



可化学回收环氧树脂: 从性能评价到应用验证

刘敬楷, 代金月, 王帅朋, 刘小青*

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, 宁波 315201

*通讯作者, E-mail: liuxq@nimte.ac.cn

收稿日期: 2025-09-24; 接受日期: 2025-11-12; 网络版发表日期: 2026-02-03

国家自然科学基金(编号: U23A20589)资助项目

摘要 环氧树脂是一种重要的热固性树脂, 被广泛用于航天航空、轨道交通、电子电器等领域。固化后的环氧树脂具有三维交联网络, 不溶不熔, 更加难以降解回收, 废弃后的处理方法主要为填埋与焚烧, 会导致严重的环境污染和资源浪费问题, 这已引起各界的广泛关注。目前已经报道的环氧树脂高温裂解、强酸强碱强氧化处理、含动态键新型树脂合成等策略一般难以同时满足环氧树脂服役稳定性及温和降解回收的要求。本文全面总结了我们的课题组近期在可化学降解回收环氧树脂方面的研究进展, 主要介绍了树脂批量制备、热力学性能、湿热老化行为和回收再利用评价及其在复合材料、电工绝缘材料等领域的应用示范。

关键词 环氧树脂, 化学降解回收, 服役稳定, 复合材料, 电工绝缘材料

1 引言

环氧树脂是一类大宗的热固性高分子材料, 具有高黏接性能、高力学强度、耐热/耐化学腐蚀性等优势, 广泛应用于航天航空、电子电器、轨道交通等领域^[1~3]。环氧树脂固化物的三维交联网络结构是其诸多优异性能的主要原因, 但这也导致它不能溶解, 也不能熔融再加工, 更加难以降解回收。因此, 服役结束后的环氧废弃物, 受回收技术成熟度、处理经济性及资源化效率等多重因素制约, 目前更倾向于通过粉碎、填埋或焚烧处理; 这种方式不仅会对环境造成严重污染, 还会导致宝贵资源的浪费。酸酐固化的环氧树脂(anhydride-cured epoxy resin, ACER)具有优异的电气性

能、良好的工艺性、固化低放热/低收缩等突出优点, 是高性能电气绝缘材料和大型复合材料构件的首选。目前, 电网升级和能源转型正驱动着风电、电力装备蓬勃发展。考虑到有限的设备使用寿命(风机叶片设计使用寿命为20~25年, 干式变压器设计寿命为20~30年), 这些环氧材料制件已陆续面临大范围退役。例如, 全球废弃风机叶片预计在2050年达到4300万吨^[4]。实现环氧树脂制件的高效回收和循环利用显得尤其迫切。

对于已经废弃的传统环氧树脂材料, 目前主要通过机械回收和化学降解两种方式进行处理。例如, 通过固相剪切研磨技术将环氧树脂固化物机械粉碎为表面含有活性基团的粉末, 可作为填料增强普通环氧树

引用格式: Liu J, Dai J, Wang S, Liu X. Chemically recyclable epoxy resins: from performance evaluation to application demonstration. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 610–618, doi: 10.1360/SSC-2025-0234

脂, 拉伸强度和弯曲强度分别提升了50.1%和44.1%^[5]. 通过“热解+氧化”两步法, 可将碳纤维复合材料中的ACER选择性降解, 回收95.2%的碳纤维^[6]. 考虑到ACER中含有大量可水解的酯键结构, 通过胺解、醇解和水解等反应选择性进攻固化物中的酯键, 可以实现交联网络的瓦解, 并回收部分液态产物. 蹇锡高院士团队^[7]以水合肼为降解试剂处理ACER, 得到了具有丰富氨基和羟基的小分子混合物, 可用于制备水性环氧涂料. 王玉忠院士团队^[8]以磷酸钾和乙醇为碱性催化剂和亲核试剂/溶剂处理ACER, 通过进一步酸化降解产物, 可以得到富含羧基的混合物用于固化其他环氧树脂. 近期, 翁国明团队^[9]提出了一种“胺+二氯甲烷”的双溶剂协同降解体系, 能快速且高效地降解多种ACER, 降解后的溶液也可直接用于其他环氧树脂的改性和固化. 尽管液相化学降解已被逐渐接受, 但稳定的化学交联结构通常需要复杂的预处理来加强降解液的渗透(如溶胀、球磨)^[10,11], 同时, 复杂的降解产物也在二次使用后不可避免地面临着新一轮降解问题, 化学回收路径的经济可行性尤其值得重点关注.

将动态共价键(如二硫键、缩醛键、亚胺键等)引入到环氧树脂网络中, 可以赋予其在一定刺激条件下可重塑回收或可化学降解的能力, 是设计新型可降解环氧树脂的主要方法. 这些动态键的存在使得树脂能在更温和的条件下被降解回收. 例如, 马松琪教授^[12,13]设计了系列含缩醛键的环氧树脂, 所得的固化物可在0.1 mol/L的盐酸溶液中发生降解. 通过将动态键设计到交联网络中特定的位置, 还能回收具有明确结构的多元醇和二元酸. 我们通过调控动态共价键的拓扑分布和种类组合, 使降解片段可控, 并利用降解产物的物性差异进行逐一分离, 实现了多组分原料的高价值回收^[14]. 然而, 动态键本质上是一种弱化学键, 在复杂环境下容易失效. 同时, 已报道的可降解环氧树脂广泛聚焦于新结构设计和基础性能调控, 其服役稳定性仍处于存疑状态, 这也限制了可降解环氧树脂的实际应用.

