http://pmse.scu.edu.cn

含氮生物基环氧树脂的制备及应用研究进展

吴文兰，李佳惠，樊倩倩，蹇锡高，翁志焕
（大连理工大学 精细化工全国重点实验室 化工学院高分子材料系，辽宁 大连 116024）

摘要：含氮化合物特殊的性质和功能使其成为合成高分子材料的一类关键构筑基元。为了减轻对石油资源的依赖，从生物质及其衍生物设计合成可持续含氮化合物引起了学术界和工业界的广泛关注。在进一步的深化利用上，各种含氮功能基团的引入可以赋予生物基环氧树脂优异的性能和独特功能，文中综述了香草醛、愈创木酚和呋喃基化合物衍生的含氮化合物的合成策略与研究进展，在此基础上介绍了国内外近年来围绕生物基含氮环氧树脂高性能化和功能化开展的研究工作。

关键词：含氮化合物；环氧树脂；生物基；高性能化
中图分类号：TQ323.5 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）08-0149-10

在化石能源匮乏的压力与日俱增和“双碳”目标的背景下[1,2]，利用储量丰富、可再生的生物质及其衍生物开发生物基环氧树脂替代石油基环氧树脂越来越受到学术界和工业界的关注[3,4]。研究显示，含氮结构可以赋予树脂更为优异的性能和独特的功能。木质素是一种交联的芳香聚合物，约占地球上最丰富的生物质资源——木质纤维素的15%~30%[5]。源自木质素的平台化合物可作为碳源开发含氮化合物，其关键在于通过外加氮源将结构中的羟基催化转化或者利用已有基团的定位效应引入氨基、氰基、硝基、异氰酸酯等含氮基团。基于目前关于木质素衍生含氮化合物的报道，本文重点介绍了香草醛、愈创木酚和呋喃基化合物衍生的含氮化合物的合成策略及研究进展。作为一种传统的热固性树脂，环氧树脂的发展面临着巨大的障碍，如有限的化石资源、潜在的生物毒性和环境污染。利用可再生资源合成新型环氧树脂已逐渐成为一个有价值的研究方向和热点[6]。近十年来，利用植物油[7]、腰果酚[8]、松香酸[9]、木质素[10]、单宁酸[11]、异山梨酯、呋喃衍生物和衣康酸[12]等多种可再生资源衍生的含氮化合物合成了大量具有不同热力学性能的环氧树脂。各种含氮功能基团的引入不仅从热性能、力学性能、阻燃性能[13]等方面提升了树脂性能，还赋予了树脂许多独特的功能，比如闭环回收、抗菌性等。本文重点介绍了国内外近几年围绕生物基含氮环氧树脂高性能化和功能化开展的研究工作。

1 含氮生物基化合物的制备

1.1 香草醛基含氮化合物

作为目前有限的由木质素制备并实现工业化的小分子化合物[14]，香草醛不仅继承了木质素独特的芳环结构和丰富的活性含氧官能团（羟基和醛基），而且在应用中克服了木质素的结构组成不均一、大分子状态可设计性不佳等问题。因此，可以通过香草醛来解决寻找能够取代传统石油基芳香单体这一长期存在的难题。香草醛含有多种活性官能团，为单体及聚合物的分子结构设计提供了极大的便利性，这种利用方式既环保又具有经济潜力。香草醛基含氮化合物的制备方式主要有2种。首先，可以对香草醛及其衍生物进行直接的单官能团化；其次，通

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0141
收稿日期：2024-07-23
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52073038）
通讯联系人：翁志焕，主要从事高性能高分子材料的可持续化研究，E-mail: zweng@dlut.edu.cn

过对香草醛及其衍生物进行偶联及修饰官能团，可以实现双官能度单体的合成，进一步拓展其应用范围。香草醛结构中的醛基和酚羟基在用于制备有机含氮化合物时表现出不俗的潜力。

基于单香草醛的修饰改性，戚裕等[15]选择三氟甲磺酸为催化剂催化生物基芳香（HMBN）中氰基的环三聚反应制备了含三嗪环的三酚化合物，环氧化后获得了三官能环氧树脂（THMT-EP），合成路线如Fig.1(a)所示。Mora等[16]以香草醛还原后的香草醇为原料，将其环氧化后得到双环氧单体，与廉价且无毒的氨水直接胺化制备了新的生物基二胺类单体。由于存在仲羟基，这类胺作为环氧固化剂表现出高的反应活性(Fig.1(b))。此外，香草醛常常与其他带有活性基团的化合物反应制备含氮多官能团化合物，张超群等[17]通过香草醛与三聚氯氰的取代反应制备了三官能团含三嗪环的化合物(Fig.1(c))。香草醛及其衍生物的自身偶联也是增加单体官能团数的一种常用手段。Harvey等[18]采用电化学和McMurry偶联法将氢化香草醛催化加氢制备了二苯乙烯双酚化合物，合成路线如Fig.1(d)所示，之后酚羟基与溴化氰反应制备了香草醛衍生的二异氰酸酯。苯酚类化合物的C—C氧化偶联可直接制备含联苯结构的化合物，高刚性的分子链段有助于增强材料的力学性能。

然而，由于偶联的区域选择性和立体选择性难以控制，这一反应在有机合成中的应用很少。香草醛结构中苯环上酚羟基的邻位碳上存在氢质子，对位被醛基占据，酚羟基的邻对位效应刚好可以使香草醛通过5和5’位置直接偶联，反应具有高选择性。二聚香草醛的经典合成方法是使用氯化铁（$FeCl_3$）或硫酸铁（$FeSO_4$）进行氧化苯酚偶联反应。如今通过绿色、高效的酶法途径生产二聚香草醛受到了广泛的关注。早在2012年，Beifuss等[19]利用来自云芝的漆酶来生产香草醛衍生物二聚体，获得了良好的产率和选择性。然而，昂贵的酶催化剂限制了这一反应进一步规模化生产，因此，为了降低合成成本和反应时间，Nejad等[20]以廉价的$Na_2S_2O_8$和$FeSO_4$为催化剂，在80 ℃水溶液中氧化偶联合成了

