

http://pmse.scu.edu.cn

# 可循环利用的生物基环氧树脂类玻璃高分子材料的研究进展

纪拓<sup>1,2,3</sup>, 张跃宏<sup>1,2,3</sup>, 马菲<sup>1,2,3</sup>, 吕斌<sup>1,2,3</sup>

(1. 陕西科技大学轻工科学与工程学院, 陕西西安710021; 2. 轻化工程国家级实验教学示范中心(陕西科技大学), 陕西西安710021; 3. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西西安710021)

**摘要:** 类玻璃高分子材料(Vitrimer)是一种具有独特功能的新兴材料, 基于生物质资源制备的生物基环氧树脂 Vitrimer 材料不仅具有良好的力学性能和耐溶剂性, 而且具有可循环利用特性(重塑再加工、化学溶解回收、自修复), 有望解决传统环氧树脂热固性材料难以可持续循环利用的问题。文中综述了近年来不同生物质资源制备的生物基环氧树脂以及不同动态化学键构筑的生物基环氧树脂 Vitrimer 材料性能的研究进展, 展望了生物基环氧树脂 Vitrimer 材料未来可能的发展方向, 对实现环氧树脂材料的循环利用和可持续发展有重要意义。

**关键词:** 环氧树脂; 生物质; 类玻璃高分子材料; 循环利用; 动态化学键

**中图分类号:** O631      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-7555(2023)08-0165-10

环氧树脂是一种重要的热固性高分子材料, 具有优异的力学性能、耐热性、耐腐蚀性等优点, 广泛应用于机械制造、航空航天、化学化工、建筑汽车等工业中<sup>[1]</sup>。然而, 市场上使用的环氧树脂90%以上都是双酚A二缩水甘油醚类的环氧树脂(Diglycidyl ether of bisphenol-A, DGEBA), 这类环氧树脂主要是利用石油基的双酚A和环氧氯丙烷在碱性催化剂的作用下缩聚而成, 其中, 双酚A主要是由丙酮和苯酚合成。这类石油基环氧树脂的大量使用不仅加剧了不可再生石油资源的消耗, 同时所用的原料双酚A和环氧氯丙烷都是有毒有害的化学品, 长期接触会危害人体健康。随着环保法规的日益严苛, 越来越多的国家开始限制材料中双酚A的极限允许含量, 使得这类环氧树脂材料在特定领域的使用越来越受到严格的限制<sup>[2-3]</sup>。此外, 由于酸酐类、胺类或羧酸类固化剂的引入, 环氧树脂通过交联固化形成了牢固的三维交联网络结构, 因而表现出不溶不熔的特性, 导致废弃环氧树脂材料存在难以循环利用(难以熔融重塑再加工、难以化学回收再利用、难以自修复)的难题<sup>[4-6]</sup>。传统采用的3种处理

方法(粉碎用作填料、焚烧和填埋)难以有效提高资源使用率, 而且会给人类赖以生存的环境带来严重挑战<sup>[7,8]</sup>。因此, 研究者尝试寻求具有可持续循环利用特性的生物基环氧树脂材料。

近年来, 研究者一方面从原料绿色化的角度出发, 选用异山梨醇、香草醛、衣康酸、腰果酚等生物质资源来制备生物基环氧树脂, 作为DGEBA的潜在替代物; 另一方面从材料可持续循环利用的角度出发, 在环氧树脂基体或固化剂中引入不同种类和数量的可逆动态化学键构建含有可逆动态交联网络的Vitrimer材料。本文首先综述了近年来不同生物质资源制备的生物基环氧树脂的研究进展, 包括制备方法和制备材料的性能, 然后梳理了不同动态化学键构筑的生物基环氧树脂Vitrimer材料, 并指出了该类材料未来可能的发展方向。

## 1 生物基环氧树脂的种类

生物质是一种地球上最丰富的可再生资源, 是替代不可再生石油资源的潜在理想原料。生物资源的种类丰富(如植物油、淀粉、蛋白质、纤维素、

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0175

收稿日期:2022-09-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51903144);中国博士后科学基金面上项目(2019M663920XB);浙江省博士后科研项目(ZJ2020096);生物质材料教育部重点实验室(东北林业大学)开放基金面上项目(SWZ-MS201902);陕西科技大学博士启动基金(2018QNBj-05)

