

基于动态缩醛键高强度、可回收酚醛树脂及其复合材料的研究

罗茜, 雷永林*

(西南科技大学材料与化学学院, 四川 绵阳 621010)

摘要:将动态缩醛键引入酚醛树脂中,并搭配六亚甲基四胺(HMTA)固化剂,制备了兼具可降解与可再加工性能的热固性酚醛树脂(PRB)及其玄武岩纤维复合材料,系统研究了材料的热性能、力学性能、降解速率及可回收性。结果表明:PRB-1.0的玻璃化转变温度为 66.38℃,拉伸强度为 33.45 MPa,断裂伸长率为 3.92%;加入 HMTA 后,PRB-1.0-5%的玻璃化转变温度升高为 86.82℃,拉伸强度提高至 48.99 MPa,断裂伸长率为 3.65%。在 50℃、0.1 mol/L 的盐酸/丙酮溶液中,PRB-1.0-5%的降解速率达 16.67 mg/(mL·h),降解产物能与 1,4-丁二醇二乙烯基醚反应再次固化,实现树脂的闭环回收。此外,基于 PRB-1.0-5%制备的玄武岩纤维复合材料亦可在弱酸性条件下完全降解,回收的玄武岩纤维重新制备的复合材料,其拉伸强度为 394.11 MPa,与原始复合材料(405.28 MPa)相比性能保留率达 97%以上。

关键词:酚醛树脂;动态共价键;缩醛键;可回收;玄武岩纤维

中图分类号:O632.7+2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S2-0294-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.048

Research on high-strength, recyclable phenolic resins and their composites based on dynamic acetal bonds

LUO Qian, LEI Yong-lin*

(School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: By introducing dynamic acetal bonds into phenolic resin and combining it with hexamethylenetetramine (HMTA) as a curing agent, a thermosetting phenolic resin (PRB) with both degradable and reprocessible properties, as well as its basalt fiber composite, was prepared. The thermal properties, mechanical properties, degradation rates, and recyclability of the material were systematically investigated. The results showed that PRB-1.0 exhibited a glass transition temperature of 66.38℃, a tensile strength of 33.45 MPa, and an elongation at break of 3.92%. After the addition of HMTA, the glass transition temperature of PRB-1.0-5% increased to 86.82℃, the tensile strength improved to 48.99 MPa, and the elongation at break was 3.65%. In a 0.1 M hydrochloric acid/acetone solution at 50℃, the degradation rate of PRB-1.0-5% reached 16.67 mg·mL⁻¹·h⁻¹. The degradation products can react with 1,4-butanediol divinyl ether to undergo re-curing, enabling closed-loop recycling of the resin. Furthermore, basalt fiber composites prepared using PRB-1.0-5% were also found to be completely degradable under weakly acidic conditions. Composites remanufactured from the recovered basalt fibers exhibited a tensile strength of 394.11 MPa, retaining over 97% of the performance of the original composite (405.28 MPa).

Key words: phenolic resin; dynamic covalent bond; acetal bond; recyclable; basalt fiber

热固性酚醛树脂凭借其卓越的热稳定性、机械强度及耐化学腐蚀性,在众多工业领域扮演着关键角色^[1-2]。然而,这种高度稳定的三维网状结构也导致了其固有的不可熔融、不可溶解特性,使其难以进行回收再利用^[3]。因此,开发能够实现化学降解或物理再加工功能的新型热固性酚醛树脂材料,具有重大的现实意义。

酚醛树脂的传统回收方法主要包括热化学回收法和机械回收法^[4]。热化学回收法是在无氧或低氧环境下,通过高温加热将树脂热解为油、气或炭黑

等能源产品。机械回收法是将废弃的热固性酚醛树脂破碎成粉末或颗粒,作为填料或增强材料掺入新树脂、混凝土中^[5]。综合看来,以上两种方法都存在显著的局限性。

目前一种新方法是在聚合物中引入动态共价键^[6-7],含有动态共价键的树脂受到特定热、光或化学刺激时,固化结构会解聚为低聚物或单体,键交换反应使固化状态的拓扑网络得以重建,使材料转变为热塑性行为,适合热压重建^[8-9]。当前开发的动态共价键体系主要聚焦于二硫键^[10-11]、亚胺键^[12]、

收稿日期:2026-03-17;修回日期:2026-06-23

基金项目:玄武岩纤维及复合材料四川省重点实验室开放课题(XXKFJJ202304);西南科技大学博士基金(ZX7114)

作者简介:罗茜(2000-),女,硕士生,2995227075@qq.com;雷永林(1975-),男,博士,教授,研究方向为特种功能分子设计与合成、复合材料,通讯联系人,Leiyonglin@163.com。

受阻聚氨酯键^[13-14]、缩醛键^[15-16]、二硫键^[17]及硼酸酯键^[18-19]。然而,这些含有动态共价键的新型热固性材料通常缺乏传统热固性材料在实际应用中所需的热稳定性、机械性能和耐水性等,并且大多数只能通过热压的方式进行回收利用,报废的复合材料不能有效地分离。与其他动态共价键不同,缩醛键因其在酸刺激下的精准响应性和良好的化学稳定性而备受青睐^[20],该键能发生两类典型的动态反应:缩醛交换和缩醛水解^[21]。因此,引入动态缩醛键可以实现树脂拓扑结构的重排,同时在弱酸性条件下能实现复合材料在特定环境下的可控降解与纤维无损回收。但仅引入具有柔性结构的缩醛键可能会导致热学性能降低,因此,考虑引入少量六亚甲基四胺(HMTA)作为共固化剂,通过构建交联网络,在保留材料可降解性的前提下,进一步提升其热机械性能与耐水性。

