

含二腙键苯并噁嗪及其碳纤维复合材料的制备及性能

姜瑾¹, 王彤¹, 高琦¹, 贾海香¹, 张志毅¹, 张银柱², 陈玉坤¹, 王智³

(1. 山西工学院材料工程学院, 山西朔州 036000; 2. 太原工业学院材料工程系, 太原 030008;
3. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要: 苯并噁嗪作为一种新型的热固性树脂, 因其优异的热稳定性和力学性能, 在航天航空和电子封装材料中得到广泛应用。然而, 苯并噁嗪高度交联的结构导致其使用后无法重塑, 从而造成严重的资源浪费。为了解决以上问题, 采用了将刚性共轭动态二腙键引入苯并噁嗪单体的策略, 以香兰素和水合肼合成了含二腙键的双酚单体, 然后与苯胺及多聚甲醛反应, 设计了一种含动态二腙键的苯并噁嗪树脂(HBP-a)。由于动态二腙键在特定条件下的不稳定性赋予了苯并噁嗪降解能力, 在四氢呋喃和水的混合溶液中(THF/H₂O, v/v=8:2)且在25℃下仅需4 h就能完全降解。此外, 该聚苯并噁嗪还具有高残炭率($Y_c=57.5\%$)和优异的阻燃性能[热释放容量为64.7 J/(g·K), 总热释放量为15.9 kJ/g]; 由于刚性二腙键的引入提高了聚苯并噁嗪[P(HBP-a)]的热稳定性(质量损失5%时的温度为270℃, 质量损失10%时的温度为297℃); 且与碳纤维制备的复合材料, 树脂降解后回收的碳纤维的拉伸强度和断裂伸长率与初始碳纤维相当, 且回收后的碳纤维表面无裂纹、孔洞。该方案不仅可以实现苯并噁嗪的降解以缓解环境问题, 而且还可以无损回收复合材料中高价值碳纤维。

关键词: 动态二腙键; 苯并噁嗪; 热稳定性; 可降解性; 高效回收碳纤维

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)01-0029-08

Preparation and properties of benzoxazine with dihydrazide bond and its carbon fiber composite

JIANG Jin¹, WANG Tong¹, GAO Qi¹, JIA Haixiang¹, ZHANG Zhiyi¹, ZHANG Yin Zhu², CHEN Yukun¹, WANG Zhi³

(1. School of Materials Engineering, Shanxi College of Technology, Shuozhou 036000, China;
2. Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China;
3. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Benzoxazine, as a new type of thermosetting resin, has been widely used in aerospace and electronic packaging materials due to its excellent thermal stability and mechanical properties. However, the highly cross-linked structure of benzoxazine prevents it from reshaping after use, resulting in serious resource waste. In order to solve the above problems, a strategy of introducing rigid conjugated dynamic dihydrazide bonds into benzoxazine monomers was adopted. Bisphenol monomers containing dihydrazide bonds were synthesized from vanillin and hydrazine hydrate, and then reacted with aniline and polyformaldehyde to design a benzoxazine resin (HBP-a) containing dynamic dihydrazide bonds. Due to the instability of the dynamic dihydrazide bond under specific conditions, benzoxazine has the ability to degrade. It can be completely degraded in a mixed solution of tetrahydrofuran (THF) and water (The volume ratio of THF to H₂O is 8 : 2) and at 25 °C in just 4 hours. In addition, polybenzoxazine also has a high residual carbon rate ($Y_c=57.5\%$) and excellent flame retardant properties with heat release capacity of 64.7 J/(g·K), and total heat release of 15.9 kJ/g. Due to the introduction of rigid dihydrazide bonds, the thermal stability of polybenzoxazine[P(HBP-a)] is improved with temperature at 5% quality loss 270 °C, temperature at 10% quality loss 297 °C. The tensile strength and elongation at break of the recovered carbon fiber after resin degradation from composite which is prepared from benzoxazine with carbon fiber are comparable to the initial carbon fiber, and the surface of the recovered carbon fiber has no cracks or pores. This scheme can not only achieve the degradation of benzoxazine to alleviate environmental problems, but also achieve non-destructive recovery of high-value carbon fibers in composites.

Keywords: dynamic dihydrazone bond ; benzoxazine ; thermal stability ; degradability ; efficient recycling of carbon fiber

基金项目: 山西省高等学校科技创新项目(KC0063), 山西工学院大学生创新创业计划项目(S202513534026)

通信作者: 王智, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为聚合物基复合材料

收稿日期: 2025-10-27

引用格式: 姜瑾, 王彤, 高琦, 等. 含二腙键苯并噁嗪及其碳纤维复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(1): 29–36.

JIANG Jin, WANG Tong, GAO Qi, et al. Preparation and properties of benzoxazine with dihydrazide bond and its carbon fiber composite[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(1): 29–36.