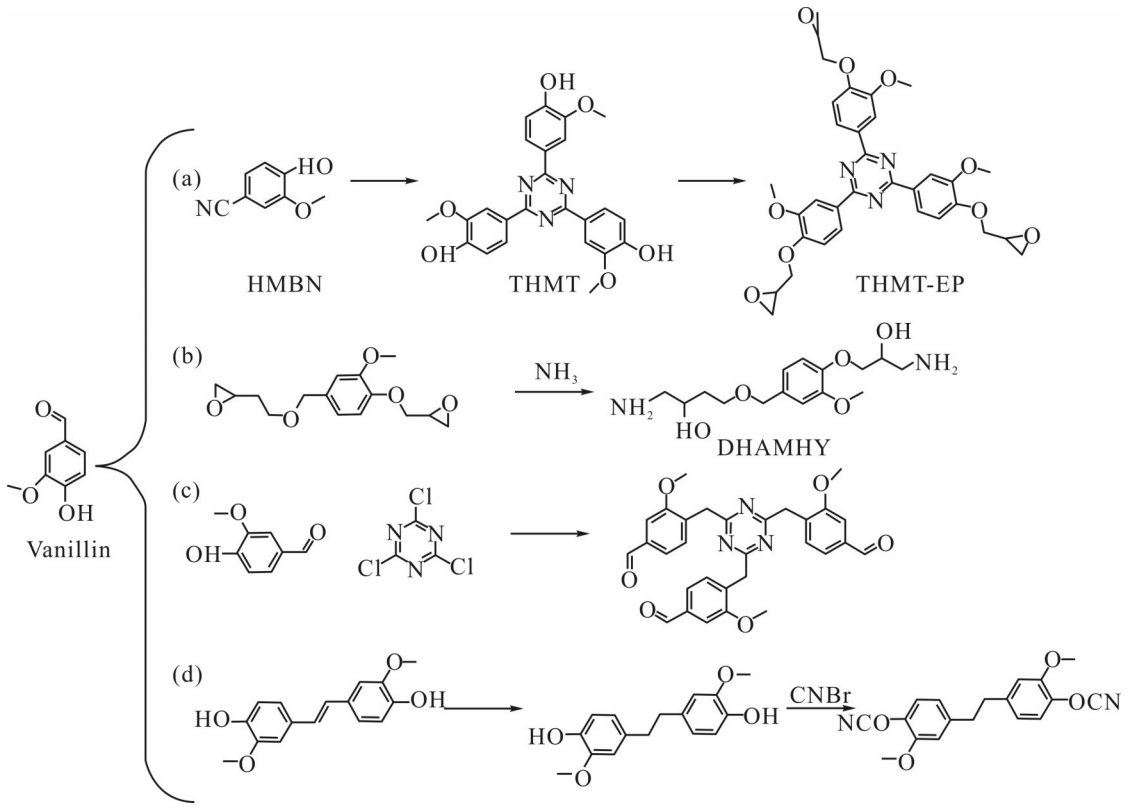


Fig. 1 Preparations of nitrogen-containing compounds derived from vanillin[15–18]

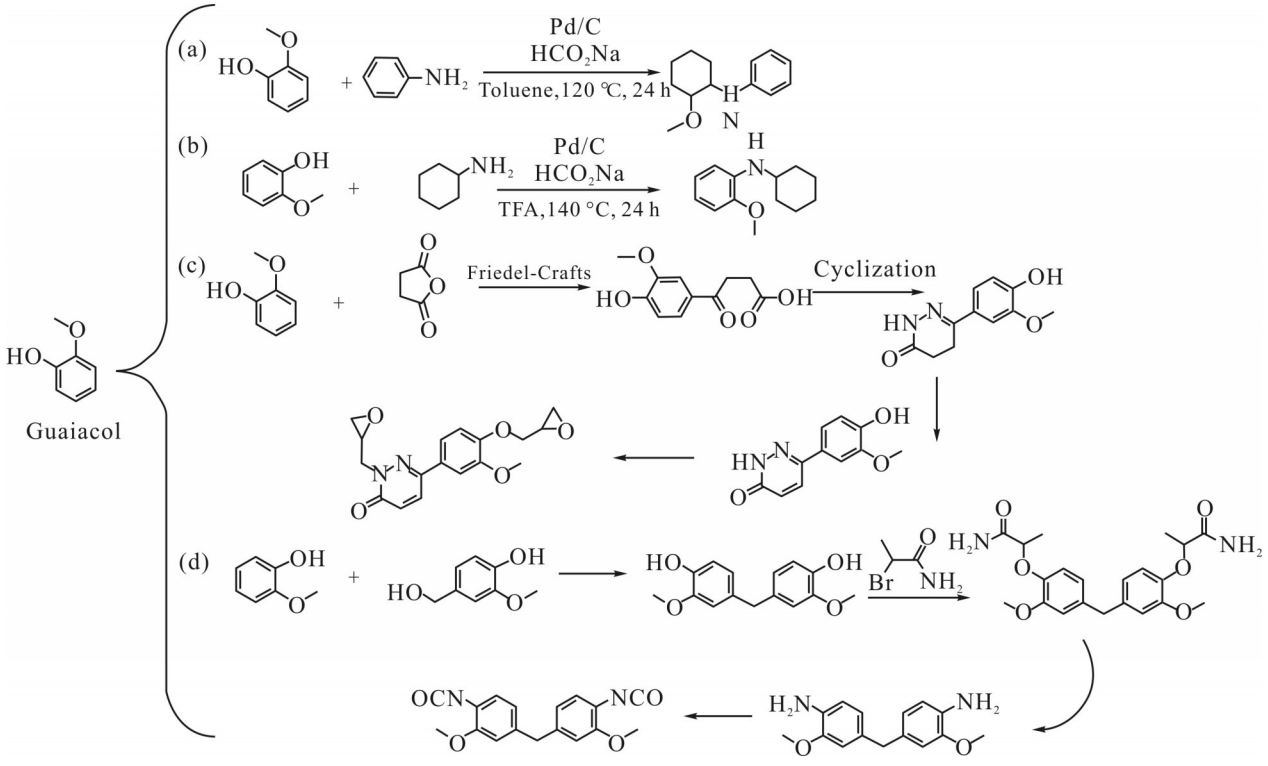


Fig. 2 Preparations of nitrogen-containing compounds derived from guaiacol[21,23-25]