基于这些优点,将动态缩醛键引入酚醛树脂中,并通过添加六亚甲基四胺作为共固化剂来增加缩醛动态共价网络的稳定性,制备出一种可回收可降解并且性能优异的酚醛树脂和相应的玄武岩纤维复合材料,系统研究该缩醛酚醛树脂的结构、力学性能、热学性能、耐溶剂性和降解性等。

1 实验部分

1.1 材料

线性酚醛树脂(PR)、1,4-丁二醇二乙烯基醚、丙酮、四氢呋喃(THF)、乙醇、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、盐酸及六亚甲基四胺(HMTA)均购自阿拉丁公司。玄武岩纤维布购自宁国市金和机电有限公司。

1.2 六亚甲基四胺协同固化缩醛酚醛树脂的制备

固定PR用量为6.8 g,改变1,4-丁二醇二乙烯基醚与HMTA的用量,制备了7个样品:PRB-0.25(2.4 mL 1,4-丁二醇二乙烯基醚)、PRB-0.5(4.8 mL)、PRB-0.75(7.2 mL)、PRB-1.0(9.4 mL)、PRB-1.0-1%(9.4 mL 1,4-丁二醇二乙烯基醚,0.068 g HMTA)、PRB-1.0-3%(9.4 mL,0.204 g)和PRB-1.0-5%(9.4 mL,0.34 g)。将各样品混合均匀后倒入模具,先在90℃真空烘箱中加热12 h进行预固化,随后在120℃下用平板硫化机压制30 min,再依次在140℃固化2 h和160℃固化4 h。

1.3 玄武岩纤维复合材料的制备

将13.6 g PR与18.8 mL 1,4-丁二醇二乙烯基醚和0.68 g HMTA充分混合后涂覆于3层平纹玄

武岩纤维布(10 cm×10 cm)上,置于90℃真空烘箱中脱气30 min以去除挥发物及夹杂气泡。随后将材料转移至平板硫化机,在120℃、10 MPa压力下压制30 min,最后于160℃真空烘箱中进行4 h后固化处理。

1.4 耐溶剂性

通过称重法测定PRB-1.0-5%在不同有机溶剂中的质量变化。室温下,将总计5块树脂块(约500 mg)分别浸入丙酮、四氢呋喃、乙醇、*N,N*-二甲基甲酰胺、水中,浸泡7 d以达到膨胀平衡。树脂的平衡溶胀率(SR)按公式(1)计算。

$$SR = [(m_1 - m_0)/m_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中,*SR*为缩醛酚醛树脂的平衡膨胀率,%;*m*₁为树脂达到溶胀平衡后的质量,mg;*m*₀为溶胀前树脂的初始质量,mg。

1.5 树脂及纤维复合材料的降解与回收

降解是利用缩醛键可在含有有机溶剂的酸性溶液中发生水解,生成原始PR,1,4-丁二醇,乙醛。具体是称取500 mg的PRB-1.0-5%,浸泡在20 mL降解液(*V*)中,考察了样品于50℃和25℃下在不同有机溶剂的降解速率。降解速率由公式(2)计算。

$$DR = (m_0 - m_1)/Vt \quad (2)$$

式中,*DR*为缩醛酚醛树脂的降解速率,mg/(mL·h);*m*₁为树脂降解后的质量,mg;*m*₀为树脂的初始质量,mg;*t*为降解时间,h;*V*为降解溶液的体积,mL。

回收是将降解后的有机溶液加入去离子水中,在磁力作用下搅拌,线性酚醛树脂从水中沉淀,然后多次洗涤,去除残留的小分子。最后在60℃真空烘箱中干燥2 h后取出研磨后得到淡黄色的线性酚醛树脂,向其中再加入1,4-丁二醇二乙烯基醚固化后就得到回收后的树脂。玄武岩纤维复合材料的降解也是在酸性有机溶液中进行,降解完成后将玄武岩纤维用丙酮、乙醇依次洗涤以去除残留在玄武岩纤维表面的树脂碎屑,然后在60℃下干燥2 h,得到回收后的纤维布。

1.6 测试与表征

树脂的化学结构通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR,Perkin Elmer Spectrum One)、X射线光电子能谱(XPS,Thermo Scientific K-Alpha)进行表征。*N*₂气氛下,在TA 2050热重仪上测试了树脂的热稳定性。树脂的玻璃化转变温度是利用差示扫描量热仪(DSC Q100)在*N*₂气氛下测量的。固化样品的动态热机械性能采用动态机械分析仪(TA Instruments DMA Q850)进行表征,测量在拉伸模式下进行,振

荡频率为 1 Hz, 温度扫描范围为 10℃ 至 180℃, 升温速率为 3℃/min。通过公式(3)利用 DMA 数据计算交联密度(V_e)。

$$V_e = E' / 3RT \quad (3)$$

式中, E' 为 $T_g + 60^\circ\text{C}$ 时的储能模量, Pa; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为 $T_g + 60^\circ\text{C}$ 时的开尔文温度。

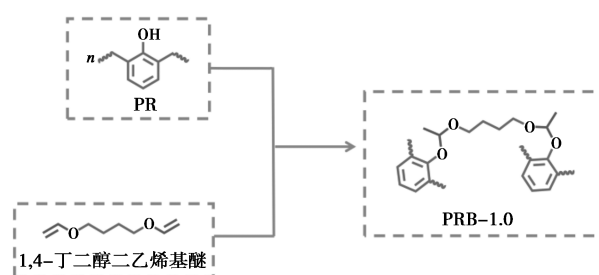
拉伸试验由万能机械试验机(MTS E44)进行。以 2 mm/min 的十字头速度测量尺寸为 100 mm(长)×6 mm(宽)×5 mm(厚)的样品。树脂与不同溶剂的接触角由研究型接触角测量仪测量。使用扫描电子显微镜(SEM, 日立 TM-4000)监测降解前后玄武岩复合材料微观形貌变化。

