

## 植物酚型生物基环氧树脂研究进展

赵晓磊, 侯桂香, 于守武

(华北理工大学材料科学与工程学院 河北省无机非金属材料重点实验室 唐山市功能高分子材料重点实验室, 河北唐山 063210)

**摘要:** 随着人们环保意识的增强,生物基材料得到快速发展。生物基环氧树脂在力学性能和热性能等方面已经平替甚至超过传统的商用环氧树脂,逐渐成为石油产品的替代品。生物基环氧树脂的开发减少了对石油资源的消耗并降低了对环境的影响,因而成为近些年来研究的热点。文中综述了国内外最近几年基于植物酚,如腰果酚、丁香酚、厚朴酚、香草醛等合成生物基环氧树脂方面的研究进展,并在此基础上进行了总结和展望。

**关键词:** 植物酚;生物基环氧树脂;丁香酚;腰果酚;厚朴酚

**中图分类号:**                      **文献标识码:** A              **文章编号:** 1000-7555(2022)09-000

环氧树脂是一类重要的热固性材料,普遍应用于日常生活和工业生产中。其具有优异的附着力、较高的力学强度、较低的固化温度、优良的耐热性和耐溶剂性、固化后的低收缩率以及良好的电气绝缘特性等<sup>[1]</sup>。其中,很大一部分环氧树脂是由环氧氯丙烷和双酚A反应生成的,随着人们对双酚A生理毒性认识的深入,以双酚A为原料的产品已经被禁止应用于奶瓶、食品包装等与人体直接接触的领域<sup>[2,3]</sup>。此外,双酚A来源于石油。聚合物的合成每年约消耗全球10%的原油,随着全球能源危机警钟的敲响和环境的日益恶化,以环境友好、可再生资源为原料的生物基环氧树脂的研究和开发,成为目前环氧树脂产业发展亟待解决的问题。

利用可再生物质,通过物理或化学等手段制造绿色、环境友好和可再生的生物质高分子材料<sup>[4-8]</sup>,可以部分代替传统石油基产品,缓解石油危机,减少环境污染。目前,多种植物资源如纤维素、植物油、植物酚等已被用于制备环氧树脂,其中有些生物基环氧树脂可以在热性能、力学性能、绝缘性等方面与双酚A型环氧树脂媲美,有些则在抗菌性、阻燃性功能领域显示出了优于传统双酚A型环氧树脂的优势。因此,开发新型生物基热固性环氧树脂,代替现有石油基产品,将是今后环氧树脂研

究的重要组成部分<sup>[9,10]</sup>。

植物酚是一类广泛存在于植物体内的具有多元酚结构的次生代谢物,主要存在于植物的皮、根、叶、果中。典型代表如没食子酸、丁香酚、厚朴酚、木质素等,这些物质中均含有苯环和酚羟基结构,可以通过反应设计用于制备环氧树脂。本文主要针对以植物酚为原料的生物基环氧树脂的合成、性能、应用等进行总结归纳,探讨生物基环氧树脂的优势与不足,以及未来的发展趋势与前景。

### 1 单元酚型环氧树脂

#### 1.1 丁香酚

丁香酚(Eugenol)化学名为4-烯丙基-2-甲氧基苯酚,无色或淡黄色液体。Xie等<sup>[11]</sup>以丁香酚为原料,合成了双功能环氧单体双(2-甲氧基-4-(环氧基-2-甲基)苯基)苯基磷酸酯(BEU-EP)(Fig.1),并用二氨基二苯甲烷(DDM)固化形成BEU-EP/DDM热固性树脂,将其与传统的商用双酚A的固化树脂DGEBA/DDM进行对比。BEU-EP/DDM弯曲模量提高了28.8%、储能模量提高了35.1%、700℃的残碳率提高了58.1%,而且具有优异的阻燃性和抑烟性能。BEU-EP/DDM固化体系在UL-94测试中达到了V-0等级,极限氧指数(LOI)为38.4%、峰值放热率

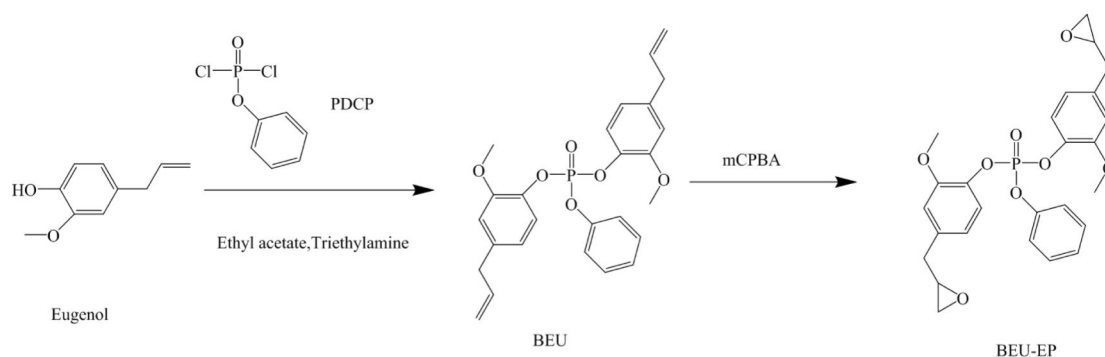


Fig.1 Synthesis path of BEU-EP

(PHRR) 降低了 84.9%、总产烟量 (TSP) 降低了 80.5%，可以部分代替传统的双酚 A 环氧树脂应用于阻燃领域。

Miao 等<sup>[12]</sup>以丁香酚和三氯氧磷为原料，制备了三环氧单体(三(2-甲氧基-4-(氧基-2-甲基)苯基)磷酸盐 (TEUP-EP)，并通过 4,4'-二硫代二苯胺 (DTDA) 固化形成动态交联的 TEUP-EP/DTDA 树脂。TEUP-EP 的三官能芳香结构和 TEUP-EP/DTDA 树脂的紧密交联结构赋予本身优异性能。TEUP-EP/DTDA 的  $T_g$  为 217 °C，拉伸强度为 95.2 MPa，阻燃性能达到 UL-94 的 V-0 等级，这些均高于商用双酚 A 环氧树脂。DTDA 中二硫键的交换使得树脂可以发生重构，进而观察到从平面薄膜到三维“摇椅”结构的转变，展示了 TEUP-EP/DTDA 树脂的形状记忆和自展开功能，有望应用于医疗和航天航空领域。