热固性树脂是一种在催化剂或固化剂作用下,通过化学反应形成不溶不熔、三维交联网络的高分子材料,具有优异的热稳定性、高的力学强度和强大的耐腐蚀能力等优点^[1]。然而,目前这类树脂的废弃处理主要依赖焚烧和填埋等方式,给环境带来了显著压力。因此,开发可降解、可回收的热固性聚合物已成为当前研究的重要方向^[2]。

聚苯并噁嗪作为一种新型热固性树脂,在分子设计灵活性、高温成炭性、开环聚合能力等方面表现突出,同时具备固化过程无体积收缩、合成工艺简便等优势,在航空航天、电子封装材料、黏合剂等领域展现出广泛的应用潜力^[3-5]。然而,其高度交联的三维网络结构导致材料在使用后难以重塑或再加工,不可降解的特性也加剧了环境污染与化石资源消耗问题^[6]。此外,在碳纤维(CF)增强聚苯并噁嗪复合材料中,CF本身价格昂贵且用量大,而现有回收方法(如机械研磨、热处理、超临界流体法等)虽能实现部分CF回收,却往往因处理条件苛刻而导致纤维形态受损、力学性能下降。因此,发展温和、高效且能保持纤维性能的回收技术具有重要意义。

在热固性树脂中引入动态共价键,是实现交联结构可控降解并减少对回收CF损伤的有效策略。目前常见的动态共价键类型包括二硫键^[7]、酯键^[8]、硅氧烷^[9]、亚胺键^[10-11]和缩醛键^[12]等。这些键在特定外界刺激(如pH、热、光等)下能够发生可逆的解离或交换反应,从而具备自修复、可焊接、可再加工及可降解等特性。然而,部分动态键仍存在降解速率慢、需依赖加热等局限性。因此,开发在室温下可快速降解含动态共价键苯并噁嗪树脂具有重要意义。本文将刚性动态二胺键引入苯并噁嗪中制备新型苯并噁嗪树脂,通过核磁共振氢谱(¹H-NMR)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)证明了含二胺键苯并噁嗪单体的成功合成。固化后的聚苯并噁嗪具有优异的热性能和阻燃性能,且具有快速降解的能力,在四氢呋喃和水的混合溶剂中仅需4 h就可以完全降解。此外,可以高效回收与CF复合制成材料中的CF,回收后的CF表面无裂纹、孔洞,回收后CF的拉伸强度和断裂伸长率与初始纤维相当。

1 实验部分

1.1 主要原料

多聚甲醛:纯度97%,上海腾准生物科技有限公司;

香兰素(纯度99.0%)、水合肼(纯度80%)、苯胺(纯度99%):上海麦克林生化科技有限公司;

双酚A苯胺型苯并噁嗪(BA-a):成都科宜高分子科技有限公司;

四氢呋喃(THF)、丙酮(AC)、二甲基亚砜(DMSO)、无水乙醇(EtOH)、甲醇(MeOH)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,天津大茂化学试剂厂;

浓盐酸:纯度37%,成都科隆化工有限公司;

CF:T300,江苏天鸟高科技科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

NMR仪:TD-65536,德国布鲁克仪器公司;

FTIR仪:Nicolet IS50,美国赛默飞世尔科技公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-3,瑞士梅特勒托利多公司;

热重(TG)分析仪:TGA-2,瑞士梅特勒托利多公司;

微型燃烧量热(MCC)仪:MCC-3,美国DEATAK公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7900F,日本电子株式会社;

热重红外(TG-IR)联用仪:TGA4000+SP2,美国珀金埃尔默股份有限公司;

拉曼(Raman)光谱仪:Horiba LabRAM HR Evolution,日本电子株式会社;

多功能电子织物强力仪:INSTRON 3365,美国特朗公司。

1.3 样品制备

1.3.1 含二胺双酚结构合成

将15.2 g (0.1 mol)香兰素溶解在50 mL无水乙醇中,再倒入250 mL三颈烧瓶中。然后,将油浴锅温度调至50 °C,且在0.5 h内滴加完3.125 g (0.05 mol)水合肼溶液,在50 °C下反应1 h,反应结束后经旋转蒸发仪除去溶剂,并且在真空烘箱中干燥得到淡黄色固体,即含二胺键双酚结构中间体(HBP),产率为94%^[13]。

1.3.2 含二胺双酚-苯胺型苯并噁嗪(HBP-a)合成

首先,在通氮气的条件下,将适量去离子水与多聚甲醛(2.55 g, 0.085 mol)加入到250 mL三颈烧瓶中,用1 mol/L的NaOH调节pH值为8~10,在40 °C的油浴锅中搅拌0.5 h。然后加入HBP (6 g, 0.02 mol)和适量甲苯,将油浴锅温度升高至80 °C,

并进行充分搅拌。随后逐滴加入苯胺(3.72 g, 0.04 mol), 在 80 °C 下反应 6 h。最后用 1 mol/L 的 NaOH 溶液和蒸馏水洗涤数次, 经真空干燥得到 HBP-a, 合成收率为 82%。

1.3.3 聚苯并噁嗪[P(HBP-a)]及P(BA-a)的制备

将苯并噁嗪单体 HBP-a 溶在适量 DMF 中, 在 150 °C 下溶解并抽真空除掉溶剂, 然后再倒入硅胶模具中, 按照 160 °C/1 h, 180 °C/1 h, 200 °C/1 h 的固化工艺在鼓风烘箱中进行固化, 得到 P(HBP-a) 热固性树脂。

BA-a 经过 160 °C/2 h、180 °C/2 h、200 °C/2 h 梯度固化得到聚双酚 A 苯胺型苯并噁嗪 P(BA-a) 树脂, 作为 P(HBP-a) 对比树脂。

1.3.4 CF/P(HBP-a)复合材料的制备

将 HBP-a 溶解在适量的 DMF 中, 并将该溶液均匀涂覆在尺寸为 50 mm×50 mm 的 CF 布上。之后, 将涂有溶液的 CF 布放在 120 °C 的鼓风烘箱中处理 1 h, 目的是除掉大部分的溶剂。最后, 将涂有 HBP-a 溶液的 CF 复合材料用热压机热压固化, 固化工艺和 1.3.3 节相同, 将其命名为 CF/P(HBP-a)。图 1 为 HBP 和 HBP-a 的合成路线。

