

特约专栏

# 生物基环氧树脂高性能化和功能化的研究进展

翁志焕<sup>1,2</sup>, 李佳惠<sup>1,2</sup>, 戚 裕<sup>1,2</sup>, 王锦艳<sup>1,2</sup>, 张守海<sup>1,2</sup>, 蹇锡高<sup>1,2</sup>

(1. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

(2. 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心, 辽宁 大连 116024)

**摘 要:** 环氧树脂是三大热固性高分子材料之一, 具有优异的综合性能, 在涂料、粘合剂、电子电器等许多领域得到了广泛的应用。采用可再生生物质原料制备生物基环氧树脂, 能够缓解化石能源危机和减轻环境污染, 符合社会可持续发展的需求。主要结合作者课题组和国内外其他研究团队的研究, 总结了近年来生物基环氧树脂在高性能化和功能化方面的研究进展, 尤其围绕制约生物基环氧树脂应用的主要问题, 如耐热性不高、阻燃性和韧性差, 希望为未来生物基环氧树脂的发展方向提供借鉴。

**关键词:** 生物基; 环氧树脂; 高性能; 功能化

**中图分类号:** TQ323.5      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1674-3962(2019)10-0999-10

## Progress on High Performance and Functionalization of Bio-Based Epoxy Resins

WENG Zhihuan<sup>1,2</sup>, LI Jiahui<sup>1,2</sup>, QI Yu<sup>1,2</sup>, WANG Jinyan<sup>1,2</sup>,  
ZHANG Shouhai<sup>1,2</sup>, JIAN Xigao<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2. Liaoning High Performance Resin Engineering Research Center, Dalian 116024, China)

**Abstract:** Epoxy resin is one of the three thermosetting polymer materials. Due to its excellent comprehensive properties, it is widely used in many fields, such as coatings, adhesives and electrical applications. Bio-based epoxy resin prepared from renewable biomass raw materials can alleviate fossil energy crisis and reduce environmental pollution, which satisfies the needs of sustainable social development. In this paper, the recent research progress on bio-based epoxy resin in high performance and functionalization was summarized. Especially, it was focused on the main problems restricting the application of bio-based epoxy resins, such as low heat resistance, poor flame retardancy and toughness. The performance advantages of bio-based epoxy resins were introduced, combining with the research of the author's group and other researchers' worldwide. This paper would provide a reference for the future development of bio-based epoxy resins.

**Key words:** bio-based; epoxy resin; high-performance; functionalization

## 1 前 言

环氧树脂因其优异的化学、电气、耐热、粘接和机械性能, 广泛应用于涂料、粘合剂、汽车零部件等领域, 是三大热固性高分子材料之一。目前, 几乎所有商品化的环氧树脂都来自于石油基, 而双酚 A 型环氧树脂

(DGEBA)更是占到了其中约 90% 的产量, 其结构如图 1 所示<sup>[1, 2]</sup>。双酚 A 是世界上使用最广泛的工业化合物之一, 但近年来随着人们对双酚 A 生物毒性认识的深入, 很多国家已明令禁止在食物的塑料包装和容器中使用双酚 A。另外, DGEBA 易燃烧及离火后不能自主熄灭, 这也限制了其应用范围。因此, 近年来采用生物基原料制备环氧树脂逐渐成为研究热点<sup>[3-8]</sup>。

生物基高分子是指利用可再生生物质, 通过生物、物理或者化学等手段制造的一类新型高分子材料, 具有绿色、环境友好和可再生等特点。生物基高分子材料具有非常广阔的市场应用空间, 可部分替代传统石油基塑料, 缓解石油危机, 减少环境污染, 将逐渐成为引领世

收稿日期: 2019-05-31      修回日期: 2019-08-26

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51873027); 国家自然科学基金-石油化工联合基金重点项目(U1663226)

第一作者: 翁志焕, 男, 1980 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: zweng@dlut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201905041

界经济发展和科技创新的又一新兴主导产业<sup>[9-11]</sup>。

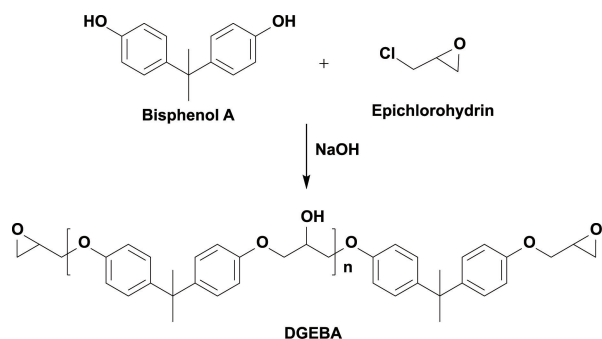


图 1 双酚 A 型环氧树脂(DGEBA)的合成路线<sup>[1, 2]</sup>

Fig. 1 Synthetic route of bisphenol A epoxy resin (DGEBA)<sup>[1, 2]</sup>

近年来研究者设计、合成出了多种带有杂环、脂肪环和芳香环的生物基化合物代替石油基双酚 A 用于制备环氧树脂,但目前已报道的生物基环氧树脂的热稳定性及力学性能仍然难以媲美双酚 A 型环氧树脂<sup>[12-16]</sup>。因此,设计、合成能够满足生物基环氧树脂高性能化和功能化要求的生物基单体仍然是一大挑战,是拓宽生物基

高分子材料应用范围并提升其对石油基高分子材料竞争优势的关键问题<sup>[17-19]</sup>。本文主要结合作者课题组工作及国内外的研究现状<sup>[20-23]</sup>,对目前生物基环氧树脂的高性能化和功能化方面的研究进展进行综述。

## 2 生物基环氧树脂的高性能化和功能化

### 2.1 耐高温生物基环氧树脂

耐热性是环氧树脂在许多应用场合中需要优先考虑的因素,因此耐高温环氧树脂是目前的一个研究热点,研究者开发了多种具有高玻璃化转变温度( $T_g$ )的生物基环氧树脂体系。例如,Zhao 等<sup>[24]</sup>以酚化后的木质素(PL)和可再生的水杨酸(SA)为原料,在无偶联剂的情况下通过自缩合反应合成了酚醛树脂低聚物(PL-SA),再以二亚乙基三胺(DETA)为固化剂,合成了均相木质素环氧树脂网络(LIEN),工艺路线如图 2 所示。该热固性材料具有较高的生物基含量(质量分数可达 69%),与传统双酚 A 型热固性材料相比,其具有更好的热稳定性( $T_g$ 达到 106~114 °C)、更高的储能模量(1843~2151 MPa)和拉伸性能。

