

无催化剂下可再加工和降解的本征阻燃环氧树脂Vitrimer及其碳纤维复合材料

任青若, 古宋, 刘璟宏, 陈力*, 王玉忠

四川大学化学学院环保型高分子材料国家地方联合工程实验室, 教育部环境与火安全高分子材料协同创新中心
环境友好高分子材料教育部工程研究中心, 四川成都, 610064.

摘要

火灾风险和废物处理是碳纤维复合材料 (CFRCs) 面临的两大挑战。本工作设计并合成了一种含有磷酸酯和叔胺的二元醇 (DPEA) 作为环氧-酸酐固化体系中的酯交换调节剂, 来制备本征阻燃环氧树脂 Vitrimer, 并将其用作CFRCs的基体树脂。当DPEA含量为0.30 mol%时, EV30和EV30/CFRC均显示出高LOI值, 达到UL-94 V-0等级, 并表现出明显的抑制热释放效果。此外, EV30能够在无催化剂下进行再加工和降解, EV30/CFRC也具有热致修复性, 并且实现了碳纤维的回收。

研究背景

环氧树脂基碳纤维复合材料因其优异性能被广泛用于航空航天、风力发电以及交通运输等领域。然而, 环氧树脂容易燃烧, 存在火灾风险。同时, 受限于高度交联的三维网络结构, 环氧树脂难以回收再利用; 经过阻燃处理的环氧树脂, 其循环利用变得更困难。因此, 设计开发可循环利用的具有再加工特性的本征阻燃环氧树脂基体具有重要的理论与现实意义。

实验部分

将合成的含有磷酸酯和叔胺结构的多元醇 (DPEA), 按照一定比例加入商用E51环氧树脂中搅拌, 然后加入酸酐固化剂使其混合均匀后, 倒入预热的聚四氟乙烯模具, 真空脱除气泡, 通过程序升温固化得到环氧树脂 (EV)。使用环氧树脂预聚体对碳纤维进行浸渍, 然后将碳纤维单向放置于模具中, 在相同固化工序下制备碳纤维复合材料 (EV/CF)。