Jiang 等<sup>[13]</sup>以丁香酚为原料，制备了双环氧化合物 2,2'-二缩水甘油醚-3,3'-二甲氧基-5,5'-二烯丙基二苯甲烷 (BEF-EP)，同时以香兰素为原料制备了生物固化剂 3-甲氧基-4-羟基苯基苯并咪唑 (VBZMI)。将 BEF-EP 分别用常规固化剂苯并咪唑 (BZMI) 和可再生固化剂 VBZMI 固化。BEF-EP/BZMI 表现出良好的热稳定性 ( $T_{d5\%}=372$  °C)，与商用双酚 F 环氧树脂

(BPF-EP/BZMI) 性能相近，它还具有良好的疏水性能。与 BEF-EP/BZMI 相比，全生物基固化体系 BEF-EP/VBZMI 具有更高的热稳定性 ( $T_{d5\%}=395$  °C)、更高的玻璃化转变温度 ( $T_g=97$  °C) 和更好的疏水性 (对水接触角为 94.07°)。这是由于 VBZMI 侧链中存在羟基，提高了交联密度，进而提高了环氧材料的刚性。因此，新型生物基环氧树脂 (BEF-EP) 和固化剂 (VBZMI) 作为传统石油基环氧树脂和固化剂的替代品具有广泛的应用前景。

Miao 等<sup>[14]</sup>以绿色生物基 2,5-呋喃二羧酸和丁香酚为原料，合成了新型环氧树脂 EUFU-EP。以甲基六氢邻苯二甲酸酐 (MHHPA) 为固化剂、2-乙基-4-甲基咪唑为固化促进剂，制备了生物基环氧树脂 EUFU-EP/MHHPA，其  $T_g$  为 153.4 °C，与商用双酚 A 型环氧树脂相比，50 °C 时的储能模量增加 19.8%，峰值放热率和总放热率均降低了 19.0%。本身丰富的芳香结构、呋喃环赋予了 EUFU-EP/MHHPA 体系优异的热性能、力学性能和阻燃性能。

丁香酚结构中含有酚羟基和烯丙基，分子设计性较强，可以通过反应转化为环氧基和其它活性基团，从而获得可以与商用环氧树脂相媲美甚至是超越的力学性能、热性能，以及高的动态力学性能

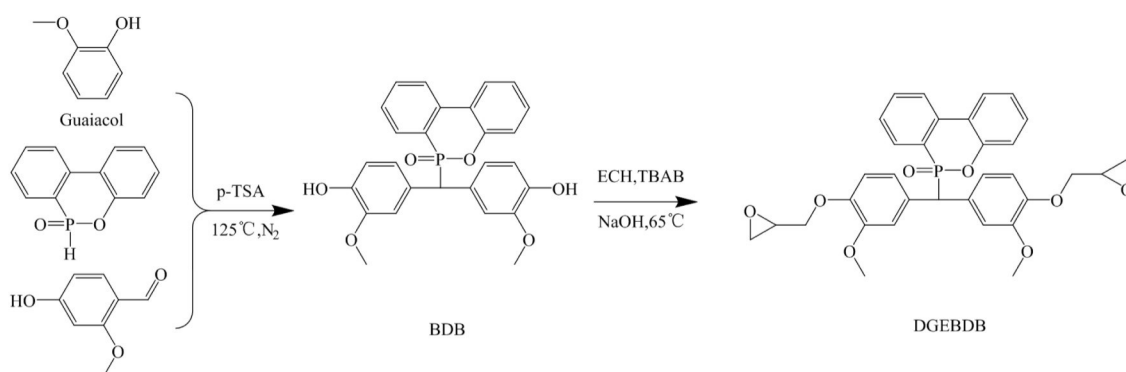


Fig.2 Synthesis path of DGEEDB

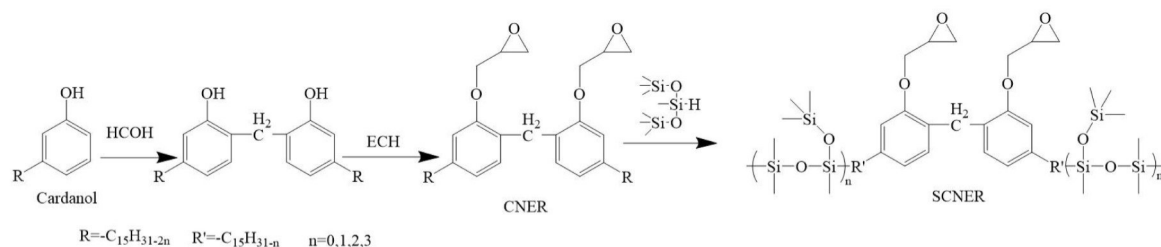


Fig.3 Synthesis path of SCNER

及阻燃、形状记忆等功能性,在医疗、航空航天、阻燃等领域具有广阔的应用空间。但目前利用丁香酚的烯丙基转化为环氧基,往往需要价格昂贵的间氯过氧苯甲酸作为催化剂,且合成过程需要使用一些致癌溶剂如氯仿等,因此阻碍了丁香酚环氧单体大规模合成。因此,进一步通过对丁香酚环氧树脂分子的结构设计来降低成本和危险性的合成方法,是目前丁香酚环氧树脂的研究方向。