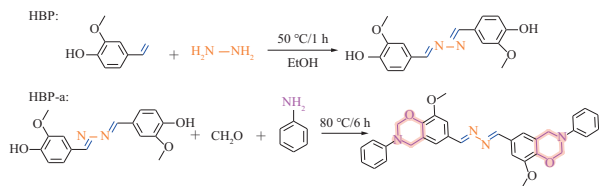


图1 HBP 和 HBP-a 的合成路线

Fig. 1 Synthetic routes of HBP and HBP-a

1.4 测试与表征

(1) FTIR 表征: 将 HBP-a 和 P(HBP-a) 充分干燥, 使用衰减全反射法进行测试, 光谱以 4 cm⁻¹ 的分辨率在 4 000~500 cm⁻¹ 范围内进行 32 次扫描收集。

(2) ¹H-NMR 表征: 将样品进行干燥, 使用 NMR 仪, 选择氘代二甲基亚砜(d-DMSO)作为溶剂, 记录 ¹H-NMR 谱图。

(3) DSC 测试: 采用 DSC 仪测试, 升温速率为 10 °C/min, 温度范围为 50~300 °C、N₂ 流量为 50 mL/min。为了进一步研究苯并噁嗪的热聚合反应动力学, 测定 5、10、15、20、25 °C/min 速率下苯并噁嗪树脂的凝胶化时间。

(4) TG 测试: 采用 TG 分析仪在相同的加热参数下(升温速率 10 °C/min, 氮气流速 50 mL/min, 加热范围 50~800 °C)对样品的热稳定性进行分析。

(5) MCC 测试: 在氮气气氛下, 样品以 1 °C/s 的升温速率由 25 °C 升高到 750 °C。

(6) TG-IR 测试: 采用 TG-IR 联用分析仪, 在氮气气氛下, 样品以 10 °C/min 的速度从 30 °C 升温到 800 °C, 进行 TG 分析, 红外测试波数范围为 4 000~600 cm⁻¹。

(7) 耐化学溶剂性测试: 将聚合物在 25 °C 下在乙醇、甲醇、1 mol/L NaOH、1 mol/L HCl、DMSO 中浸泡 24 h, 通过观察溶液前后的颜色变化, 来判断树脂的耐溶剂性能。

(8) SEM 测试: 采用 SEM 对回收前后的 CF 进行观察。

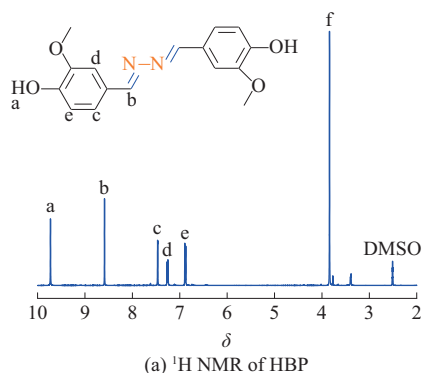
(9) Raman 光谱测试: 采用 Raman 光谱仪对回收前后的 CF 进行分析表征。

(10) 纤维单丝拉伸测试: 采用单丝强力仪进行测试, 纤维长度 25 mm, 拉伸速度为 1 mm/min, 初始 CF 与回收 CF 分别进行 10 次测试, 结果取平均值。

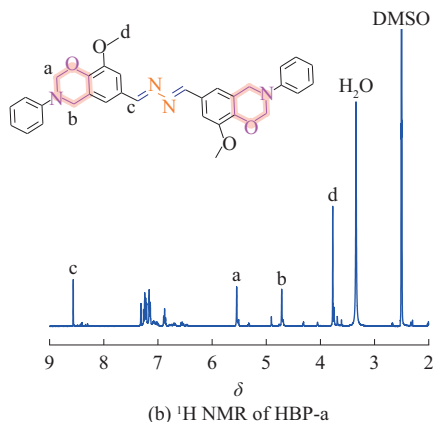
2 结果与讨论

2.1 HBP 和 HBP-a 的结构表征

图 2 为中间体 HBP 和 HBP-a 的 ¹H NMR 图。图 2a 中, —O—CH₃ 中的氢原子(f)的化学位移(δ)位于



(a) ¹H NMR of HBP



(b) ¹H NMR of HBP-a

图2 HBP 和 HBP-a 的 ¹H NMR 谱图

Fig. 2 ¹H NMR spectra of HBP and HBP-a

3.84, Ar—CH=N—中的氢原子(b)的 δ 位于8.59, —OH中的氢原子(a)的 δ 位于9.73, 苯环上的氢原子(c, d, e)的 δ 分别位于7.46、7.26、6.87, $\delta=2.5$ 处的质子峰是d-DMSO的峰, 以上的结果表明HBP成功合成^[14]。图2b中, δ 为8.56为连接二胺键和苯环的氢原子, 噁嗪环上O—CH₂—N的氢原子(a)的 δ 位于5.55, 噁嗪环上N—CH₂—Ar的氢原子(b)的 δ 位于4.71, —O—CH₃上的氢原子(d)的 δ 位于3.77, $\delta=3.35$ 为H₂O的峰, δ 为2.5处的质子峰为d-DMSO的峰, 以上的结果表明HBP-a的合成。

图3为HBP和HBP-a的DSC图, 表1为BA-a和HBP-a的DSC数据。从图3可以看出, HBP中间体只有一个位于179 °C的熔融峰, 这与文献的结果相一致^[13]。而HBP-a有熔融峰(212 °C)和放热峰, HBP-a的起始固化温度(T_{onset})为222 °C, 放热峰值温度(T_p)为230 °C, 相比于BA-a的 T_{onset} (256.7 °C)和 T_p (62.7 °C)均明显降低^[15], 可能是刚性共轭二胺键对苯并噁嗪的开环起到促进作用。