结果与讨论

火安全性能

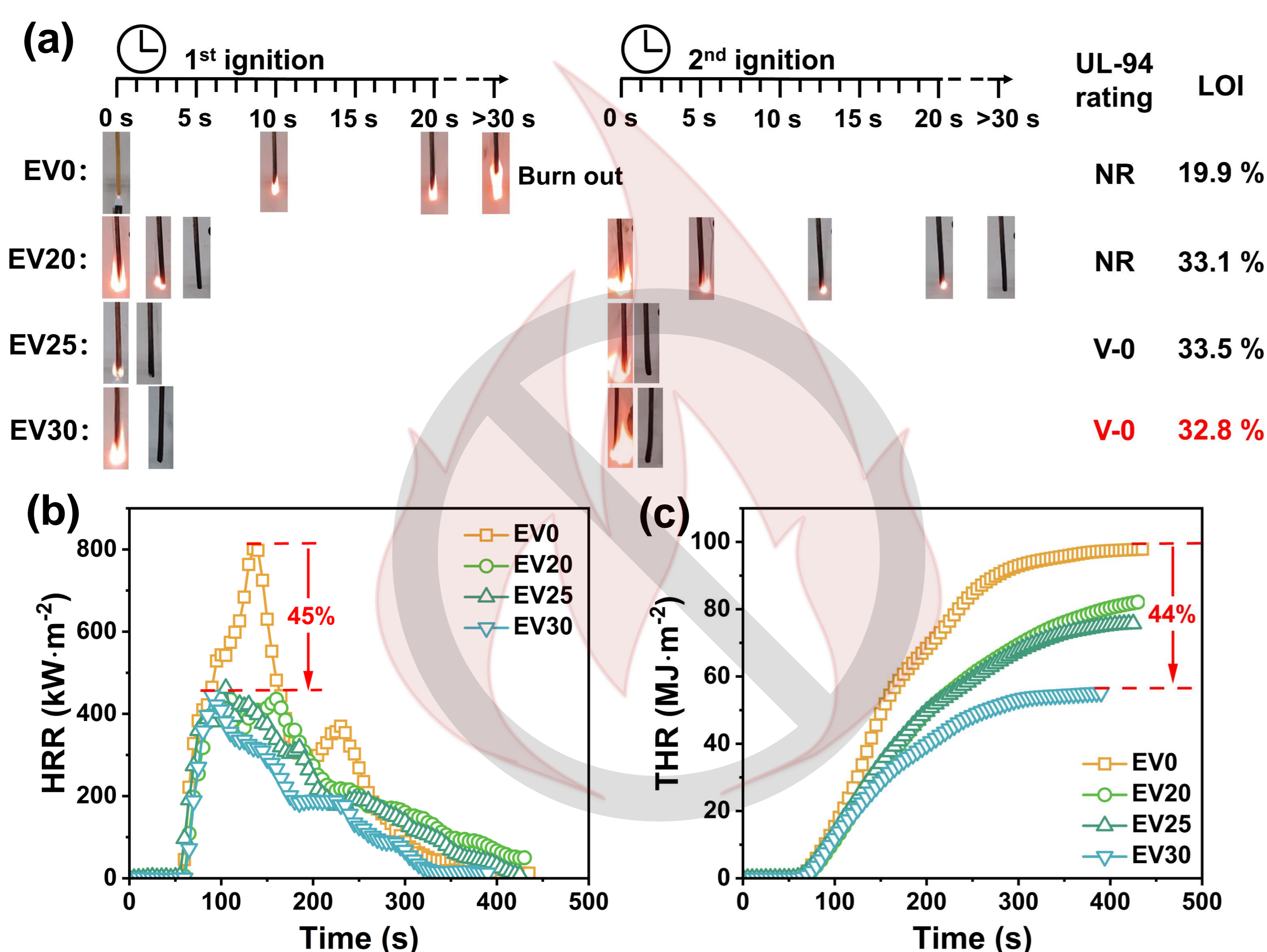


Figure 1 (a) LOI and UL-94 data, (b) HRR curves and (c) THR curves from cone calorimetric test.

引入DPEA后环氧树脂的LOI值提升至30%以上, 其中EV25和EV30均能够轻松达到UL-94 V-0等级, 表现出良好的阻燃性能。在锥形量热测试中, 引入DPEA后环氧树脂的峰值热释放 (PHRR) 和总热释放 (THR) 均明显下降, 其中EV30的PHRR和THR分别下降了45%和44%, 表现出明显的抑制热释放效果。