2 结果与讨论

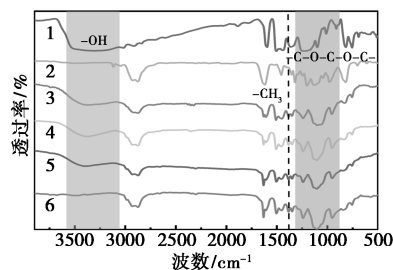
2.1 PRB 的合成与结构表征

PRB 的化学结构设计是基于酚醛树脂(PR)的酚羟基与 1,4-丁二醇二乙烯基醚的乙烯基在催化剂作用下的亲核加成反应, 形成动态缩醛键交联网络[图 1(a)]。采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对反应前后的结构进行表征[图 1(b)]。与 PR 和 1,4-丁二醇二乙烯基醚相比, PRB 在 3 300 cm^{-1} 附近的 O—H 峰强度随着 1,4-丁二醇二乙烯基醚的增加而逐渐降低, PRB-1.0 的 O—H 峰几乎消失, 缩醛结构(O—C—O)在 1 000~1 250 cm^{-1} 附近出现 3 个明显的特征峰^[15], 甲基的 C—H 峰出现在 1 380 cm^{-1} 左右。这些都表明, 在该条件下, 动态缩醛键成功引入到酚醛树脂中。

图 1(c)展示了相应样品的 C 1s 谱, 在 1,4-丁二醇二乙烯基醚的谱图, 283.5 eV 处的峰归属于其分子中的乙烯基碳碳双键(C=C), 284.8 eV 处的峰归属于脂肪族碳碳单键(C—C)。PR 的 C 1s 谱在 284.8 eV 处呈现特征峰, 主要归属于苯环中的碳碳双键/单键(C=C/C—C), 并在 286.4 eV 处观察到归属于碳氧单键(C—O)的峰。反应后(PR-1.0), 283.5 eV 处归属于乙烯基 C=C 键的特征峰消失。图 1(d)展示了 PR、1,4-丁二醇二乙烯基醚及反应产物 PRB-1.0 的 O 1s 谱。在 PR 的谱图中, 533.2 eV 处的特征峰归属于酚羟基(—OH), 反应后(PR-1.0)该羟基特征峰消失, 同时在 532.4 eV 处出现新的特征峰, 归属于醚键(—C—O—C—), 这源于缩醛化反应。XPS 分析结果进一步证实了缩醛键的成功形成。

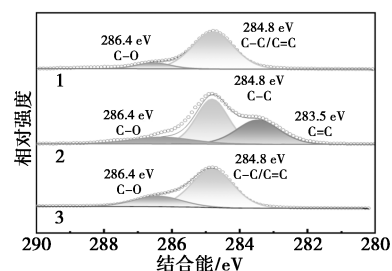


(a) PRB-1.0 的合成路线



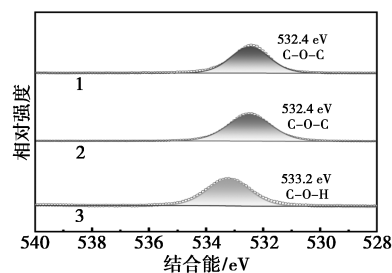
1—PR; 2—1,4-丁二醇二乙烯基醚; 3—PRB-0.25; 4—PRB-0.5; 5—PRB-0.75; 6—PRB-1.0

(b) FT-IR 光谱



1—PRB-1.0; 2—1,4-丁二醇二乙烯基醚; 3—PR

(c) C 1s 能级 XPS 光谱



1—PRB-1.0; 2—1,4-丁二醇二乙烯基醚; 3—PR

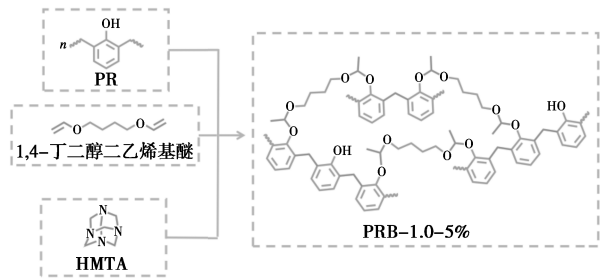
(d) O 1s 能级 XPS 光谱

图 1 PRB 的结构表征

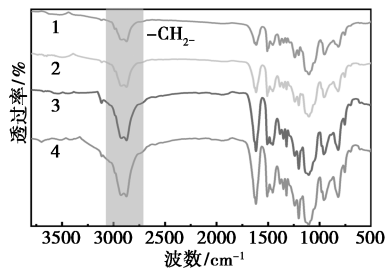
2.2 协同固化后的结构表征

图 2(a) 是加入 HMTA 协同固化的机理, HMTA 热分解释放甲醛, 释放的甲醛与线型酚醛树脂(PR)中的苯酚环邻位或对位活性氢反应, 形成亚甲基键(—CH₂—), 从而实现分子链间交联。为了考察加入不同量的 HMTA 固化后结构的变化, 图 2(b) 是 PRB-1.0、PRB-1.0-1%、PRB-1.0-3%、PRB-1.0-5% 的红外谱图, 可以看出随着 HMTA 的增加, 亚甲

基的 C—H 伸缩振动峰($2\,850\sim2\,950\text{ cm}^{-1}$)的相对强度增加。其次,苯环骨架振动峰($1\,614\text{ cm}^{-1}$)也呈现增强趋势,这主要是由于交联密度的提高限制了分子链的运动,促使苯环排列更为有序,从而增强了其振动偶极矩。上述光谱特征的变化,从分子结构层面证实了 HMTA 成功参与了交联网络的构筑,并有效提升了树脂的固化程度。



