

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2025113

硼酸酯动态键强韧化酚醛树脂基竹塑复合材料研究

马新, 何银, 王润起, 胡甜甜, 张一, 郭玺, 孙伟圣, 严玉涛

(浙江农林大学化学与材料工程学院, 浙江杭州 311300)



摘要: 为解决酚醛树脂固化后脆性大及竹塑复合材料界面应力集中的问题, 研究提出一种基于共价/动态共价键的协同交联改性的策略。采用苯硼酸 (phenylboronic acid, PBA) 和六亚甲基四胺 (hexamethylenetetramine, HMTA) 作为固化剂制备改性酚醛树脂基竹塑复合材料, 并分析复合材料的力学性能、润湿性、热稳定性及回收再利用性能。结果表明, 当热塑性酚醛树脂 (novolac resin, NR)、PBA、HMTA 与毛竹竹粉的质量比为 100:15:5.5:60 时, 制备的改性酚醛树脂基竹塑复合材料综合性能最佳, 弯曲强度、拉伸强度和抗冲击强度分别为 124.60 MPa、31.40 MPa 和 3.63 kJ/m², 断裂能达到 1 433.7 kJ/m³。其弯曲强度和断裂能比 HMTA 单独改性酚醛树脂基竹塑复合材料提升 43.7% 和 168.3%, 表明硼酸酯动态共价键改性对复合材料的强度和韧性具有显著增强作用。其原因是酚醛树脂基竹塑复合材料体系中引入硼酸酯键, 构建共价/动态共价协同交联网络, 在有效能量损耗的基础上实现基体增强和界面结合能力提升, 从而提高复合材料的强度与韧性。改性酚醛树脂基竹塑复合材料还具有良好的热稳定性与耐水性 (72 h 吸水率仅为 2.5%), 且呈现良好的可回收潜力。研究可为高性能、可持续的生物基复合材料开发利用提供新思路。

关键词: 酚醛树脂; 竹塑复合材料; 硼酸酯动态共价键; 强韧化; 可回收

中图分类号: TB33; TQ322.4 文献标识码: A 文章编号: 2096-9694 (2026) 01-0041-10

Strengthening and Toughening Phenolic Resin-Based Bamboo-Plastic Composites via Boronate Ester Dynamic Bonds

MA Xin, HE Yin, WANG Runqi, HU Tiantian, ZHANG Yi, GUO Xi, SUN Weisheng, YAN Yutao

(College of Chemistry and Materials Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China)

Abstract: To address the brittleness of phenolic resin after curing and the stress concentration at the interface of bamboo-plastic composites, this study proposes a synergistic crosslinking modification strategy based on dynamic covalent bonds. Phenylboronic acid (PBA) and hexamethylenetetramine (HMTA) were used as curing agents to prepare modified phenolic resin-based bamboo-plastic composites, and their mechanical properties, wettability, thermal stability, and recyclability were investigated. The results showed that when the mass ratio of novolac resin (NR), PBA, HMTA, and bamboo powder (*Phyllostachys edulis*) was 100:15:5.5:60, the modified phenolic resin-based bamboo-plastic composites exhibited the best overall performance. The flexural strength, tensile strength,

收稿日期: 2025-10-15; 修改日期: 2025-11-01

基金项目: 国家自然科学基金青年基金“基于 POSS 核壳结构构建的竹集成材胶合界面增强增韧及作用机制研究”(32101603)。

作者简介: 马新 (2001—), 男, 硕士研究生。Email: maxin3633@qq.com

通讯作者: 严玉涛, 男, 副教授。Email: yyt1988@163.com

impact strength and fracture energy reached 124.60 MPa, 31.40 MPa, 3.63 kJ/m², and 1 433.7 kJ/m³, respectively. Compared with HMTA-modified composites, the flexural strength and fracture energy increased by 43.7% and 168.3%, respectively, indicating that modification with boronate ester dynamic covalent bonds significantly improved both the strength and toughness of the composites. The reason could be attributed to the introduction of boronate ester bonds into the composites, which constructed a synergistic cross-linked network, enabling effective energy dissipation and achieving matrix and interfacial bonding strength improvement, thereby enhancing both strength and toughness of composites. In addition, the modified composites also exhibits excellent thermal stability and water resistance (the water absorption rate after 72 h was only 2.5%), and demonstrates good recyclability potential. This research can provide new approach for the development and utilization of high-performance and sustainable bio-based composites.

Key words: phenolic resin; bamboo-plastic composites; boronate ester dynamic covalent bonds; strengthening and toughening; recyclability

酚醛树脂凭借其优异的耐化学腐蚀性、耐热阻燃性及良好的力学性能,成为竹塑复合材料的理想基体^[1]。在“以竹代塑”的战略背景下,以酚醛树脂为基体的竹塑复合材料不仅能实现竹材的高值化利用,而且具有延长固碳周期、减少塑料消耗的环保效益,其相关产品在汽车内饰、户外设施、运输托盘及建筑模板等领域展现出广阔的应用前景。然而,酚醛树脂固化后形成的三维网络结构通常脆性较大、韧性不足,在冲击载荷下易发生脆性断裂^[2];同时,竹材与树脂基体之间因湿热变形行为与收缩率差异,导致界面相容性差,易产生微裂纹和孔隙^[3],从而降低复合材料的综合性能。为改善这些缺陷,通常通过引入丁腈橡胶、环氧基笼型聚倍半硅氧烷 (polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)、聚乙烯亚胺等第二相组分对树脂进行增韧或界面修饰^[4-5]。这类方法虽然能在一定程度上提升材料的韧性,但由于主要依赖物理共混或外部添加,并未从根本上改变酚醛树脂刚性的交联网络结构,界面应力集中问题仍未得到彻底解决。因此,开发能够从本质上改变树脂结构或重构界面应力分布的新方法,是当前研究的重点。

近年来,动态共价化学为聚合物网络的性能调控提供了新思路。动态共价键能在特定外界刺激下发生可逆断裂与重组,实现拓扑网络的动态重构,兼具可逆性、刺激响应性与稳定性,其独特的交换机制可有效耗散局部应力、抑制微裂纹扩

展,被视为解决热固性材料“强-脆”矛盾、实现界面应力弛豫的理想手段^[6]。GUO等^[7]通过动态二硫键与金属配位、氢键的协同作用,成功构建在严苛环境下(120℃高温、有机溶剂和强酸)仍保持高黏附强度的超分子材料。CHEN等^[8]基于硼-氮配位和硼-氧动态键,开发出一种兼具高强度与化学可逆性的超分子弹性体,拉伸强度大于43 MPa,韧性(断裂能)为121.76 MJ/m³,并可在乙醇中解聚实现高效回收(单体回收率>82%)。WU等^[9]利用含硼酸酯键的交联剂制备超韧、可重复加工的环氧树脂,其断裂伸长率高达375%。这些研究充分证明动态共价键在实现材料强韧化与功能化方面的巨大潜力。因此,将动态共价键引入酚醛树脂的交联体系,有望从网络结构层面增韧树脂本体,增强其与竹材的结合界面,从而突破传统改性方法的局限。