因此, 设计可化学降解环氧树脂的关键在于赋予其可控降解能力的同时, 保证它在服役期间的性能稳定性, 在生命周期结束时能在温和条件下降解为具有确定化学结构的产物. 我们通过一步改性商售环氧树脂, 调控环氧固化物网络中的酯键/醚键比例及分布, 实现了可化学降解环氧树脂的稳定使用、可控降解与

高效回收. 所得的环氧树脂具有可调的热/力学性能, 能在70 °C、80%湿度的湿热老化处理35天后保持性能稳定. 同时, 在服役结束后, 能在100 °C的温和条件下被降解为羧酸和双酚A基聚酯多元醇增韧剂. 我们还进行了1000 L反应釜制备、预浸料和浇注料验证, 并在碳纤维复合材料、干式变压器和轨道交通用干式电容器等领域进行了应用示范.

2 可降解回收环氧树脂制备及性能研究

目前已报道的可化学降解环氧树脂, 大部分是通过将动态键引入到树脂分子、固化剂分子或交联网络中来赋予其可重塑/可降解特性. 作为新型分子, 其合成需要从源头开始, 这导致实际工业化的难度较大. 本课题组所研制的可化学降解环氧树脂(epD)是通过对商售环氧树脂进行“一步”原位化学改性制得, 这种方法可以对树脂成品进行改性, 也可以直接在现有的树脂生产设备末端进行扩展, 具有较高的可行性和工业适用性. 目前, epD系列产品已相继通过了实验室制备、小试和1000 L反应釜验证, 所制备的环氧树脂成品和相应的中试生产线如图1所示. 此外, 通过调控制备过程中的改性步骤, 也可以直接得到具有不同性能的树脂产品, 其玻璃化转变温度(T_g)在85~160 °C范围内可调, 可根据实际使用需求来选择相应牌号的产品.

在应用工艺上, epD与商售环氧树脂几乎没有区别, 可以根据实际应用场景被设计为不同的配方. 树脂本身具有较高的环氧值(0.42~0.50 mol/100g)和合适的黏度(40 °C下黏度 ≤ 3000 mPa·s). 作为示例, 我们将epD配制成常见的树脂/酸酐混合物: 选取两种典型的酸酐固化剂(甲基四氢邻苯二甲酸酐(MTHPA)和甲基六氢苯酐(MeH-HPA)), 并按照“环氧当量:酸酐=2:1”的比例配制树脂混合物, 同时添加总重量为2%的固化促进剂(牌号AP120). 作为对比, 以同样的方式配制了商售双酚A型环氧树脂/酸酐混合体系(所用环氧树脂的牌号为E51, 环氧值为0.48~0.54 mol/100g, 40 °C下黏度 ≤ 2500 mPa·s). 经阶梯升温固化后得到相应的固化物(Cured epD-MTHPA、Cured epD-MeH-HPA、Cured E51-MTHPA和Cured E51-MeH-HPA), 这些材料的外观均接近淡黄色透明状, 其基础性能如表1和2所示. 其中, epD体系具有与E51对应物相似的硬度, epD体系的 T_g 略低于E51体系, 热变形温度相近, 弯曲强度和弯曲

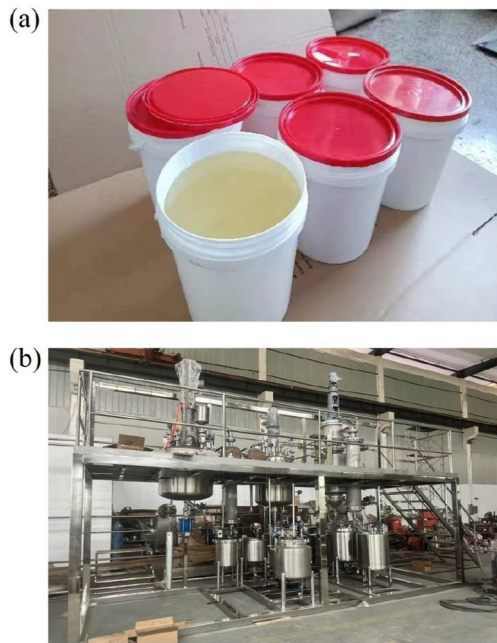


图1 (网络版彩图) (a) 可化学降解环氧树脂成品; (b) 可化学降解环氧树脂1000-L中试设备

Figure 1 (Color online) (a) Chemically degradable epoxy resin products; (b) 1000-L pilot plant for chemically degradable epoxy resin.