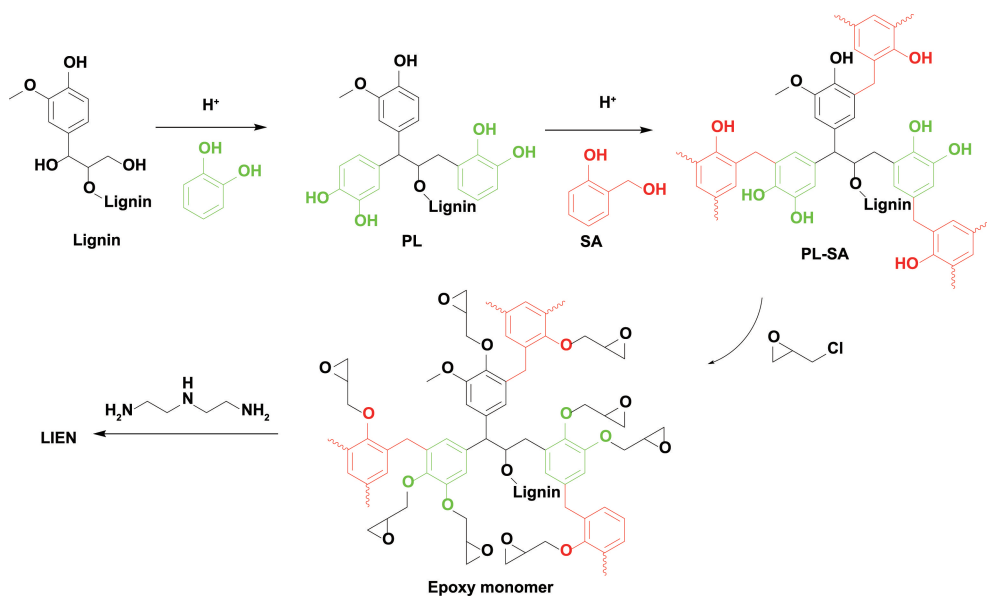


图 2 木质素环氧树脂网络(LIEN)的合成路线<sup>[24]</sup>

Fig. 2 Synthesis route of lignin-incorporated epoxy network (LIEN)<sup>[24]</sup>

Miao 等<sup>[25]</sup>以 2,5-呋喃二甲酸和丁香酚为原料,通过精确的结构设计,采用三步法合成了具有高生物基含量(93.3%)、高热力学性能和良好防火性能的含呋喃环氧树脂单体 EUFU-EP(图 3),并对其性能进行了研究。与甲基六氢苯酐(MHHPA)固化后的环氧树脂 EUFU-EP/MHHPA 和石油基双酚 A 型环氧树脂 DGEBA/MHHPA 具有相似的固化反应活性,但 EUFU-EP 主链上有丰富的芳

香结构和呋喃环,使其  $T_g$  和储能模量(50 °C 时)较 DGEBA/MHHPA 分别提高了 9 °C 和 19.9%,同时具有较高的力学性能和良好的阻燃性能。

Miao 等<sup>[26]</sup>又以具有刚性芳香结构、酚羟基和烯丙基的可再生丁香酚为原料,采用可持续的工艺合成了一种可再生碳含量为 100%的生物基环氧树脂单体 TEUP-EP(图 4)。将 TEUP-EP 与 4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)共

混后, 研制出了一种新型生物基环氧树脂 (TEUP-EP/DDM)。与 DGEBA/DDM 相比, 其  $T_g$  提高了 24 °C, 弯曲

强度和储能模量分别提升了 24.4% 和 31.4%, 并且其阻燃等级达到了 UL-94 V0。

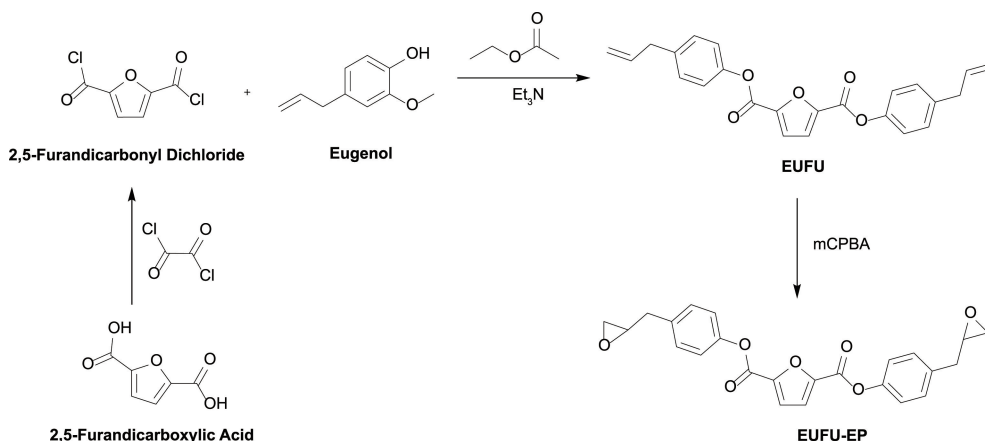


图 3 环氧树脂单体 EUFU-EP 的合成路线<sup>[25]</sup>

Fig. 3 Synthetic route of epoxy resin monomer EUFU-EP<sup>[25]</sup>

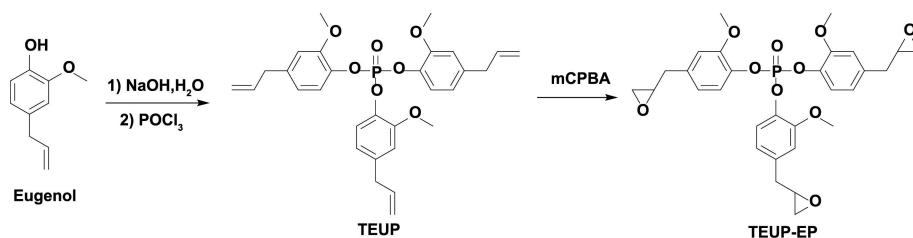


图 4 生物基单体 TEUP-EP 的合成路线<sup>[26]</sup>

Fig. 4 Synthesis route of bio-based epoxy resin monomer TEUP-EP<sup>[26]</sup>

Savonnet 等<sup>[27]</sup>以二香草醇(DVA)为原料制备了新型的 DVA 基环氧化合物。以异佛尔酮二胺(IPDA)为固化剂, 对 DVA 的二缩水甘油醚(DiGEDVA)、三缩水甘油醚(TriGEDVA)和四缩水甘油醚(TetraGEDVA)进行固化反应(如图 5 所示), 得到的 GEDVA 系列环氧树脂网络的  $T_g$  值达到了 140~200 °C, 并且通过调整 GEDVA 环氧单体混合物的比例, 可调节环氧树脂网络的热力学性能。

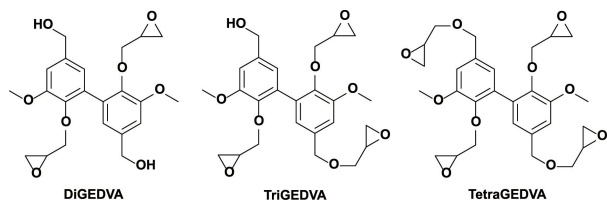


图 5 基于 DVA 的生物基环氧树脂单体的结构<sup>[27]</sup>

Fig. 5 Structure of bio-based epoxy monomers from DVA<sup>[27]</sup>

作者课题组以生物基来源之一的愈创木酚和丁二酸酐为原料, 通过傅-克酰基化反应高效合成了一种只含有生物质碳的咕嗪基芳香族杂环化合物(GSPZ), 环氧化后制备了环氧树脂单体 GSPZ-EP, 如图 6 所示<sup>[28]</sup>。由于咕

嗪酮结构的引入, 与石油基 DGEBA 相比, 固化后的 GSPZ-EP 具有更高的  $T_g$  (~187 °C), 残炭率( $N_2$ 气氛)、储能模量(30 °C 时)和杨氏模量分别增加了 140%、70% 和 93%。此外, 固化后的 GSPZ-EP 具有良好的本征阻燃性能。