在酚醛树脂体系中,热塑性酚醛树脂(NR)的固化依赖于六亚甲基四胺(HMTA)等固化剂,通过与苯环上活性位点反应实现分子链交联^[10]。这一特性为在固化网络中引入功能化结构单元提供便利。在众多动态共价键中,硼酸酯键因其原料易得、交换条件温和、副产物环境友好等优势,成为构建高分子材料的理想选择^[11]。鉴于此,本研究以苯硼酸(PBA)为固化剂,将其引入HMTA/NR传统固化体系中,旨在构建一种包含硼酸酯的共价/动态共价协同交联网络,并结合竹粉增强相,通过系统优化组分配比与工艺参数,深入研究复

复合材料的微观结构、界面相互作用、力学性能、热稳定性及耐水性能, 制备综合性能优良的酚醛树脂基竹塑复合材料, 拓展其应用领域, 响应“以竹代塑”倡议, 助力实现“双碳”目标。

1 材料与方法

1.1 试验材料

热塑性酚醛树脂 (NR): 工业级, 平均分子量 950 g/mol, 山东圣泉新材料有限公司生产。

试剂: 苯硼酸 (PBA) 固化剂, 质量分数 97%; 六亚甲基四胺 (HMTA) 固化剂, 分析纯; 无水乙醇, 分析纯。均为外购。

毛竹 (*Phyllostachys edulis*) 竹粉: 过 100 目筛网, 含水率 8%~12%, 产自浙江安吉。

1.2 试验设备

平板硫化热压机 (ST-15YP)、微机万能力学试验机 (Instron5960)、摆锤式冲击试验机 (ZBC1400-B)、扫描电子显微镜 (SU8010)、傅里叶变换红外光谱仪 (SHIMADZU-IRTracer-100)、差示扫描量热仪 (DSC-Q2000)、热重分析仪 (TG-209.F1)、接触角测量仪 (OCA100)、恒温恒湿烘箱 (LHS-100CL) 等。

1.3 试验方法

1.3.1 改性酚醛树脂基竹塑复合材料制备 考虑 PBA 和 HMTA 影响酚醛树脂的交联结构, 以及竹塑配比影响复合材料的性能, 试验分别从 PBA、HMTA 和竹粉的添加量三个维度, 开展酚醛树脂基竹塑复合材料的制备工艺及性能优化探究。参考相关研究和工业生产经验, 采用 $L_{16}(4^3)$ 正交试验设计方法, 各因素水平列于表 1。

表 1 改性酚醛树脂基竹塑复合材料制备正交试验因素与水平

Tab.1 Factors and levels in the orthogonal experiment for the preparing modified phenolic resin-based bamboo-plastic composites

水平	因素		
	A PBA 添加量/%	B HMTA 添加量/%	C 竹粉添加量/%
1	10	1.0	20
2	15	2.5	40
3	20	4.0	60
4	25	5.5	80

注: 各因素的用量按酚醛树脂质量(默认 100 g)的百分比添加。

首先, 将定量的热塑性酚醛树脂溶于 1.5 倍质量的无水乙醇中。随后, 按 NR 质量的 $x\%$ 和 $y\%$ 分别掺入苯硼酸 (PBA) 与六亚甲基四胺 (HMTA)。将烧杯密封后, 置于 55 °C 恒温水浴中磁力搅拌, 直至添加剂完全溶解并获得均质溶液, 此即改性酚醛树脂 (P_xH_yNR), 其中 x 与 y 的取值依据表 1 设定的因素水平。继而, 向 P_xH_yNR 溶液中引入占 NR 质量 $z\%$ 的竹粉, 经搅拌制成共混料。该共混料在常温下经历 3 h 的充分浸渍后, 转入 55 °C 水浴条件下、敞口搅拌除去大部分溶剂。随后, 将试样置于 80 °C 烘箱中干燥至质量恒定, 经粉碎并过 100 目筛, 制得模压用竹塑复合粉末。

称取适量竹塑复合粉末填入钢模, 控制装填密度为 1.0~1.3 g/cm³, 在 2 MPa 压力及 120~170 °C 的梯度升温程序下预固化 1 h。然后, 增加压力至 10 MPa, 在 170 °C 下热压固化 1 h。固化完毕后, 停止加热并在维持压力的条件下使模具自然冷却至室温, 随后卸压, 即制得基于硼酸酯动态共价键改性的酚醛树脂基竹塑复合材料 (简称改性酚醛树脂基竹塑复合材料, P_xH_yNR/B_z)。复合材料尺寸为 250 mm×250 mm×4 mm, 每个条件制备 2 块试样。

对制备的改性酚醛树脂基竹塑复合材料进行力学性能测试, 以其力学性能作为评价指标, 确定优化工艺参数。并在优化工艺参数条件下制备三组对照样品: 无固化剂、HMTA 固化剂组、PBA 固化剂组。

1.3.2 改性酚醛树脂基竹塑复合材料的回收再利用

1) 复合材料溶解性及 NR 回收率测试。复合材料的溶解性能反映其回收利用的可行性, NR 回收率是衡量复合材料中 NR 组分回收再利用的指标。参考相关文献^[12], 分别截取等质量 (m_1) 的模压样品浸泡在乙醇中 (样品与乙醇的质量比为 1:10), 于 65 °C 水浴条件下密封磁力搅拌 24 h (转速为 200 r/min)。取出溶液中的块状不溶物, 将溶液抽滤分离得到酚醛树脂溶液和竹粉; 随后将块状不溶物和酚醛树脂溶液充分干燥后分别称质量, 记为 m_2 和 m_3 , 分别按公式 (1) 和 (2) 计算复合材料溶解率和 NR 回收率。

$$\text{复合材料溶解率}=(m_1-m_2)/m_1 \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{NR回收率}=m_3/[(m_1-m_2) \times (x+y+100)/(x+y+z+100)] \times 100\% \quad (2)$$

2) 酚醛树脂基竹塑复合材料的回收再利用。继续维持 65 °C 水浴条件, 改为敞口磁力搅拌 (转速为 200 r/min), 待溶液中大部分乙醇溶剂挥发后, 回收样品干燥粉碎, 得到全组分回收复合材料粉末。采用 1.3.1 节相同模压工艺二次成型, 再制备酚醛树脂基竹塑复合材料, 测试其弯曲强度, 并计算强度损失程度。