香草醛的二聚体。

1.2 愈创木酚基含氮化合物

愈创木酚，也被称为邻甲氧基酚，是一种含有酚羟基和甲氧基单苯环化合物，是一种重要的木质素基平台化合物。愈创木酚可转化为多种高附加值化合物，目前已开发的愈创木酚转化途径主要集中在其苯环的功能化和加氢脱氧生成环烷烃或环己醇。相比之下，致力于将愈创木酚转化为含氮化合物的工作非常有限。

愈创木酚与胺的还原偶联是合成甲氧基功能化环己胺的一种有吸引力且可持续的途径。在过去的几十年中，过渡金属催化芳基卤化物的胺化一直是芳香胺形成的最有效的方法。然而，这一方法存在需要预先合成芳基卤化物和产生大量含卤废物的弊端。基于此，李朝军团队使用廉价的甲酸铵作为氢源，发展了一种钯催化愈创木酚与苯胺的直接还原偶联反应(Fig.2(a))[21]。通过还原/缩合/还原途径得到了环己仲胺的衍生物。Zheng等[22]在Pd/C催化下，以氢气作为还原剂，在愈创木酚邻甲氧基存在下对苯基加氢同时将其与不同的胺直接还原偶联，合成了甲氧基官能化环己胺，产率极高，选择性高达88.1%。李朝军等[21]尝试通过较高的温度、较少量的甲酸钠和酸性添加剂实现苯酚和对甲苯胺的直接偶联反应，然而，环己胺副产物的生成仍难以避免。经过对反应条件的不断探索和优化，在$Pd(OH)_2/C$催化下，该团队成功实现了酚类化合物与各种脂肪胺/芳胺的高效直接交叉偶联反应[23]。经验证，4-丙基苯酚和愈创木酚等多种重要的木质素衍生酚类化合物都是这种新型偶联过程的合适底物，反应路线如Fig.2(b)所示。

芳香N-杂环是一种重要的化学物质，目前主要从石油等化石能源中生产。戚裕等[24]提供了一种通用方案，以愈创木酚和琥珀酸酐分别替代石油基苯酚和邻苯二甲酸酐，经Friedel-Crafts酰基化反应、环化反应和催化脱氢反应获得了全生物基含哒嗪酮结构芳香族氮杂环化合物（GSPZ），合成路线如Fig.2(c)所示。刚性哒嗪酮结构的存在赋予了材料优异的热性能、力学强度和阻燃性能。

尽管苯酚衍生物的直接胺化很有吸引力，苛刻的反应条件和昂贵的过渡金属催化剂使脱芳香“借氢策略”的实现十分困难。Lemouzy等[25]以愈创木酚和香草醇为原料开发出了一种无光气、无过渡金属

催化的合成策略来生产更环保的木质素基芳香族二异氰酸酯，合成路线如Fig.2(d)所示。

1.3 呋喃基含氮化合物

呋喃衍生物，如糠醛和5-羟甲基糠醛（HMF），是很有前途的石油基化学品可持续替代品[26]。呋喃部分显示出有趣的特征，如芳香性和在Diels-Alder反应中充当二烯的能力。糠醛和HMF作为一类关键的构筑单元可通过催化转化获得一系列高附加值含氮化合物。

糠醛主要生产原料为玉米芯，我国作为农业大国，玉米芯资源丰富，年产玉米芯上千万吨，为糠醛生产提供了充足原料[27]。糠醛可转化为一系列高附加值化合物，可以通过催化还原胺化转化为用于聚合物单体、药物中间体、农药中间体等含氮类有机化合物[28]。在分子结构中引入氨基的方式有很多，其中还原胺化是最古老、最有效且使用最广泛的合成转化方法之一。如Fig.3(a)所示，糠醛与氨/胺的还原性胺化反应是一个级联反应，首先形成亚胺中间体之后连续加氢生成糠胺。由于氨基的高反应活性，糠胺常常作为胺源用于制备苯并噁嗪树脂。除了糠胺，通过沸石的热催化转化和氨化反应可将糠醛转化为一种重要的氮杂环化合物吲哚[29]，反应机理如Fig.3(b)所示。糠醛首先与氨反应生成糠醛-亚胺，之后发生裂解反应生成呋喃，在低温下，糠醛与亚胺的脱氢反应也可生成2-呋喃腈。上述胺类化合物均为单胺，而用于材料应用的胺应至少具有2个功能基团。近些年，利用呋喃环中类似二烯结构与含氮烯烃通过Diels-Alder反应制备可再生芳烃被认为是制备含氮芳香烃最成功的策略之一。如Fig.3(c)所示，Scodeller团队[30]以丰富而廉价的糠醛和丙烯腈为原料，通过100%碳经济的连续Diels-Alder/芳构化反应选择性地合成了间羟基二胺，该方法具有生产功能化生物质衍生芳烃（苯甲醛、苄胺等）的潜力。

与糠醛类似，HMF的还原胺化反应是可再生生物质可持续生产含氮化合物的重要基本途径。除单胺外，HMF的还原性胺化反应还可合成二胺。Li等[31]以金属阳离子掺杂的隐钾锰矿为催化剂，选择氨气作为氮源，在温和条件下将HMF酰胺化转化为了2,5-呋喃二甲酰胺，合成路线如Fig.3(d)所示。Mecking等[32]采用一锅一步法在钌配合物的催化下实现了对HMF直接胺化制备2,5-二(氨基甲基)呋喃(BAMF)。制备工艺简单，具有良好的选择性（80%）和产率（65%）。