## 1.2 愈创木酚

邻甲氧基苯酚(Guaiacol)俗称愈创木酚。常温下为有芳香气味的无色或微黄色结晶或无色至淡黄色透明油状液体。Liu等<sup>[15]</sup>以木质素衍生物香兰素和愈创木酚为原料,合成了含DOPO结构的生物基环氧单体DGE BDB(Fig.2)。将DGE BDB与商用DGEBA混合,并用DDM固化,DGE BDB的加入改善了固化树脂的力学性能。当DGE BDB与DGEBA之间的质量比为3:7时,固化树脂的拉伸强度为91 MPa、拉伸模量为2854 MPa。当DGE BDB与DGEBA之间的质量比为2:8时,固化树脂的极限氧指数(LOI)为32.4%,此时体系中的磷含量仅为1.27%(质量分数),将高易燃DGEBA的阻燃等级提升至UL-94的V-0级。

Qi等<sup>[16]</sup>以愈创木酚和琥珀酸酐为原料,合成了哒嗪基化合物6-(4-羟基-3-甲氧基苯基)哒嗪-3(2-氢)-酮(GSPZ),然后加入环氧氯丙烷制备了环氧单体GSPZ-EP。以DDM为固化剂,GSPZ-EP/DDM固化体系的 $T_g$ 为187℃,700℃氮气气氛的残碳率为42%,30℃时的储能模量为3327 MPa、弹性模量为2798 MPa。GSPZ-EP/DDM也显示出良好的阻燃性能,UL-94达到V-0等级。

利用愈创木酚与其他生物基单体、功能性单体进行反应,可制备具有特殊结构的中间体,而后进一步生成生物基环氧单体和预聚物。最后制备的产物具有高度紧密的芳香和杂化结构,性能优于普通的双酚A型环氧树脂固化体系,在实际应用中有代替双酚A型环氧树脂的潜力。

## 1.3 腰果酚

腰果酚(Cardanol)是一种天然酚类化合物,具有不饱和 $C_{15}$ 烷烃侧链和1-3元位置的双键,结构式如图3所示。Huo等<sup>[17]</sup>以腰果酚酚醛环氧树脂和七甲基三硅氧烷为原料合成了一种新型有机硅接枝腰果酚酚醛环氧树脂(SCNER),如图3所示。将其用于双酚A型环氧树脂DGEBA/甲基六氢苯醌体系的改性,SCNER的加入降低了DGEBA的黏度,改善了固化树脂的性能。当SCNER质量分数为10%时,固化树脂的拉伸强度为78.84 MPa、冲击强度为32.36 kJ/m<sup>2</sup>。复合体系具有单一的 $T_g$ ,为均相结构。SCNER的加入降低了固化树脂的 $T_g$ 和储能模量,说明SCNER的加入提高了双酚A型环氧树脂的韧性。

顾卓圆等<sup>[18]</sup>以羟乙基腰果酚醚(HCE)和三氯氧磷( $POCl_3$ )为原料,利用亲核取代反应合成了一种具有三臂结构的预聚体(PT-HCE),采用双氧水/甲酸的均相催化法对PT-HCE进行了环氧化,合成了磷酸三羟乙基腰果酚醚环氧树脂(EPT-HCE)。当双键与甲酸的物质的量比为1:0.4时,环氧值最高,为0.18 mol/100 g。将EPT-HCE与双酚A型环氧树脂E51进行了复配制作涂料,提高了涂层的柔韧性。

利用腰果酚结构中的脂肪族长链和不饱和双键,可以制备低环氧值、高韧性的环氧单体,与石油基环氧树脂进行共固化,可以改善热固性环氧树脂韧性。因此,腰果酚环氧树脂适合应用于室温或低温的保护涂层,或作为脆性环氧树脂基体的增韧剂。腰果酚的长疏水碳链单元降低了热固性树脂的交联密度和芳香性,腰果酚基环氧树脂的 $T_g$ 较低,强度和模量不高。这是腰果酚环氧树脂进一步研究和推广应用的一个主要问题。

## 1.4 香兰素

香兰素(Vanillin)又名香草醛,化学名称为3-甲氧基-4-羟基苯甲醛,是从芸香科植物香荚兰豆中提取的一种有机化合物。Yuan等<sup>[19]</sup>以香兰素、赤藓糖醇和环氧氯丙烷为原料,合成了全生物基二环二缩

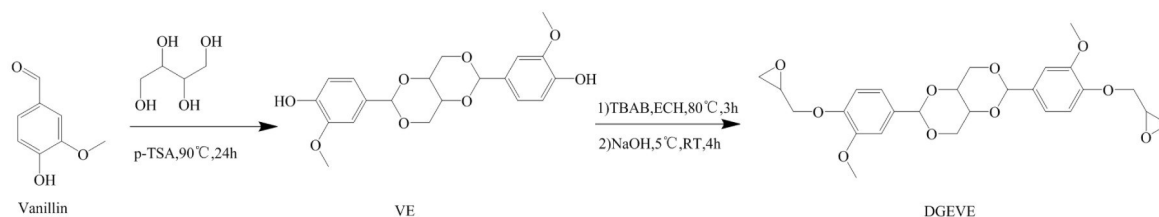


Fig.4 Synthesis path of DGEVE

醛双环氧单体(DGEVE),如图4所示。六元环的二环二缩醛的刚性结构,使得固化的DGEVE显示出较高的 $T_g$ (184 °C)、较高的模量(4.7 GPa)和硬度(0.3 GPa)。双环二缩醛结构的可降解性赋予了环氧网络在酸性溶液中优异的可降解性(在50 °C下40 min内完全溶解在1 mol/L盐酸溶液中)。由于双环二缩醛键在中性条件下具有良好的稳定性,固化后的DGEVE在湿热老化试验中保持稳定。