通讯作者:张跃宏, 主要从事生物质资源的绿色转化与高附加值利用研究, E-mail: yuehong.zhang@sust.edu.cn

木质素、壳聚糖等),近年来,研究者利用具有不同结构特性的生物质制备了一系列具有不同功能特性的生物质基环氧树脂<sup>[9,10]</sup>,并将其用作传统石油基 DGEBA 的替代物,从原料绿色化的角度实现环氧树脂的“绿色”制备。

### 1.1 植物油基环氧树脂

植物油是一种广泛存在于自然界的天然资源,除食用外,植物油在涂料、增塑剂、表面活性剂、润滑剂、燃料等领域也有广泛应用。我国的植物油资源丰富,在发展植物油基材料方面有巨大的优势。植物油的主要成分为脂肪酸甘油三酯,分子结构中通常含有 1~7 个不饱和双键和 3 个酯键,每条脂肪酸碳链上通常含有 14~22 个碳原子,这些都为植物油进行化学改性或合成提供了条件<sup>[11]</sup>。研究者已经利用植物油通过环氧化、自由基聚合、丙烯酸/马来酸酐酯化、酯交换等反应<sup>[12, 13]</sup>制备了系列具有独特柔性长碳链结构的化合物。植物油的分子结构中含有不饱和碳碳双键,可通过间氯过氧苯甲酸氧化的方法制得环氧化合物。在众多植物油中,对大豆油、亚麻籽油、蓖麻油等植物油的化学改性研究最为充分和成熟。

**1.1.1 大豆油基:**大豆油(SO)是一种成本低廉的植物油,分子结构中含有反应活性较低的非共轭不饱和碳碳双键,难以直接进行自由基聚合反应,因而需要对其进行化学改性。以大豆油为原料的环氧大豆油已经实现产业化应用,环氧大豆油常常用作塑料的环保增塑剂,这主要是利用大豆油中存在不饱和碳碳双键,能够在复合氧化剂甲酸/乙酸和双氧水的存在下,制备得到环氧大豆油(ESO)。常温下,ESO 可以与固化剂反应来制备环氧大豆油高分子材料<sup>[14]</sup>。Zhao 等<sup>[15]</sup>以 ESO 为环氧树脂基体、癸二酸为固化剂、聚乳酸为增强增韧剂,通过动态硫化的方式制备得到高性能的环氧大豆油高分子材料。随着聚乳酸的质量分数从 0% 增加到 50%,环氧大豆油高分子材料的拉伸强度、弹性模量、韧性和拉伸强度等均表现出显著的提高,当聚乳酸质量分数为 50% 时,环氧大豆油高分子材料的拉伸强度和弹性模量分别提高了约 39 倍和 103 倍。

**1.1.2 蓖麻油基:**蓖麻油是一种不可食用的植物油,用于制备高分子材料时不存在与食品竞争的问题,因而是一种很重要的工业生物质原料。蓖麻油是植物油中唯一天然存在羟基的多元醇,被广泛用于制备聚氨酯材料,但也有研究者将其用于制备蓖麻油基环氧树脂材料。笔者团队利用蓖麻油为原

料,将其与甲基丙烯酸酐反应制备了蓖麻油甲基丙烯酸酯,然后以甲酸和双氧水作为复合氧化剂体系,制备了既含有不饱和碳碳双键又含有环氧基的环氧蓖麻油甲基丙烯酸酯,然后以胺类或羧酸类物质为固化剂制备了蓖麻油基环氧树脂材料<sup>[16,17]</sup>。

Fu 等<sup>[18]</sup>以蓖麻油为原料,将其与环氧氯丙烷反应合成了蓖麻油缩水甘油醚,然后再与过氧乙酸反应合成了环氧化蓖麻油缩水甘油醚,最后将其加入到双酚 A 环氧树脂(E-51)中。结果表明,在 E-51 中引入 5% 的环氧化蓖麻油缩水甘油醚,可使材料的拉伸强度提高 27.5%、断裂伸长率提高 33.9%、抗冲击性能提高 39.7%。Sahoo 等<sup>[19]</sup>以环氧蓖麻油为环氧树脂基体、柠檬酸为固化剂,通过环氧-羧酸固化反应制备得到具有三维交联网络结构的环氧蓖麻油高分子材料,材料的韧性有显著的提高。