1.4 测试与表征

1.4.1 物理力学性能

1) 力学性能: 参考 GB/T 2567—2021 《树脂浇铸体性能试验方法》和 GB/T 1447—2005 《纤维增强塑料拉伸性能试验方法》, 对酚醛树脂基竹塑复合材料进行弯曲强度、抗冲击强度和拉伸强度测试。弯曲强度试样尺寸为 100 mm×10 mm×4 mm, 加载速度为 5 mm/min; 抗冲击强度试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm (II 型, 无缺口), 采用简支梁式摆锤冲击试验机对试样进行冲击测试; 拉伸强度测试试样尺寸为 250 mm×25 mm×4 mm (II 型), 测试时加载速度为 5 mm/min。上述所有测试均在室温环境中进行, 每组分别测试 6 个试样, 结果取平均值。

2) 耐水性能

① 湿润性能: 将样品表面擦拭干净后干燥, 采用接触角测量仪测定并拍摄水滴接触角, 每次滴 2 μL 蒸馏水在材料表面, 滴出速度为 1 μL/s, 每个样品分别测量 1 s 和 30 s 时的水接触角, 对比接触角变化, 每个样品测试 3 次。

② 吸水率: 参照 GB/T 17657—2022 《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》, 先将样品干燥至质量恒定, 再浸入 25 °C 恒温水槽浸泡 72 h 后称质量。以不同浸泡时间样品的质量与初始质量之差计算吸水率。每组样品测试 6 个试件, 结果取平均值。

③ 湿弯曲强度: 将样品分为 2 组, 参照 GB/T 2423.3—2016 《环境试验 第 2 部分: 试验方法 试验 Cab: 恒定湿热试验》对其中 1 组做吸湿处理 (40 °C、相对湿度 93% 处理 4 d), 再参照 GB/T

2567—2021 测试试样的湿弯曲强度, 每组测试 6 个样品, 结果取平均值。

1.4.2 微观形貌 分别截取样品并拉断断面, 在真空下对样品断面镀金, 用扫描电子显微镜 (SEM) 在 5 kV 电压加速下对样品断面的微观形貌进行表征。

1.4.3 官能团 将样品粉碎过 200 目筛后与溴化钾共同研磨压制成透明薄片, 用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 进行测试。光谱扫描范围在 4 000~400 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次。测试样品包括酚醛树脂及其制备的竹塑复合材料。

1.4.4 热稳定性

① 差示扫描量热分析 (DSC): 取约 8 mg 未固化的样品粉末放入坩锅中, 压制密封。在 N₂ 保护下进行分析, 扫描温度 40~200 °C, N₂ 流量为 20 mL/min, 升温速率为 10 K/min。

② 热重分析 (TG): 取 10 mg 固化后的样品粉末放入坩锅中, 用热重分析仪进行测试, 保护气体 N₂ 流量为 20 mL/min, 扫描温度范围 30~800 °C, 升温速率 20 K/min。

2 结果与讨论

2.1 改性酚醛树脂基竹塑复合材料工艺因素优选

对正交试验中 16 组不同配比的复合材料进行力学性能测试, 结果列于表 2 (1 号样品模压未成型, 无数据)。

正交试验结果表明: 对于复合材料弯曲强度和拉伸强度, 各因素影响排序为: A (PBA 添加量) > B (HMTA 添加量) > C (竹粉添加量)。PBA 添加量对弯曲强度有极显著影响 ($F > F_{0.05}$), HMTA 添加量对弯曲强度有较显著影响 ($F > F_{0.25}$)。最佳弯曲强度时各组分的配比为 A₂B₄C₃ (P₁₅H_{5.5}NR/B₆₀)。各组分添加量对复合材料拉伸强度无显著影响 ($F < F_{0.25}$), 最佳拉伸强度时各组分配比为 A₃B₄C₁ (P₂₀H_{5.5}NR/B₂₀)。

各因素对复合材料抗冲击强度影响的排序为: B (HMTA 添加量) > A (PBA 添加量) > C (竹粉添加量)。仅 HMTA 添加量对抗冲击强度有较显著影响 ($F > F_{0.25}$), 最佳抗冲击强度时各组分配比为 A₄B₄C₃ (P₂₅H_{5.5}NR/B₆₀)。

表 2 改性酚醛树脂基竹塑复合材料的正交试验设计与结果

Tab.2 Orthogonal experimental design and results of modified phenolic resin-based bamboo-plastic composites

序号	A	B	C	弯曲强度/ MPa	拉伸强度/ MPa	抗冲击强度/ (kJ·m ⁻²)
1	A ₁	B ₁	C ₁	-	-	-
2	A ₁	B ₂	C ₂	53.60	18.70	1.47
3	A ₁	B ₃	C ₃	31.10	9.80	2.08
4	A ₁	B ₄	C ₄	27.60	11.10	3.26
5	A ₂	B ₁	C ₂	45.70	10.40	1.63
6	A ₂	B ₂	C ₁	55.70	12.00	1.39
7	A ₂	B ₃	C ₄	113.90	25.40	1.88
8	A ₂	B ₄	C ₃	124.60	31.40	3.63
9	A ₃	B ₁	C ₃	68.60	20.90	1.79
10	A ₃	B ₂	C ₄	72.20	25.90	2.00
11	A ₃	B ₃	C ₁	79.30	26.50	2.33
12	A ₃	B ₄	C ₂	94.80	24.50	2.53
13	A ₄	B ₁	C ₄	59.70	20.20	2.21
14	A ₄	B ₂	C ₃	62.20	15.30	2.05
15	A ₄	B ₃	C ₂	83.00	29.80	3.10
16	A ₄	B ₄	C ₁	71.70	30.80	2.68
弯曲强度	K ₁	37.40	58.00	68.90		
	K ₂	85.00	60.90	69.30		
	K ₃	78.70	76.80	71.60		
	K ₄	69.20	79.70	68.40		
	R ₁	47.60	21.70	3.20		
拉伸强度	K ₁	13.20	17.20	23.10		
	K ₂	19.80	18.00	20.90		
	K ₃	24.50	22.90	19.40		
	K ₄	24.00	24.50	20.70		
	R ₁	11.30	7.30	3.70		
抗冲击强度	K ₁	2.27	1.88	2.13		
	K ₂	2.13	1.73	2.18		
	K ₃	2.16	2.35	2.39		
	K ₄	2.51	3.03	2.34		
	R ₁	0.38	1.30	0.26		

平衡改性酚醛树脂基竹塑复合材料的各项力学性能 (尤其是强度和韧性), 最终确定优化工艺条件为: NR 用量 100 份, PBA 添加量 15 份, HMTA 添加量 5.5 份, 竹粉添加量 60 份。

如图 1 所示, 在优化条件下制备的复合材料 P₁₅H_{5.5}NR/B₆₀, 其弯曲强度、拉伸强度、抗冲击强度均最高, 尤其是断裂能远高于其他试样。相较于 H_{5.5}NR/B₆₀, P₁₅H_{5.5}NR/B₆₀ 的弯曲强度和断裂能分别提升 43.7% 和 168.3%。结果表明通过调控酚醛树脂基竹塑复合材料的配比以及引入硼酸酯动态共价键, 能有效改善复合材料的强度和韧性。