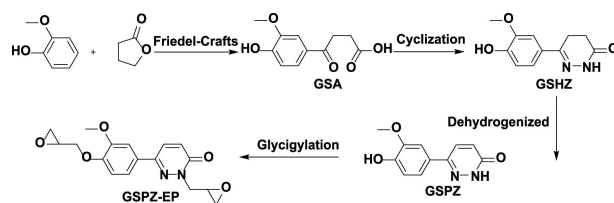


图 6 环氧树脂单体 GSPZ-EP 的合成路线<sup>[28]</sup>

Fig. 6 Synthetic route of epoxy resin monomer GSPZ-EP<sup>[28]</sup>

上述几种固化后的生物基环氧树脂和双酚 A 型环氧树脂的  $T_g$  如图 7 所示, 但是由于固化过程中固化剂及固化条件的不同,  $T_g$  的高低仅供参考。

## 2.2 本征阻燃生物基环氧树脂

为了满足电子信息、航空航天、交通运输等领域对阻燃材料的需求, 高阻燃性成为高性能环氧树脂的必备性能。制备阻燃聚合物的一种有效方法是在聚合物中添

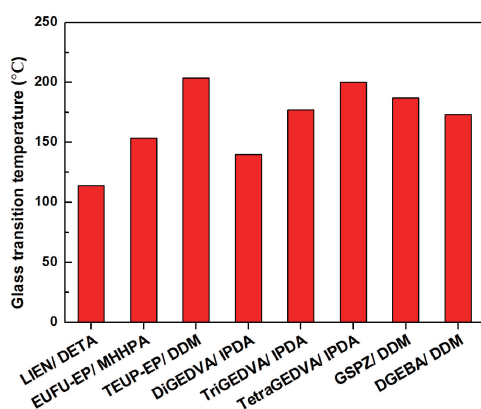


图 7 几种固化后的生物基环氧树脂和双酚 A 型环氧树脂的玻璃化转变温度<sup>[24-28]</sup>

Fig. 7 Glass transition temperatures of several cured bio-based epoxy resins and bisphenol A epoxy resin<sup>[24-28]</sup>

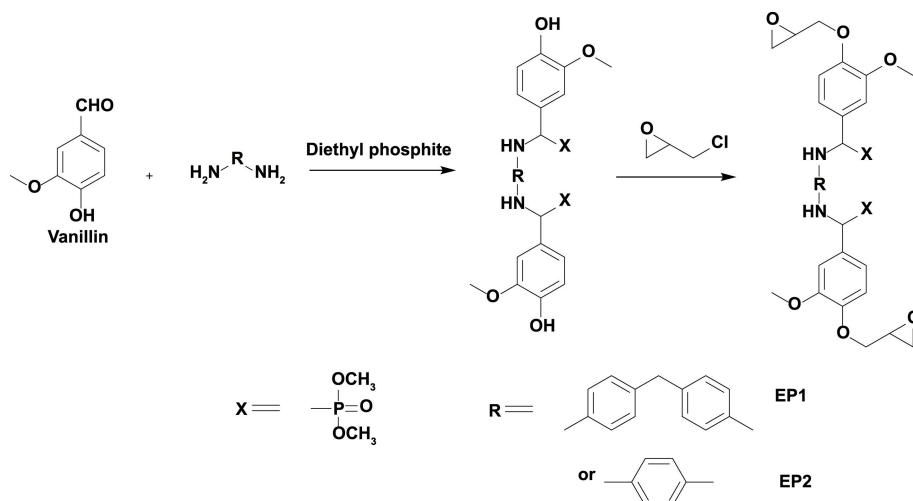


图 8 生物基环氧树脂单体 EP1 和 EP2 的合成路线<sup>[32]</sup>

Fig. 8 Synthetic routes of bio-based epoxy resin monomers EP1 and EP2<sup>[32]</sup>

Ibrahima 等<sup>[33]</sup>采用丁香酚与三氯化磷发生缩合反应,与间氯过氧苯甲酸(m-CPBA)进行环氧化反应合成了新型三丁香酚基含磷环氧单体(TEEP),分别与间苯二甲胺(MXDA)、聚醚二胺(EDR-148)发生固化反应。虽然 TEEP 结构中 3 个甲氧基的存在使固化后的环氧树脂具有较低的  $T_g$  (62~84 °C),但是在 600 °C 条件下,TEEP 环氧树脂的残炭率为 33%~36%,远高于 DGEBA 环氧树脂,有望应用到阻燃剂领域。

Dai 等<sup>[34]</sup>以可再生大豆甾元和环氧氯丙烷为原料,采用一步法合成了一种高性能本征阻燃环氧树脂单体(大豆黄酮二缩水甘油醚, DGED),如图 9 所示。以 DDM 为固化剂固化后的环氧树脂的  $T_g$  高达 205 °C,在 800 °C 下残炭率为 42.9%,具有良好的成炭能力,燃烧后形成完整致密的炭层,热降解过程中产生的有机可燃气体量较低,具有优异的阻燃性能。

加阻燃剂,但通常会带来相容性和加工性能差等问题,影响聚合物的其他性能<sup>[29-31]</sup>。开发具有本征阻燃性和高力学强度的生物基聚合物材料,有望满足其防火安全和实用性的要求。

Wang 等<sup>[32]</sup>以木质素衍生物——香兰素为原料,分别以对苯二胺和 DDM 为偶联剂,与亚磷酸二乙酯反应,通过一锅法设计合成了两种含磷双酚单体,环氧化后得到了两种高效阻燃的含磷生物基环氧树脂单体 EP1 和 EP2,其结构如图 8 所示。由于环氧树脂单体的高刚性结构、出色的致密炭形成能力,与 DGEBA 树脂网络相比,固化后的 EP2 环氧树脂具有更加优异的阻燃性能(UL-94 V0)、更好的热稳定性( $T_g \sim 214$  °C)以及更高的抗拉强度(80.3 MPa)和拉伸模量(2709 MPa)。在合成过程中,通过使用不同结构的二胺偶联剂可以进一步调控香兰素基阻燃环氧树脂的各种性能。

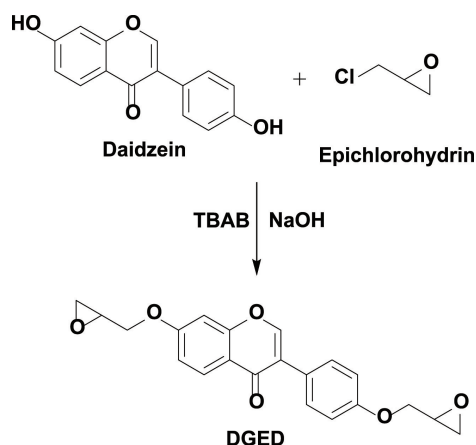


图 9 大豆黄酮二缩水甘油醚(DGED)的合成路线<sup>[34]</sup>

Fig. 9 Synthetic route of diglycidyl ether of daidzein (DGED)<sup>[34]</sup>

Meng 等<sup>[35]</sup>合成了一种新型的二呋喃二环氧单体 (OmbFdE), 以 TEGA 为固化剂, 固化后得到了 OmbFdE-TEGA 环氧树脂体系。在燃烧过程中, 由于乙醚结构在 262 °C 下快速分解, 形成了光滑致密的炭层结构, 从而减少了可燃气体的释放并隔绝了氧气。