Qi等<sup>[20]</sup>使用香兰素合成了芳香三嗪衍生物,与环氧氯丙烷反应生成生物基环氧树脂(THMT-EP)。以4,4'-二氨基二苯砜(DDS)为固化剂,固化的THMT-EP/DDS由于具有芳香族三嗪的独特结构,表现出优异的性能, $T_g$ 高达300 °C,弯曲模量4137 MPa、弯曲强度134.2 MPa,分别比DGEBA/DDS高120 °C,53.9%和14.3%。此外,固化的THMT-EP/DDS阻燃性能在UL-94测试中达到V-0等级。

Wang等<sup>[21]</sup>以香兰素、二元胺和亚磷酸二乙酯为原料,形成席夫碱和磷氢加成反应制备中间体,然后与环氧氯丙烷反应,合成了2种生物基环氧单体。固化后的香兰素基环氧树脂的 $T_g$ 为214 °C、拉伸强度为80.3 MPa、拉伸模量为2709 MPa。并且显示出优异的阻燃性,这些归功于其突出的膨胀和致密成炭能力。Nabipour等<sup>[22]</sup>以香兰素为原料,合成了一种环氧热固性树脂VTA-EP,该单体与5,5'-亚甲基二糠胺(DFA)热固化,制备了全生物基热固性环氧树脂。固化的VTA-EP/DFA体系中存在不饱和双

键,因此显示出相对较高的 $T_g$ (170 °C),拉伸强度为60 MPa、储能模量为3271 MPa。固化VTA-EP/DFA树脂显示出了良好的阻燃性,与DGEBA/DDM相比,由于席夫碱网络的可降解性,绿色环氧热固性树脂在各种酸性条件下表现出良好的溶解性。

香兰素的羟基和醛基可以方便地转化为环氧基和其他反应性基团,从而可以设计合成含有双环二缩醛结构、三嗪结构、席夫碱网络结构的生物基环氧单体,在强度、模量、热分解性方面都显示出了优于双酚A型环氧树脂的特点,并且表现出良好的溶解性、热稳定性、阻燃性等特征,在环保、耐热、阻燃、军工等领域具有广阔的应用空间。然而,香兰素结构中的甲氧基通常难以用简单的反应转化为环氧基,这将导致热固性环氧产物的热稳定性和颜色稳定性下降。因此,利用更加复杂的分子设计制备高性能和功能性香兰素环氧热固性树脂是该领域进一步研究的方向。

## 2 多元酚型环氧树脂

### 2.1 厚朴酚

厚朴酚(Magnolol)熔点102 °C,溶于苯、乙醚、氯仿、丙酮及常用的有机溶剂,难溶于水。Qi等<sup>[23,24]</sup>等以厚朴酚为原料合成了生物基四官能度环氧树脂(MTEP),如图5所示,以DDS为固化剂,固化后的MTEP/DDS的 $T_g$ 达到326 °C,800 °C残碳率为52.1%,在25 °C时弯曲模量为3991 MPa、储能模量

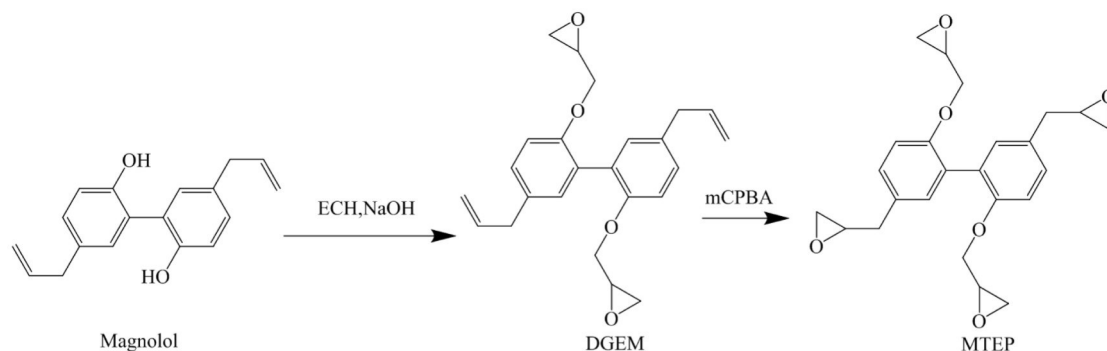


Fig.5 Synthesis path of MTEP



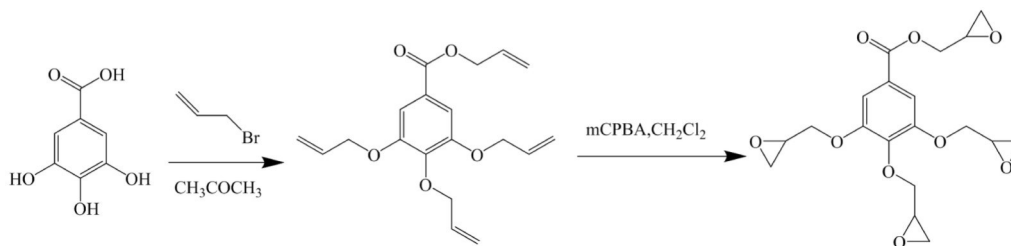


Fig.6 Synthesis path of gallic acid epoxy resin

为 3705 MPa。由于厚朴酚的独特结构，固化的 MTEP/DDS 显示出比 N,N,N'N'-四缩水甘油基-二胺基二苯甲烷(TGDDM)/DDS 更低的吸水率，并具阻燃性能，在 UL-94 测试中达到 V-0 级。