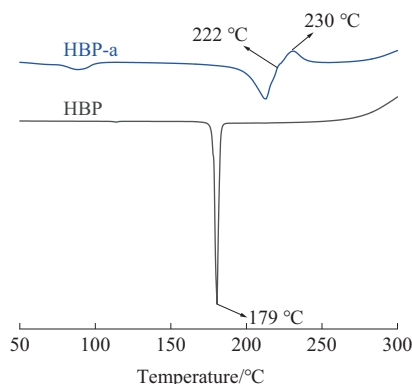


图3 HBP和HBP-a的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of HBP and HBP-a

表1 BA-a与HBP-a的DSC数据

Tab. 1 DSC data of BA-a and HBP-a

Sample	$T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
BP-a	256.7	262.7	355.40
HBP-a	222.0	230.0	45.27

Notes: T_{onset} is initial curing temperature; T_p is peak curing temperature; ΔH is enthalpy.

图4为HBP-a的FTIR谱图, 图中1 598 cm⁻¹和1 495 cm⁻¹对应于苯环的骨架振动, 1 087 cm⁻¹和1 237 cm⁻¹对应于噁嗪环上醚键(Ar—O—CH₂)的对称和反对称伸缩振动, 1 142 cm⁻¹对应于噁嗪环上Ar—N—CH₂的对称伸缩振动, 噁嗪环的特征吸收峰位于908 cm⁻¹, 749 cm⁻¹对应于苯环上C—H的弯曲振动。从红色框圈出的部分可以看到C=N—C=

N键的振动峰在1 621 cm⁻¹。以上结果进一步证明了HBP-a的成功合成。

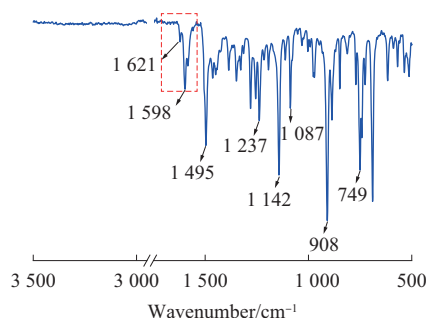
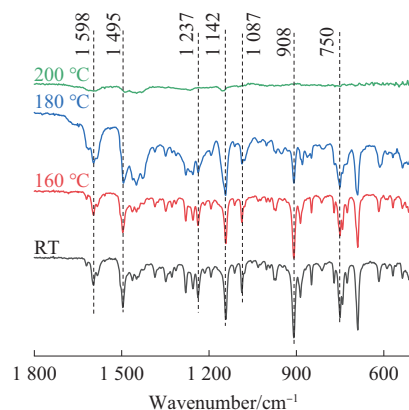


图4 HBP-a的FTIR图

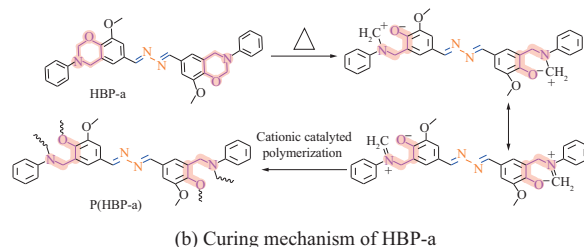
Fig. 4 FTIR spectrum of HBP-a

2.2 HBP-a的固化机理分析

为了进一步分析HBP-a的固化机理和固化过程, 对其不同固化阶段的样品取样并进行FTIR测试, 如图5所示。从图中可以看出, 随着温度的升高(从室温升高到160、180 °C), 苯并噁嗪在1 237、1 142、1 087、908 cm⁻¹处的吸收峰逐渐降低, 并在200 °C固化后消失, 说明噁嗪环全部参与到固化过程中。固化反应初期, 单体开环生成大量碳正离子与亚胺正离子共振中间体。随反应进行至中后期, 碳正离子中间体进攻电负性苯氧基。鉴于苯氧基邻位已被占据, 反应主要生成苯氧Mannich桥结构。具体的聚合机



(a) FTIR spectrum of HBP-a at gradient curing process



(b) Curing mechanism of HBP-a

图5 HBP-a梯度固化的FTIR图和HBP-a的固化机理

Fig. 5 FTIR spectrum of HBP-a at gradient curing process and curing mechanism of HBP-a

理如图 5b 所示。

进一步用 DSC 深度分析了 HBP-a 的固化机理,如图 6 所示。从图 6 可以看出,未固化 HBP-a 的热焓为 45.27 J/g,随着固化的进行,在 160 °C 固化 1 h 后,热焓降低到 44.11 J/g,继续在 180 °C 固化 1 h 后热焓进一步降低(17.58 J/g),当固化到 200 °C 时热焓几乎消失,表明固化反应完成。

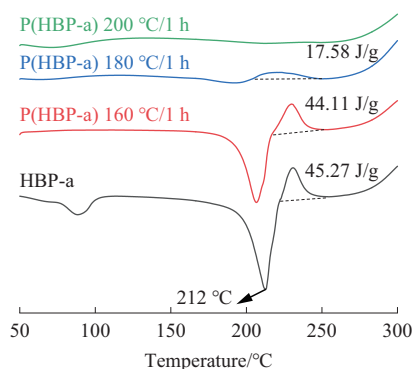


图 6 HBP-a 在不同固化阶段的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of HBP-a at different curing stages