(a) PRB-1.0-5%的合成路线



1—PRB-1.0;2—PRB-1.0-1%;3—PRB-1.0-3%;
4—PRB-1.0-5%
(b) FT-IR 光谱

图 2 添加 HMTA 的结构表征

2.3 热学与力学性能

如图 3(a)所示,PR 的玻璃化转变温度(T_g)为 61.92°C 。通过缩醛键交联后,PRB-1.0 的 T_g 小幅提升至 66.38°C ,这可能是由于纯缩醛网络交联密度较低,且其动态性在升温过程中对链段运动的限制有限。引入 HMTA 后,树脂的 T_g 随其含量增加而逐渐升高:PRB-1.0-1% 为 72.41°C ,PRB-1.0-3% 为 84.81°C ,PRB-1.0-5% 达到 86.82°C 。这是由于 HMTA 的引入构建了额外的亚甲基桥($-\text{CH}_2-$)交联结构,形成了更为稳定的体型网络,显著限制了高分子链段的运动。

图 3(b)展示了储能模量(E')随温度的变化关系。储能模量同样随 HMTA 含量增加而递增,PRB-1.0-5% 在玻璃态区展现出最高的 E' 值(1499.11 MPa),而 PRB-1.0、PRB-1.0-1% 和 PRB-1.0-3% 分别为 $1\,052.39$ 、 $1\,122.58\text{ MPa}$ 和 $1\,386.77\text{ MPa}$ 。根据橡胶弹性理论,由橡胶平台区的储能模量(选取温度 $T=T_g+60^\circ\text{C}$)根据公式 3 计

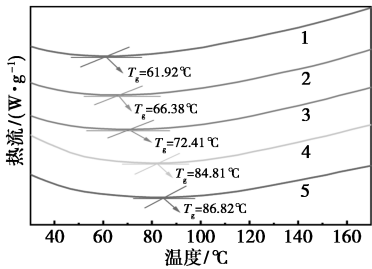
算得到各样品的交联密度(ν_e)^[22],结果列于表 1。数据显示,交联密度从 PRB-1.0 的 $1\,219.01\text{ mol/m}^3$ 逐步提高至 PRB-1.0-5% 的 $2\,098.42\text{ mol/m}^3$ 。更高的交联密度意味着单位体积内更多的化学连接点,从而更有效地限制分子链运动、减少自由体积并增强网络刚性。

表 1 PRB 的热学性能与交联密度

样品	$T_g/^\circ\text{C}$	E'/MPa	$\nu_e/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$
	DSC		
PR	61.92	—	—
PRB-1.0	66.38	12.50	1219.01
PRB-1.0-1%	72.41	15.15	1449.98
PRB-1.0-3%	84.81	16.72	1561.22
PRB-1.0-5%	86.82	23.14	2098.42

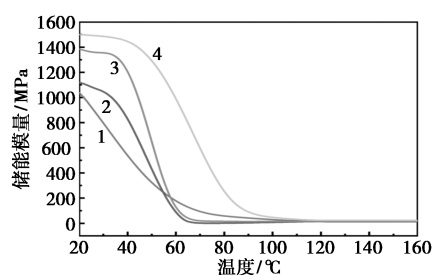
图 3(c)是 PRB-1.0、PRB-1.0-1%、PRB-1.0-3% 和 PRB-1.0-5% 的热稳定性曲线,第 1 段热分解($200\sim350^\circ\text{C}$),是材料的初始失重区间,主要分解原因首先 HMTA 残留及分解,带来第一波失重,其次是缩醛键的断裂,因为树脂结构中的缩醛键热稳定性相对较低,在 200°C 以上会逐渐断裂,释放出小分子,这是此阶段失重的主要来源。第 2 段热分解($350\sim600^\circ\text{C}$),这一阶段是材料的快速失重区间,核心原因是当温度升高到 350°C 以上,树脂主链上的苯环-亚甲基结构开始大规模断裂,这是酚醛树脂骨架结构的分解,会产生大量小分子气体(如甲烷、二氧化碳、苯酚类物质等),因此带来最剧烈的失重。并且从图中还可以看到,添加 HMTA 比例越高的样品,在两段分解区间的剩余重量都略高于基础样品,说明 HMTA 的加入确实提升了树脂的热稳定性,只是在初始阶段因为残留固化剂的分解,让 $T_{d5\%}$ 出现了小幅波动($T_{d5\%}$ 为质量损失达到初始总质量的 5%时所对应的温度)。

图 3(d)为样品的应力应变曲线,PRB-0.5、PRB-0.75、PRB-1.0 的拉伸强度分别为 14.46 、



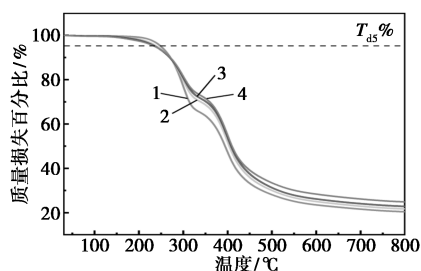
1—PR;2—PRB-1.0;3—PRB-1.0-1%;4—PRB-1.0-3%;
5—PRB-1.0-5%

(a) 差示扫描量热曲线



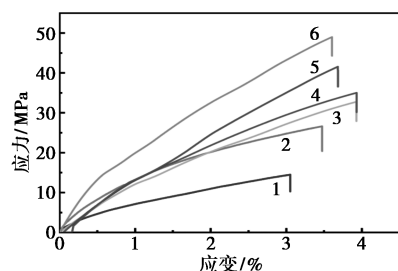
1—PRB-1.0; 2—PRB-1.0-1%; 3—PRB-1.0-3%;
4—PRB-1.0-5%