宋乐群等<sup>[25]</sup>将生物基原料厚朴酚和环氧氯丙烷通过一步合成厚朴酚基环氧树脂(DGEH)，厚朴酚分子结构中刚性的联苯结构和柔性的烯丙基赋予所制备的环氧树脂优异的综合性能。DGEH 在 25 °C 的本征黏度为 0.088 Pa·s，低于 DGEBA 的 8.388 Pa·s。以 DDS 为固化剂，固化后的 DGEH/DDS 的  $T_g$  为 261 °C，800 °C 氮气气氛下残碳率为 32.3%，弯曲模量为 3360 MPa，与 DGEBA/DDS 体系相比有很大的提高，DGEH/DDS 的阻燃性能达到了 UL-94 V0 级，且 DGEH 体系具有较宽的加工温度窗口。

由于厚朴酚具有联苯、多羟基和不饱和双键结构，其合成的生物基环氧树脂与石油基双酚 A 型环氧树脂相比，具有良好加工性能、较高的模量、强度和耐热性。联苯结构还有利于提高环氧树脂热分解时的成炭能力，使树脂具有优异的本征阻燃性。因此，厚朴酚型生物基环氧树脂可以作为航空航天、电子电气等先进复合材料的树脂基体。

## 2.2 没食子酸

没食子酸是一种生物来源单宁酸的自然水解产物，广泛应用于印染、制药、皮革和化学工业等领域。结构式如图 6 中所示。孔振武等<sup>[26]</sup>是国内最早研究没食子酸环氧树脂的，通过没食子酸与环氧氯丙烷反应合成多酚型环氧树脂。Patil 等<sup>[27]</sup>研究了没食子酸与环氧氯丙烷摩尔比对合成物环氧值的影响。Cao 等<sup>[28]</sup>以没食子酸为原料，依次经过烯丙基化和氧化两步反应合成了高纯度的没食子酸环氧单体，如图 6 所示。

张少月等<sup>[29]</sup>以没食子酸丙酯和聚乙二醇 200 为原料、对甲苯磺酸为催化剂，在无溶剂条件下通过酯交换反应合成了没食子酸聚乙二醇酯(GPE)，并由其与环氧氯丙烷反应制备了环氧树脂 PGPEE。

以 2-乙基-4-甲基咪唑为固化剂，固化产物的  $T_g$  为 80.8 °C，在氮气氛围下 PGPEE 热失重 5% 的温度为 272 °C。800 °C 时的残碳率为 22%，具有良好的热动态力学性能和热稳定性。

利用没食子酸结构中含有的 1 个羧基和 3 个羟基，可以合成多环氧基的产物。固化产物交联密度较高，具有优良的电气绝缘性、力学强度、耐水性和耐腐蚀性。但由于 3 个邻位羟基的位阻作用，往往不能完全反应，降低了产物的产率和纯度。利用没食子酸制备高纯度的环氧单体和预聚物，需要大量繁琐的提纯处理工作。由于没食子酸环氧结构的不规整性，使得其力学强度和热稳定性不如双酚 A 型环氧树脂。因此，如何利用简单的方法合成高纯度的没食子酸环氧单体，进一步提高没食子酸环氧树脂的力学性能、热稳定性是一种挑战。

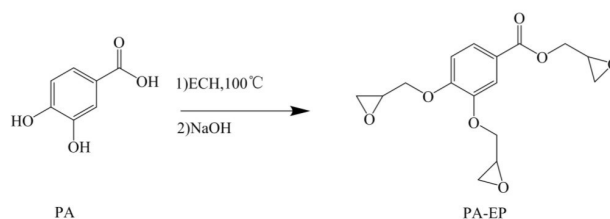


Fig.7 Synthesis path of PA-EP

## 2.3 原儿茶酸

原儿茶酸(PA)是存在于许多蔬菜和果实中的一种水溶性酚酸类物质。结构式如图 7 中所示。Chen 等<sup>[30]</sup>以原儿茶酸(PA)和环氧氯丙烷为原料，合成了一种新型生物基环氧树脂(PA-EP)，如图 7 所示。用 DDM 固化后，得到的交联网络  $T_g$  为 250 °C，高于 DGEBA/DDM 的 189 °C。固化后的热膨胀系数(CTE)为  $66 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ ，低于 DGEBA/DDM 的  $72 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ 。曹兆林等<sup>[31]</sup>以原儿茶酸(PA)和环氧氯丙烷为原料，合成了原儿茶酸环氧树脂(PA-EP)，环氧值为 0.73 mol/100 g，并将其用于双酚 A 环氧树脂(E-51)的改性，25 °C 下黏度为 43.2 Pa·s。当 PA-EP 与 E-51 质量比为 1:9 时，PA-EP/E-51 固化物的力学性能最佳，相比纯 E-51，拉伸强度提升了 37.4%、弯曲强度提升了

17.2%、冲击强度提升了82.9%。随着PA-EP含量的增加,固化物的 $T_g$ 由纯E-51的116.0℃提高到137.3℃,失重10%和最大分解速率温度略有下降,但800℃残碳率由纯E-51的5.9%提高到9.8%。