2 功能化含氮生物基环氧树脂

2.1 芳香二胺固化剂

在环氧树脂分子骨架中引入刚性基团，如芳香环或多芳香族结构和芳香杂环结构。随着分子链刚

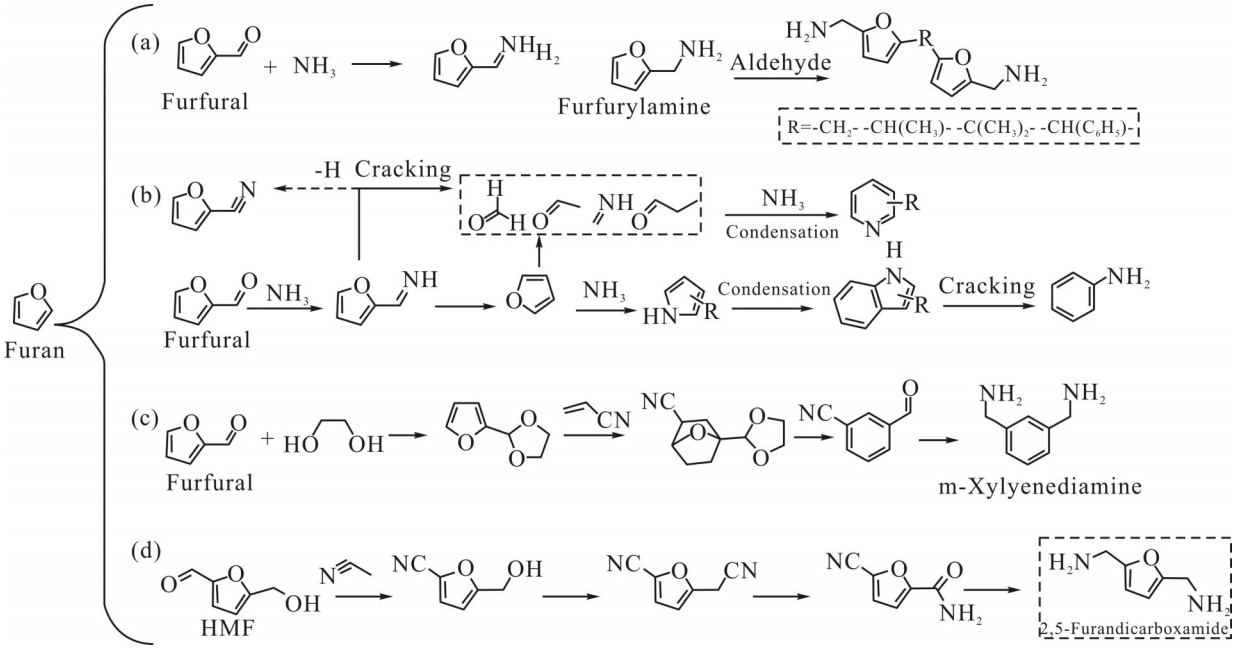


Fig. 3 Preparations of nitrogen-containing compounds derived from furan[29-31]

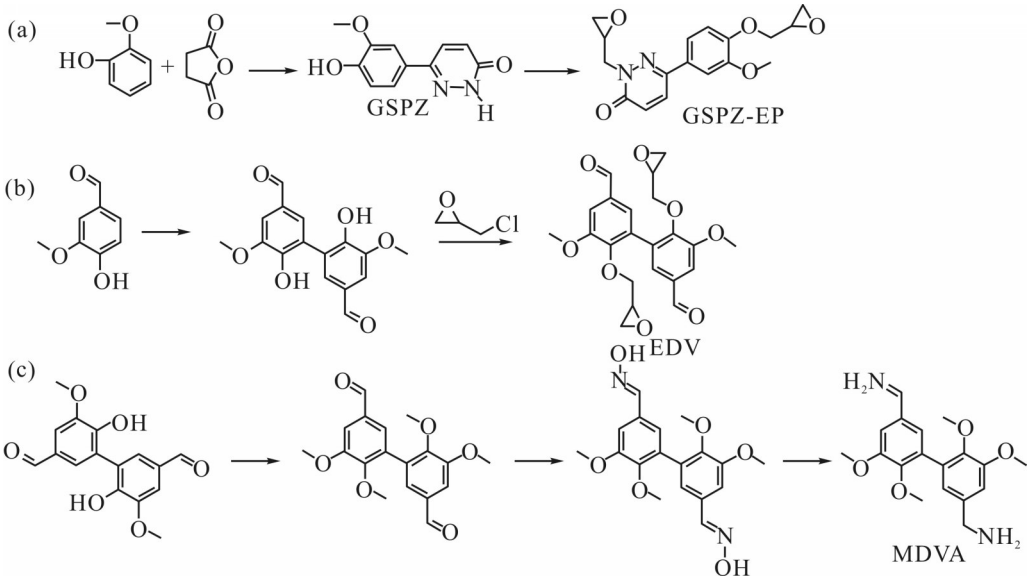


Fig. 4 Synthesis routes for nitrogen-containing heat-resistant bio-based epoxy resins[24,33]

性的增加，链段受空间位阻影响运动速度减慢，同时树脂的体积密度增加，从而树脂的热性能得以改善。氮的存在可以促进氢键的形成，增强分子间的作用力，从而进一步提高体系的储能模量。此外，分子网络中存在的含氮杂环赋予了该材料优异的阻燃性能。

戚裕等[24]报道了一种以愈创木酚和琥珀酸酐为原料的含哒嗪酮结构环氧树脂，类联苯哒嗪酮结构的高刚性赋予了该聚合物耐高温等优异的综合性能。合成路线如Fig.4(a)所示。与双酚A的二缩水甘油醚（DGEBA）相比，固化后的树脂具有更高的T_g（187 ℃ vs.173 ℃）和储能模量，这表明芳杂环结构使该体系具有很高的刚性。Savonnet等[33]将香草醛偶合后分别制备了含联苯的环氧树脂(结构式见Fig.4(b))和芳香二胺(结构式见Fig.4(c))。固化后环氧树脂的T_g高达212 ℃，可以满足大部分环氧树脂的应用要求。Garrison团队[34]以白藜芦醇为原料分别合成了反式白藜芦醇基三环氧树脂和芳香三胺固化剂。多官能度提高的交联密度使芳香三胺固化树脂的T_g高达246 ℃，与相同条件下固化的二官能的DGEBA相比提升了约40 ℃。

2.2　本征阻燃含氮生物基环氧树脂

生物基环氧树脂经过近十几年的发展已经具备了能与石油基热固性材料相媲美的性能[35]。然而，与石油基环氧树脂一样，许多生物基环氧树脂也具有易燃烧的缺点，这阻碍了其在轨道交通、建筑和电子电器等领域的应用。因此，赋予生物基环氧树脂阻燃性能有着重要的实际意义[36]。含氮阻燃剂是一种高效环保的阻燃体系[37]。在环氧树脂燃烧过程中，含氮阻燃剂在气相中分解并释放出氮气、氨气等不可燃气体稀释可燃气体和氧气的浓度，从而使燃烧不能继续进行；同时氮元素可促进成炭，形成稳定致密的富氮炭层，有效阻隔外界热氧，发挥凝聚相阻燃作用[38]；更重要的是，本征型含氮杂环氧树脂通常具有较低的热释放和烟雾释放量，力学性能也有所提高。