Liu 等<sup>[36]</sup>以丁香酚和六氯环三磷腈 (HCCP) 为原料合成了六取代的环磷酰胺单体 (HEP), 并与多硫醇单体 (SH) 共聚, 通过硫醇-烯光聚合建立了阻燃型丁香酚基聚

合物网络 (HEP-SH), 如图 10 所示。通过改变巯基或巯基单体主链的数目, 制备了 4 种 HEP-SH 聚合物网络 (HEP-TEGDT、HEP-TTMP、HEP-PETMP、HEP-TEMPIC)。HCCP 的加入有效降低了材料的固有易燃性, 提高了其力学性能。在这些聚合物网络中, HEP-PETMP 和 HEP-TEMPIC 网络具有优异的阻燃性能 (极限氧指数 LOI 大于 27% (体积分数), 阻燃等级达到 UL-94 V0)。

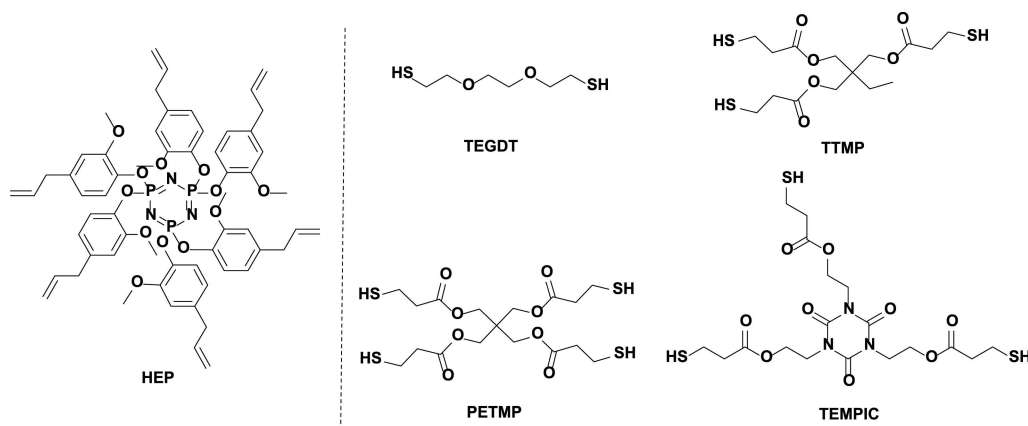


图 10 合成的 HEP 和 4 种硫醇单体的结构<sup>[36]</sup>

Fig. 10 Structures of synthesized HEP and corresponding SH-monomers<sup>[36]</sup>

上述几种生物基环氧树脂和双酚 A 型环氧树脂固化后的极限氧指数 (LOI) 及其阻燃等级如图 11 所示。

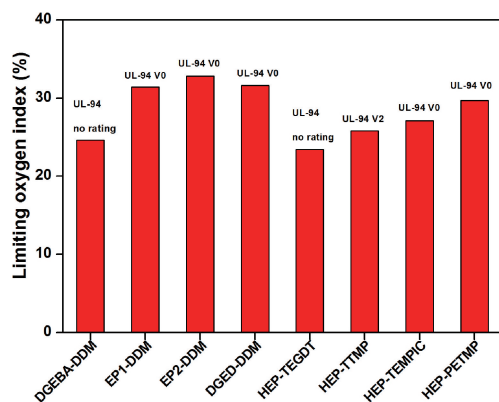


图 11 几种固化后的生物基环氧树脂和双酚 A 型环氧树脂的阻燃性能<sup>[32, 34, 36]</sup>

Fig. 11 Flame retardant performance of several cured bio-based epoxy resins and bisphenol A epoxy resin<sup>[32, 34, 36]</sup>

### 2.3 生物基环氧树脂的增韧

现有高性能环氧树脂由于其固有的脆性和较差的抗裂纹扩展能力, 限制了其工业应用<sup>[37]</sup>。为了提高传统环氧树脂的韧性, 各种各样的改性剂被应用于增韧环氧树脂。然而需要指出的是, 这些方法的关键是在不降低拉伸模量、机械强度以及热稳定性的前提下, 达到增韧的目的。

Wang 等<sup>[38]</sup>以 4-甲基-1,2-环己二羧酸酐 (MCHAn) 为固化剂、1,8-重氮杂环烯 (DBU) 为催化剂, 采用不同配比的大豆油基环氧聚合物 EP1 等为原料, 制备了热固性环氧树脂 (EP-An, 图 12)。选用 MCHAn 作为刚性固化剂, 以获得机械强度较高的 EP 基热固性材料。固化反应在 ESO-An 热固性材料中产生了一种化学网络, 而甲基丙烯酸酯聚合物骨架作为第二网络, 正是这种双重网络结构使 EP-An 热固性材料的抗拉强度几乎是相同的配比和固化条件下的 ESO-An 热固性材料的 25 倍, 但仍保持相近的拉伸应变。此外, 通过控制环氧/酸酐的物质的量之比, EP-An 热固性材料可以很好地从弹性体被调整为刚性塑料。Eksik 等<sup>[39]</sup>报道了在石墨烯片 (GPL) 的低添加量 (质量分数低于 1%) 下, 对由腰果壳液衍生的环氧树脂 (Cardolite NC-514) 进行增强。相比于纯的 Cardolite NC-514, GPL 的添加量达到 0.5% 时, 环氧树脂的杨氏模量、拉伸强度、I 型断裂韧性和热稳定性均有所提高。

Daniel 等<sup>[40]</sup>以松材为原料, 采用温和的氢解反应将天然木质素解聚, 得到油状产物, 与环氧氯丙烷进一步反应生成环氧树脂单体。将环氧树脂单体与双酚 A 二缩水甘油醚或甘油二缩水甘油醚混合, 再经二乙烯三胺或 IPDA 固化。木质素衍生的环氧树脂单体可替代 25% ~ 75% 的双酚 A 二缩水甘油醚, 最高可使双酚 A 环氧树脂

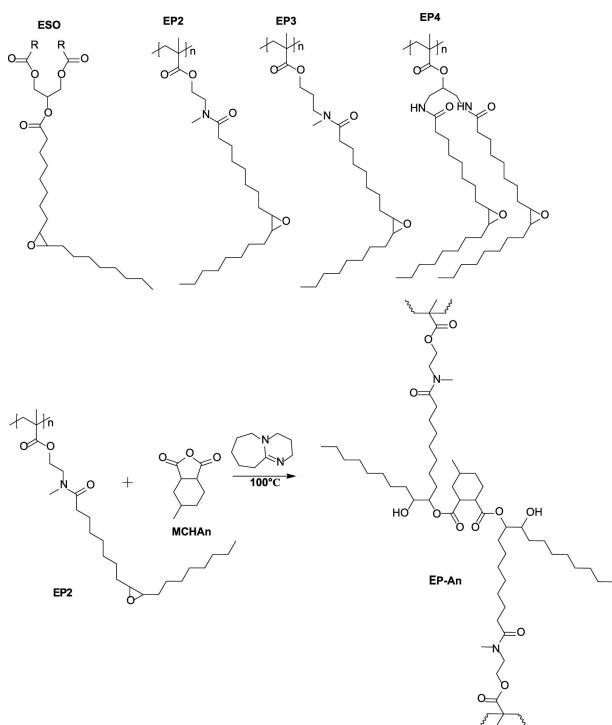


图 12 环氧聚合物 EP 和 ESO 的化学结构及胺催化 EP-An 和 ESO-An 固化的示意图<sup>[38]</sup>

Fig. 12 Chemical structures of epoxy polymers (EP and ESO) and schematic illustration for the amine catalyzed EP-An and ESO-An curing<sup>[38]</sup>