模量更优。总的来说, epD展现出与E51相近的技术参数, 且固化物的综合性能与E51对应体系相当, 具有一定的替代潜力。此外, 相比于已报道的典型可回收环氧树脂, 包括含亚胺、缩醛、二硫等动态键的体系, 本工作具有相对易工业化的制备方法, 热学/力学性能整体较优, 降解回收过程具有较好的环保性和再利用价值, 如表3所示。

3 基于湿热老化实验的服役性能评价

通常来说, 动态共价键通常键能较低, 例如, 二硫键的键能约为250 kJ/mol, 硼酸酯的键能约为100~200 kJ/mol, 而普通酯键和醚键的键能通常在300 kJ/mol以上。较低的键能容易导致这些化学键在外场刺激条件下断裂或分解, 从而引起分子量降低或交联结构解开, 在宏观上主要体现在 T_g 和力学性能的降低。因此, 动态高分子材料的可降解性和服役稳定性通常难以兼顾。湿热老化是典型的人工加速老化实验, 它通过水解反应、溶胀应力等途径破坏材料内部结构, 被广泛应用于验证高分子材料的耐久性。在本课题组的研究中, 我们通过70 °C温度和80%湿度的条

表1 epD-MTHPA固化物和E51-MTHPA固化物性能对比

Table 1 Properties of cured epD-MTHPA and cured E51-MTHPA

测试项目	测试标准	Cured epD-MTHPA	Cured E51-MTHPA
邵氏硬度	DIN53505	86.5	87.5
玻璃化转变温度 ^{a)}	ASTM E 1356	96.3 °C	103.9 °C
热变形温度	ISO72-5:2003	81.5 °C	77.5 °C
弯曲强度	ISO178	164 MPa	164 MPa
断裂伸长率	ISO178	5.4%	5.8%
弯曲模量	ISO178	3950 MPa	3790 MPa

a) 基于差示扫描量热法(DSC)的玻璃化转变温度。

表2 epD-MeH-HPA固化物和E51-MeH-HPA固化物性能对比

Table 2 Properties of cured epD-MeH-HPA and cured E51-MeH-HPA

测试项目	测试标准	Cured epD-MeH-HPA	Cured E51-MeH-HPA
邵氏硬度	DIN53505	87.5	87.5
玻璃化转变温度 ^{a)}	ASTM E 1356	103.9 °C	107.3 °C
热变形温度	ISO72-5:2003	77.5 °C	88.4 °C
弯曲强度	ISO178	164 MPa	128 MPa
断裂伸长率	ISO178	5.8%	3.6%
弯曲模量	ISO178	3790 MPa	3800 MPa

a) 基于DSC的玻璃化转变温度。

件来验证epD体系在处理前后的 T_g 和弯曲性能的变化, 同时在同样的条件下处理E51对应物来进行比较, 结果如图2和3所示。

湿热处理前后的epD-MTHPA的 T_g 、弯曲强度、弯曲模量和断裂伸长率分别为96.3/95.0 °C、164/111 MPa、3950/3640 MPa和5.4%/3.6%, 四项性能指标的保持率分别为98.7%、67.7%、92.2%和66.7%; 湿热处理前后的epD-MeH-HPA的 T_g 、弯曲强度、弯曲模量和断裂伸长率分别为103.9/103.6 °C、164/146 MPa、3790/3450 MPa和5.8%/5.5%, 四项性能指标的保持率分别为99.7%、89.0%、91.0%和94.8%; 相比之下, E51-MTHPA和E51-MeH-HPA体系保留了大部分性能, 仅模量出现了下降。

可见, 在高温高湿条件下, epD体系的 T_g 保持率和弯曲模量保持率与E51体系相当, 均高于90%, 这表明材料在加速老化处理后仍保持良好的耐热性和刚度,

表 3 epD基固化物与已报道的典型可回收环氧树脂对比^{a)}

Table 3 Comparison of epD-based cured resin and typical recyclable epoxy resins reported in literature

可降解类型	固化物组分	主要性能	降解条件	降解产物	参考文献
亚胺-水解/交换	新合成树脂+商用胺固化剂	TS=81 MPa; $T_{gm}=172\text{ }^{\circ}\text{C}$	强酸水解/热压重塑	少部分二胺、固化物片段	[15]
缩醛-水解	新合成树脂+商用胺固化剂	TS=67.2 MPa; $T_{gm}=147\text{ }^{\circ}\text{C}$	强酸水解	多元醇原料、固化物片段	[13]
二硫-交换	商用树脂+特殊胺类	TS=23.7 MPa; $T_g=40.6\text{ }^{\circ}\text{C}$	加热修复	修复样品	[16]
Diels-Alder反应-解离	商用树脂+特殊胺类+双马	FS=75 MPa; $T_g=77.6\text{ }^{\circ}\text{C}$	热压重塑	重塑样品	[17]
酯-交换	商用树脂多步改性+商用酸酐固化剂	TS=54 MPa; $T_g=72.1\text{ }^{\circ}\text{C}$	加热修复/热压重塑	修复/重塑样品	[18]
六氢三嗪+酯-水解	新合成树脂+商用胺固化剂	铅笔硬度4H; $T_g=133.7\text{ }^{\circ}\text{C}$	中强酸水解	2-氨基苯甲醇、固化物片段	[19]
酯-水解	商用树脂改性+商用酸酐固化剂	FS=164 MPa; $T_g=103.9\text{ }^{\circ}\text{C}$	弱碱水解	双酚A多元醇、二羧酸	本工作