2.3 P(HBP-a) 的热性能分析

用 TG 分析法对 P(HBP-a) 在 N_2 气氛下热稳定性进行测试,结果见图 7 所示。由图 7 可知, P(HBP-a) 的质量损失 5% 的温度 ($T_{d5\%}$) 和质量损失 10% 的温度

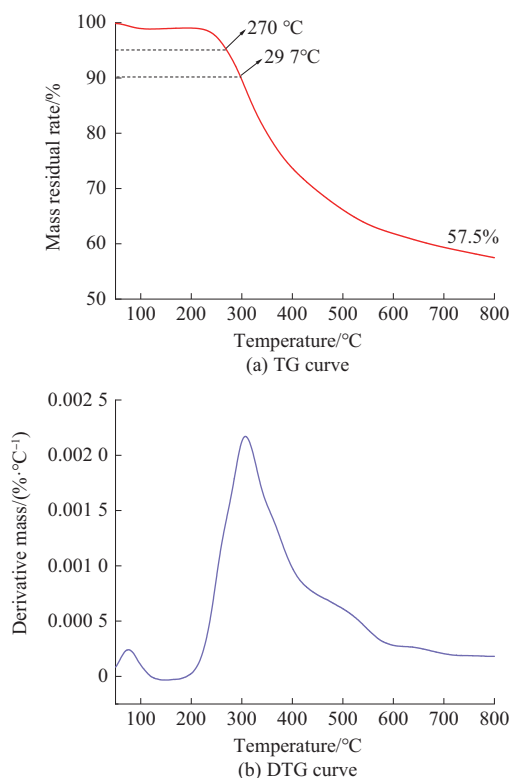


图 7 P(HBP-a) 的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 7 TG and DTG curves of P(HBP-a)

($T_{d10\%}$) 分别为 270 °C 和 297 °C,这是由于二脒键的键能较弱,随温度升高,这些键会发生分解。P(HBP-a) 在 800 °C 的残炭率 (Y_c) 为 57.5%,相比于双酚 A 苯胺型苯并噁嗪的 Y_c 为 29.5% 有大幅提升^[15],这是由于刚性共轭二脒键的引入提高了树脂的热稳定性。

用 MCC 仪测试 P(HBP-a) 的阻燃性能。图 8 为 P(HBP-a) 的 MCC 图。表 2 为 TG 与 MCC 测试数据。由图 8 和表 2 可知, P(HBP-a) 的热释放容量 (HRC) 为 66.5 J/(g·K),总热释放量 (THR) 为 5.3 (kJ/g),峰值温度 (T_p) 为 317.2 °C。P(HBP-a) 的 THR 低于 P(BA-a) (THR=15.9 kJ/g)^[15]。阻燃性能的提高是由于 P(HBP-a) 中的二脒键在受热时分解,触发芳香族 Schiff 碱段的自交联成含氮六元环,进一步转化为致密炭层^[16],从而阻断热量传递,抑制了火焰蔓延,阻燃性能得以提高^[17]。

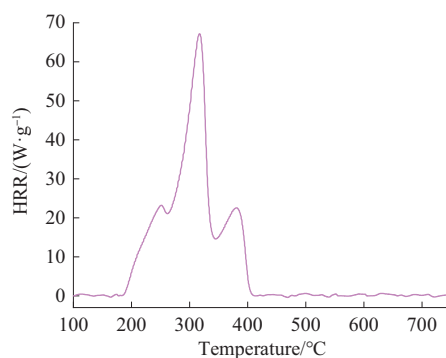


图 8 P(HBP-a) 的 MCC 图

Fig. 8 MCC curve of P(HBP-a)

表 2 TG 与 MCC 测试数据

Tab. 2 TG and MCC test data

Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$Y_c/\%$	HRC/(J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	THR/(kJ·g ⁻¹)
P(BA-a)	230	29.5	64.7	15.9
P(HBP-a)	270	57.5	66.5	5.3

Notes: $T_{5\%}$ is temperature at 5% mass loss; Y_c is char yields; HRC is heat release capacity; THR is total heat release.

为进一步研究 P(HBP-a) 的热裂解过程并探索其阻燃机理,对其进行 TG-IR 测试,结果如图 9 所示。热解释放气体的吸收峰主要出现在 230 °C 热处理后,表明 P(HBP-a) 在 230 °C 之前是稳定的,这与热重分析数据一致。随着温度的升高, P(HBP-a) 燃烧中产生的气体主要有二氧化碳(2 250~2 400 cm^{-1}) 和少量含氮气体(500~750 °C),二氧化碳属于难降解物质,随着温度的升高,二氧化碳的排放量稳步增加,然后显著下降。聚苯并噁嗪的三维交联结构更有利于成炭。

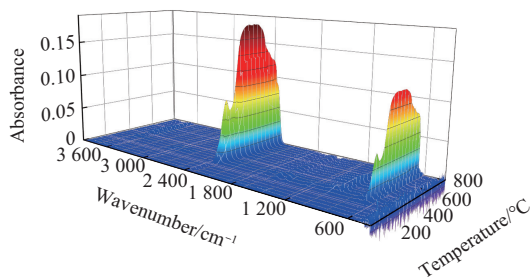


图9 P(HBP-a)的TG-IR图

Fig. 9 TG-IR diagram of P(HBP-a)

2.4 HBP-a的热聚合反应动力学分析

对HBP-a进行了不同升温速率(5、10、15、20、25 °C/min)下的DSC测试,测试如图10所示,随着升温速率从5 °C/min升高到25 °C/min,放热峰值温度移向更高的温度(见表3)。利用修饰的Ozawa和Kissinger方程计算了表观活化能,上述两种方程分别见式(1)和式(2)。

$$\ln\beta = -1.052 \frac{E_a}{RT_p} + C \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (2)$$