抗弯模量提高 52%，抗弯强度提高 38%。

Zhao 等<sup>[41]</sup>报道了一种利用癸二酸固化环氧大豆油基的环氧树脂 (VESO) 对聚乳酸 (PLA) 进行动态硫化增韧的方法。以不同羧基和环氧 (SEPs) 物质的量比 ( $R$ ) 制备了一系列 VESO，如图 13 所示。结果表明，VESO 的化学结构对 PLA/VESO 共混物的相容性、形貌和韧性起着至关重要的作用。拉伸韧性和冲击韧性均随  $R$  值的增大先增大后减小，通过优化  $R$  值 (0.3~0.5 最佳)，可以得到超增韧聚乳酸共混物，其拉伸韧性 ( $\sim 150.6 \text{ MJ/m}^3$ ) 和冲击强度 ( $\sim 542.3 \text{ J/m}$ ) 均有显著提高。

## 2.4 生物基环氧树脂复合材料

Shibata 等<sup>[42]</sup>分别用压缩成型法和溶液铸膜法成功制备了甲壳素纳米纤维 (ChNF) 或壳聚糖纳米纤维 (CsNF) 含量不超过 10% 的、由赖氨酸 (Lys)、精氨酸 (Arg) 和半胱氨酸 (Cys) 固化的山梨糖醇基聚缩水甘油醚 (SPE) 生物基复合材料 (SPE-Lys/ChNF、SPE-Arg/ChNF、SPE-Cys/ChNF 以及 SPE-Cys/CsNF)。与未添加增强纤维的环氧树脂相比，通过 ChNF 的纤维增强作用，提高了 SPE-Lys/ChNF 的拉伸强度和储能模量；而 CsNF 作为碱性催化剂，提高了 SPE-Cys/CsNF 复合材料的  $T_g$ 。

Li 等<sup>[43]</sup>以丁香酚、四甲基硅氧烷和二氯磷酸苯酯为原料，合成了一种新型的 Mg-Al 层状双羟基插层剂 (SIEPDP-LDH) (如图 14 所示)，将其用在双酚 A 型环氧

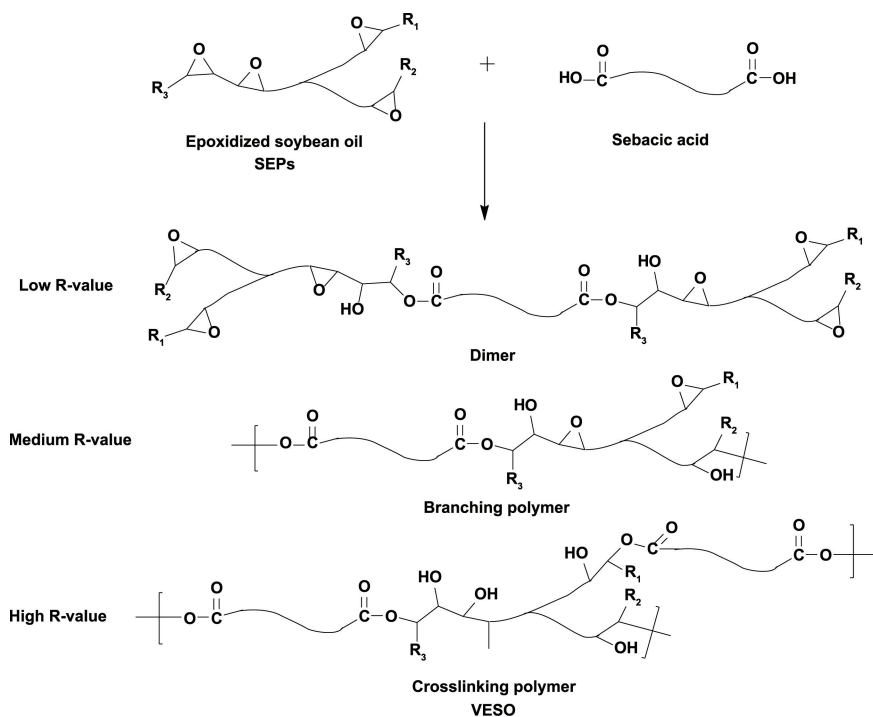


图 13 固化过程中不同的  $R$  值对应的癸二酸固化环氧大豆油基的环氧树脂结构<sup>[41]</sup>

Fig. 13 Structures of VESO of varying  $R$  values during the curing process<sup>[41]</sup>

树脂体系中作为功能性纳米阻燃剂。与未改性的 LDH/环氧树脂复合材料相比,即使在环氧树脂中加入少量的 SIEPDP-LDH,也能显著降低树脂的释热率和总释热量。当掺杂量为 8% (质量分数) 时, SIEPDP-LDH/环氧树脂的阻燃等级达到了 UL-94 V0 级,同时提高了环氧树脂的冲击强度和模量。结果表明, SIEPDP-LDH 不仅可以作为一种纳米阻燃剂,而且是一种良好的增强剂。

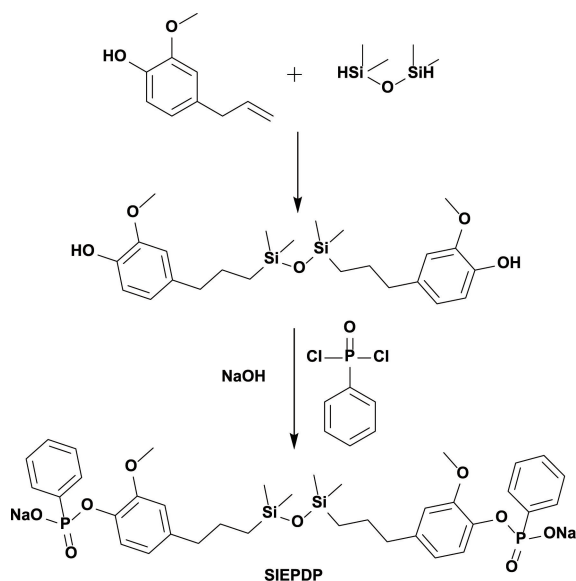


图 14 丁香酚基衍生物 SIEPDP 的合成路线<sup>[43]</sup>

Fig. 14 Synthetic route of eugenol derivative SIEPDP<sup>[43]</sup>

Zhao 等<sup>[44]</sup>以木质素衍生物 2-甲氧基-4-丙基-苯酚 (DHE) 为原料,将 DHE 的甲氧基转化为羟基,生成的丙基邻苯二酚 (DHEO) 被糖基化并固化,用于制备环氧纳米复合材料。与纯环氧树脂相比,纳米蒙脱土改性的环氧树脂具有更好的热力学性能,但  $T_g$  均较低 (40~51 °C)。