## 2.4 木质素

木质素是交叉链接的酚聚合物。作为一种天然的多酚聚合物,是仅次于纤维素的第二大可再生资源<sup>[32]</sup>。Jiang等<sup>[33]</sup>利用木质素和碳水化合物衍生单体,包括4-甲基邻苯二酚、5-羟甲基糠醛(HMF)和糠醛,制备了双酚呋喃型多酚。以不同的多酚单体为原料,在相同的反应条件下,通过缩水甘油化和固化步骤合成了环氧树脂网络。材料的储能模量达到9.6 GPa, $T_g$ 为110℃,具有优异的热稳定性。Zhao等<sup>[34]</sup>以木质素为原料,制备了一系列含木质素的环氧预聚物。首先,将木质素和邻苯二酚反应为酚化木质素(PL)。在不使用甲醛的情况下将PL与水杨醇(SA)在水中进行冷聚,以获得完全基于生物的多酚(PL-SA)。而后与环氧氯丙烷反应制备环氧预聚物,液体环氧预聚物(木质素质量分数高达21%)用胺固化剂(二乙烯三胺)固化,生成均质热固性环氧树脂。该生物基热固性树脂表现出比双酚A型环氧树脂更优越的动态力学性能。

王勇等<sup>[35]</sup>以木质素为原料,在水相中合成一种适用于木材胶黏剂的木质素环氧树脂。当木质素的羟基与NaOH摩尔比为1:1时,由木质素环氧树脂制得的胶合板胶合强度可以达到最大,湿强度可达到1.61 MPa,超过国家标准II类板的要求( $\geq 0.7$  MPa)。在黏结机理的探究中发现环氧化程度提高时,固化后的木质素环氧树脂的结构更加稳定且致密,胶合板的胶合强度也随之提高。但是过高的环氧化程度会增大胶黏剂的交联度,导致胶黏剂与木板不能形成更好的机械互锁结构,从而降低胶合板的胶合强度。经过长达30 d的储存期,胶黏剂黏合强度没有明显下降,其黏接强度可以达到商业脲醛树脂的水平。

Zhang等<sup>[36]</sup>将木质素进行脱甲基、酚化和羟甲基化,将生木质素(RL)、脱甲基木质素(DML)、酚化木质素(PHL)和羟甲基化木质素(HML)分别与环氧氯丙烷反应,合成了各种木质素环氧树脂(LEP)。并以LEP为原料,制备了新型灌浆材料,木质素环氧灌浆树脂具有优异的黏度和力学性能、耐热性、耐化学性和固化性能。

木质素经过化学或物理处理,与环氧氯丙烷反应合成所需的生物基环氧树脂。目前最主要问

题是如何降低木质素的溶解提纯和改性处理难度,提高木质素的反应活性,是木质素环氧树脂满足工业生产、应用需要的关键。

## 3 其它植物酚类

Dai等<sup>[37]</sup>以大豆苷元为原料,采用一步法合成了一种高性能阻燃环氧树脂(DGED)。用DDM将其固化,固化后的DGED/DDM体系 $T_g$ 为205℃,拉伸强度为83 MPa、拉伸模量为2972 MPa、弯曲强度为131 MPa、弯曲模量为2980 MPa,均高于双酚A型环氧树脂DGEBA/DDM体系,该体系在800℃下的残碳率为42.9%,极限氧指数(LOI)为31.6%,UL-94达到V-0等级。

Garrison等<sup>[38]</sup>以白藜芦醇为原料合成了3种环氧热固性树脂:反式白藜芦醇三环氧树脂(1)、二氢白藜芦醇三环氧树脂(2)和三官能胺4,4'-((5-(4-(4-氨基苯氧基)苯乙基)-1,3-亚苯基)双(氧基)二苯胺(4),环氧单体用4,4'-亚甲基二苯胺(3)和(4)固化,产生4个环氧胺网络。固化网络含有高达52.6%的生物基材料, $T_g$ 为285℃,比石油衍生双酚A的网络高约110℃。白藜芦醇为原料的固化网络在氮气和空气中的残碳率分别为51%和46%,而双酚A型固化网络分别为15%和5%,基于白藜芦醇基环氧和胺固化体系显示出了可应用于可持续、低毒性、耐高温领域的性能优势。尚垒<sup>[39]</sup>以白藜芦醇为原料合成了新型生物基环氧树脂,以DDM、DDS和甲基四氢邻苯二甲酸酐(Me THPA)为固化剂制备了具有高环氧化值、窄分子量分布及较低黏度的新型生物基环氧树脂,具有较高的刚性和热稳定性。

Kristufek等<sup>[40]</sup>以天然多酚化合物槲皮素经官能团化和交联,形成环氧网络。槲皮素衍生的单体经甲基纳迪克酸酐(NMA)处理得到交联网络(Q-NMA)。与传统的二缩水甘油醚双酚A交联网络(DGEBA-NMA)进行了比较。Q-NMA与DGEBA-NMA具有相似的热性能( $T_g$ 和 $T_d$ )和相似的力学性能(弹性模量、存储模量等)。Q-NMA是工程应用中可以替代双酚基环氧化合物的生物基环氧树脂之一。

这些生物基单体酚制备的环氧树脂热固性材料,具有高力学、高动态力学性能和低易燃性。但是这些原料价格比较高,往往应用在医药、营养素、生物科技领域,原料的高成本阻碍了其在制备环氧树脂材料领域中进一步发展的潜力。

## 4 总结与展望

植物酚型环氧树脂原料取自大自然, 廉价易得, 具有可再生和绿色环保等特点, 是目前最有希望代替石油基环氧树脂产品之一。不同的植物酚有不同类型的取代基, 可以通过分子设计合成不同结构和性能的生物基环氧单体, 如丁香酚、厚朴酚可以利用双键氧化合成环氧单体, 也可以通过酚羟基与环氧氯丙烷缩水甘油化制备环氧单体。香兰素可以利用结构中的醛基, 设计合成含有双环二缩醛结构、三嗪结构、席夫碱网络结构的生物基环氧单体, 愈创木酚可以通过与其他生物基环状单体进行反应, 制备具有含磷、含氮等特殊结构的中间体, 而后制成环氧单体。从而满足不同领域对环氧树脂基体的要求。