(b) 储能模量



1—PRB-1.0; 2—PRB-1.0-1%; 3—PRB-1.0-3%;
4—PRB-1.0-5%

(c) 热重分析曲线



1—PRB-0.5; 2—PRB-0.75; 3—PRB-1.0; 4—PRB-1.0-1%;
5—PRB-1.0-3%; 6—PRB-1.0-5%

(d) 应力-应变曲线

图3 热学与力学性能

26.59、33.45 MPa, 断裂伸长率为 3.05%、3.47%、3.92%, 总体呈现增大的趋势, 拉伸强度增加是由于缩醛键含量增加, 树脂的交联程度增加, 而断裂伸长率提高是由于引入的缩醛链段柔韧性较高, 更易发生形变。

PRB-1.0-1%、PRB-1.0-3% 和 PRB-1.0-5% 的拉伸强度分别为 35.01、41.56、48.99 MPa, 断裂伸长率分别为 3.91%、3.69%、3.61%。拉伸强度呈现增大的趋势, 这是由于形成了更多更稳定的亚甲基桥结构, 将线型分子链连接成三维网状结构, 显著限制分子链的滑移, 使外力作用时应力均匀分散至整个网络, 从而提升抗拉伸能力。但断裂伸长率下降, 这归因于这种交联网络填充了分子链间的空隙, 降低材料自由体积, 根据自由体积理论, 断裂伸长率依赖于链段运动的空间, 空间缩小直接抑制延展性。

2.4 耐溶剂性与接触角

为评估 PRB-1.0-5% 的化学稳定性, 图 4 是 PRB-1.0-5% 在丙酮、四氢呋喃 (THF)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、水和乙醇中浸泡 168 h 后的溶胀率。结果表明: 丙酮溶液中膨胀率最高 (74.02%), 其次为 THF (66.44%)、乙醇 (44.05%), DMF (23.56%), 而水溶液中的膨胀率低于 2%。丙酮的羰基极性与缩醛键相近, 分子小, 扩散速度快, 且能同时与疏水苯环和极性基团作用, 引发链段大幅舒展, 因此溶胀率高。THF 的醚氧原子与缩醛键结构相似, 通过极性相互作用促进溶胀, THF 分子量略大于丙酮, 扩散速率稍低, 导致溶胀率次之。乙醇与 DMF 由于强极性, 而高极性使与树脂疏水部分不相容, 溶胀被限制在局部区域。水有强极性且易形成氢键网络, 若材料含—OH 或—COOH 等亲水基团, 可能引发显著溶胀, 而对疏水性材料溶胀率极低, PRB-1.0-5% 中不存在—OH, 为疏水材料, 因此在水中的溶胀率最低。

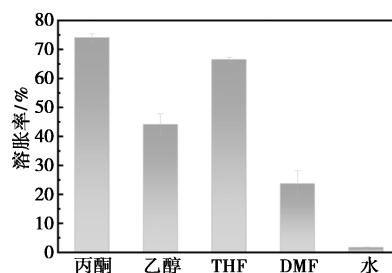


图4 PRB-1.0-5%在不同溶剂中的溶胀率

接触角 (θ) 是液体对固体润湿性的重要指标, 图 5 是在室温下测定了几种溶剂在 PRB-1.0-5% 中的静态接触角 (θ), 水的 θ 为 95.21° , 这意味着水

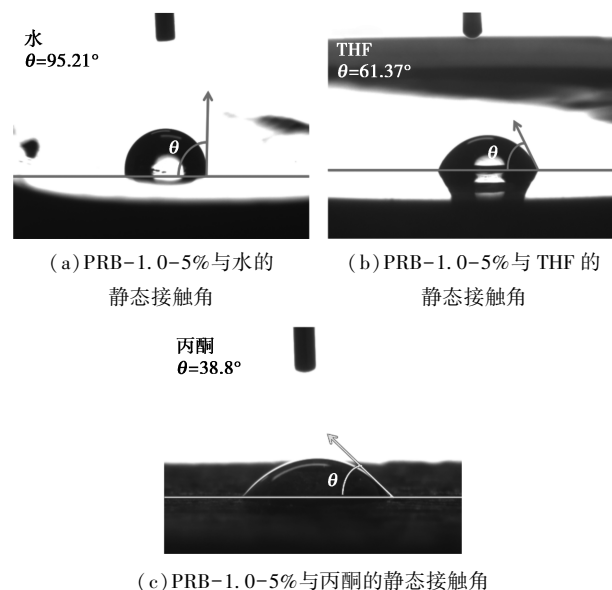


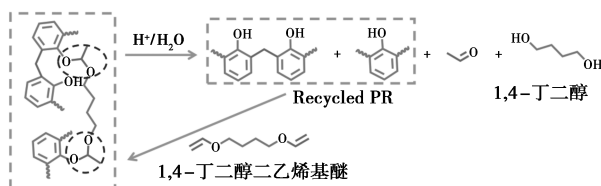
图5 PRB-1.0-5%在不同溶剂下的静态接触角

不能润湿 PRB-1.0-5%,这是因为材料具有疏水性。而有机溶剂如丙酮的 θ 为 38.8° 、四氢呋喃的 θ 为 61.37° ,丙酮的羰基与材料中的缩醛键极性相似,THF 的醚氧原子与缩醛键结构相似,但极性弱于丙酮,润湿性稍弱。对于溶胀率与接触角的测试,预计降解回收树脂时,若降解液为只含有酸的水溶液时,降解效果可能不佳,可考虑加入有机溶液促进降解进程。