**1.1.3 亚麻油基:**亚麻籽油也是一种常用的植物油,分子结构中含有较多数量的不饱和碳碳双键,常常用来制备具有较高环氧值的环氧亚麻油。Ecochard 等<sup>[20]</sup>利用环氧亚麻油与丙烯酸反应,制备得到环氧亚麻油丙烯酸酯,然后利用端胺基聚环氧丙烷、间苯二甲胺、Priamine 1071 等作为交联剂,通过 Aza-Michael 加成反应制备得到环氧亚麻籽油热固性材料,通过调控 3 种胺类交联剂的比例和用量可以得到从柔软到刚硬的系列环氧亚麻油热固性材料。Supanchaiyamat 等<sup>[21]</sup>在三乙胺、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、十一碳-7-烯和 4-二甲基氨基吡啶等胺类催化剂的存在下,利用环氧亚麻油与生物质基的二元羧酸交联剂(Pripol 1009)固化制得生物质碳含量 99.5% 的高柔性透明薄膜材料,这种材料具有优异的耐久性和热稳定性。

**1.1.4 其它植物油基:**除上述使用的植物油外,研究者还利用棕榈油、桐油、棉籽油、大麻籽油等通过环氧化反应成功制备了系列环氧化植物油。Mu 等<sup>[22]</sup>以棕榈油为原料,通过三步改性法制备得到了含有甲基丙烯酸酯基的环氧树脂单体,并将其与柠檬酸进行固化,制备得到了兼具高力学强度、可循环利用、形状记忆等特性的棕榈油基环氧树脂材料。Zhang 等<sup>[23]</sup>以大麻籽油为原料,首先通过四步法制备了大麻籽油基缩水甘油醚型环氧树脂,然后将其同双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂复合,并与二乙烯三胺固化剂在室温条件下进行固化,制备得到一种玻璃化转变温度在 70~140 °C 的环氧树脂材料。

总的来说,虽然对环氧植物油的研究已经比较

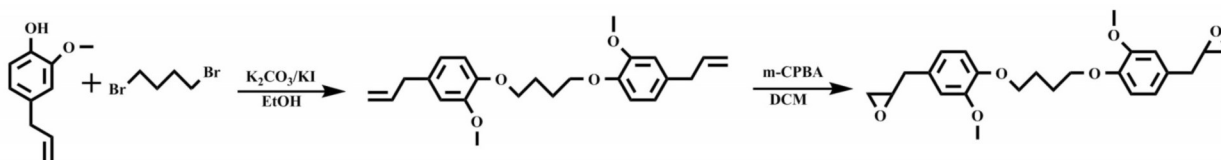


Fig. 1 Synthetic route of eugenol-based epoxy (Eu-EP)<sup>[28]</sup>

成熟,且环氧大豆油和环氧亚麻油已经实现产业化应用。但是,100%使用环氧植物油制备的热固性材料与商用的DGEBA树脂制备的材料在玻璃化转变温度、力学强度和热稳定性方面仍存在明显差距,常常用于非结构性材料领域,如涂料、增塑剂等。这主要是由于植物油基环氧树脂具有较长的柔性脂肪长碳链,且其含有的环氧基团反应活性较低,导致最终制备材料的交联程度有限,且具有柔性骨架结构。

## 1.2 木质素基环氧树脂

为了制备与DGEBA环氧树脂综合性能相当的生物质基环氧树脂,研究者聚焦于开发具有刚性结构的生物质基新型热固性环氧树脂,常见的刚性基团有苯环、呋喃环和松香环等。木质素是自然界中资源最为丰富的生物质资源,分子结构中存在大量的刚性苯环结构,常常被人们用来制备环氧树脂。Zhang等<sup>[24]</sup>通过脱甲基、酚化和羟甲基化等方法,获得了脱甲基木质素、酚化木质素和羟甲基化木质素,然后分别与环氧氯丙烷反应制备得到系列木质素基环氧树脂,包括原料木质素环氧树脂、脱甲基木质素环氧树脂、酚化木质素环氧树脂和羟甲基化木质素环氧树脂,这些木质素基环氧树脂可以作为石油基环氧基体树脂的替代物。王芳等<sup>[25]</sup>利用酶解木质素为原料,通过苯酚-硫酸法进行改性,制备得到酚化木质素,然后与环氧氯丙烷反应制备得到木质素基环氧树脂。结果表明,当木质素基环氧树脂在石油基环氧树脂(E-51)的添加量为5%时,所得材料的拉伸强度最高(55 MPa)。