式中: β 为升温速率,单位°C/min; E_a 为表观活化能,单位kJ/mol; R 为摩尔气体常数; T_p 为放热峰值温度,单位K。 C 为常数, A 为频率。

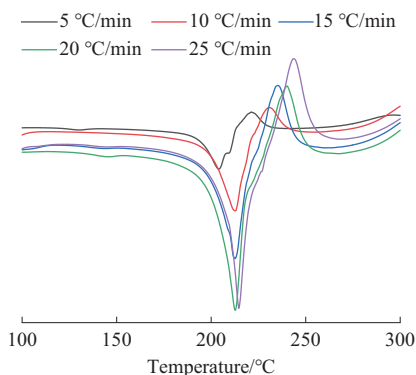


图10 HBP-a在不同升温速率下的DSC曲线

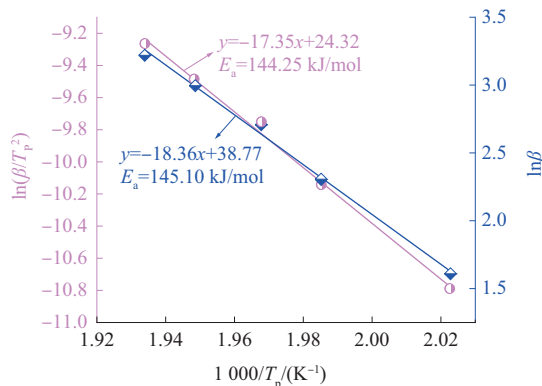
Fig. 10 DSC curves of HBP-a at different heating rates

表3 不同升温速率下HBP-a的放热峰值温度(T_p)Tab. 3 Exothermic peaks temperature (T_p) at different heating rates

Item	Heating rate/(°C·min ⁻¹)				
	5	10	15	20	25
T_p/K	494.37	503.73	508.19	513.19	517.09

图11为通过Kissinger和Ozawa方法计算的 E_a 。如图11所示,对 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 进行线性拟合,可以通过斜率获得 E_a 为144.25 kJ/mol。进一步对 $\ln\beta$ 与 $1/T_p$ 进行线性拟合,通过斜率计算的 E_a 为145.10 kJ/mol。

mol。动力学分析证明HBP-a单体需要较少的能量就能进行聚合。

图11 通过Kissinger和Ozawa方法计算的 E_a Fig. 11 E_a calculated by Kissinger and Ozawa methods

2.5 P(HBP-a)的耐溶剂性能和降解性能分析

为了测试P(HBP-a)树脂的耐溶剂性能,将裁剪的树脂碎块浸泡在常用的有机溶剂和水的混合溶液中(有机溶剂和蒸馏水的体积比为8:2)及酸碱溶液中放置24 h,根据溶剂颜色的变化来判断其耐溶剂性能,溶剂颜色变化越大说明耐溶剂性能越差。本次实验采用的溶剂有MeOH、EtOH、AC、DMSO、THF、1 mol/L HCl、1 mol/L NaOH。将制备得到的树脂碎块(约50 mg)浸泡在上述溶剂中24 h,然后观察树脂碎块和溶剂颜色的变化,如图12所示。

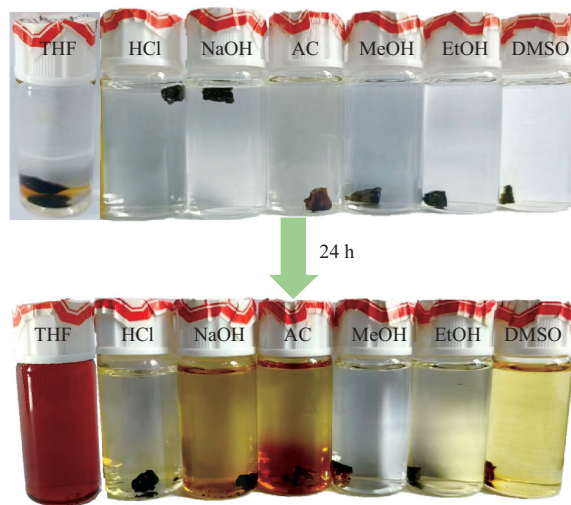


图12 P(HBP-a)在不同溶剂中放置24 h的前后对比图

Fig. 12 Comparison of P(HBP-a) before and after being placed in different solvents for 24 h

从图12可以看出,树脂碎块放在有机混合液和酸碱液中,经过24 h浸泡,MeOH溶液颜色几乎没有变化,而EtOH、DMSO、1M HCl、1M NaOH中溶液变成淡黄色,AC中浸泡后溶液颜色变成棕色,表明

部分P(HBP-a)在AC中发生降解;在THF溶剂中浸泡后树脂完全溶解,溶液颜色变成深棕色。

为进一步研究P(HBP-a)的降解性能,进行了降解实验,并且在前期的溶胀实验中,发现树脂碎块在THF和水的混合溶液中完全溶解,因此降解液选择该混合溶液。将树脂碎块浸泡在THF和蒸馏水(体积比为8:2)的混合溶液中进行降解。具体降解过程如图13所示,在室温下放置2 h后树脂碎块体积缩小,溶液颜色变深;进一步放置2 h后,树脂碎块完全消失,降解完全。相比于文献中报道的可降解苯并噁嗪,P(HBP-a)降解时间更短、降解温度更低^[18]。