氮元素可通过各类含氮基团如席夫碱、氨基、氰基、氮杂环等引入环氧单体或固化剂。其中，两端连接芳环的共轭席夫碱结构（—CH=N—）热稳定性良好，同时具有优异的交联炭化能力，近年来在阻燃领域备受关注。根据文献报道，当席夫碱与芳基连接时，席夫碱在高温会发生自交联反应，催化聚合物链形成稳定的保护性炭层，从而赋予树脂优异的阻燃性能[39]。

赵建青等[40]以原儿茶醛为原料，高效合成了新型含双席夫碱四官能度的环氧树脂（PH-ODA-EP），合成路线如Fig.5(a)所示。固化后PH-ODA-EP/DDM(芳香二胺)的T_g高达204.9 ℃，氮气氛围中残碳率达42.3%，30 ℃时储能模量为6.01 GPa，与DGEBA/DDM相比分别提高了182.4%，105.8%和

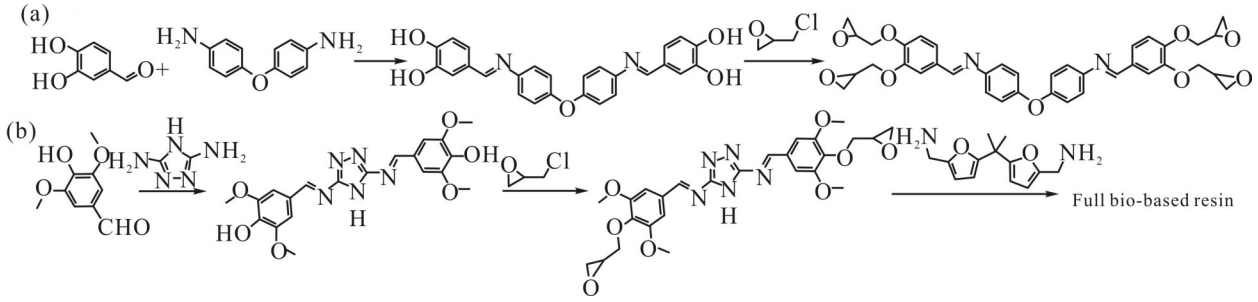


Fig. 5 Nitrogen-containing bio-based intrinsically flame retardant epoxy resin[40,41]

87.0%。此外，由于引入了席夫碱结构，PH-ODA-EP/DDM具有优异的防火性能（极限氧指数，LOI=40.5%），其峰值热释放速率（PHRR）和总热释放量（THR）分别降低了90.9%和72.0%。此外，刚性的席夫碱共轭芳香结构使PH-ODA-EP/DDM的力学性能得到同步增强。胡源等[41]以丁香醛为原料开发了一种含双席夫碱和氮杂环的环氧单体，并以糠胺衍生的二胺作为固化剂制备了全生物基环氧树脂，合成路线如Fig.5(b)所示。固化后的树脂不仅具有与石油基DGEBA相当的力学性能，并表现出优异的本征阻燃性，在垂直燃烧测试（UL-94）中阻燃等级达到V-0级，LOI值高达40.0%。

2.3 高强高韧含氮生物基环氧树脂

环氧树脂在固化过程中体积收缩会产生一定的内应力，因此其存在质脆、韧性不足的缺点[42]。针对上述问题，对环氧树脂进行有效增韧越来越受到人们的关注。目前增韧策略包括均相和非均相增韧。均相增韧中常见的是在分子结构中引入柔性链段、构筑超支化聚合物，通过提高分子链段运动能力和增加分子空腔达到增韧的目的[43]。然而，韧性的提高总是伴随着T_g、强度和模量等关键性能的降低。

为此，张道洪等[44]将超支化拓扑结构引入环氧树脂中，在超支化环氧树脂的构筑与结构调控等方面取得了系列成果。近日，该团队利用点击化学技术将酰亚胺结构引入环氧树脂中，制备了一系列拓扑结构可控的超支化聚酰亚胺环氧树脂（Bn），并进一步将其用于DGEBA的改性。研究发现，聚酰亚胺结构的引入可显著提升环氧树脂的力学性能和热性能。与纯的DGEBA相比，超支化聚酰亚胺环氧树脂的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、弯曲模量、冲击强度和韧性分别提高了73.7%，36.3%，38.0%，44.6%，116.4%和216.2%。

Qi等[45]将香草醛衍生的含有多芳香s-三嗪结构的热致液晶环氧树脂(THMT-EP，结构式见Fig.1(a))与石油基的4, 4’-二氨基二苯甲烷型环氧树脂（TGDDM）共混，在液晶温度区间内进行固化，将局部有序的液晶域固定于固化后的环氧树脂交联网络中。这种液晶域可以有效阻碍裂纹传播，从而能够显著提高体系的抗冲击性能。此外液晶环氧树脂结构中刚性的液晶结构基元使其本身具有高的玻璃化转变温度和高强高模，实现了耐热性、强度和韧性的同时提升。

2.4 可降级回收含氮生物基环氧树脂

环氧树脂在固化过程后由于永久的共价交联会不可逆地转变为不溶不熔的固体状态，难以回收和再加工[46]。生物基来源的环氧树脂也仅做到了源头上的可持续，当达到使用寿命后通过填埋和焚烧处理依然会带来环境污染和资源浪费[47]，因此，迫在眉睫的环境问题推动了新一代可降解和可回收环氧树脂的发展。

席夫碱作为一种动态键可发生亚胺交换反应、水解反应和复分解反应，其中在酸催化下，席夫碱可水解成氨和醛(反应机理如Fig.6(a)所示)。上述3种反应赋予了含席夫碱材料独特的动态特性。如Fig.6(b)所示，马松琪等[48]合成了一种含香草醛衍生的含席夫碱环氧树脂（VBE-DDM），并详细探究了VBE-DDM的化学降解条件，结果显示，在0.1 mol/L H_2SO_4的混合溶剂（H_2O和THF体积比2:8）降解液中，当加热到50 ℃时树脂可完全快速水解。由于氨醛缩合在相当温和条件下即可发生，席夫碱水解产生的氨基和醛基在降解液加热浓缩过程中会继续缩合，作者并未进一步探究降解产物的回收再利用。