## 1.3 香草醛基环氧树脂

香草醛是一种可规模化生产的芳香族化合物,可来源于香草豆和木质素。香草醛也是一种生物质资源且具有活性基团酚羟基和醛基,因而受到关注。Liu等<sup>[26]</sup>以香草醛和愈创木酚为原料,通过两步法制备了三官能度的香草醛基环氧树脂单体,并用酸酐作为香草醛基环氧树脂和双酚A型环氧树脂(DER 331)的固化剂,制备得到的香草醛基环氧树脂材料的模量、拉伸强度和热稳定性与DER 331环

氧树脂材料相当。香草醛基环氧树脂材料的 $T_g$ 为187 °C,比DER 331环氧树脂材料高30 °C。Mogheisch等<sup>[27]</sup>以香草醛为原料,通过三步法合成了另外一种三官能度的香草醛基环氧树脂单体,并选用4种胺类或羟基类物质作为固化剂,制备了一系列新型的香草醛基环氧树脂材料。其中,三羟甲基氨基甲烷固化的香草醛基环氧树脂材料的拉伸强度最大(22.9 MPa),断裂伸长率为6.56%,弹性模量为480 MPa。

## 1.4 丁香酚基环氧树脂

丁香酚是一种绿色环保,资源丰富的可再生原料,天然存在于丁香、肉桂、罗勒、肉豆蔻和月桂叶等植物精油中,在食品和化妆品工业中被广泛用作芳香剂。此外,丁香酚也可以从木质素的水解和热降解中获得,还可以利用烯丙基氯与愈创木酚人工合成。随着从木质素获取丁香酚的工艺实现工业化生产,丁香酚的成本会进一步降低,有助于解决其原料成本高的问题。丁香酚具有刚性苯环结构,并且对真菌和细菌表现出良好的抗菌性。Liu等<sup>[28]</sup>以丁香酚与1,4-二溴丁烷为原料,通过两步法制得二官能度的丁香酚基环氧树脂单体,然后再与琥珀酸酐固化制备得到具有自修复性、形状记忆特性、循环利用特性的丁香酚基环氧树脂材料(如图1所示)。

## 1.5 其它生物质基环氧树脂

除了上述生物质原料被用来制备环氧树脂外,研究者们还探索了利用来源于淀粉的异山梨醇<sup>[29]</sup>,来源于松树的松香<sup>[30]</sup>,来源于蔗糖的衣康酸<sup>[31]</sup>,来源于腰果副产物的腰果酚、单宁酸、没食子酸、儿茶酚、原儿茶酸、肉桂酸、白藜芦醇、大豆苷元、柚皮素、木黄酮,以及呋喃基化学品等来制备环氧树脂单体。例如,Petrovi等<sup>[32]</sup>研究了采用4种不同路径将含有羟基的异山梨醇制备成环氧树脂单体或低聚物(如图2所示)。结果表明,采用方法1中的“烯丙基溴取代”和“间氯过氧苯甲酸室温氧化”相结合的两步法制备的异山梨醇基环氧树脂单体的纯度最高,样品的分子量分布较窄,基本上无低聚

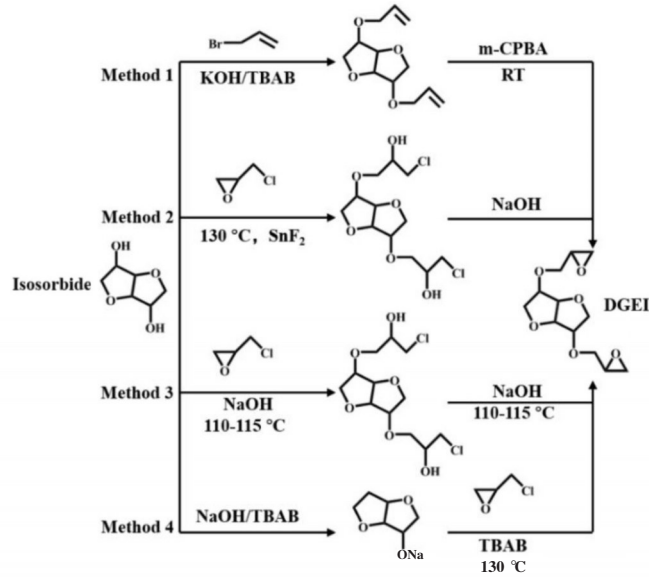


Fig. 2 Four different synthetic routes of isosorbide-based epoxy (DGEI)<sup>[21]</sup>