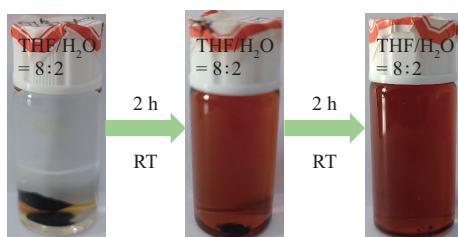


图13 P(HBP-a)在THF/H₂O中的降解过程

Fig. 13 Degradation process of P(HBP-a) in THF/H₂O

2.6 CF/P(HBP-a)复合材料的降解性能研究

用P(HBP-a)树脂制备CF/P(HBP-a)复合材料,对复合材料进行降解测试,评价CF的回收率,结果如图14所示。将复合材料样条(10 mm×30 mm)浸泡在20 mL的THF和蒸馏水的混合溶液中(THF/H₂O的体积比为8:2),并在室温(25 °C)下进行降解处理,捕获整个过程中复合材料和溶液变化,如图14所示。从降解示意图中可以看出,刚泡进去的复合材料的

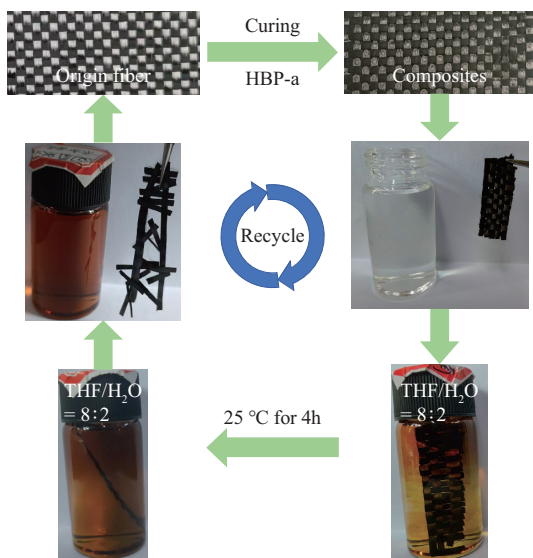


图14 CF/P(HBP-a)复合材料在THF/H₂O中的降解过程

Fig. 14 Degradation process of CF/P(HBP-a) composites in THF/H₂O

颜色略微变黄,经过4 h后,溶液的颜色变成棕色透明,底部并未发现颗粒状物质,用镊子夹起的CF变形、弯曲,很容易分离。将降解后的CF用乙醇、蒸馏水清洗干净,烘干进行SEM、Raman光谱、单丝强力仪测试,测试结果如图15和图16所示。

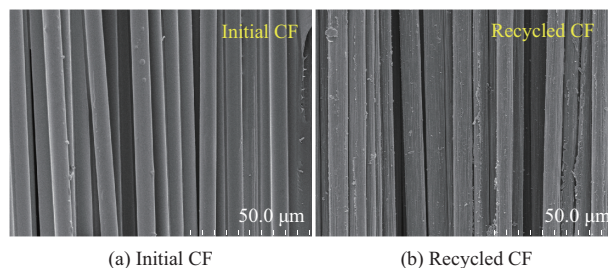
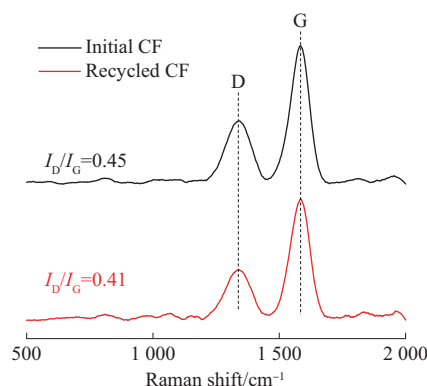


图15 初始CF和回收CF的SEM照片

Fig. 15 SEM photos of initial CF and recycled CF



(a) Raman spectra of initial CF and recycled CF

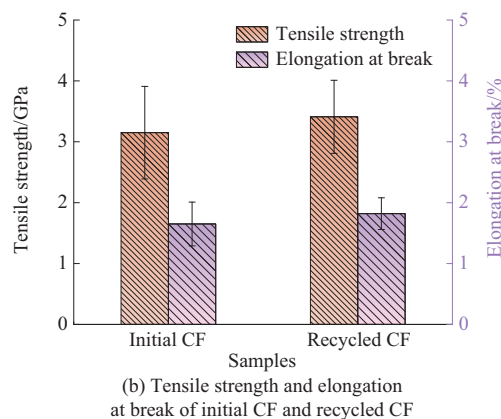


图16 初始CF和回收CF的Raman光谱图和拉伸性能

Fig. 16 Raman spectra and tensile properties of initial CF and recycled CF

从图15a和15b可以看出,回收后的CF表现略有粗糙、没有裂纹,直径几乎与初始CF相同。Raman光谱(图16a)显示,回收前后CF的D峰和G峰的强度比相似,初始CF为0.45,回收CF为0.41,表明降解过程对结构的损害最小。单丝强力仪对回收前后的CF进单丝拉伸性能测试,测试结果如

图16b所示,初始CF的拉伸强度为3.15 GPa,断裂伸长率为1.65%,回收后的CF的拉伸强度为3.41 GPa,断裂伸长率为1.82%,回收前后CF的拉伸强度和断裂伸长率基本相似,表明回收后的CF的力学完整性。以上结果表明THF/H₂O能有效分离含二胺键的树脂基体,回收后的CF的表面形态、化学稳定性和力学性能基本不受影响,从而实现了CF的高效回收。