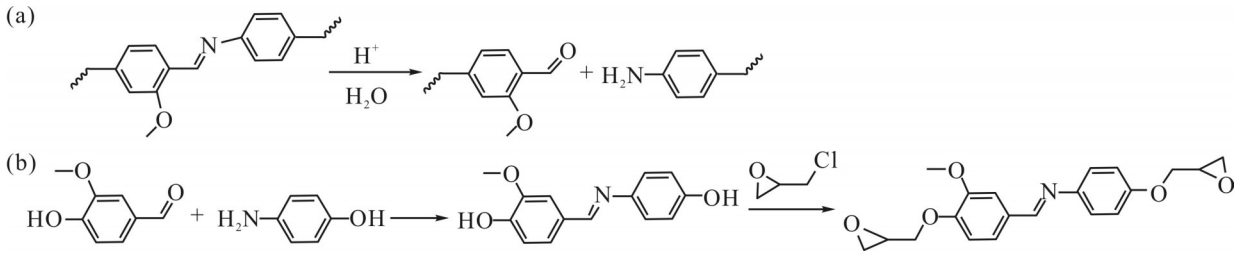


Fig. 6 (a) Hydrolysis mechanism of Schiff base; (b) synthetic route to bio-based epoxy resin VBE containing Schiff base[48]

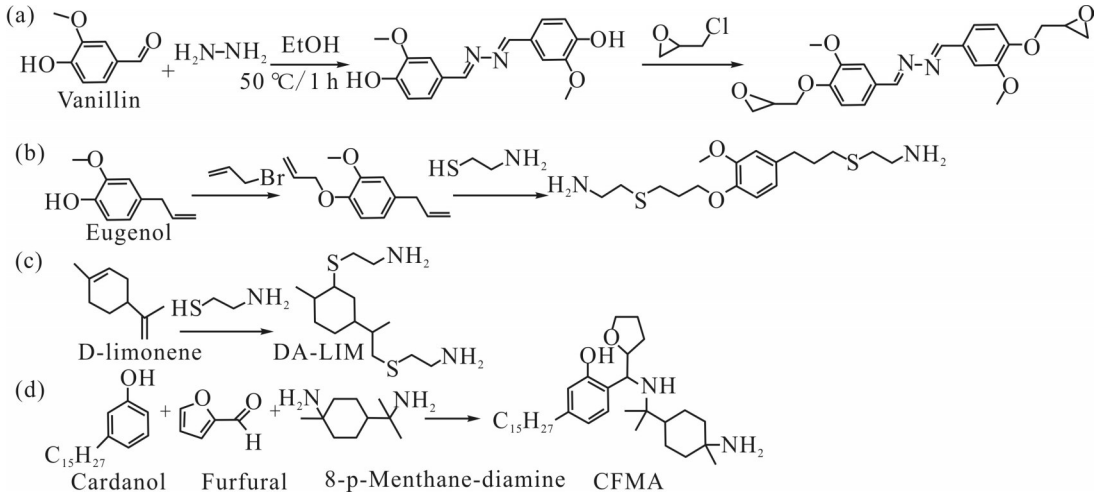


Fig. 7 Nitrogen-containing bio-based epoxy resins with other functions[48,50,52]

2.5 其他功能含氮生物基环氧树脂

随着含氮化合物研究的不断深入，具有抗菌、耐老化、相变等特殊功能的生物基环氧树脂逐渐被开发出来。席夫碱结构具有多种生物活性，其中最为人熟知的是其作为抗菌药物的应用。马松琪等[48]合成了含有席夫碱结构的香草醛基环氧树脂（VBE-DDM），该树脂中的席夫碱对革兰氏阴性菌（大肠杆菌）具有优异的抗菌作用，其抗菌率达到91%。此外，如Fig.7(a)所示，该团队通过香草醛和水合肼的缩合反应制备了含二腙键的环氧树脂[49]，双席夫碱结构使抗菌率进一步提高到95.8%。

Mattar等[50]以D-柠檬烯和烯丙基丁香酚为原料，经巯基加成制得环二胺-柠檬烯（DA-LIM）和芳香二胺-烯丙基丁香酚（DA-AE），合成路线如Fig.7(b, c)所示。利用上述二胺和同样可以从生物基获得的己二胺（HMDA）作为固化[51]，制备了3种具有显著抗疲劳开裂性能的耐老化环氧树脂（RE/HMDA，RE/DA-LIM和RE/DA-AE）。结果表明，与DGEBA/HMDA相比，3种全生物基体系在韧性和抗蠕变性能之间表现出良好的平衡，并且在动载荷下具有更好的抗裂纹扩展能力。

Lu等[52]报道了一种含有环氧树脂和马来酰亚胺基团的改性环氧大豆油（ESOM）和一种由糠醛、腰果酚和1,8-对氨基二胺衍生的生物基固化剂（CFMA），合成路线如Fig.7(d)所示。通过环氧-胺反应和呋喃环与马来酰亚胺酯键的D-A反应形成的双固化网络可以显著提高环氧树脂的韧性和热性能，并具有稳定而优异的光热转化性能。

3 结语

将可再生的生物基化合物纳入生物基含氮环氧树脂的供应链，促使以石油为基础的生产逐步转化为以生物质可再生资源为基础的生产有利于减少碳足迹，使产品流多样化，拓宽生物质利用边界。目前，以木质素衍生生物基化合物为原料合成了一系列具有高附加值的含氮化合物，包括胺类、腈类和氮杂环类化合物。利用活性含氮基团制备的生物基环氧树脂具有与石油树脂相当甚至更高的性能，同时

具有多种功能。然而，在上述成果的基础上，生物基含氮环氧树脂用于实际应用仍有很多方面有待深入研究，具体如下：(1)从常用的生物质中获得含氮化合物原料的方法通常工艺繁杂、条件苛刻、需要使用昂贵的过渡金属催化剂，同时目标产品的低产率和低选择性不利于提升其经济竞争力；(2)生物基含氮化合物中有限的官能团类别和数量难以满足下游树脂多样化和多用途的要求，比如阻燃、抗菌、降解回收等应用。有时需要引入石油基化合物以获得化学特定结构，但这不可避免地会降低环氧树脂的生物质含量；(3)生物基化合物固有的羟基和羧基使其适用于各种环氧树脂的制备，然而由于缺乏多芳香结构，其衍生环氧树脂在热性能、强度、韧性等方面与石油基同类产品相比不具优势。因此，为了获得性能优异、功能多样的高生物基含量的环氧树脂，通过简便的合成路线及温和的反应条件对生物基含氮化合物进行必要的结构设计和化学处理，丰富含氮官能团种类，引入多芳香结构，对于提升终端环氧树脂应用的经济竞争力具有重要意义。

参考文献：

[1] 宋麒. “双碳”视域下我国能源绿色低碳化发展的法律对策研究[J]. 上海节能, 2024(5): 732-738.
Song L. Research on legal countermeasures for China's greenand low carbon energy development under the perspec-tive of“double carbon”[J]. Shanghai Energy Saving, 2024(5): 732-738.