植物酚型生物基环氧树脂, 表现出从硬到软、从耐用到可降解的普适性, 显示出了优异的力学性能、热性能、绝缘性能等, 能够与传统的石油基环氧树脂相媲美, 有些性能甚至超越了石油基型环氧树脂。通过特殊结构设计合成的生物基环氧树脂具有突出的阻燃、抗菌和形状记忆等功能性。从而可以满足高温高强、抗菌医疗、航空航天、黏合涂覆等各种领域的要求。

以植物酚为原料制备生物基热固性环氧树脂符合“碳达峰、碳中和”的社会发展目标。植物酚型环氧制备在环氧树脂的产业发展以及应用中具有光明的前景。而想要将生物基环氧树脂投入使用, 热性能、力学性能和模量是必要的性能指标, 目前研究者正试图为植物酚环氧树脂建立结构-性能关系, 这将会更好地指导植物酚衍生环氧树脂的分子设计、高效合成和应用。此外, 如何进一步提高生物基环氧基体的动态力学性能、加工性能和生物基含量, 也是需要更深入研究的问题。同时, 如何提高植物酚单体分离提纯技术, 降低植物酚单体价格, 以高纯度和经济高效的方式合成生物基环氧单体也是一种挑战。

#### 参考文献:

- [1] Hafezeh N, Xin W, Lei S, *et al.* Facile synthesis of a novel zinc- triazole complex for simultaneous improvement in fire safety and mechanical properties of epoxy resins[J]. *Composites Part A*, 2021, 143: 106284.
- [2] Waśkiewicz S, Zenkner K, Langer E, *et al.* Organic coatings based on new Schiff base epoxy resins[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76: 1040-1045.
- [3] Jone C, Lauren A F, Baylor S W, *et al.* Global assessment of bisphenol A in the environment: review and analysis of its occurrence and bioaccumulation[J]. *Dose Response*, 2015, 13: 26674671.
- [4] Dai J. Polyesters derived from itaconic acid for the properties and bio- based content enhancement of soybean oil- based thermosets[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17: 2383-2392.
- [5] Kunduru K R. Castor oil- based biodegradable polyesters[J]. *Biomacromolecules*, 2015, 16: 2572-2587.
- [6] Matthiesen J, Carraher J, Vasiliu M, *et al.* Electrochemical conversion of muconic acid to biobased diacid monomers[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4: 3575-3585.
- [7] Wan J, Zhao J, Gan B, *et al.* Ultrastiff biobased epoxy resin with high  $T_g$  and low permittivity: from synthesis to properties [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4: 2869-2880.
- [8] Xin J N, Li M, Li R, *et al.* Green epoxy resin system based on lignin and tung oil and its application in epoxy asphalt[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4: 2754-2761.
- [9] Dai J Y, Teng N, Shen X B, *et al.* Synthesis of biobased benzoxazines suitable for vacuum- assisted resin transfer molding process via introduction of soft silicon segment[J]. *Journal of Engineering*, 2018, 57: 3091-3102.
- [10] Liu R S, Peng M F, Xiao X H. Ultra-short-term wind power prediction based on multivariate phase space reconstruction and multivariate linear regression[J]. *Energy Weekly News*, 2018, 11: 2763.
- [11] Xie W Q, Tang D L, Liu S M, *et al.* Facile synthesis of bio- based phosphorus-containing epoxy resins with excellent flame resistance[J]. *Polymer Testing*, 2020, 86: 106466.
- [12] Miao J T, Ge M Y, Wu Y D, *et al.* Eugenol- derived reconfigurable high- performance epoxy resin for self- deployable smart 3D structures[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 134: 109805.
- [13] Jiang H, Sun L, Zhang Y R, *et al.* Novel biobased epoxy resin thermosets derived from eugenol and vanillin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 160: 45-52.
- [14] Miao J T, Yuan L, Guan Q B, *et al.* Biobased heat resistant epoxy resin with extremely high biomass content from 2,5- furandicarboxylic acid and eugenol[J]. *ACS Sustainable*