a) TS为拉伸强度, FS为弯曲强度, T_{gm} 为基于DMA的玻璃化转变温度, T_g 为基于DSC的玻璃化转变温度。

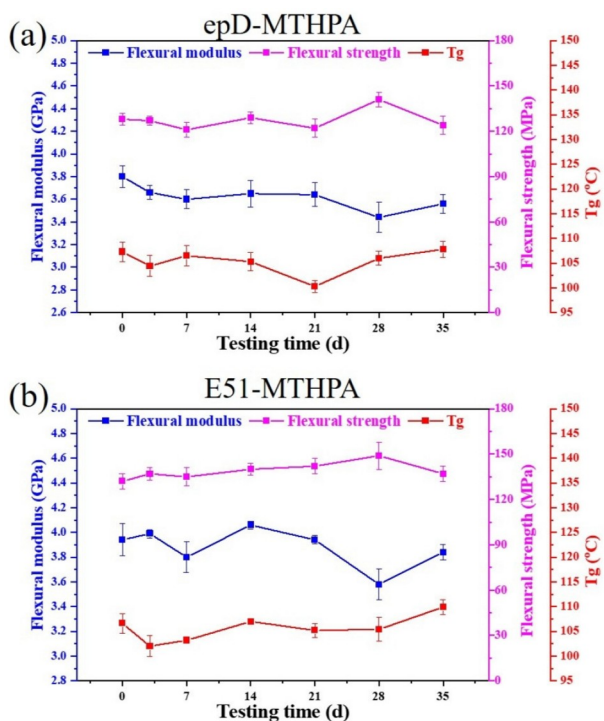


图 2 (网络版彩图) epD-MTHPA固化物(a)和E51-MTHPA (b)的湿热老化结果对比

Figure 2 (Color online) Comparison of hygrothermal aging results of cured epD-MTHPA (a) and cured E51-MTHPA (b).

能够保持原有的工作温度和机械支撑能力。值得注意的是, epD体系的弯曲强度和断裂伸长率有所下降, 且 epD-MTHPA表现得更为明显, 主要原因可能是epD结

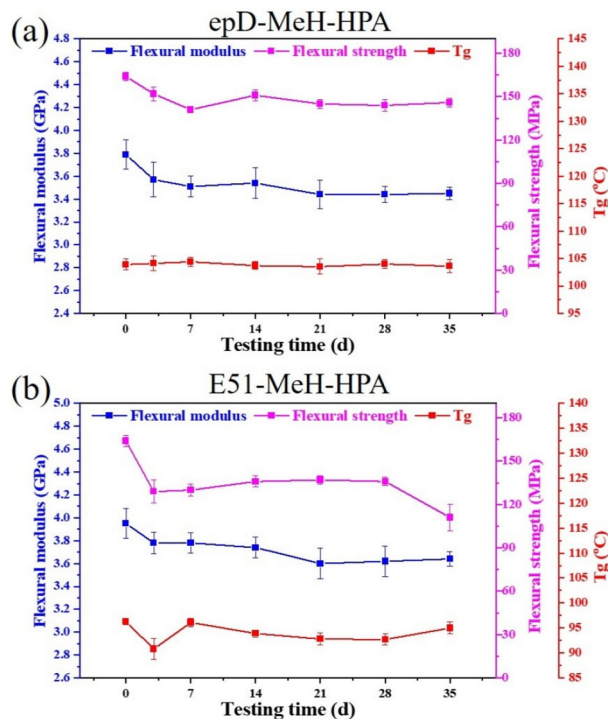


图 3 (网络版彩图) epD-MeH-HPA固化物(a)和E51-MeH-HPA (b)的湿热老化结果对比

Figure 3 (Color online) Comparison of hygrothermal aging results of cured epD-MeH-HPA (a) and cured E51-MeH-HPA (b).

构中含有相对更多的水/热敏感化学键, 导致主链断裂, 进而引起强度和韧性降低。总体而言, epD体系在 35天后仍能保持大部分热性能和机械性能, 具有良好

的服役稳定性. 目前, 大多数已报道的动态聚合物在湿热老化数据方面是缺失的. 同时, 在我们前期的实验中, 含缩醛键、席夫碱等代表性动态键的环氧树脂在经过28天湿热老化后几乎丧失了基础性能, 这也印证了epD体系在服役性能方面的先进性.

4 可化学降解环氧树脂的应用

如前所述, 可化学降解环氧树脂epD体系在技术参数和综合性能方面可以做到与E51体系相接近, 其也可以通过调控改性步骤实现部分性能的定制. 基于此, 根据特定应用领域的实际需求, 可将可化学降解环氧树脂设计为不同配方体系. 截至目前, 我们相继开发了用于预浸料体系、树脂传递模塑成型(resin transfer moulding, RTM)体系和电工浇注料体系的可化学降解环氧配方, 部分产品已经进行了模型验证或应用评价.

环氧树脂是碳纤维增强复合材料(carbon fibre-reinforced polymer, CFRP)的常用树脂基体之一, 但环氧树脂固化后得到的CFRP通常难以降解. CFRP可利用RTM、预浸料成型、缠绕成型、拉挤成型等工艺制备. 其中, RTM是通过闭模成型制备CFRP的技术, 该技术要求树脂具有较低的黏度、合适的加工窗口和较高的固化活性. 图4a显示了某款epD基预浸料树脂的黏度-温度曲线, 可以观察到, 两种树脂体系在室温(25 °C)下具有约1.0和1.7 Pa s的初始黏度, 在100 °C下的黏度低至650和780 mPa s. 随着温度升高, 树脂体系出现明显的凝胶化过程, 凝胶点分别出现在131和144 °C, 加工窗口较宽, 这有利于树脂对碳纤维增强体的充分浸润. 树脂表现出适合RTM成型的低黏度、宽窗口和高活性特性. 同时, 该树脂在80 °C下、3 h内可以保持合适的加工黏度(低于500 mPa s). 因此, 以epD体系为基础树脂设计的预浸料体系具有良好的工艺适用性与可控的固化行为, 适用于通过RTM技术制备可回收碳纤维增强复合材料. 图4b展示了该树脂体系与T700碳纤维单向布基于RTM工艺制备的CFRP产品(尺寸为1.5 m×2.3 m), 面向轻量化汽车顶盖碳纤维板应用.