3 结论

(1)以香兰素和水合肼合成的含二胺键的酚为酚源,苯胺为胺源,与多聚甲醛经过悬浮聚合制备了HBP-a,通过¹H-NMR、FTIR证明了HBP-a成功合成。

(2)通过对不同固化阶段的样品进行分析,聚合过程主要以苯胺 Mannich 桥结构,由于刚性二胺键的引入提高了聚合物P(HBP-a)的热稳定性, $T_{d5\%}$ 、 $T_{d10\%}$ 的温度分别为270、297 °C。

(3) P(HBP-a)的HRC为66.5 J/(g·K),THR为5.3 kJ/g, T_p 为317.2 °C,具有优异的阻燃性能。

(4) P(HBP-a)在配置的降解溶液(THF/H₂O=8:2)中仅需4 h就能完全降解,二胺键的引入赋予了树脂降解性能。此外对P(HBP-a)/CF复合材料的回收性能进行了研究,回收后的CF表面无裂纹、孔洞,虽有少量树脂的残留,但纤维的力学性能不受影响,拉伸强度和断裂伸长率与初始纤维相当,甚至略有提高。

参考文献

- [1] YAROSLAVOV A A, ARZHAKOV M S, KHOKHLOV A R. The life cycle of polymer materials: Problems and prospects[J]. Herald of the Russian Academy of Sciences, 2022, 92(1):18–24.
- [2] HU X Y, MA H B, ZHOU B N, et al. Rapid degradation of thermosetting ester epoxies and monomer recovery methods[J]. Colloid and Polymer Science, 2024, 302(9):1 467–1 478.
- [3] RAN Q C, TIAN Q, LI C, et al. Investigation of processing, thermal, and mechanical properties of a new composite matrix-benzoxazine containing aldehyde group[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 21(3):170–176.
- [4] 李水泉. 含炔基/1,2,3-三唑结构苯并噁嗪的合成、性能及在耐热防腐涂层领域的应用[D]. 太原:中北大学,2023.
LI Shuiquan. Synthesis of benzoxazine containing alkynyl group/1, 2, 3-triazole structure and its application in the field of flame retardant and anticorrosive coatings[D]. Taiyuan: North University of China, 2023.
- [5] 赵威, 蒋冰, 李鑫康, 等. 多功能性聚苯并噁嗪树脂及其纳米复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(5):159–164.
ZHAO Wei, JIANG Bing, LI Xinkang, et al. Research progress of multifunctional polybenzoxazine resin and its nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(5):159–164.
- [6] OLIVEUX G, DANDY L O, LEEKE G A. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties[J]. Progress in Materials Science, 2015, 72: 61–99.
- [7] JAZANI A M, AREZI N, MARUYA-LI K, et al. Facile strategies to synthesize dual location dual acidic pH/reduction-responsive degradable block copolymers bearing acetal/disulfide block junctions and disulfide pendants[J]. ACS Omega, 2018, 3(8): 8 980–8 991.
- [8] ZHANG W W, WU J Q, GAO L, et al. Recyclable, reprocessible, self-adhered and repairable carbon fiber reinforced polymers using full biobased matrices from camphoric acid and epoxidized soybean oil[J]. Green Chemistry, 2021, 23(7):2 763–2 772.
- [9] JIANG J P, ZHANG J J, LU Q, et al. Synergistic borate ester and siloxane-borate bonds enable room-temperature closed-loop recycling of high-strength glass fiber-epoxy composites[J]. Journal of Polymer Research, 2025, 32(6). DOI:10.1007/s10965-025-04449-2.
- [10] LIU Y Y, LU F, XU N D, et al. Mechanically robust, hydrothermal aging resistant, imine-containing epoxy thermoset for recyclable carbon fiber reinforced composites[J]. Materials & Design, 2022, 224. DOI:10.1016/j.matdes.2022.111357.
- [11] LIU X H, ZHANG E D, LIU J M, et al. Self-healing, reprocessable, degradable, thermadappt shape memory multifunctional polymers based on dynamic imine bonds and their application in nondestructively recyclable carbon fiber composites[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454. DOI:10.1016/j.cej.2022.139992.
- [12] KUROYANAGI M, YAMAGUCHI A, HASHIMOTO T, et al. Novel degradable acetal-linkage-containing epoxy resins with high thermal stability: Synthesis and application in carbon fiber-reinforced plastics[J]. Polymer Journal, 2022, 54(3):313–322.
- [13] XU X W, MA S Q, WANG S, et al. Dihydrazone-based dynamic covalent epoxy networks with high creep resistance, controlled degradability, and intrinsic antibacterial properties from biore-sources[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(22):11 261–11 274.
- [14] 赵文丽. 高性能可降解回收含二胺键/二硫键苯并噁嗪的合成及复合材料性能研究[D]. 太原:中北大学,2024.
ZHAO Wenli. Synthesis of high-performance degradable recycled-benzoxazine containing dihydrazone/disulfide bond and its composite properties[D]. Taiyuan: North University of China, 2024.
- [15] FAN X T, LI S Q, WANG C H, et al. Research on fluoropyridine-based benzoxazine with high thermal stability and excellent flame retardancy for its application in coatings[J]. European Polymer Journal, 2023, 187. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2023.111884.
- [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(6):1 484–1 497.
- [17] WANG A Y, XU Y F, ZHAO W L, et al. Preparation and properties of bio-based degradable polybenzoxazines containing dihydrazone-based dynamic bonds[J]. Polymer Chemistry, 2025, 16(29):3 296–3 309.
- [18] XU R Z, LU X, XIN Z. Biobased polybenzoxazine containing acetal structures: Adhesion, rebonding, and degradation properties [J]. Polymer, 2025, 323. DOI:10.1016/j.polymer.2025.128180.