Barua 等<sup>[45]</sup>将 CuO 修饰的纳米纤维状的纤维素 (CuNFC) 最小限度地掺入甘油基超支化环氧树脂基体中,制备了一种抗菌、无毒、可降解、可再生的纳米复合材料 (HGCNF),抗拉强度最高达到 55.43 MPa,有望被用作可植入肌肉的支架材料。

## 2.5 可降解回收的生物基环氧树脂

经济社会的可持续发展要求我们减少不可再生资源的消耗,并能够在使用后对材料进行回收利用。目前为止,大多数热固性聚合物都是从化石资源中提取出来的,热固性材料由于其不可逆的交联网络,不能通过加热或溶剂进行再加工或重塑,导致热固性材料难以回收<sup>[46, 47]</sup>,产生了大量废弃物,对环境造成极大危害。设计可降解回收的生物基环氧树脂更能体现生物基材料可降解和可再生的特色,符合社会可持续发展的需求。

Ma 等<sup>[48]</sup>以异山梨醇与马来酸酐为原料合成了一种二羧酸三聚体 (MI),作为环氧化蔗糖大豆油酸酯 (ESS) 的交联剂,制备出了无挥发性有机物、高性能、全生物基、可降解的热固性树脂。引入刚性异山梨醇结构使网络具有一定的硬度,其潜在的构象转变可以维持甚至提高 ESS 网络的灵活性,使其不仅可以热降解,也可在 50 °C、1 mol/L 的氢氧化钠水溶液实现化学降解。这是由于固化后的样品交联密度较低,且在 ESS 体系中引入 MI 后亲水性增加,使得样品具有良好的降解性。

Janvier<sup>[49]</sup>以丁香树脂酚为原料,采用化学-酶法和糖基化反应合成了一种可再生的双酚环氧单体 SYR-EPO。并分别用传统可再生的癸烷二胺 (DA10) 和二糠胺 (DIFFA) 固化 SYR-EPO,其结构如图 15 所示。交联后环氧树脂的  $T_g$  达到了 73~126 °C,其中 IPDA 固化的 SYR-EPO 环氧树脂具有良好的光学和热性能 ( $T_g = 126$  °C)。与该课题组之前合成的 IDF-EPO/IPDA 相比,由于可水解酯键的存在, IDF-EPO/IPDA 在酸性或碱性介质中均可降解<sup>[50]</sup>,而 SYR-EPO/IPDA 树脂则具有较高的耐水解性。

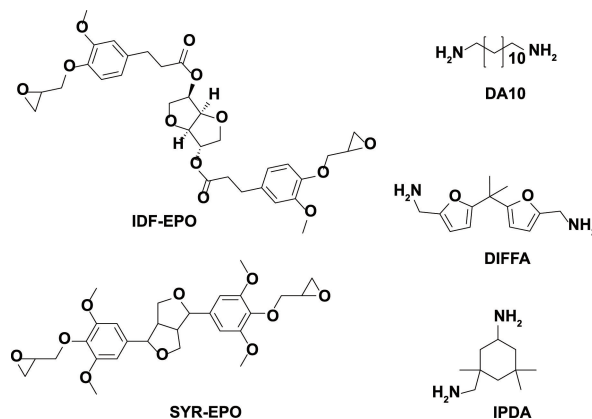


图 15 环氧配方中环氧树脂单体和固化剂的化学结构<sup>[49, 50]</sup>

Fig. 15 Chemical structures of the epoxy precursors and curing agents used for the resin formulation<sup>[49, 50]</sup>

Yu 等<sup>[51]</sup>以马来酸酐、柠檬酸和环氧氯丙烷为原料,合成了可降解环氧超支化聚酯 (DEHP-n),与 3-异氰酸酯-4-甲基环氧-甲基苯甲酸酯反应制备了可降解自固化超支化环氧树脂 (DSHE-n)。在常压 90 °C 的过氧化氢与 N,N-二甲基甲酰胺的混合溶液中, DSHE-n 薄膜在 2 h 内完全降解,生成柠檬酸,表明 DSHE-n 具有良好的降解性能和可回收性能。

## 2.6 具有其它功能的生物基环氧树脂

随着研究的不断深入,逐渐开发出了具有特殊性能的生物基环氧树脂,比如自修复和介电特性。环氧树脂基类玻璃高分子材料 (vitrimers) 利用动态键交换机理,受

热时能以动态方式进行可逆化学键交换, 同时在整体上保持交联结构, 从而使得热固性聚合物能像热塑性聚合物那样自修复和再加工。Liu 等<sup>[52]</sup>在乙酰丙酮锌的催化作用下合成了一种丁香酚基环氧树脂(Eu-Ep), 以不同的 Eu-Ep 与丁二酸酐的物质的量之比(1:0.5, 1:0.75, 1:1)反应, 制备了 3 种 vitrimer 材料。以 Eu-Ep 与丁二酸酐的物质的量之比为 1:0.5 制备的 vitrimer 材料表现出良好的可变形、裂纹愈合、形状记忆和物理回收性能。以 1:0.75 和 1:1 物质的量之比制备的 vitrimer 材料虽然不能进行物理再加工, 但在不添加额外催化剂的情况下, 都能在 160 °C 下利用环境友好的乙醇进行降解。降解后的聚合物在 190 °C 下加热 3 h 后, 可再次转化为 vitrimer 材料, 如图 16 所示。

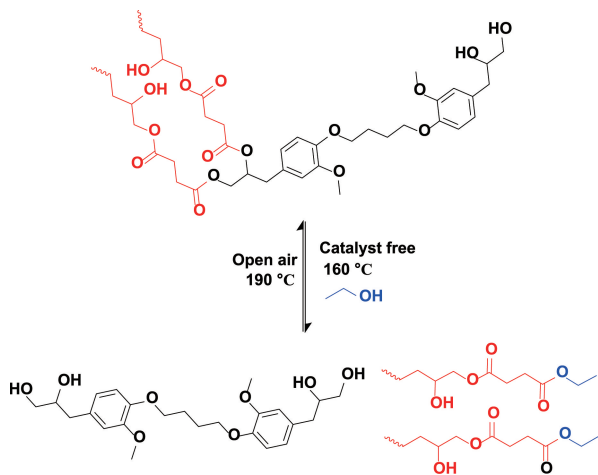


图 16 热固性聚合物 vitrimer 材料的化学循环过程<sup>[52]</sup>

Fig. 16 Chemical recycling process of thermosetting polymer vitrimer<sup>[52]</sup>

Li 等<sup>[53]</sup>通过在丁香酚基衍生物的分子骨架中引入不同链长的甲基硅氧烷和苯基硅氧烷连接剂, 合成了一种硅桥接双功能环氧单体(SIEEP)。与 DGEBA 相比, SIEEP 粘度更低( $<2.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ )。与 DDS 固化后树脂的介电常数低至 2.8, 本征阻燃性好, LOI 值大于 31。这是由于 SIEEP/DDS 含有硅氧烷片段, 这些片段具有螺旋状分子结构、较高的分子体积、低极性、高解离能等特点。