预浸料体系是通过高压高温技术将树脂复合在纤维增强体上, 树脂与纤维增强体初步含浸, 这要求树脂本身具有合适的黏度、流变特性和铺覆性, 固化后具有优异的力学性能和低吸湿性. 图5a显示了以epD为

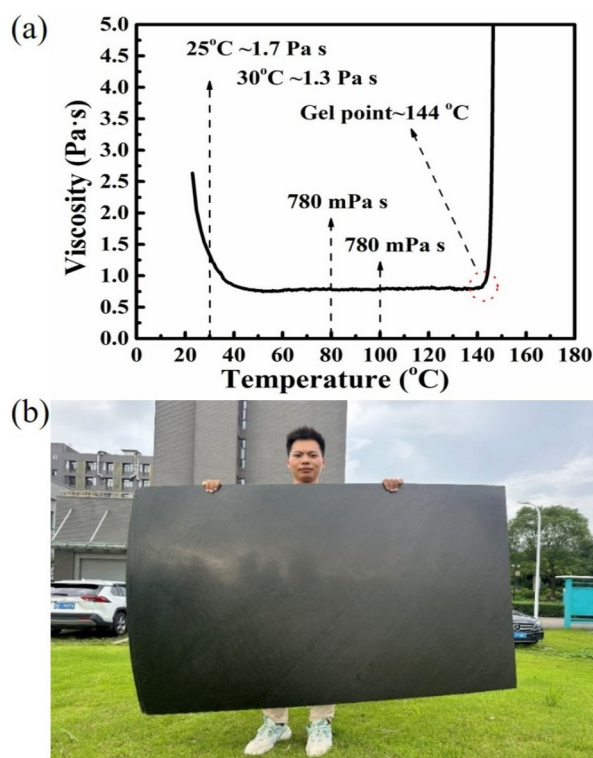


图4 (网络版彩图) (a) epD基RTM树脂的黏度-温度曲线; (b) 轻量化汽车顶盖CFRP板

Figure 4 (Color online) (a) Viscosity-temperature curve of epD-based RTM resin; (b) lightweight CFRP board for automobile roof.

基础的树脂设计的预浸料配方, 其在室温时具有近乎固体的黏稠性和一定的黏附力, 与碳纤维相容性良好, 所得的预浸料能在冷库中储存12个月以上, 并能制备出不同尺寸且结构完整的CFRP. 三款代表性预浸料固化物的主要性能如图5b所示, 其硬度达到87.5以上, T_g 为133~156 °C, 弯曲强度和弯曲模量分别为64.0~71.5 MPa和3080~3370 MPa, 具有良好的热性能和力学性能. 同时, 于水中浸泡7天后, 固化物的吸水率均低于1%, 具有在高湿环境下的应用潜力. 目前, 该款预浸料树脂已实现在商用覆膜机上的批量连续生产.

电工浇注料的黏度通常需要介于上述两种应用之间, 浇注料固化时需保持稳定且较低的放热和整体较低的收缩应力, 固化后的浇筑体应具有良好的热性能、力学性能、电气绝缘性能、耐湿热性能等. 干式变压器是现代电网输电系统的核心设备, 在智能电网建设和分布式能源并网中尤为关键. 根据国际能源署(IEA)预测, 2030年干式变压器市场规模将突破120亿美元, 其中可回收环保型产品占比需提升至60%, 以

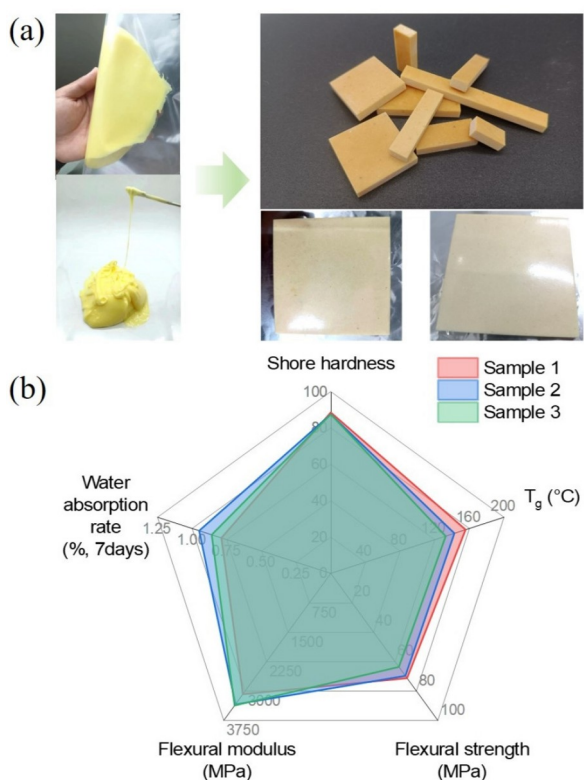


图 5 (网络版彩图) (a) epD基预浸料树脂及其CFRPs的照片; (b) 三款epD基预浸料树脂固化物的性能雷达图

Figure 5 (Color online) (a) Digital photos of epD-based prepreg resin and its CFRPs; (b) performance radar chart of three cured epD-based prepreg resins.