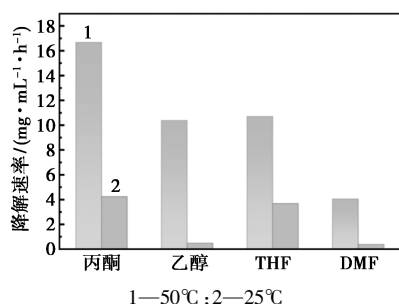
2.5 降解与回收

图 6(b) 是 PRB-1.0-5% 在不同温度、不同溶剂中的降解速率,在 50°C 下降解 1.5 h 后,PRB-1.0-5% 在 0.1 mol/L 盐酸/丙酮溶液中完全降解,降解速率最高达 $16.67 \text{ mg}/(\text{mL}\cdot\text{h})$,在 0.1 mol/L 盐酸/THF 溶液中为 $10.68 \text{ mg}/(\text{mL}\cdot\text{h})$,在 0.1 mol/L 盐酸/乙醇溶液中为 $10.36 \text{ mg}/(\text{mL}\cdot\text{h})$,在 0.1 mol/L 盐酸/DMF 溶液中为 $4.02 \text{ mg}/(\text{mL}\cdot\text{h})$ 。综上所述,丙酮溶剂中降解最为彻底,与溶胀率和接触角大小相对应,这归因于其与树脂相似的极性特性增强了表面润湿性,该特性促进了 $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ 向交联网络的渗透,从而加速了缩醛键的水解。

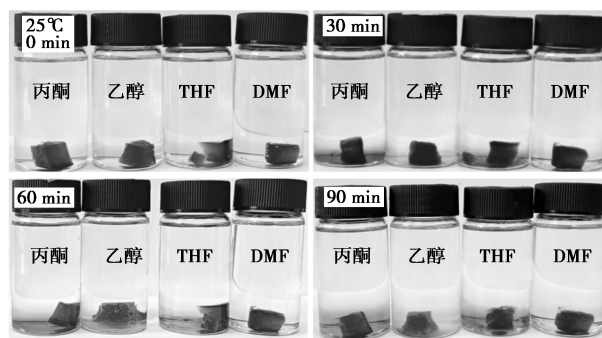
而在 25°C 下降解 1.5 h 后,PRB-1.0-5% 在 0.1 mol/L 盐酸/丙酮溶液中降解速率仅为 $4.2 \text{ mg}/(\text{mL}\cdot\text{h})$,在 0.1 mol/L 盐酸/THF 溶液中为 $3.65 \text{ mg}/(\text{mL}\cdot\text{h})$,在 0.1 mol/L 盐酸/乙醇溶液中为 $0.45 \text{ mg}/(\text{mL}\cdot\text{h})$,在 0.1 mol/L 盐酸/DMF 溶液中为 $0.35 \text{ mg}/(\text{mL}\cdot\text{h})$, 25°C 下降解速率明显低于 50°C ,该现象的发生源于高温加速了降解溶液向材料内部的渗透,从而提升了降解速率。为直观监测降解过程,图 6(c)、(d) 展示了 PRB-1.0-5% 在



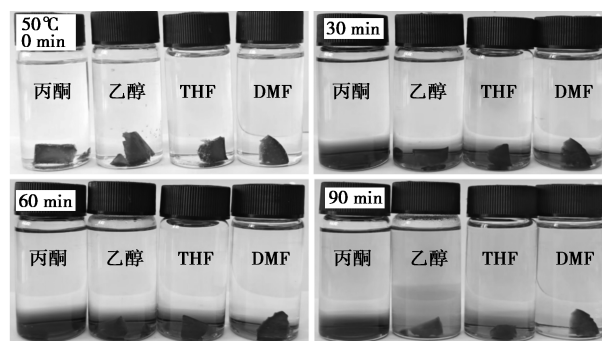
(a) 酸性条件下缩醛键的水解反应



(b) 不同溶剂中 PRB-1.0-5% 在 25、 50°C 下的降解速率



(c) 不同溶剂中 PRB-1.0-5% 在 25°C 下的降解过程



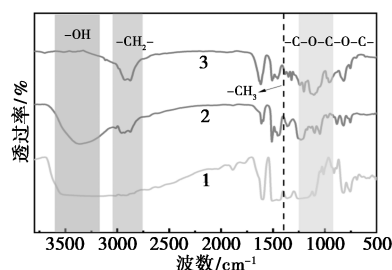
(d) 不同溶剂中 PRB-1.0-5% 在 50°C 下的降解过程

图 6 PRB 的降解

25°C 与 50°C 下的降解过程,可以看出溶液颜色随时间从透明逐渐转变为深黄色,反映出交联网络逐渐分解为原始低聚物。

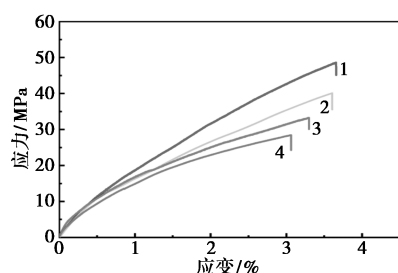
PRB 的降解是通过酸催化水解缩醛键实现的,如图 6(a) 所示缩醛酚醛树脂经水解再生为原始的 PR、乙醛、1,4-丁二醇。图 7(a) 是原始 PR、PRB-1.0-5%、回收树脂的红外光谱图,可看出回收得到的树脂关于缩醛结构($\text{O}-\text{C}-\text{O}$)在 $1000\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ 附近的 3 个特征峰、甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 峰(1380 cm^{-1})都已经消失,而 3300 cm^{-1} 附近的 $\text{O}-\text{H}$ 峰重新出现,亚甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰($2850\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$)保持不变。证明交联网络中缩醛键被水解成原本的树脂和小分子物质。