McMaster 等<sup>[54]</sup>合成了一系列来源于乙酰丙酸的具有不同烷基侧基的生物基二苯酯二缩水甘油醚(DGEDP-esters), 如图 17 所示。由于丙基的链段较长, 极化度高, 与丁基侧链相比空间位阻小, 运动受到的限制小, IPDA 固化的丙基 DGEDP-esters 具有介电常数高( $5.26 \pm 0.04$ , 0.05 Hz)、力学性能高等优点。

Liu 等<sup>[55]</sup>以香兰素和愈创木酚为原料, 合成了一种三环氧单体(TEP), 在乙酰丙酮锌催化下, 以不同物质的量比的 TEP 与固化剂 MHHPA 制备了环氧 vitrimer 材

料, 如图 18 所示。固化后高  $T_g$  的生物基环氧树脂具有良好的热活化应力松弛和自愈性能, 实现了材料的变形和裂纹修复。

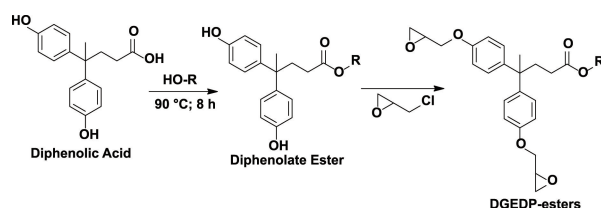


图 17 DGEDP-esters ( $R = \text{甲基, 乙基, 丙基, 丁基}$ ) 的合成路线<sup>[54]</sup>

Fig. 17 Synthetic route of DGEDP-esters ( $R = \text{methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl}$ )<sup>[54]</sup>

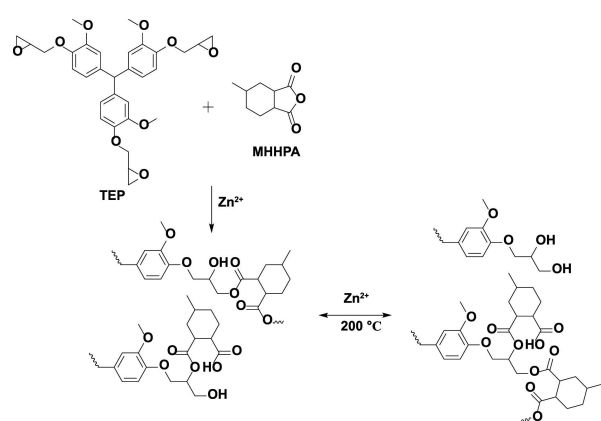


图 18 三环氧单体(TEP)与甲基六氢苯酐(MHHPA)的固化反应及交联网络结构中的动态酯交换反应<sup>[55]</sup>

Fig. 18 Curing reaction of TEP and MHHPA and the dynamic transesterification reactions of the obtained vitrimer in the cross-linked network structure<sup>[55]</sup>

### 3 结 语

本文主要围绕制约生物基环氧树脂应用的 3 个主要因素: 耐热性、阻燃性和韧性, 介绍和总结了生物基环氧树脂在这 3 个方面取得的研究进展和其与石油基环氧树脂对比表现出的性能优势。同时发现, 随着生物基化合物分子结构设计的多样化, 生物基环氧树脂的高性能化和功能化优势逐渐凸显, 其构筑的复合材料表现出了优异的综合性能。另外, 还对具有可降解回收特性和可自修复、低介电性能的生物基环氧树脂进行了介绍。国内学者在生物基环氧树脂领域的研究虽然不是最早的, 但经过这些年相关科研院所研究人员的不懈努力, 研究队伍不断壮大, 国内的研究水平从开始的跟跑逐渐发展到目前的领跑。生物基环氧树脂在单体制备、成本控制、加工工艺、性能提升和多样化等方面还有很多问题亟需

解决, 未来生物基环氧树脂的发展趋势主要有以下几个方向: ① 合成非粮食来源的生物基环氧树脂; ② 设计具有可降解、循环使用和自修复功能的生物基热固性材料; ③ 制备高活性并可提高生物基环氧树脂性能的生物基固化剂; ④ 构筑结构-功能一体化的生物基环氧树脂复合材料。

## 参考文献 References

- [1] HERNANDEZ E D, BASSETT A W, SADLER J M, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2016, 4(8): 4328–4339.
- [2] MA S Q, LI T T, LIU X Q, *et al.* Polymer International[J], 2016, 65(2): 164–173.
- [3] BARONCINI E A, YADAV S K, PALMESE G R, *et al.* Journal of Applied Polymer Science[J], 2016, 133(45): 44103.
- [4] JIANG Y, DING D C, ZHAO S, *et al.* Green Chemistry[J], 2018, 20(5): 1131–1138.
- [5] CHEN J, NIE X A, LIU Z S, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2015, 3(6): 1164–1171.
- [6] QIN J L, WOLOCOT M, ZHANG J W, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2014, 2(2): 188–193.
- [7] YANG G Z, ROHDE B J, TESEFAY H, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2016, 4(12): 6524–6533.
- [8] FACHE M, BOUTEVIN B, CAILLOL S. Green Chemistry[J], 2016, 18(3): 712–725.
- [9] ISIKGOR F H, BECER C R. Polymer Chemistry[J], 2015, 6(25): 4497–4559.
- [10] DEBORAH S K, HILLMYER A M. Macromolecules[J], 2017, 50(10): 3733–3749.
- [11] ZHU J B, WATSON E M, TANG J, *et al.* Science[J], 2018, 360(6387): 398–403.
- [12] AUVERGNE R, CAILLOL S, DAVID G, *et al.* Chemical Reviews[J], 2014, 114(2): 1082–1115.
- [13] HONG J, RADOJČIĆ D, IONESCU M, *et al.* Polymer Chemistry[J], 2014, 5(18): 5360–5368.
- [14] ZHAO S, ABU-OMAR M M. Macromolecules[J], 2017, 50(9): 3573–3581.
- [15] ZHAO S, ABU-OMAR M M. ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2016, 4(11): 6082–6089.
- [16] ROUDSARI G M, MOHANTY K A, MANJUSRI M. ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2014, 2(9): 2111–2116.
- [17] GALBIS J A, de GRACIA GARCÍA-MARTÍN M, de PAZ M V, *et al.* Chemical Reviews[J], 2016, 116(3): 1600–1636.
- [18] NGA F F, BONNET L, DAVID G, *et al.* Progress in Organic Coatings[J], 2017, 109: 1–8.
- [19] SUN Z H, FRIDRICH B, de SANTI A, *et al.* Chemical Reviews[J], 2018, 118(2): 614–678.
- [20] HARVEY G B, SAHAGUN C M, GUENTHNER A J, *et al.* ChemSusChem[J], 2014, 7(7): 1964–1969.
- [21] ZHANG Q X, MOLEND A M, REINEKE T M. Macromolecules[J], 2016, 49(22): 8397–8406.
- [22] van de PAS D J, TORR K M. Biomacromolecules[J], 2017, 18(8): 2640–2648.
- [23] GIOIA C, LO R G, LAWOKO M, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2018, 140(11): 4054–4061.
- [24] ZHAO S, HUANG X N, WHELTON A J, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2018, 6(8): 10628–10636.
- [25] MIAO J T, LI Y, GUAN Q B, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2017, 5(8): 7003–7011.
- [26] MIAO J T, LI Y, GUAN Q B, *et al.* Polymer International[J], 2018, 67(9): 1194–1202.
- [27] SAVONNET E, GRAU E, GRELLIER S, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2018, 6(8): 11008–11017.
- [28] QI Y, WANG J Y, KOU Y, *et al.* Nature Communication[J], 2019, 10(1): 1–9.
- [29] LI Z, Zhang J, Dufosse F, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2018, 6(18): 8488–8498.
- [30] YU B, XING W Y, GUO W W, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2016, 4(19): 7330–7340.
- [31] WANG X, ZHOU S, GUO W W, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2017, 5(4): 3409–3416.
- [32] WANG S, MA S Q, XU C X, *et al.* Macromolecules[J], 2017, 50(5): 1892–1901.
- [33] IBRAHIMA F, MÉLANIE D, YVAN E, *et al.* Green Chemistry[J], 2017, 19(21): 5236–5242.
- [34] DAI J Y, PENG Y Y, TENG N, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2018, 6(6): 7589–7599.
- [35] MENG J J, ZENG Y S, ZHU G Q, *et al.* Polymer Chemistry[J], 2019, 10(19): 2370–2375.
- [36] LIU T, SUN L C, OU R X, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2019, 368: 359–368.
- [37] TRIPATHY R, OJHA U, FAUST R. Macromolecules[J], 2011, 44(17): 6800–6809.
- [38] WANG Z K, YUAN L, GANEWATTA M S, *et al.* Macromolecular Rapid Communication[J], 2017, 38(11): 1700009.
- [39] EKSİK O, MAIORANA A, SPINELLA S, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2016, 4(3): 1715–1721.
- [40] van de PAS D J, TORR K M. Biomacromolecules[J], 2017, 18(8): 2640–2648.
- [41] ZHAO T H, YUAN W Q, LI Y D, *et al.* Macromolecules[J], 2018, 51(5): 2027–2037.
- [42] SHIBATA M, FUJIGASAKI J, ENJOJI M, *et al.* European Polymer Journal[J], 2018, 98: 216–225.
- [43] LI C, WAN J T, KALALI E N, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2015, 3(7): 3471–3479.
- [44] ZHAO S, ABU-OMAR M M. Biomacromolecules[J], 2015, 16(7): 2025–2031.
- [45] BARUA S, GOGOI B, AIDEW L, *et al.* ACS Sustainable Chemistry &