[2] 纪拓, 张跃宏, 马菲, 等. 可循环利用的生物质基环氧树脂类玻璃高分子材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(8):165-174.
Ji T, Zhang Y H, Ma F, *et al*. Research progress on biodegradable bio-based epoxy resin-based glass polymer materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(8): 165-174.

[3] 赵晓磊, 侯桂香, 于守武. 植物酚型生物基环氧树脂研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(9): 167-175.
Zhao X L, Hou G X, Yu S W. Research progress on plant phenolic-based bio-based epoxy resins[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(9): 167-175.

[4] Schneiderman D K, Hillmyer M A. 50th anniversary perspective: there is a great future in sustainable polymers[J]. Macromolecules, 2017, 50: 3733-3749.

[5] 李海涛, 姚开, 何强, 等. 木质素的生物降解及其应用[J]. 皮革科学与工程, 2010, 20(6): 27-31.
Li H T, Yao K, He Q, *et al*. Biodegradation and applications of lignin[J]. Leather Science and Engineering, 2010, 20(6): 27-31.

[6] Corrales J, Kristofco L A, Steele W B, *et al*. Global assessment of bisphenol A in the environment: review and analysis of its occurrence and bioaccumulation[J]. Dose- Respons, 2015, 13: 1559325815598308.

[7] Jin F L, Park S J. Thermomechanical behavior of epoxy resins modified with epoxidize vegetable oils[J]. Polymer International, 2008, 57: 577-583.

[8] Campaner P, D'amico D, Longo L, *et al*. Cardanol-based novolac resins as curing agents of epoxy resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114: 3585-3591.

[9] Atta A M, Mansour R, Abdou M I, *et al*. Epoxy resins from rosin acids:synthesis and characterization[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2004, 15: 514-522.

[10] Gioia C, Colonna M, Tagami A, *et al*. Lignin-based epoxy resins: unraveling the relationship between structure and material properties[J]. Biomacromolecule, 2020, 21: 1920-1928.

[11] Benyahya S, Aouf C, Caillol S, *et al*. Functionalized green tea tannins as phenolic prepolymers for bio- based epoxy resins[J]. Industrial Crops Products, 2014, 53: 296-307.

[12] Ma S, Liu X, Jiang Y, *et al*. Bio-based epoxy resin from itaconic acid and its thermosets cured with anhydride and comonomers [J]. Green Chemistry, 2013, 15: 245-254.

[13] 杨明山, 何杰, 陈俊. 集成电路封装用环氧模塑料的绿色阻燃[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(6): 156-158.
Yang M S, He J, Chen J. Green flame retardance of epoxy molding compound used for IC packaging[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(6): 156-158.

[14] Fache M, Boutevin B, Caillol S. Vanillin production from lignin and its use as a renewable chemical[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 4: 35-46.

[15] 戚裕. 耐高温本征阻燃高性能生物基环氧树脂的制备及性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
Qi Y. Preparation and properties of high- temperature resistant intrinsic flame retardant high-performance bio-based epoxy resin [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.

[16] Mora A, Tayouo R, Boutevin B, *et al*. Vanillin-derived amines for bio-based thermosets[J]. Green Chemistry, 2018, 20: 4075-4084.

[17] Lyu M, Liu Y, Yang X, *et al*. Vanillin- based liquid crystalline polyimine thermosets and their composites for recyclable thermal management application[J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 250: 110462.

[18] Harvey B, Guenthner A, Meylemans H, *et al*. Renewable thermosetting resins and thermoplastics from vanillin[J]. Green Chemistry, 2015, 17: 1249-1258.

[19] Constantin M, Conrad J, Beifuss U. Laccase-catalyzed oxidative phenolic coupling of vanillidene derivatives[J]. Green

Chemistry, 2012, 14: 2375-2379.

[20] Savonnet E, Grau E, Grelier S, *et al*. Divanillin-based epoxy precursors as DGEBA substitutes for biobased epoxy thermosets [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6: 11008-11017.

[21] Chen Z, Zeng H, Gong H, *et al*. Palladium-catalyzed reductive coupling of phenols with anilines and amines: efficient conversion of phenolic lignin model monomers and analogues to cyclohexylamines[J]. Chemical Science, 2015, 6: 4174-4178.

[22] Zheng B, Wu H, Song J, *et al*. Production of alkoxyl-functionalized cyclohexylamines from lignin-derived guaiacols [J]. Green Chemistry, 2021, 23: 8441-8447.

[23] Chen Z, Zeng H, Girard S, *et al*. Formal direct cross-coupling of phenols with amines[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54: 14487-14491.

[24] Qi Y, Wang J, 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: 2107.

[25] Lemouzy S, Delavarde A, Lamaty F, *et al*. Lignin-based bisguaiacol diisocyanate: a green route for the synthesis of biobased polyurethanes[J]. Green Chemistry, 2023, 25: 4833-4839.

[26] 魏亚辉. 生物质呋喃衍生物选择性转化合成燃料前体的研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2023.
Wei Y H. Research on the selective transformation of bio-based furanic derivatives to synthesize the fuel precurosors under the mild conditions[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2023.

[27] 李梦雨, 杨鹏, 常春, 等. 糠醛渣高值化利用的研究进展[J]. 林产化学与工业, 2021, 41(6): 117-126.
Li M Y, Yang P, Chang C, *et al*. Research progress in high-value utilization of furfural residue[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2021, 41(6): 117-126.

[28] 王孝辉. 蔗渣清洁高效制备糠醛及糠醛渣的高效利用[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
Wang X H. Clean and highly efficient preparation of furfural from bagasse and efficient utilization of furfural residue[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.