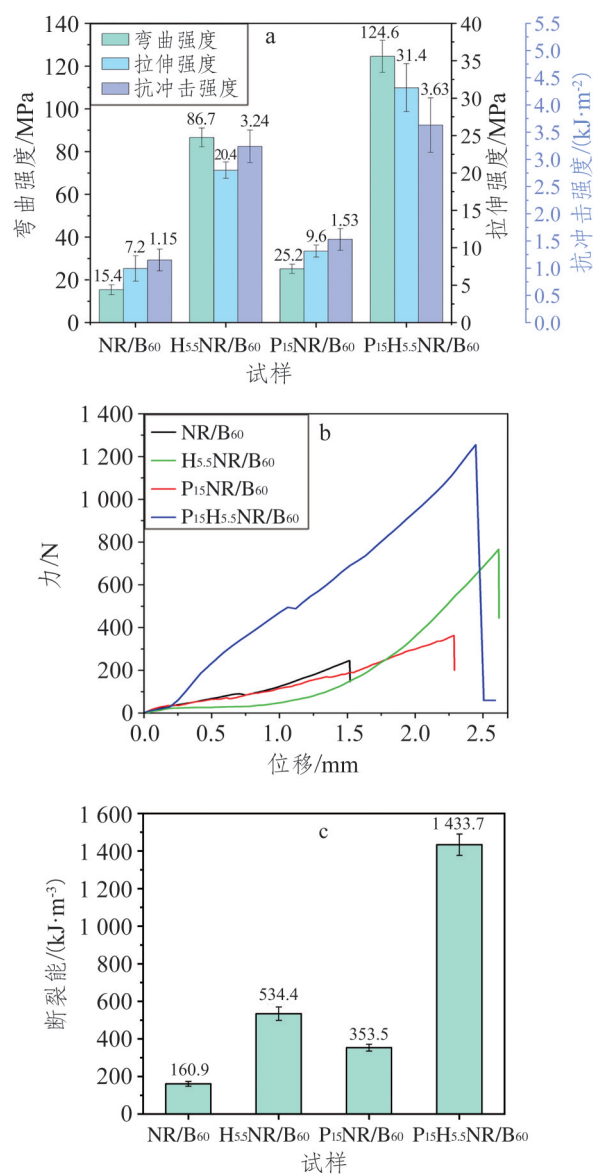


图 1 改性酚醛树脂基竹塑复合材料的力学性能
Fig.1 Mechanical properties of modified phenolic resin-based bamboo-plastic composites

2.2 改性酚醛树脂基竹塑复合材料的微观形貌

通过扫描电子显微镜对系列样品的断面进行微观形貌观察, 如图 2 所示。

图 2a 显示, NR 断面较为光滑, 裂纹呈单向延伸, 这是材料脆性断裂的典型特征, 表明室温环境下酚醛树脂脆性较高。引入 HMTA 后 (图 2b), H_{5.5}NR 断面粗糙度增加, 裂纹呈树枝状扩展, 但仍属脆性断裂, 该形貌变化归因于 HMTA 与 NR 形成的稳定交联网络提升了酚醛树脂的强度。单独使用 PBA 与 NR 交联的 P₁₅NR (图 2c), 因形成的硼酸酯动态共价键能够通过断键有效耗散材料的应

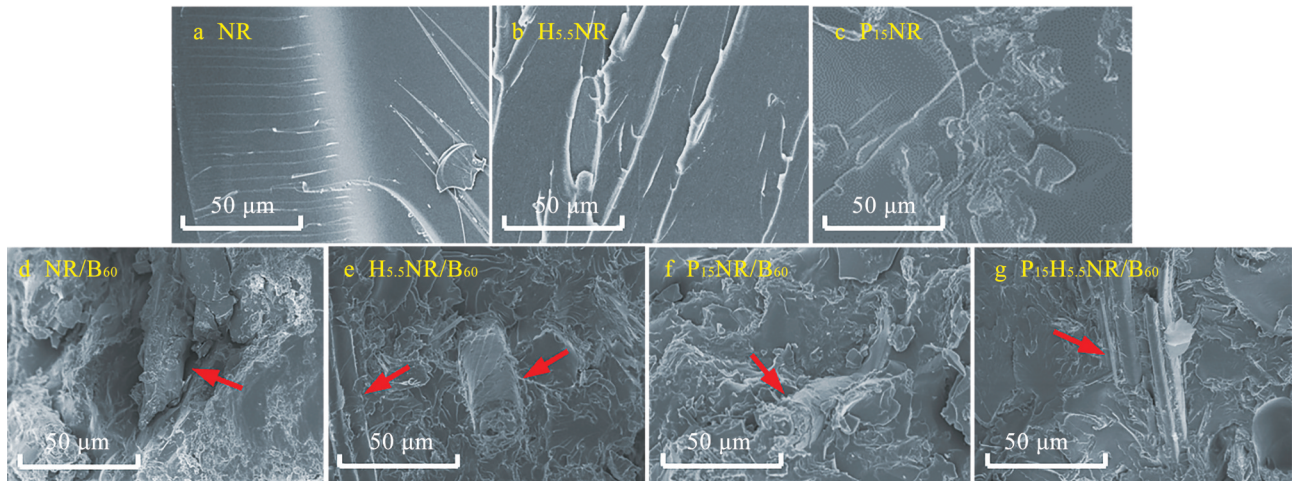


图2 改性酚醛树脂基竹塑复合材料的断面微观形貌

Fig.2 Cross-section micrographs of modified phenolic resin-based bamboo-plastic composites

力，其断面呈现不规则起伏的韧性断裂结构。直接将NR与竹粉复合制备NR/B₆₀（图2d），由于未发生交联反应，竹塑结合并不紧密，仅靠部分竹粉增强基体，开裂的结构也显示其脆性断裂特征。H_{5.5}NR中添加竹粉制备的H_{5.5}NR/B₆₀断面（图2e）显示，树脂基体出现明显起伏，裂纹延展方向无规则，呈现出韧性断裂特征；同时，还观察到竹粉包埋于基体中以及竹粉纤维拔出后留下的孔洞与沟槽，表明竹粉纤维发挥了搭接与应力传递的作用，这也是复合材料性能增强的重要原因^[13]。将P₁₅NR与竹粉复合制备的P₁₅NR/B₆₀亦呈现类似韧性断裂形貌（图2f），但其基体致密性比H_{5.5}NR/B₆₀略差，可能是由于硼酸酯键为动态共价键，无法像HMTA一样在酚醛树脂内部构建高密度共价交联网络^[14]。在PBA与HMTA改性的P₁₅H_{5.5}NR/B₆₀中（图2g），断面亦呈现竹粉纤维埋覆与拔出的形貌，改性酚醛树脂基体与竹粉的结合更加紧密，树脂基体也更为细腻，致密程度有所提高，这说明基于硼酸酯动态共价键改性形成的协同交联能进一步提高复合材料的致密性。