体存在,且不需要经过复杂的分离提取。

虽然目前研究者已经利用丰富的生物质资源开发了众多的生物质基环氧树脂,然而,这些制备的生物质基环氧树脂单体存在原料产量低、难以实现大规模工业化生产、制备成本高、合成路径复杂、分离提纯困难等问题,以及制备的生物质基环氧树脂材料的综合性能仍需改善的问题,例如:腰果酚由于具有长碳链的脂肪侧链,使其空间位阻大,不利于腰果酚基环氧树脂的固化。因而,仍需寻求原料成本低廉、合成路线简单、产品纯度高的生物质基环氧树脂材料来替代石油基的环氧树脂。

## 2 不同动态化学键构筑的生物质基环氧树脂 Vitrimer 材料

针对目前环氧树脂材料难以可持续循环利用的问题,可以通过在环氧树脂材料体系中引入可逆动态化学键制备 Vitrimer 材料来解决。Vitrimer 材料是一种兼具热塑性材料和热固性材料优点的新型高分子材料,具有可逆动态交联网络结构。在外界刺激(光、热、pH 或催化剂)下, Vitrimer 材料交联网络结构中的化学交联位点会以动态方式进行可逆交换(即旧化学键断裂的同时重组成新化学键),使得原有的交联网络结构发生重排,从而赋予热固性材料循环再利用特性。2011年, Leibler 开创性地将酯交换动态键引入到由环氧树脂与脂肪酸或酸酐反应得到的环氧树脂交联网络中<sup>[9]</sup>,赋予材料良好的可循环利用性和再加工性能。近年来,多种可逆动

态共价键(如酯交换键、席夫碱键、二硫键、硼酸酯键等)已被用来制备具有物理重塑再加工、自修复和化学回收利用特性的 Vitrimer 材料。

### 2.1 基于酯交换反应

酯交换反应是酯与醇(或酸、酯)在催化剂(Lewis 酸或有机碱)或加热条件下生成新酯和新醇(或酸、酯)的反应,基于酯交换反应的 Vitrimer 材料中含有丰富的酯键和羟基,能够在高温下发生酯交换反应从而实现交联网络重排,并赋予材料自修复及再加工等性能。酯交换反应是目前 Vitrimer 材料中研究最多的一种反应。动态酯交换键在高温下可以实现酯基与羟基的动态交换,可以改变其网络拓扑结构,但是交联键的数量不变。Yang 等<sup>[33]</sup>以环氧大豆油 ESO 为原料,在催化剂存在的条件下,利用松香衍生物-富马海松酸(FPA)与 ESO 固化制备得到一种全生物基的 Vitrimer 材料(ESO-FPA)(如 Fig.3(a)所示)。这种材料的  $T_g$  为 65 °C,拉伸强度为 16 MPa。随着具有刚性结构的富马海松酸用量的增加,所制备材料的模量、 $T_g$  和拉伸强度均表现出增加的趋势。由于可逆酯交换反应的存在,ESO-FPA 材料在 140 °C 的乙醇溶液中会发生降解,并在 180 °C 下热压重塑,可重新加工成新的 Vitrimer 材料,材料在 180 °C 也表现出良好的自修复性能(如 Fig.3(b)所示)。Li 等<sup>[34]</sup>利用植物油基的二羧酸与四官能度的环氧树脂固化制备环氧树脂 Vitrimer 弹性体材料。当环氧基与羧基的摩尔比为 1:1 时,所制备的植物油基环氧 Vitrimer 材料(TD-1/1)的拉伸强