再加工与降解性能

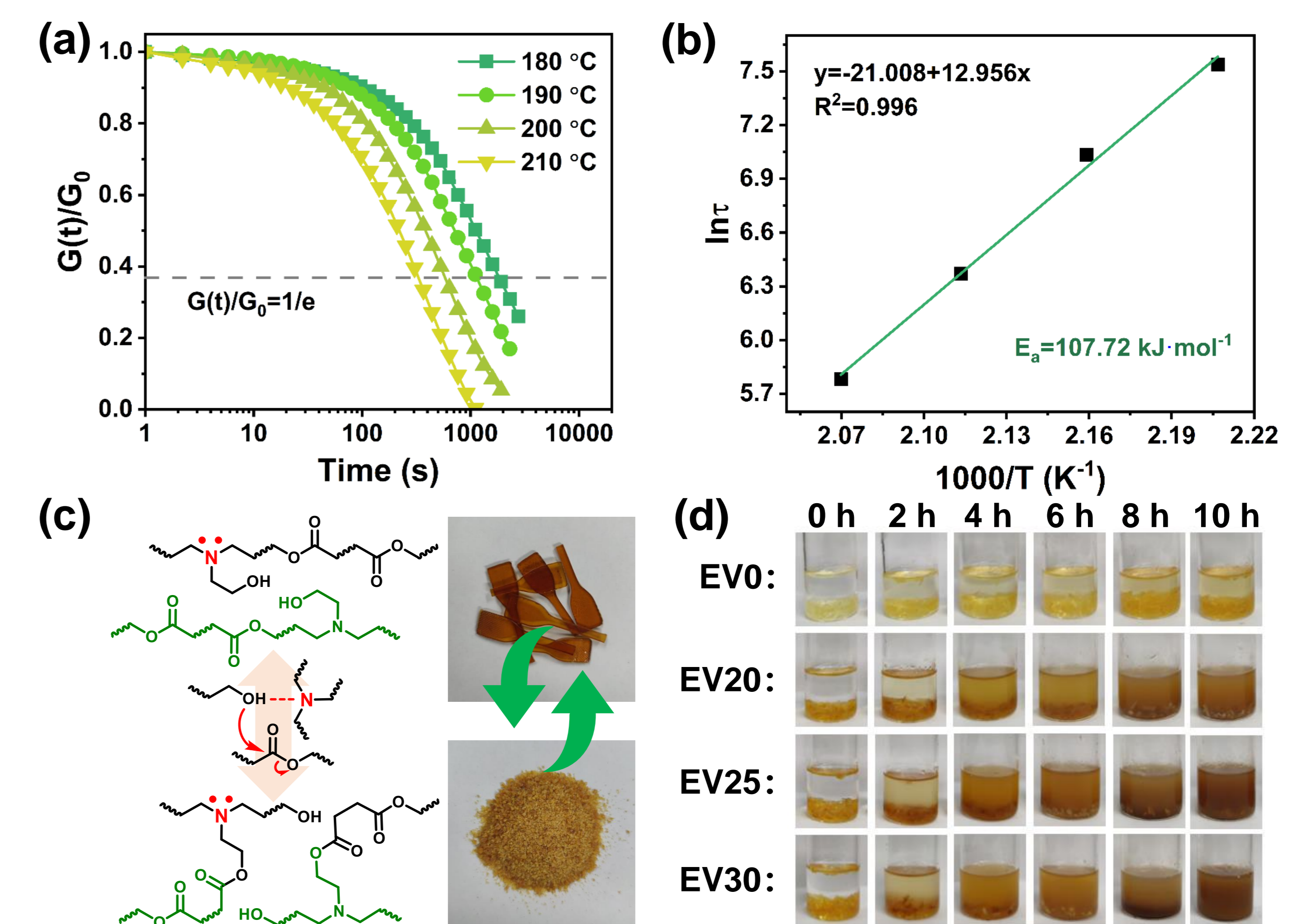


Figure 2 (a) Stress relaxation curves of EV30 at different temperatures; (b) the fitting of relaxation time to an Arrhenius equation for EV30; (c) transesterification and reprocessing of EV30; (d) degradation of the EVs in ethylene glycol at 180 °C.

从应力松弛实验可以看出, EV30的松弛速率随着温度上升而加快, 根据阿伦尼乌斯方程计算其活化能为107.72 kJ·mol⁻¹。由于来自DPEA的叔胺和游离羟基促进了酯交换反应的快速发生, 使EV30能够通过热压进行再加工, 并且在乙二醇溶液中完全降解。