2.3 酚醛树脂基竹塑复合材料的官能团分析

为探究苯硼酸改性在酚醛树脂基竹塑复合材料中的作用机制，对改性酚醛树脂及其复合材料进行FT-IR表征，结果如图3所示。

图3中各材料的FT-IR光谱图显示，与NR相比，H_{5.5}NR在2 850~2 950 cm⁻¹区间的C—H伸缩振动峰及在1 440 cm⁻¹处归属于亚甲基桥的弯曲振

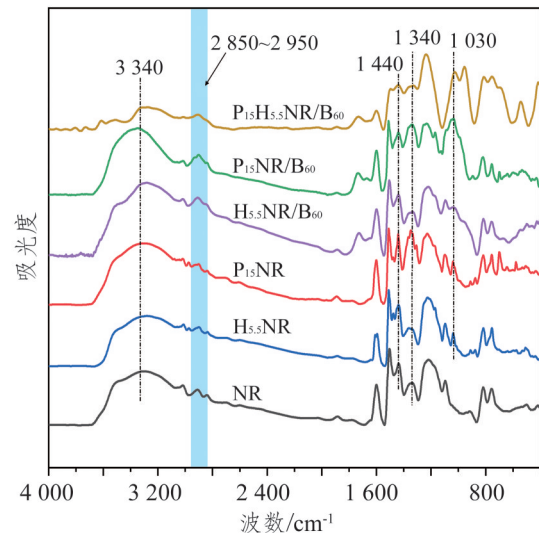


图3 改性酚醛树脂基竹塑复合材料的FT-IR光谱谱图
Fig.3 FT-IR spectra of modified phenolic resin-based bamboo-plastic composites

动峰增强，同时在1 030 cm⁻¹附近出现中强度的峰，主要归属于亚甲基桥的骨架振动特征，表明酚醛树脂在固化过程中反应生成了亚甲基桥^[15]。

以PBA为固化剂时，P₁₅NR在1 340 cm⁻¹处出现新的峰，主要归属于B—O—C伸缩振动峰^[16]，表明成功向酚醛树脂中引入硼酸酯动态共价键。P₁₅H_{5.5}NR/B₆₀中同时出现两种交联的特征峰，且由于两种交联反应都会消耗游离酚羟基，导致3 340 cm⁻¹处羟基峰强度减弱、峰宽变窄^[17]，表明亚甲基共价键和动态硼酸酯键并存，为本研究构建双键协同交联网络提供理论依据。

2.4 改性酚醛树脂基竹塑复合材料的热稳定性

改性酚醛树脂基竹塑复合材料的差示扫描量热分析和热重分析结果,如图4所示。

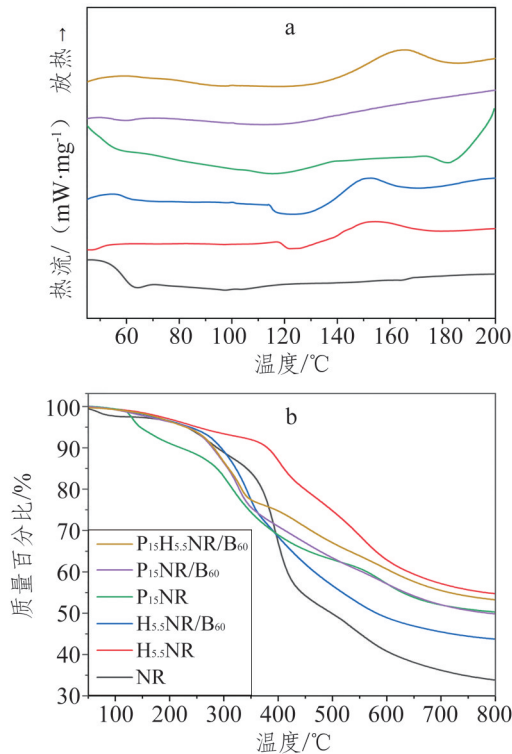


图4 改性酚醛树脂基竹塑复合材料的DSC和TG曲线
Fig.4 DSC and TG curves of modified phenolic resin-based bamboo-plastic composites

2.4.1 差示扫描量热分析 图4a显示, NR在升温过程中未出现放热峰, 仅在62 °C出现吸热峰, 表明NR发生塑性转变, 但并未发生明显的固化交联反应^[12]。加入HMTA后, H_{5.5}NR的DSC曲线在130 °C附近出现由HMTA分解形成的吸热峰; 随着温度升高至150~160 °C (酚醛树脂快速固化区间)^[18], 固化反应加剧, 出现明显的放热峰。H_{5.5}NR/B₆₀同样在130 °C出现分解吸热峰, 随后在155 °C左右出现一个明显的放热峰, 这归因于-CH₂OH与竹粉中的-OH反应以及酚醛树脂固化反应的综合放热效应^[19]。

以PBA作为固化剂时, P₁₅NR在120 °C出现硼酸酯解离的吸热峰, 随着温度升高, 硼酸酯开始重组/再交联, 此时吸热与放热反应相持, 曲线出现平台; 当温度升至约180 °C, 交联反应占据主导, 曲线呈现明显的放热峰^[2], 表明PBA作为固化剂时需要较高的固化温度才能实现NR固化。

P₁₅NR/B₆₀的放热过程平缓, 这可能是因为竹粉虽不参与交联反应, 但会阻碍PBA与NR间连续的酯键交联反应, 削弱反应强度, 需持续升温以提高反应程度^[20]。

P₁₅H_{5.5}NR/B₆₀固化过程的曲线与H_{5.5}NR/B₆₀相似, 但固化温度略有提高, 这主要是因为硼酸酯动态共价键和亚甲基共价键协同作用下, HMTA的固化反应活性更高, 而伴随发生的硼酸酯键重组/再交联反应强度相对较弱, 然而, 酯键的重组/再交联过程对HMTA的连续固化产生阻碍与延迟效应^[21]。DSC分析表明, 为实现有效的协同交联改性, 复合材料最佳热压成型温度在170 °C左右, 并适当延长热压时间。

2.4.2 热重分析 图4b显示, 在100~300 °C温度段, P₁₅NR最先失重, 这可能是由于硼酸酯动态共价键键能较弱^[22], 受热易发生断裂分解, 反映为材料的前期失重。

在300~500 °C温度段, NR由于未形成稳定的交联网络, 在该阶段出现明显的分解失重; 而H_{5.5}NR因其稳定的交联网络结构失重最慢^[23]; 由于竹质组分在该阶段开始受热分解, H_{5.5}NR/B₆₀发生快速失重; P₁₅NR和P₁₅NR/B₆₀均未发生快速分解, 这得益于硼酸酯能提高材料的分解温度与残炭率^[24]; 在稳定交联与硼酸酯提高分解温度的共同作用下, P₁₅H_{5.5}NR/B₆₀的热稳定性仅次于H_{5.5}NR。