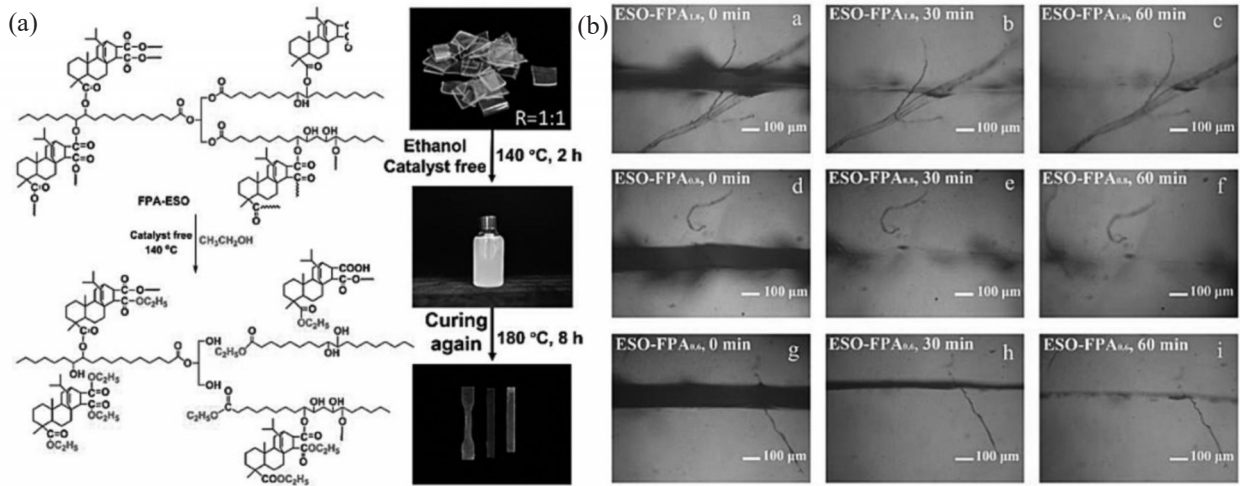


Fig. 3 (a) Illustration of the chemical degradation and remodeling process of the ESO-FPA1.0 Vitrimer<sup>[33]</sup>; (b) optical microscopic images of the ESO-FPA film repaired at 200 °C for different heating time<sup>[33]</sup>

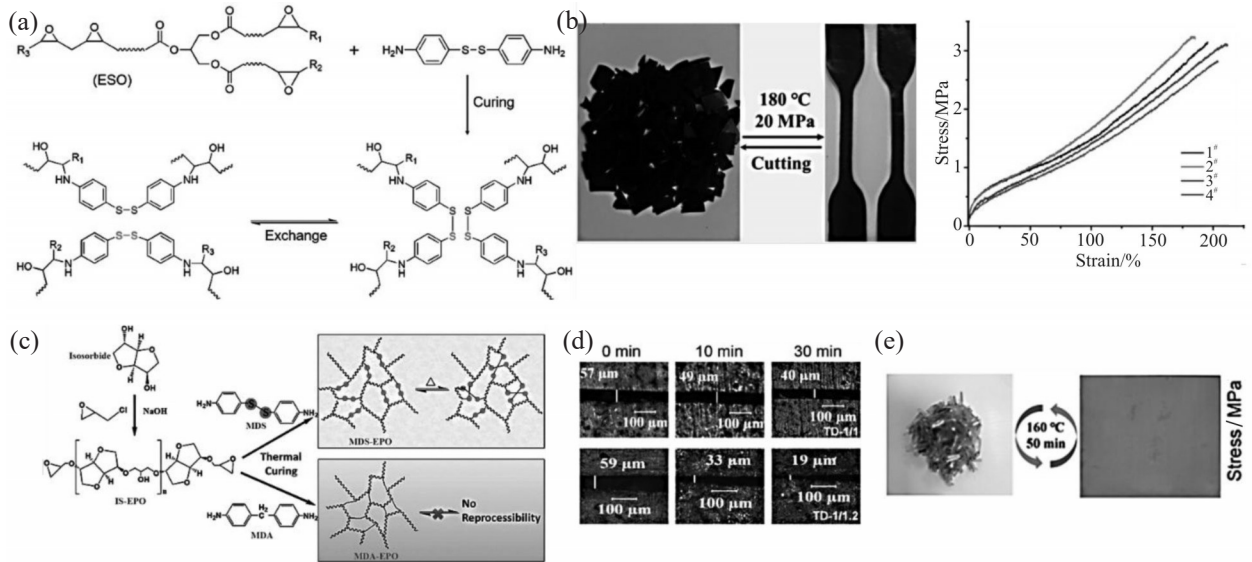


Fig. 4 (a) Preparation of ESOV and network topology rearrangement of ESOV via disulfide exchange reaction<sup>[35]</sup>; (b) physical remodeling photos of ESOV materials and stress-strain curves before and after remodeling<sup>[35]</sup>; (c) synthetic route of isosorbide-based epoxy (IS-EPO)<sup>[36]</sup>; (d) optical microscopic images of MDS-EPO sample repaired at 100 °C for different time<sup>[36]</sup>; (e) remodeling photos of MDS-EPO upon hot-pressing at 100 °C for 1h<sup>[36]</sup>