- Chemistry&Engineering, 2017, 5: 7003-7011.
- [15] Liu J K, Dai J Y, Wang S P, *et al.* Facile synthesis of bio-based reactive flame retardant from vanillin and guaiacol for epoxy resin[J]. *Composites Part B*, 2020, 190: 107926.
- [16] Qi Y, Wang J Y, Kou Y, *et al.* Synthesis of an aromatic N-heterocycle derived from biomass and its use as a polymer feedstock[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 695-699.
- [17] Huo S, Ma H L, Liu G F, *et al.* Synthesis and properties of organosilicon-grafted cardanol novolac epoxy resin as a novel biobased reactive diluent and toughening agent [J]. *ACS Omega*, 2018, 3: 16403-16408.
- [18] 顾卓圆, 吴志俊, 陈梦佳, 等. 腰果酚基环氧树脂的合成及其性能研究[J]. *涂料工业*, 2020, 50(3): 1-7.
- Gu Z Y, Wu Z J, Chen M J, *et al.* Synthesis and properties of cardanol-based epoxy resin[J]. *Paint and Coatings Industry*, 2020, 50(3): 1-7.
- [19] Yuan W C, Ma S Q, Wang S, *et al.* Synthesis of fully bio-based diepoxy monomer with dicyclo diacetal for high-performance, readily degradable thermosets[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 117: 200-207.
- [20] Qi Y, Weng Z H, Kou Y, *et al.* Synthesize and introduce bio-based aromatic s-triazine in epoxy resin: Enabling extremely high thermal stability, mechanical properties, and flame retardancy to achieve high-performance sustainable polymers [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126881.
- [21] Wang S, Ma S Q, Xu C X, *et al.* Vanillin-derived high-performance flame retardant epoxy resins: facile synthesis and properties[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(5): 1892-1901.
- [22] Nabipour H, Niu H W, Wang X, *et al.* Fully bio-based epoxy resin derived from vanillin with flame retardancy and degradability[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2021, 168: 105034.
- [23] Qi Y, Weng Z H, Zhang K W, *et al.* Magnolol-based bio-epoxy resin with acceptable glass transition temperature, processability and flame retardancy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124115.
- [24] Qi Y, Weng Z H, Kou Y, *et al.* Facile synthesis of bio-based tetra-functional epoxy resin and its potential application as high-performance composite resin matrix[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 214: 108749.
- [25] 宋乐群, 戚裕, 曹旗, 等. 高性能和厚朴酚生物基环氧树脂的性能调控[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(2): 1-7.
- Song L Q, Qi Y, Cao Q, *et al.* Rational regulation of performance on high-performance bio-based epoxy resin bearing honokiol moiety[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(2): 1-7.
- [26] 孔振武, 黄焕, 尤志良, 等. 没食子酸合成多酚型环氧树脂的研究[J]. *林产化学与工业*, 2005, 25(1): 33-36.
- Kong Z W, Huang H, You Z L, *et al.* Study on synthesis of polyphenol type epoxy resin from gallic acid[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2005, 25(1): 33-36.
- [27] Patil D M, Phalak G A, Mhaske S T. Synthesis of bio-based epoxy resin from gallic acid with various epoxy equivalent weights and its effects on coating properties[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2017, 14: 355-365.
- [28] Cao L J, Liu X, Na H N, *et al.* How a bio-based epoxy monomer enhanced the properties of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)/graphene composites[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 5081-5088.
- [29] 张少月, 赵伟博, 王伟, 等. 没食子酸聚乙二醇酯基环氧树脂的合成、固化及性能研究[J]. *中国胶粘剂*, 2019, 28(9): 11-14.
- Zhang S Y, Zhao W B, Wang W, *et al.* Synthesis, curing and properties of epoxy resin from gallic acid polyethylene glycol ester[J]. *China Adhesives*, 2019, 28(9): 11-14.
- [30] Chen X R, Hou J R, Gu Q, *et al.* A non-bisphenol-A epoxy resin with high  $T_g$  derived from the bio-based protocatechuic acid: synthesis and properties[J]. *Polymer*, 2020, 195: 122433.
- [31] 曹兆林, 姚玉成, 谈继淮, 等. 原儿茶酸环氧树脂制备与应用性能测试[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(7): 3230-3237.
- Cao Z L, Yao Y C, Tan J H, *et al.* Preparation and application of epoxy resin derived from protocatechuic acid[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*. 2022, 39(7): 3230-3237.
- [32] 李鹏辉, 黄丽菁, 李家全, 等. 功能化木质素在高性能材料中的应用研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(3): 159-165.
- Li P H, Huang L J, Li J Q, *et al.* Progress on application of functional lignin in polymer materials[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(3): 159-165.
- [33] Jiang Y, Ding D C, Zhao S, *et al.* Renewable thermoset



- polymers based on lignin and carbohydrate derived monomers [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20: 1131-1138.
- [34] Zhao S, Huang X N, Whelton A J, *et al.* Formaldehyde-free method for incorporating lignin into epoxy thermosets[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6: 10628-10636.
- [35] 王勇, 殷亚庆, 李青云, 等. 水相中合成木质素环氧树脂及其在木材胶黏剂中的应用[J]. *过程工程学报*, 2022, 22(5): 671-679.
- Wang Y, Yin Y Q, Li Q Y, *et al.* Application of lignin epoxy resin synthesized in aqueous phase in wood adhesive[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2022, 22(5): 671-679.
- [36] Zhang Y T, Pang H, Wei D D, *et al.* Preparation and characterization of chemical grouting derived from lignin epoxy resin[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 118: 290-305.
- [37] Dai J Y, Peng Y Y, Teng N, *et al.* High-performing and fire-resistant biobased epoxy resin from renewable sources[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6: 7589-7599.
- [38] Garrison M D, Savolainen M A, Chafin A P, *et al.* Synthesis and characterization of high-performance, bio-based epoxy - amine networks derived from resveratrol[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8: 14137-14149.
- [39] 尚垒. 基于白藜芦醇的生物基环氧树脂合成、固化及其碳纤维复合材料性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2018.
- Shang L. Synthesis, curing and properties of bio-epoxy resin based on resveratrol and carbon fiber composites[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2018.
- [40] Kristufek S L, Yang G Z, Rohde B J, *et al.* Synthesis, characterization, and cross-linking strategy of a quercetin-based epoxidized monomer as a naturally-derived replacement for BPA in epoxy resins[J]. *Chemsuschem*, 2016, 9: 2135-2142.

## Progress on Research of Plant Phenolic Bio-Based Epoxy Resin

Xiaolei Zhao, Guixiang Hou, Shouwu Yu

*(Tangshan Key Laboratory of Functional Polymer Materials, Hebei Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Materials, College of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)*

**ABSTRACT:** With the enhancement of people's awareness of environmental protection, bio-based materials have been developed rapidly. Bio-based epoxy resins have replaced or even surpassed traditional commercial epoxy resins in mechanical and thermal properties, and have gradually become substitute for petroleum products. The development of bio-based epoxy resins can reduce the consumption of oil and reduce the impact on the environment, so has become a research hotspot in recent years. This paper reviewed the research progress and main achievements in the synthesis of bio-based epoxy resin based on plant phenols, such as cardanol, eugenol, magnolol and vanillin at home and abroad in recent years.

**Keywords:** plant phenols; bio-based epoxy resin; eugenol; cardanol; magnolol