- Engineering[J], 2015, 3(6): 1136-1144.
- [46] MONTARNAL D, CAPELOT M, TOURNILHAC F, *et al.* Science[J], 2011, 334(6058): 965-968.
- [47] GARCÍA J M, JONES G O, VIRWANI K, *et al.* Science[J], 2014, 344(6185): 732-735.
- [48] MA S Q, WEBSTER D C, JABEEN F. Macromolecules[J], 2016, 49(10): 3780-3788.
- [49] JANVIER M, HOLLANDE L, JAUFURALLY A S, *et al.* ChemSus-Chem[J], 2017, 10(4): 738-746.
- [50] PION F, REANO A F, DUCROT P H, *et al.* RSC Advances[J], 2013, 3(23): 8988-8997.
- [51] YU C L, XU Z J, WANG Y M, *et al.* ACS Omega[J], 2018, 3(7): 8141-8148.
- [52] LIU T, HAO C, WANG L W, *et al.* Macromolecules[J], 2017, 50(21): 8588-8597.
- [53] LI C, FAN H, AZIZ T, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2018, 6(7): 8856-8867.
- [54] MCMASTER M S, YILMAZ T E, PATEL A, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(16): 13924-13930.
- [55] LIU T, HAO C, ZHANG S, *et al.* Macromolecules[J], 2018, 51(15): 5577-5585.
- (编辑 王 瑶 惠 琼)

## “第十五届中俄双边新材料新工艺交流会” 在俄罗斯索契举行

2019 年 10 月 16~19 日,“第十五届中俄双边新材料新工艺交流会”在风光旖旎的俄罗斯滨海城市索契举行。中俄双方 200 余名从事材料科学研究的科技人员参加了会议。会议的俄方组织单位是俄罗斯基础研究基金会、俄罗斯科学院巴依科夫冶金材料研究院等;中方组织单位是中国有色金属学会、有研科技集团有限公司。共安排了 20 篇大会报告,涉及新材料、新工艺各个方面最新研究进展和成果,全面反映了中俄双方在新材料领域的发展趋势。

俄罗斯科学院院士、俄罗斯基础研究基金会潘琴科 B. Я. 教授作了题为《反斯托克斯纳米粒子在医学诊断中的应用》,介绍了他们利用纳米技术在医学诊断方面的最新成果。北京有色金属研究总院名誉院长、中国工程院院士屠海令作了题为《新一代信息技术用微纳电子材料》的报告,介绍了微纳电子材料对新一代信息技术的巨大推动作用。北京工业大学副校长、中国工程院院士聂祚仁作了题为《含 Er 微合金化铝合金》的报告,从理论设计、成分优化、实验研究一直到工程研制及应用各方面,详细介绍了含稀土 Er 的微合金化铝合金研制,数据翔实、成果丰硕。北京有色金属研究总院首席专家、中国工程院院士黄小卫作了题为《稀土材料发展现状与趋势》的报告,对中国稀土产业的发展现状及在世界的重要地位进行了深入阐述。拜科夫冶金与材料科学研究所格里布科夫 B. A. 教授作了题为《使用等离子体聚焦装置测试惯性等离子体约束核聚变反应堆的前沿材料》的报告。俄罗斯科学院通讯院士、莫斯科国立罗蒙诺索夫大学古季林 E. A. 作了题为《门捷列夫“纳米”元素周期表》的报告。东北大学张延安教授作了题为《一种采用多级热还原法制备钛及其合金的新方法》的报告,该工艺可以直接制备品质较好的钛粉末,对于大幅度降低钛合金产品的成本具有重要意义。

西北有色金属研究院院长张平祥教授作了题为《高磁场超导材料的研究与开发进展》的报告,着重介绍了西北有色金属研究院在高磁场超导材料研究方面取得的成果以及西部超导公司在相应领域产业化研制生产的最新进展,尤其对比介绍了中国聚变工程试验堆(CFETR)工程项目对中国超导材料研究与发展事业的巨大推动作用。报告受到与会专家的热烈反响和高度评价。

大会其它报告还涉及俄罗斯近年来关于组织工程中的增材制造、新材料的加工工艺研究、纳米合金在永久焊接头中的开发与应用、先进粉末材料、用于添加剂制造的等离子体处理和粉末合成技术、相变记忆材料与激光诱导改性效果等方面的研究进展,另外还包括了国内相关单位开展的冷喷涂技术、镁合金的研制开发、高能量富镍 NCM/NCA 正极材料、稀土永磁材料科学与工业技术、钕合金的最新进展及钛合金研制及应用等。

通过交流互动,中俄双方材料领域的科技工作者加深了了解、增进了友谊,也为一些潜在的合作研究提供了契机。在会议闭幕式晚宴上,孙传尧院士带领中方与会人员激情唱响“我爱你,中国!”,抒发了满满的爱国情感,也为会议画上了圆满的句号。

(西北有色金属研究院 洪 权 供稿)