碳纤维复合材料的性能和碳纤维的回收

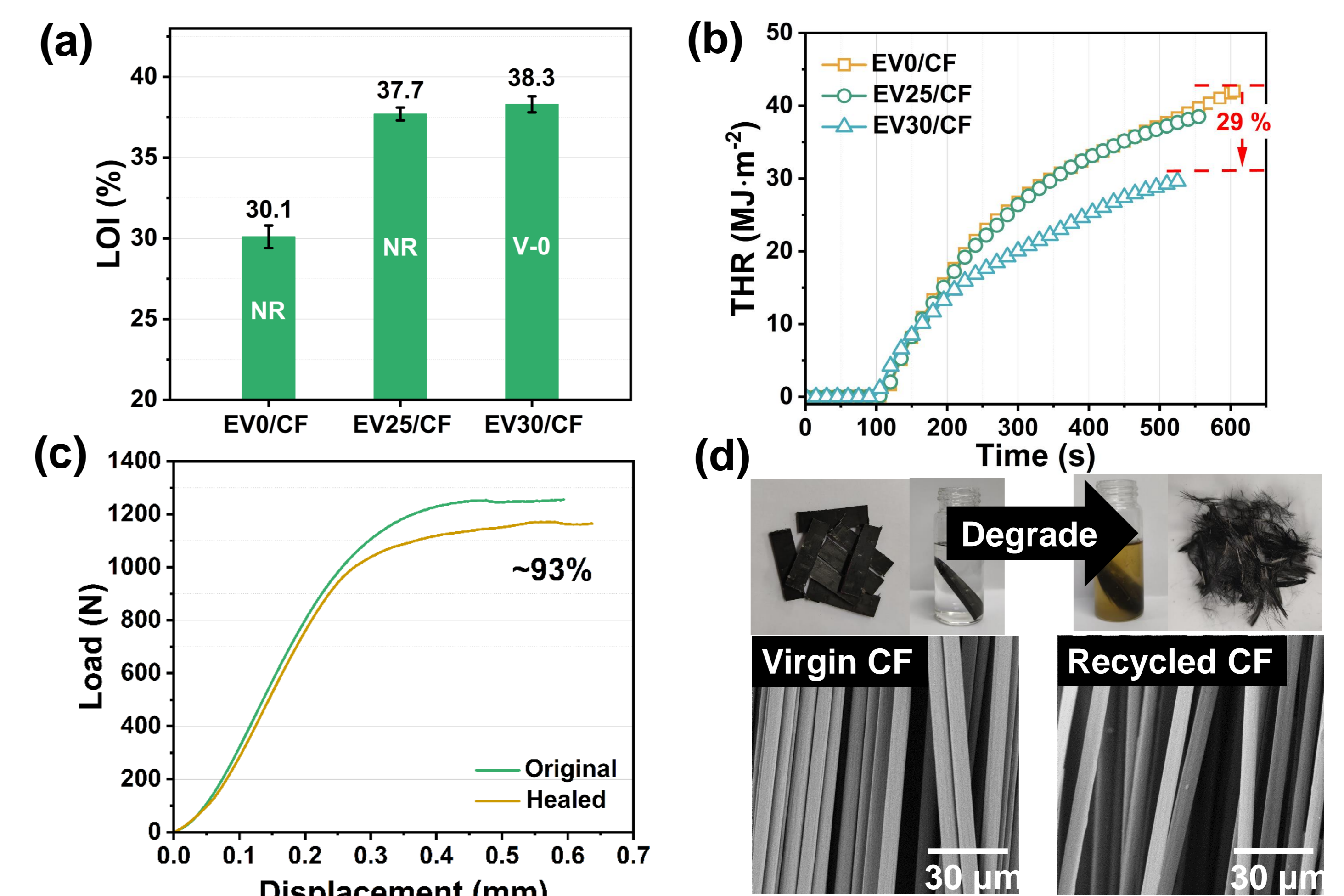


Figure 3 (a) LOI and UL-94 data of CFRCs; (b) THR curves of CFRCs; (c) displacement-load curves of the original and healed EV30/CF; (d) degradation of EV30/CF and SEM images of the virgin and recycled CFs.

由于树脂基体能发生快速的酯交换反应, 碳纤维复合材料在遭到层间破坏后能够进行热修复, 其修复率可达93%。将树脂基体降解后, 成功回收了碳纤维。

结论

本工作设计制备了一种基于动态酯交换的阻燃环氧树脂 Vitrimer, 并用于制备碳纤维复合材料。含磷结构赋予了 Vitrimer 及其 CFRCs 良好的火安全性能; 叔胺和羟基促进了酯交换反应无催化剂下进行, 使 Vitrimer 能够再加工和降解, CFRCs 也具有93%的热致修复率, 并成功回收了碳纤维。