满足欧盟《可持续产品生态设计法规》(ESPR)等国际标准. 然而, 干式变压器所用的环氧绝缘普遍难以降解回收, 退役设备再生利用率不足8%, 因此解决上述问题意义重大. 基于此, 我们开发了用于干式变压器的浇注料, 该款产品固化后的综合性能与目前所用的商用浇注料相当(表4). 在此基础上, 成功制备出了10 kV干式变压器样机, 如图6a所示. 目前, 该样机已通过绝缘电阻、外施耐压、感应耐压、雷电冲击和高低温循环等型式试验.

轨道交通干式电容器是大型列车动力牵引的关键组件之一, 国内需求量已达2.5亿台/年, 环氧树脂是主要的浇筑料基体树脂, 固化后形成的干式电容器同样面临着难以降解回收的问题. 针对此, 我们开发了用于轨道交通干式电容器的浇注料, 并成功制备了样机, 如图6b所示, 这款浇注料已通过国家标准GB/T 25121.1—2018所提及的全套型式试验.

表 4 某款epD基电工浇注料与商售电工浇注料的性能对比

Table 4 Performance comparison between epD-based electrical castable and commercial electrical castable

测试项目	本产品	商售产品
热导率(W/(m K))	0.877	0.537
玻璃化转变温度(°C) ^{a)}	92.1	83
拉伸强度(MPa)	67.9	67.4
拉伸模量(GPa)	4.57	6.67
断裂伸长率(%)	2.6	1.34
弯曲强度(MPa)	97.3	117.5
弯曲模量(GPa)	6.17	6.93
压缩强度(MPa)	157	162
吸水率(%)	0.08	0.07
冲击强度(kJ/m ²)	15	11

a) 基于DSC的玻璃化转变温度.

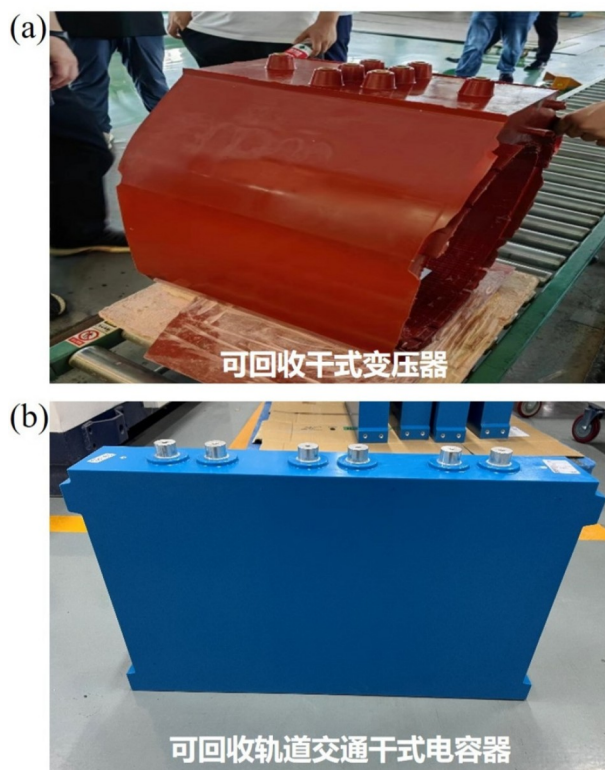


图 6 (网络版彩图) (a, b) epD在电工/电气设备中的应用

Figure 6 (Color online) (a, b) Application of EPD in electrician/electrical equipment.

5 epD固化物的降解性能及产物再利用

理想的可化学降解环氧树脂应当在使用过程中保持性能稳定, 在生命周期结束后可被温和降解, 降解产

物回收后具有一定价值以避免“固废转化为液废”的低价值过程. 为了验证epD固化物的降解行为, 将纯树脂固化物置于特定的弱碱性降解液中, 在80 °C的温和温度下加热处理, 固化物逐渐溶解, 降解液变为黄色, 经过总计5 h的加热后, 固化物完全溶解. 整体降解过程仅需浸泡加热, 无需加压, 对设备要求低, 适当施加搅拌能进一步提高反应速度, 具有良好的可操作性.

对于实际的epD产品, 配方中不同的助剂组分和固化物不同的 T_g 均会在一定程度上影响降解条件. 以浇筑体为例, 降解温度和样品/降解液比例(R_{sd})对降解时间的影响如表5所示. 增加降解液比例和提高反应温度均能对降解反应产生显著的促进作用. 对于传统环氧树脂的醇解降解, 所需的温度普遍高于150 °C, 或需要溶胀、粉碎等前处理过程^[11,20]. 相对而言, 本体系所需的降解过程更为温和.