度为 12.1 MPa, 断裂伸长率为 179.0%。当温度超过 170 °C 时, 材料体系中会发生动态酯交换反应, 因而制得的植物油基弹性体 Vitrimer 材料在 190 °C 的水-磷酸钨酸环境下能发生水解, 并在 200 °C 下热压 2 h 实现物理重塑, 材料在 200 °C 下热压也可以实现自修复, 表现出优良的自修复性、循环再利用性和形状记忆特性。

## 2.2 基于二硫键的交换反应

二硫键也是一种常用且具有代表性的动态化学

键, 与酯交换键相比, 二硫键发生动态可逆交换反应的条件比较温和, 甚至可以在光照或室温无催化剂的条件下实现 Vitrimer 材料的循环利用。基于二硫键的生物基环氧 Vitrimer 材料主要是利用生物基环氧树脂单体与商业化的含有二硫键的固化剂(如 2,2'-二硫代二苯甲酸 (DTBA)、4,4'-二硫代二苯胺 (APDS)、3,3'-二硫代二丙酸和 4,4'-二硫代二丁酸等)制备而成, 这些含有二硫键的固化剂既作为交联剂也为材料体系提供动态共价键。通过二

硫键的重排反应,可实现 Vitrimer 材料的循环再利用。Liu 等<sup>[35]</sup>以 ESO 为原料、4,4'-二硫代二苯胺为固化剂,在无催化剂的条件下通过环氧开环固化反应制得植物油基 Vitrimer 材料(ESOV, 如 Fig.4(a)所示)。由于二硫键的存在,ESOV 材料在热刺激下会重新排列其拓扑结构,在 180 °C, 20 MPa 下热压可实现物理重塑再加工,经过 4 次物理重塑再加工,ESOV 材料的力学性能和化学性能基本保持不变(如 Fig.4(b)所示)。Ma 等<sup>[36]</sup>首先制备了异山梨醇基环氧树脂(IS-EPO),然后以 4',4'-二硫代二苯胺为固化剂制备了含有二硫键的异山梨醇基环氧树脂 Vitrimer 材料(MDS-EPO, 如 Fig.4 (c)所示)。这种材料在 130~170 °C 的条件下能实现应力松弛,在 100 °C 热压 60 min,能够实现自修复(如 Fig.4(d)所示)和物理重塑再加工(如 Fig.4(e)所示)。

### 2.3 基于席夫碱的交换反应

亚胺键(席夫碱结构)也是一种常用的动态化

学键,亚胺键涉及的动态反应过程包括亚胺交换、亚胺置换、缩合/水解等。亚胺键可以通过含有醛基和氨基的化合物反应得到,对于胺类化合物固化的环氧树脂体系,可以在体系中引入含有醛基的化合物来形成动态亚胺键。亚胺键具有较低的反应活化能,可以在无催化剂的低温条件下实现动态键的可逆交换,因而,广泛用于制备 Vitrimer 材料。Liu 等<sup>[37]</sup>以香草醛和 4-氨基苯酚为原料,制备得到一种含有亚胺键的酚类单体(VA),并将其用作甘油三缩水甘油醚(Gte)的固化剂制备得到一种具有亚胺键的生物基环氧 Vitrimer 材料(Gte-VA, 如 Fig.5(a)所示)。结果表明,Gte-VA 材料的弹性模量为 1.6 GPa、拉伸强度为 62 MPa。Gte-VA 材料在 50 °C, 0.1 mol/L 的乙二胺(EDA)溶液中能实现化学回收再循环,循环 1 次后的拉伸强度仍达 60 MPa 以上(如 Fig.5(b)所示);Gte-VA 材料碎片也能在 140 °C, 20 MPa 下热压 10 min 后,实现物理重塑加工,材料在重塑 3 次