为探究表面形态变化,在降解前后分别进行了扫描电子显微镜 (SEM) 分析。图 7(d) 显示降解前树脂表面光滑无裂纹,而降解一段时间后出现大面



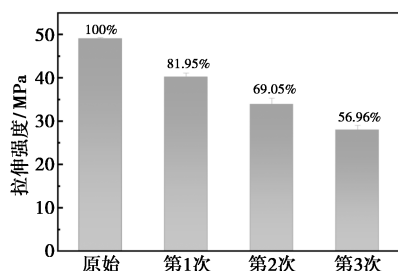
1—PR; 2—回收的 PR; 3—PRB-1.0-5%

(a) PR、PRB-1.0-5% 及再生树脂的红外光谱

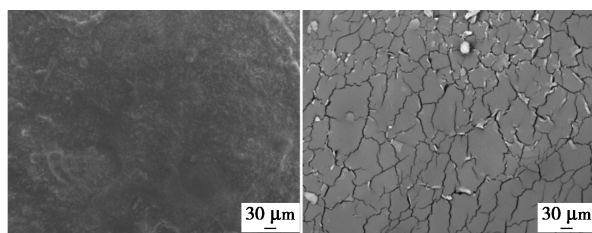


1—原始;2—第 1 次回收;3—第 2 次回收;4—第 3 次回收

(b) PRB-1.0-5% 经 3 次回收的应力-应变曲线



(c) PRB-1.0-5% 的拉伸强度恢复率



(d) PRB-1.0-5% 交联网络降解过程的扫描电子显微镜图像

图 7 回收过程

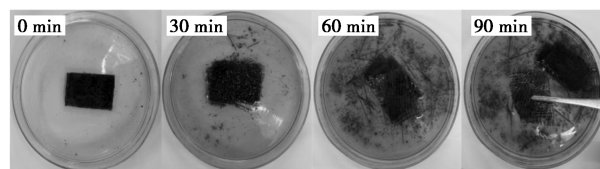
积开裂。这是由于降解溶液引发树脂膨胀,使水分子逐渐渗透至树脂内部。这种交联网络的破坏最终导致裂纹形成。

在回收得到的树脂粉末中重新加入 1,4-丁二醇二乙基醚,固化后对其进行了 3 个循环的拉伸性能测试,图 7(b) 记录了 PRB-1.0-5% 在 3 个恢复循环过程中的应力-应变曲线。结果表明,随着回收次数的增加,试样的抗拉强度呈现渐进式下降。具体而言,3 个循环后的拉伸强度恢复率分别为 81.95%、69.05% 和 56.96% [图 7(c)],这是因为重复回收过程中的高温再固化会导致高分子主链发生热氧化断裂,使分子量下降,直接影响材料承载能力。

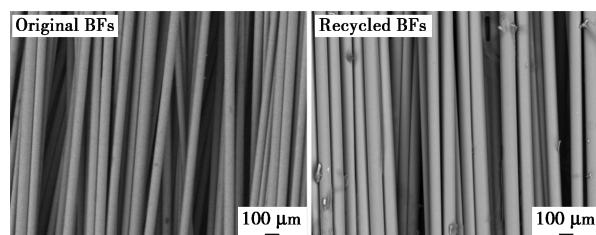
2.6 玄武岩纤维的回收与再加工

以 PRB-1.0-5% 制备的玄武岩纤维复合材料的降解过程如图 8(a) 所示,降解前溶液呈无色透明状,随着降解进程推进,溶液逐渐转为橙黄色。1.5 h 后回收纤维,目视检查表面树脂完全溶解,再生玄武岩纤维则保持原始编织结构,仅出现轻微松散现象。

图 8(b) 是原始玄武岩纤维与回收后纤维的 SEM 图,与原始玄武岩纤维相比,回收玄武岩纤维之间几乎没有树脂残留,表面保持完好无破损痕迹,和原始玄武岩纤维基本一致。



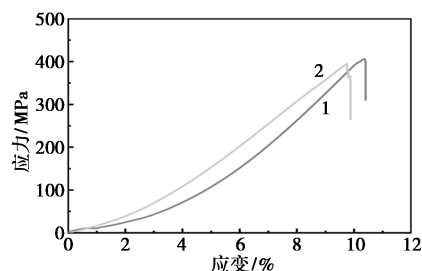
(a) 复合材料的降解过程



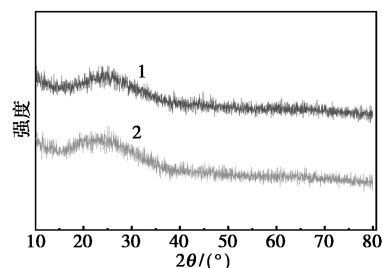
(b) 玄武岩纤维回收前后的扫描电子显微镜图像

图 8 复合材料的降解过程和玄武岩纤维回收前后的扫描电子显微镜图像

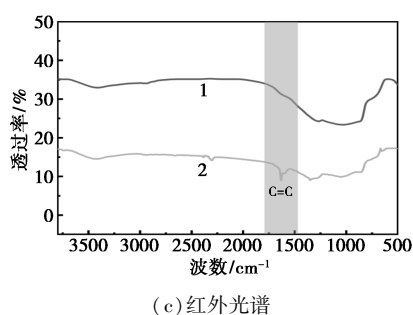
图 9(a) 展示了玄武岩复合材料回收前后的应力-应变曲线,原始缩醛酚醛树脂基复合材料的拉伸强度为 405.28 MPa,断裂伸长率为 10.39%。经缩醛键水解回收玄武岩纤维后,再生纤维制备的复合材料拉伸强度达 394.11 MPa,断裂伸长率为 9.75%,拉伸强度未显著降低。原始玄武岩纤维与再生玄武岩纤维经 X 射线衍射仪表征,结果见 X 射线衍射图谱 [图 9(b)],光谱显示再生玄武岩纤维的衍射图谱与原始纤维高度相似,峰形、峰宽及峰强度均无实质差异。原始玄武岩纤维与再生玄武岩纤维



(a) 复合材料回收前后拉伸应力-应变曲线



(b) XRD 图谱



1—原始玄武岩纤维;2—回收的玄武岩纤维

图9 纤维回收

纤维的红外光谱如图9(c)所示,回收的玄武岩纤维在 1620 cm^{-1} 左右的峰归属于苯环骨架振动峰,可能是洗涤不彻底,有少量残留的降解产物。总而言之,回收的纤维各项性能基本保持完好。