我们进一步对浇筑器件进行了降解验证, 如图7所示. 将epD基浇注料对线圈绕组进行绝缘封装并固化, 得到尺寸约168 mm×120 mm×120 mm的小型器件. 将该器件置于5 L反应釜中, 添加降解液没过器件,

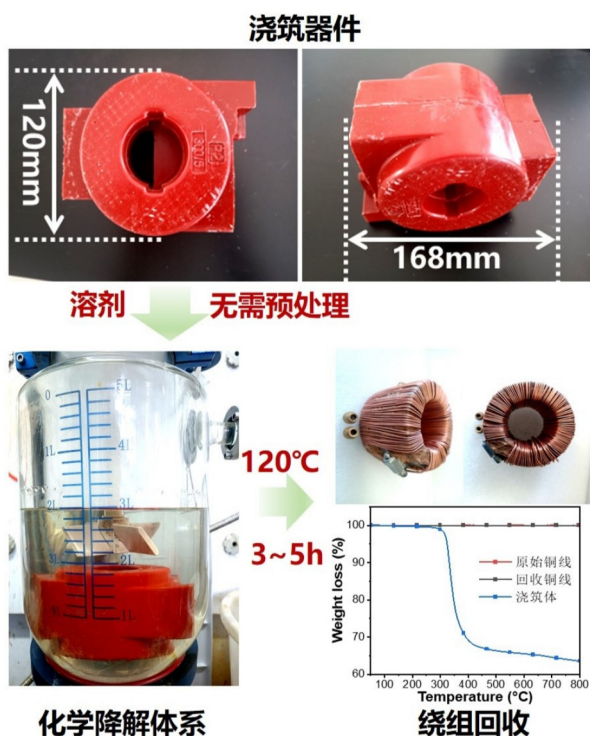


图7 (网络版彩图) 浇筑器件的回收

Figure 7 (Color online) Recycling of a model device.

并于上方施加搅拌, 120 °C下加热3~5 h后可完全降解, 所回收的绕组与原始形貌几乎一样, 热重分析(TGA)结果也证明了回收后的铜线表面几乎没有树脂残留. 同时, 弱碱性降解体系也对铜等金属相对友好. 绕组是干式变压器的核心组件, 含有大量的铜线圈. 考虑到每年退役的干式变压器达到 2.5×10^8 kVA, 降解回收技术的突破对绿色电力装备的发展具有推进意义.

降解产物的可再利用性是实现全过程可持续的关键. 对于本技术产生的降解液, 可以通过利用混合物中不同产物的物性差异, 逐步分离出降解溶剂、二羧酸盐(酸化后得到二羧酸, 可作为固化剂前驱体)和双酚A多元醇, 主要产物的化学结构如图8所示. 其中, 溶剂可以直接用于继续配制降解液, 二羧酸可通过脱水重新制备酸酐, 多元醇具有较高的羟基当量和一定的支化结构, 具有增韧改性的潜力. 作为示例, 我们将双酚A多元醇用于改性双酚A环氧树脂(添加量分别为10 wt.%和15 wt.%), 所得固化物样条如图8所示, 改性前后的性能对比如表6所示.

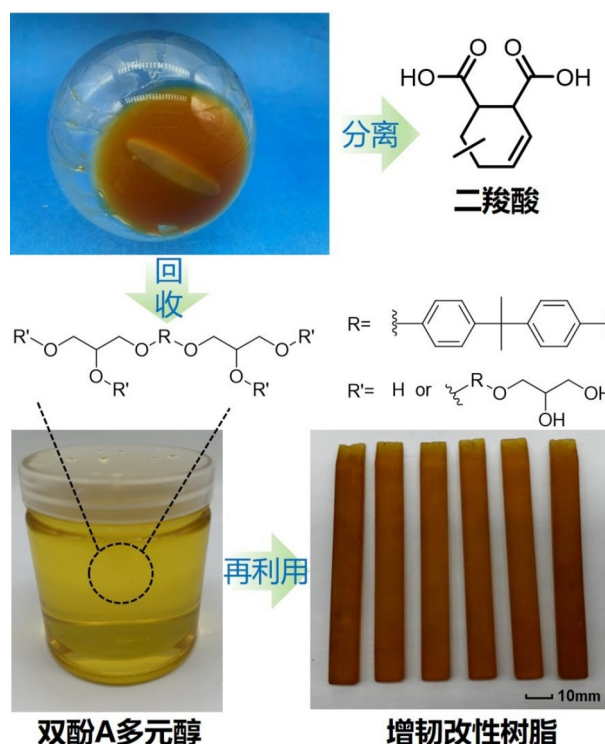


图8 (网络版彩图) 回收双酚A多元醇用于环氧树脂增韧改性
Figure 8 (Color online) Application of the recycled bisphenol A polyol in toughening modification of epoxy resin.

表 5 不同样品/降解液比例和温度对降解时间的影响

Table 5 Effects of different sample/degradation solution ratio (R_{sd}) and temperature on degradation time

R_{sd}	T			
	80 °C	100 °C	120 °C	140 °C
1/5	—	—	10 h	5 h
1/10	—	—	8 h	5 h
1/20	—	24 h	6 h	5 h
1/30	>96 h	15 h	5 h	5 h
1/50	>82 h	15 h	5 h	4 h

表 6 回收双酚A多元醇的增韧改性效果

Table 6 Toughening effect of recycled bisphenol A polyol

测试项目	E51-酸酐体系	含10 wt.% 多元醇样品	含15wt.% 多元醇样品
玻璃化转变温度(°C) ^{a)}	147.4	132.6	121.4
弯曲强度(MPa)	113	120	117
弯曲模量(GPa)	2.4	2.3	2.3
断裂伸长率(%)	6.8	6.3	6.6
冲击强度(kJ/M ²)	17	24	31

a) 基于DSC的玻璃化转变温度.