在升温后期, 材料的热分解均逐渐趋于稳定, NR的残炭率最低, H_{5.5}NR的最高, 拥有硼酸酯结构的P₁₅NR、P₁₅NR/B₆₀和P₁₅H_{5.5}NR/B₆₀的残炭率均较高, 其中P₁₅H_{5.5}NR/B₆₀十分接近常被用作耐火建筑材料的H_{5.5}NR^[25], 表明基于硼酸酯动态共价键改性的竹塑复合材料具有较好的耐热性能。

2.5 改性酚醛树脂基竹塑复合材料的耐水性能

2.5.1 表面润湿性和吸水率 复合材料的水接触角以及吸水率的测试结果, 如图5所示。

在时间为30 s时 (图5b), 4种复合材料的接触角均有减小, 但变化程度各异。其中, NR/B₆₀因低交联酚醛树脂基竹塑复合材料的结构不致密, 水分会随竹粉吸水持续进入材料, 导致其耐水性相对较差; P₁₅NR/B₆₀与NR/B₆₀相比提升并不多, 主要原因是硼酸酯键交联虽然提高了酚醛树脂的

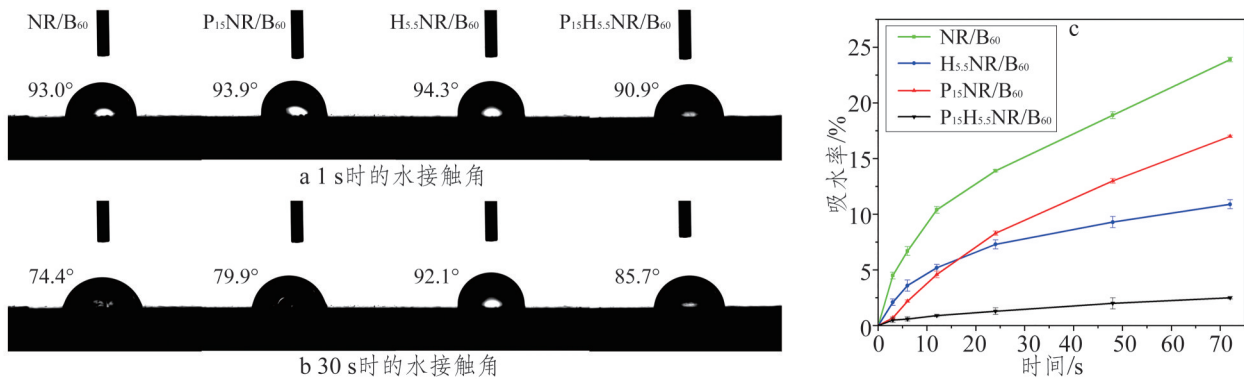


图5 改性酚醛树脂基竹塑复合材料的表面水接触角和吸水率

Fig.5 Surface water contact angles and water absorption rate of modified phenolic resin-based bamboo-plastic composites

交联密度, 但该键合具有亲水特性, 遇水发生水解, 持续水接触会破坏复合材料中酚醛树脂的交联网络, 复合材料原本不致密的结构在水分作用下致密程度快速下降, 水分开始进入后材料疏水性能下降; H_{5.5}NR/B₆₀由于通过亚甲基键交联的酚醛树脂网络交联密度高, 复合材料结构致密, 且固化后的酚醛树脂不亲水, 能有效阻碍水分进入, 表现出较好的耐水性能; P₁₅H_{5.5}NR/B₆₀的耐水性能相较 NR/B₆₀和 P₁₅NR/B₆₀有所改善, 主要原因是 PBA 和 HMTA 协同交联作用, 能克服 NR/B₆₀和 P₁₅NR/B₆₀各自的不足, 进而保障复合材料良好的耐水性能^[26]。

NR/B₆₀因树脂未形成致密交联且与竹粉结合不紧密(图2d), 导致水分不断向其内部渗透, 吸水率持续增加(图5c), 72 h吸水率高达23.9%。与 NR/B₆₀相比, H_{5.5}NR/B₆₀的吸水率随着浸泡时间延长明显减小, 72 h吸水率仅为10.9%, 主要是因为 HMTA 催化生成的高密度交联网络阻碍水分向内渗透, 吸水率逐渐趋于稳定。P₁₅NR/B₆₀的12 h吸水率与 H_{5.5}NR/B₆₀相近(4.6%), 证实交联网络对水分渗透的阻碍作用; 但随着时间延长, P₁₅NR/B₆₀的吸水速率增加, 这主要是因为其交联主体—硼酸酯键本身不耐水, 长时间浸泡导致表层交联网络逐渐水解, 使水分进入更深层^[27]。P₁₅H_{5.5}NR/B₆₀的吸水率大幅度降低, 72 h时仅为2.5%, 这是因为在硼酸酯动态共价键和亚甲基共价键协同作用下, 交联网络密度进一步提高, 竹塑界面结合也更紧密, 且竹粉被树脂基体包裹, 有效限制其吸水^[28], 进而明显降低复合材料的吸水率。

2.5.2 干湿弯曲强度 复合材料干状和湿状试样的弯曲强度对比结果, 如图6所示。

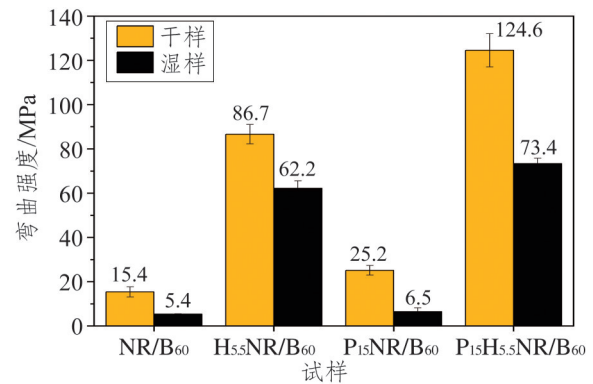


图6 改性酚醛树脂基竹塑复合材料的干、湿弯曲强度
Fig.6 Dry and wet flexural strength of modified phenolic resin-based bamboo-plastic composites

NR/B₆₀样品因酚醛树脂交联密度较低, 其弯曲强度主要源于线性交联的树脂基体和竹粉的填料强化^[29], 其干状试样的弯曲强度最低; 经吸湿处理后, 强度下降64.9%, 表明其耐湿热性能较差。H_{5.5}NR/B₆₀试样吸湿后, 强度降幅仅为28.3%。P₁₅NR/B₆₀试样吸湿后, 强度降幅高达74.2%, 可能是因为硼酸酯键耐水性较差, 长时间高湿环境使硼酸酯键发生水解, 导致交联网络解离, 水分彻底进入。P₁₅H_{5.5}NR/B₆₀在双键协同作用下, 高密度交联网络赋予其优异的弯曲强度(124.6 MPa), 经吸湿后, 其弯曲强度降幅为41.1%, 优于NR/B₆₀和 P₁₅NR/B₆₀。试验结果表明, 硼酸酯键改性可有效提高酚醛树脂的交联密度, 然而, 在长时间高湿环境中, 水解对交联网络结构造成严重破坏, 导致材料强度降低^[30]。HMTA 共价键网络可阻滞水分进入, 因此湿状试样仍保持着较高的弯曲强度。