[29] Yao Q, Xu L, Han Z, *et al*. Production of indoles via thermo-catalytic conversion and ammonization of bio-derived furfural [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 280: 74-81.

[30] Scodeller I, Mansouri S, Morvan D, *et al*. Synthesis of renewable meta- xylylenediamine from biomass- derived furfural[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57: 10510-10514.

[31] Li X, Ma J, Jia X, *et al*. Al-doping promoted aerobic amidation of 5- hydroxymethylfurfural to 2,5- furandicarboxamide over cryptomelane[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6: 8048-8054.

[32] Pingen D, Schwaderer J, Walter J, *et al*. Diamines for polymer materials via direct amination of lipid- and lignocellulose-based alcohols with NH_3[J]. ChemCatChem., 2018, 10: 3027-3033.

[33] Savonnet E, Le C C, Grau E, *et al*. Divanillin-based aromatic amines: synthesis and use as curing agents for fully vanillin-based epoxy thermosets[J]. Frontiers in Chemistry, 2019, 7: 606.

[34] Garrison M, Savolainen M, Chafin A, *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.

[35] 朱琴. 生物基环氧树脂研究进展[J]. 热固性树脂, 2024, 39(1): 57-63.
Zhu Q. Progress in bio-based epoxy resin[J]. Thermosetting Resin, 2024, 39(1): 57-63.

[36] 陈吉托. 本征阻燃生物基环氧树脂的制备及性能研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2023.
Chen J T. Study on preparation and properties of intrinsic flame retardant bio-based epoxy resins[D]. Hangzhou: Zhejiang A&F University, 2023.

[37] Dong F, Wang Y, Wang S, *et al*. Flame-retarded polyurethane foam conferred by a bio-based nitrogen-phosphorus-containing flame retardant[J]. Reactive and Functional Polymers, 2021, 168: 105057.

[38] 张兴宏, 闵玉勤, 华正江. 含氮杂环结构的阻燃环氧树脂基电子材料[J]. 化学进展, 2014, 26(6): 1021-1031.
Zhang X H, Min Y Q, Hua Z J. Epoxy-based electronic materials containing nitrogen heterocyclic ring: flame retardancy [J]. Progress in Chemistry, 2014, 26(6): 1021-1031.

[39] Xie W, Huang S, Tang D, *et al*. Biomass-derived Schiff base compound enabled fire-safe epoxy thermoset with excellent mechanical properties and high glass transition temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 394: 123667.

[40] Nabipour H, Wang X, Song L, *et al*. A high performance fully bio-based epoxy thermoset from a syringaldehyde-derived epoxy monomer cured by furan-derived amine[J]. Green Chemistry, 2021, 23: 501-510.

[41] 腾娜. 生物基超支化阻燃剂的设计合成及其改性环氧树脂研究[D]. 宁波: 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 2023.
Teng N. Synthesis of bio-based hyperbranched flame retardants and their application as modifiers of epoxy thermosets[D]. Ningbo: Ningbo Institute of Material Technology & Engineering Chinese Academy of Sciences, 2023.

[42] Kar S, Banthia A K. Synthesis and evaluation of liquid amine-terminated polybutadiene rubber and its role in epoxy toughening [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96: 2446-2453.

[43] 苏建锋, 李会录, 夏婷, 等. 环氧树脂增韧改性研究进展[J]. 热固性树脂, 2023, 38(5): 61-70.
Su J F, Li H L, Xia T, *et al*. Research progress in toughening modification of epoxy resin[J]. Thermosetting Resin, 2023, 38 (5): 61-70.

[44] Liu X, Wu H, Xu W, *et al*. Ultra-strong and high-tough thermoset epoxy resins from hyperbranched topological structure and subnanoscaled free volume[J]. Advanced Materials, 2023, 36: 2308434.

[45] Qi Y, Weng Z, 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.

[46] 孙军艳, 许瑶菲, 杨松伟, 等. 基于动态共价键自修复环氧树脂研究进展[J]. 广州化学, 2023, 48(6): 13-19.
Sun J X, Xu Y F, Yang S W, *et al*. Progress of self-healing epoxy resins based on dynamic covalent bonds[J]. Guangzhou Chemistry, 2023, 48(6): 13-19.

[47] Gonçalves F A, Santos M, Cernadas T, *et al*. Advances in the development of biobased epoxy resins: insight into more sustainable materials and future applications[J]. International Materials Reviews, 2022, 67: 119-149.

[48] Xu X, Ma S, Wu J, *et al*. High- performance, command-degradable, antibacterial Schiff base epoxy thermosets: synthesis and properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 15420-15431.

[49] Xu X, Ma S, Wang S, *et al*. Dihydrazone-based dynamic covalent epoxy networks with high creep resistance, controlled degradability, and intrinsic antibacterial properties from bioresources[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8: 11261-11274.

[50] Mattar N, De A A, Vahabi H, *et al*. Resorcinol-based epoxy resins hardened with limonene and eugenol derivatives: from the synthesis of renewable diamines to the mechanical properties of biobased thermosets[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8: 13064-13075.

[51] Mattar N, Hübner F, Demleitner M, *et al*. Multiscale characterization of creep and fatigue crack propagation resistance of fully bio- based epoxy- amine resins[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3: 5134-5144.

[52] Lu C, Liu Y, Wang C, *et al*. An integrated strategy to fabricate bio- based dual- cure and toughened epoxy thermosets with photothermal conversion property[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 134582.

Progress in the Preparation and Application of Nitrogen-Containing Bio-Based Epoxy Resins

Wenlan Wu, Jiahui Li, Qianqian Fan, Xigao Jian, Zhihuan Weng
(*State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Polymer Science & Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

ABSTRACT: The unique properties and functions of nitrogen-containing compounds make them a key class of building blocks for the synthesis of polymers. In order to reduce the dependence on petroleum resources, the design and synthesis of sustainable nitrogen-containing compounds from biomass and its derivatives have attracted widespread attention from both academia and industry. In further applications, the introduction of various nitrogen-containing functional groups can give bio-based epoxy resins excellent performance and unique functions. In this paper, the synthesis strategies and research progress of nitrogen- containing compounds derived from vanillin, guaiacol, and furan compounds were summarized, and on this basis, the domestic and international research works on the high performance and functionalization of bio-based nitrogen-containing epoxy resins in recent years were introduced.

Keywords: nitrogen-containing compound; epoxy resin; bio-based; high performance