6 总结与展望

本文详细介绍了我们研制的可化学降解环氧树脂(epD). 该体系基于调控醚键/酯键的比例和分布来赋予树脂可化学降解特性, 无需引入新的动态共价键. epD的制备通过直接一步改性商售树脂来实现, 可直接适应现有的生产设备, 且性能可调, 目前也已经实现200 L反应釜的验证. 通过70 °C温度和80%湿度的湿热老化试验对epD固化物进行了服役性验证, 经过

35天处理后仍能保留90%以上的 T_g 和弯曲模量, 证明了其能在高温高湿下保持良好的稳定性, 该项结果对于可化学降解材料而言是突破性的. 该系列树脂可被用于设计复合材料配方和电工浇注料配方, 相应产品的加工性和综合性能整体与商售产品接近. 这些固化物也可以在相对温和的条件下被降解, 并验证了模型浇筑器件在5 L反应釜中的降解可行性. 此外, 降解产物可通过物性差异逐一分离, 所得的双酚A多元醇在增韧改性环氧树脂领域也展现了出色的潜力.

参考文献

1 Liu JK, Dai JY, Zhao WW, Yu WJ, Liu XQ. *Acta Polym Sin*, 2022, 53: 107–118 (in Chinese) [刘敬楷, 代金月, 赵伟伟, 余文杰, 刘小青. 高分子学报. 2022, 53: 107–118]

2 Liu J, Wang S, Peng Y, Zhu J, Zhao W, Liu X. *Prog Polym Sci*, 2021, 113: 101353

3 Chen MX, Dai JY, Zhang LY, Wang SP, Liu JK, Wu YG, Ba XW, Liu XQ. *Chin J Polym Sci*, 2024, 42: 63–72

4 Liu P, Barlow CY. *Waste Manage*, 2017, 62: 229–240

5 Wang F, Wang Q, Yang S. *ACS Sustain Chem Eng*, 2025, 13: 647–657

6 Guo L, Xu L, Ren Y, Shen Z, Fu R, Xiao H, Liu J. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10: 107510

7 Liu B, Cao Q, Li J, Jian X, Weng Z. *Chin Chem Lett*, 2023, 34: 108465

8 Zhao X, Liu X, Feng K, An WL, Tian F, Du R, Xu S, Chen L, Wu G, Wang Y. *ChemSusChem*, 2022, 15: e202101607

9 Xie F, Chen R, Deng C, Li X, Yang H, Xie Y, Wang S, Weng GM. *Chem Eng J*, 2025, 509: 161175

10 Duan Y, Gan Y, Gao C, Yu J, Zheng Y, Zhang X, Wu Y. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2025, 36: 260

11 Zhao X, Zhao X, An W, Long Y, Liu X, Chen L, Xu S, Wang YZ. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11: 110032

12 Ma S, Wei J, Jia Z, Yu T, Yuan W, Li Q, Wang S, You S, Liu R, Zhu J. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 1233–1243

13 Li P, Ma S, Wang B, Xu X, Feng H, Yu Z, Yu T, Liu Y, Zhu J. *Compos Sci Tech*, 2022, 219: 109243

14 Liu J, Feng H, Dai J, Yang K, Chen G, Wang S, Jin D, Liu X. *Chem Eng J*, 2023, 469: 143963

15 Wang S, Ma S, Li Q, Xu X, Wang B, Yuan W, Zhou S, You S, Zhu J. *Green Chem*, 2019, 21: 1484–1497

16 Li ZJ, Zhong J, Liu MC, Rong JC, Yang K, Zhou JY, Shen L, Gao F, He HF. *Chin J Polym Sci*, 2020, 38: 932–940

17 Lorero I, Rico B, Campo M, Prolongo SG. *Polym Testing*, 2024, 134: 108433

18 Han J, Liu T, Hao C, Zhang S, Guo B, Zhang J. *Macromolecules*, 2018, 51: 6789–6799

19 Xu Z, Liang Y, Ma X, Chen S, Yu C, Wang Y, Zhang D, Miao M. *Nat Sustain*, 2020, 3: 29–34

20 Zhang L, Liu J, Nie W, Wang K, Wang Y, Yang X, Tang T. *J Mater Cycle Waste Manag*, 2018, 20: 568–577

Chemically recyclable epoxy resins: from performance evaluation to application demonstration

Jingkai Liu, Jinyue Dai, Shuaipeng Wang, Xiaoqing Liu*

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

**Corresponding author (email: liuxq@nimte.ac.cn)*

Abstract: Epoxy resins are a class of important thermosetting resins widely used in fields such as aerospace, rail transportation, and electronic appliances. However, cured epoxy resins possess a three-dimensional cross-linked network, rendering them insoluble and infusible, which makes degradation and recycling particularly challenging. After being discarded, disposal mainly involves landfilling or incineration, leading to significant environmental pollution and resource wastage, which has garnered widespread attention. Existing strategies reported to date, including high-temperature pyrolysis, treatment with strong acids/alkalis/oxidizing agents, and the synthesis of novel resins containing dynamic bonds, generally difficult to simultaneously meet the requirements for long-term service stability and mild degradation/recycling conditions. This paper primarily summarizes recent research progress by our group in the preparation of chemically recyclable epoxy resins. It systematically introduces their batch-scale preparation, hydrothermal aging behavior, and degradation/reusability performance. Furthermore, successful application demonstrations in areas such as composites and electrical insulating materials are presented.

Keywords: epoxy resin, chemical degradation and recycling, service stability, composite materials, electrical insulating materials

doi: [10.1360/SSC-2025-0234](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0234)