2.6 酚醛树脂基竹塑复合材料的回收再利用性能

改性酚醛树脂基竹塑复合材料的溶解率、NR 回收率以及回收材料二次成型后的弯曲强度, 如表 3 和图 7 所示。

表 3 改性酚醛树脂基竹塑复合材料的溶解率及 NR 回收率

Tab.3 Solubility and NR recovery rate of modified phenolic resin-based bamboo-plastic composites

试样名称	复合材料溶解率/%	NR 回收率/%
NR/B ₆₀	100.0	75.1
H _{5.5} NR/B ₆₀	0	-
P ₁₅ NR/B ₆₀	100.0	80.7
P ₁₅ H _{5.5} NR/B ₆₀	53.3	38.3

因 NR/B₆₀ 成型过程未发生交联反应, 在回收时表现出 100% 的溶解性, 对其组分抽滤分离, 除回收损耗外, NR 的回收率约为 75.1%, 其余 NR 则保留在滤出的竹粉中; 将回收粉末二次模压成型后测试其弯曲强度, 二次成型后 NR/B₆₀ 的弯曲强度基本无下降。H_{5.5}NR/B₆₀ 在回收过程中表现出难溶特性 (图 7a), 称量干燥后的块状浸泡剩余物,

样品未出现质量损耗, 表明 H_{5.5}NR/B₆₀ 不具备回收溶解性; 将粉碎得到的回收粉末热压, 无法压制完整样品, 因而二次模压成型的样品无力学强度, 这是由于其网络基于不可逆共价键, 固化后难以拆解。

P₁₅NR/B₆₀ 可在乙醇中完全溶解, 其硼酸酯动态共价键网络可通过醇解实现断裂, 将树脂三维网络拆解为长链, 从而具备回收性能。抽滤分离 P₁₅NR/B₆₀ 的组分, 除回收损耗外, NR 回收率约为 80.7%, 回收粉末经二次成型后, 其弯曲强度略有下降。P₁₅H_{5.5}NR/B₆₀ 剩余未溶块状样品约占 46.7%, 抽滤分离溶解部分的组分, 除回收损耗外, NR 回收率约为 38.3%; 将 P₁₅H_{5.5}NR/B₆₀ 组分回收粉末二次模压成型, 其弯曲强度仅为原来的 52.9%, 这表明虽然 P₁₅H_{5.5}NR/B₆₀ 具备可回收性, 但回收效果不及 P₁₅NR/B₆₀, 主要是因为 HMTA 形成的部分不可逆共价交联点不能被有效拆解^[31], 虽然引入的硼酸酯键使其具备树脂链段可拆解的特性, 但其回收再利用性能仍有降低。

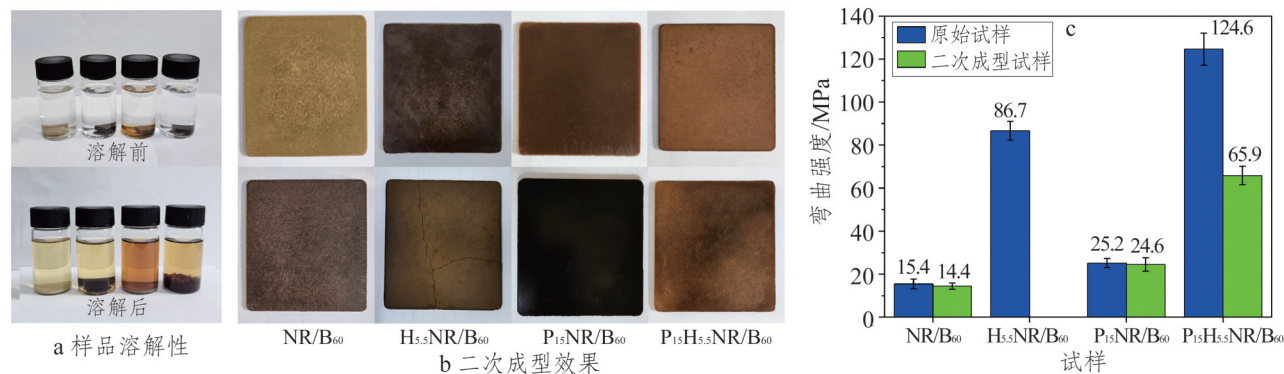


图 7 改性酚醛树脂基竹塑复合材料的可回收性及回收材料的弯曲强度

Fig.7 Recyclability and flexural strength after recycling of modified phenolic resin-based bamboo-plastic composites

3 结论

1) 在酚醛树脂体系中引入硼酸酯动态共价键, 改变酚醛树脂内部共价交联密度, 通过对其组分配比的调控和优化, 成功制备基于硼酸酯动态共价键改性的强韧型酚醛树脂基竹塑复合材料。当热塑性酚醛树脂用量为 100 份, 苯硼酸、六亚甲基四胺添加量和竹粉添加量分别为 15、5.5 和 60 份时, 改性酚醛树脂基竹塑复合材料 P₁₅H_{5.5}NR/B₆₀ 综合性能最佳, 弯曲强度、拉伸强度和抗冲击强度分别高达 124.6 MPa、31.4 MPa 和 3.63 kJ/m², 断裂

能为 1 433.7 kJ/m³, 且弯曲强度和断裂能相较于 H_{5.5}NR/B₆₀ 分别提升 43.7% 和 168.3%, 表现出良好的强度和韧性。

2) FT-IR、DSC 和 SEM 分析结果表明, PBA 可与酚醛树脂之间形成硼酸酯动态共价键, 并与 HMTA 交联形成亚甲基键, 共同构建共价-动态共价双交联网络, 改变原有酚醛树脂结构, 在提升酚醛树脂致密程度的同时增强竹粉-树脂界面结合强度, 进而改善酚醛树脂基竹塑复合材料的力学、耐水和耐热性能。

3) 基于硼酸酯动态共价键构建的强韧化酚醛树脂基竹塑复合材料, 展现出良好的回收再利用价值。后续可对其在回收过程中的回收工艺条件、各组分结构性能变化以及回收再利用材料性能稳定性等方面开展研究, 为低成本、快速回收、循环利用型酚醛树脂基竹塑复合材料的开发提供理论基础。

参考文献:

- [1] 梁军浩, 王龙跃, 贺辛亥, 等. 酚醛树脂基烧蚀材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2024, 52(9): 7-12, 17.
LIANG J H, WANG L Y, HE X H, et al. Research progress of phenolic resin-based ablative materials[J]. New Chemical Materials, 2024, 52(9): 7-12, 17.
- [2] LU X C, LI Y, CHEN Z, et al. Recent trends in polymer matrix solid buoyancy materials: a review[J]. Polymers, 2024, 16(16): 2307.
- [3] 韩旭, 李心璞, 陈林碧, 等. 竹束纤维复合材料研究现状及替代应用局限与对策[J]. 世界竹藤通讯, 2025, 23(3): 20-24, 54.
HAN X, LI X P, CHEN L B, et al. Research on bamboo bundle fiber composite and its limitations and countermeasures as a substitute for plastic[J]. World Bamboo and Rattan, 2025, 23(3): 20-24, 54.
- [4] 李新民, 李晓林, 苏志强, 等. 丁腈橡胶共聚改性酚醛树脂[J]. 热固性树脂, 2002, 17(3): 11-14.
LI X M, LI X L, SU Z Q, et al. Phenolic resin modified by copolymerizing with nitrile butadiene rubber[J]. Thermosetting Resin, 2002, 17(3): 11-14.
- [5] JI X X, WANG J H, WANG Z M, et al. Epoxy-POSS toughened phenol-formaldehyde resin adhesive and its enhancement on the interfacial bonding strength of bamboo based composite[J]. Polymer Composites, 2025, 46(1): 870-885.
- [6] TANG Q L, LI Y Q, LIU J Y, et al. Constructing high-performance composite epoxy resins: interfacial π - π stacking interactions-driven physical rolling behavior of silica microspheres[J]. Advanced Materials, 2025, 37(6): 2415485.
- [7] GUO Y Y, ZHANG M R, WU S G, et al. Robust and reversible supramolecular adhesive via dynamic covalent bond crosslinking-induced assembly of metal-coordinated nanoparticles[J]. Advanced science, 2025, 12(39): e05122.
- [8] CHEN L Y, YOU W, WANG J, et al. Enhancing the toughness and strength of polymers using mechanically interlocked hydrogen bonds[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(1): 1109-1121.
- [9] WU W X, FENG H J, XIE L L, et al. Reprocessable and ultratough epoxy thermosetting plastic[J]. Nature Sustainability, 2024, 7(6): 804-811.
- [10] ZHANG W, LI M, BI H Y, et al. Studies on toughening modification and the properties of phenolic resin by carbon nanotubes in collaboration with hexamethylenetetramine[J]. Acta Materialia Composita Sinica, 2025, 42(1): 173-181.
- [11] GOSECKI M, GOSECKA M. Boronic acid esters and anhydrides as dynamic cross-links in vitrimers[J]. Polymers, 2022, 14(4): 842.
- [12] WANG S J, XING X L, ZHANG X T, et al. Room-temperature fully recyclable carbon fibre reinforced phenolic composites through dynamic covalent boronic ester bonds[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(23): 10868-10878.
- [13] 张龙, 王波, 矫桂琼, 等. 纤维桥连对复合材料 I 型层间断裂韧性的影响[J]. 航空学报, 2013, 34(4): 817-825.
ZHANG L, WANG B, JIAO G Q, et al. Influence of fiber bridging on mode I interlaminar fracture toughness of composites[J]. Acta Aeronautica ET Astronautica Sinica, 2013, 34(4): 817-825.
- [14] 吴坤红, 顾雪萍, 冯连芳, 等. 基于动态共价键制备可重复加工交联聚合物[J]. 高校化学工程学报, 2020, 34(1): 1-8.
WU K H, GU X P, FENG L F, et al. Preparation of reprocessable cross-linked polymers via dynamic covalent bonds[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2020, 34(1): 1-8.
- [15] ZHENG K K, GAO C H, HE F S, et al. Study on the interfacial functionary mechanism of rare-earth-solution-modified bamboo-fiber-reinforced resin matrix composites[J]. Materials, 2018, 11(7): 1190.
- [16] XING X L, ZHAO Y H, ZHANG X T, et al. Healable ablative composites from synergistically crosslinked phenolic resin[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 447: 137571.
- [17] YI Z, ZHANG J Z, ZHANG S F, et al. Synthesis and mechanism of metal-mediated polymerization of phenolic resins[J]. Polymers, 2016, 8(5): 159.
- [18] 林景雪, 陶鑫, 伊阳. 酚醛树脂固化动力学研究及其耐热性能评价[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(10): 57-59.
LIN J X, TAO X, YI Y. Study on the curing kinetics of phenolic resins and evaluation of heat resistance[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(10): 57-59.
- [19] LIU X H, ZHANG M M, FU S Y, et al. Effect of bamboo powder on curing behaviors of liquefied bamboo-based resol resin[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 204/205/206/207/208: 3914-3919.
- [20] LIN C T, LEE H T, CHEN J K, et al. Preparation and properties of bisphenol-F based boron-phenolic resin/modified silicon nitride composites and their usage as binders for grinding wheels[J]. Applied Surface Science, 2015, 330: 1-9.
- [21] 孔振武, 汪浩, 陈健, 等. 氢化萜烯马来酸酐与环氧树脂固化反应特性研究[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(1): 25-28.
KONG Z W, WANG H, CHEN J, et al. Characteristics of the curing reaction of hydrogenated terpinene malaic anhydride with epoxy resin[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2007, 27(1): 25-28.
- [22] ZHAO Z H, ZHAO P C, CHEN S Y, et al. Tough, reprocessable and recyclable dynamic covalent polymers with ultrastable long-lived room-temperature phosphorescence[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(22): e202301993.
- [23] THÉBAULT M, KANDELBAUER A, ZIKULNIG-RUSCH E, et al. Impact of phenolic resin preparation on its properties and its penetration behavior in Kraft paper[J]. European Polymer Journal, 2018, 104: 90-98.
- [24] 许培俊, 黄天逸, 胡雪宁. 超支化聚硼酸酯改性苯并噁嗪树脂阻燃性能研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(9): 106-108, 111.
XU P J, HUANG T Y, HU X N. Flame retardancy of hyperbranched polyborate modified benzoxazine resin[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(9): 106-108, 111.
- [25] 许国娟, 陈敬菊, 潘天池, 等. 酚醛树脂耐热改性的研究进展[J]. 复合材料科学与工程, 2021(8): 120-128.
XU G J, CHEN J J, PAN T C, et al. Research progress in heat-resistant modification of phenolic resin[J]. Composites Science and Engineering, 2021(8): 120-128.
- [26] KANG H F, WEI W Y, SUN L S, et al. Modular design and bonding mechanism of internal boron-nitrogen coordinated boronic ester hydrogels with alkaline pH responsiveness and tunable gelation pH[J]. Chemistry of Materials, 2023, 35(6): 2408-2420.

(下转第66页)