3 结论

(1)成功将缩醛键引入酚醛树脂中,制备的PRB-0.5、PRB-0.75、PRB-1.0的拉伸强度分别为14.46、26.59、33.45 MPa,其中力学性能最好的PRB-1.0的玻璃化转变温度为 66.38°C 。当加入HMTA共同固化后,PRB-1.0-1%、PRB-1.0-3%、PRB-1.0-5%的拉伸强度分别为35.01、41.56、48.99 MPa,玻璃化转变温度分别为 72.41°C 、 84.81°C 、 86.82°C ,热学性能和力学性能均得到有效提升。

(2)基于缩醛键的水解反应,PRB-1.0-5%可在 0.1 mol/L 盐酸/丙酮溶液中进行降解,降解速率为 $16.67\text{ mg}/(\text{mL}\cdot\text{h})$,降解得到的原始PR可与1,4-丁二醇二乙烯基醚再次交联从而回收树脂,经过3次回收后树脂的拉伸强度分别为40.09、33.24 MPa和28.47 MPa。

(3)由PRB-1.0-5%为树脂基体制备的玄武岩纤维复合材料拉伸强度为405.28 MPa,断裂伸长率为10.39%,经缩醛键水解回收的玄武岩纤维再制备的复合材料拉伸强度达394.11 MPa,断裂伸长率为9.75%,表明拉伸强度未显著降低。

参考文献

- [1] Guo Y, Yang Q, Huo S, *et al.* Recyclable fire-retardant bio-based thermosets: From molecular engineering to performances and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2025, 162: 101935.
- [2] Song L, Lv H, Yin H, *et al.* Thermally resistant structural adhesive based on a phenolic resin/PEEK/ SiO_2 composite system, offering a balanced combination of strength, toughness, and thermal stability[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2026, 316: 113568.
- [3] 周彭. 基于动态交联的木质素基酚醛树脂的合成及在碳纤维增强复合材料中的应用[D]. 江门: 五邑大学, 2022.

- [4] Zhu B, Jiang X, Li S, *et al.* An overview of recycling phenolic resin[J]. *Polymers*, 2024, 16(9): 1255.
- [5] Du W, Cui Z, Yang S, *et al.* Recycling and degradation of phenolic resins[J]. *Chemistry Select*, 2026, 11(2): 7494.
- [6] Patel T, Oh J K. Dynamic covalent adaptive polymer network materials based on hindered urea bonds[J]. *Journal of Macromolecular Science*, 2023, 60(1/6): 307-320.
- [7] Sha G, Kong F, Cui M, *et al.* Bio-based dual dynamic covalent adaptive networks based on itaconic acid with superior degradability, reprocessability, and mechanical properties[J]. *European Polymer Journal*, 2025, 224: 113709.
- [8] Gholizadeh M R, Roghani-Mamaqani H, Haddadi-Asl V. Sustainable polymers: Recycling and reprocessing mechanisms using reversible and dynamic covalent bonds[J]. *Materials Science and Engineering*, 2025, 168: 101174.
- [9] Yang Y, Sun Y, Yang X, *et al.* Reconfigurable shape memory properties of recycled polyvinyl butyral materials through dynamic covalent bonds[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2025, 35: 275-286.
- [10] Li Z J, Zhong J, Liu M C, *et al.* Investigation on self-healing property of epoxy resins based on disulfide dynamic links[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 38: 932-940.
- [11] Wen M, Ou B, Zhu P, *et al.* Preparation of self-healing epoxy resin coatings based on dynamic disulfide bonds[J]. *Surface Innovations*, 2022, 11: 429-441.
- [12] He Z, Niu H, Liu L, *et al.* Elastomeric polyolefin vitrimer: Dynamic imine bond cross-linked ethylene/propylene copolymer[J]. *Polymer*, 2021, 229(16): 124015.
- [13] Zhou J, Zheng J, Dong F. Photothermal self-healing waterborne polyurethane with antibacterial, hydrophobic, and oleophobic properties based on dynamic hindered urea bonds[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2026, 47(4): e00734.
- [14] Wang F, Gao W, Li C. A weak but inert hindered urethane bond for high-performance dynamic polyurethane polymers[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 35(5): 109305.
- [15] Chen J, Zhang K, Zhang K, *et al.* Facile preparation of reprocessable and degradable phenolic resin based on dynamic acetal motifs[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 196: 109818.
- [16] Han T, Huang Y, Zhang S, *et al.* Fully biomass reprocessable thermoset plastics based on acetals dynamic covalent bonds[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2025, 214: 106281.
- [17] Yang L, Tao L, Zenglin T, *et al.* Research on self-healing behavior of asphalt modified by polyurea elastomer containing dynamic disulfide/diselenide bond[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 189: 111990.
- [18] Cho S, Hwang S Y, Oh D X, *et al.* Recent progress in self-healing polymers and hydrogels based on reversible dynamic B—O bonds: Boronic/boronate esters, borax, and benzoxaborole[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(26): 14630-14655.
- [19] 行小龙, 黄金鑫, 张健, 等. 基于动态硼酸酯键的可重塑酚醛树脂及其复合材料[J]. *复合材料科学与工程*, 2024, (12): 34-42.
- [20] Toendepi I, Zhu S, Liu Y, *et al.* Synthesis and structure-property relationship of epoxy vitrimers containing different acetal structures[J]. *Polymer*, 2023, 272: 125862.
- [21] Li Q, Ma S Q, Wang S, *et al.* Green and facile preparation of readily dual-recyclable thermosetting polymers with superior stability based on asymmetric acetal[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(4): 1474-1485.
- [22] Luo C, Wang W, Yang W, *et al.* High-strength and multi-recyclable epoxy vitrimer containing dual-dynamic covalent bonds based on the disulfide and imine bond metathesis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11: 14591-14600. ■