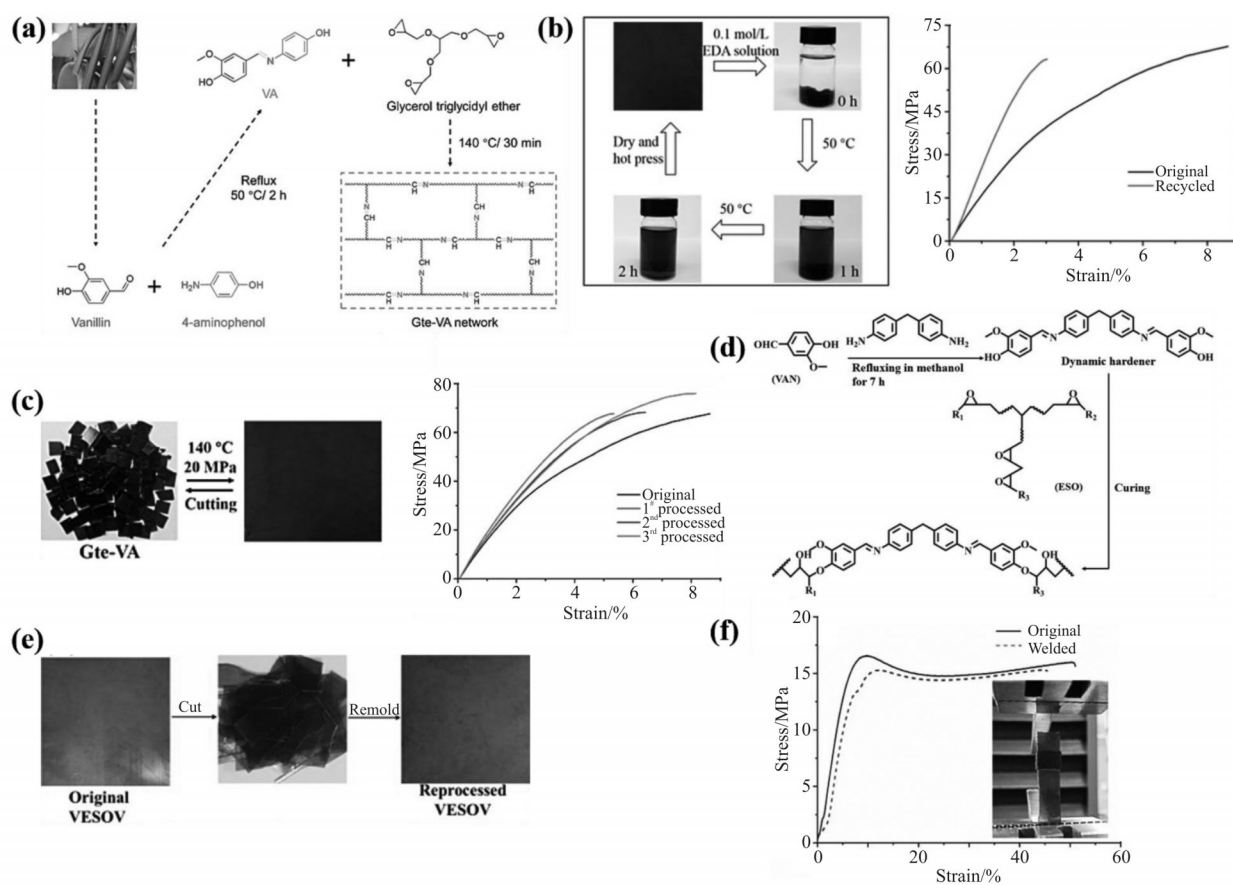


Fig. 5 (a) Synthetic route of VA and the preparation of epoxy Vitrimer<sup>[37]</sup>; (b) chemical recycling process of Gte-VA in 0.1 mol/L EDA solution (solvent: DMF) and tensile curves of original and recycled Gte-VA<sup>[37]</sup>; (c) physical remodeling photos of Gte-VA and tensile curves of original and reprocessed Gte-VA<sup>[37]</sup>; (d) preparation of soybean oil based epoxy Vitrimer using epoxidized soybean oil and vanillin<sup>[38]</sup>; (e) remodeling photos and mechanism of VESOV<sup>[38]</sup>; (f) stress-strain curves of original and welded VESOV sample<sup>[38]</sup>

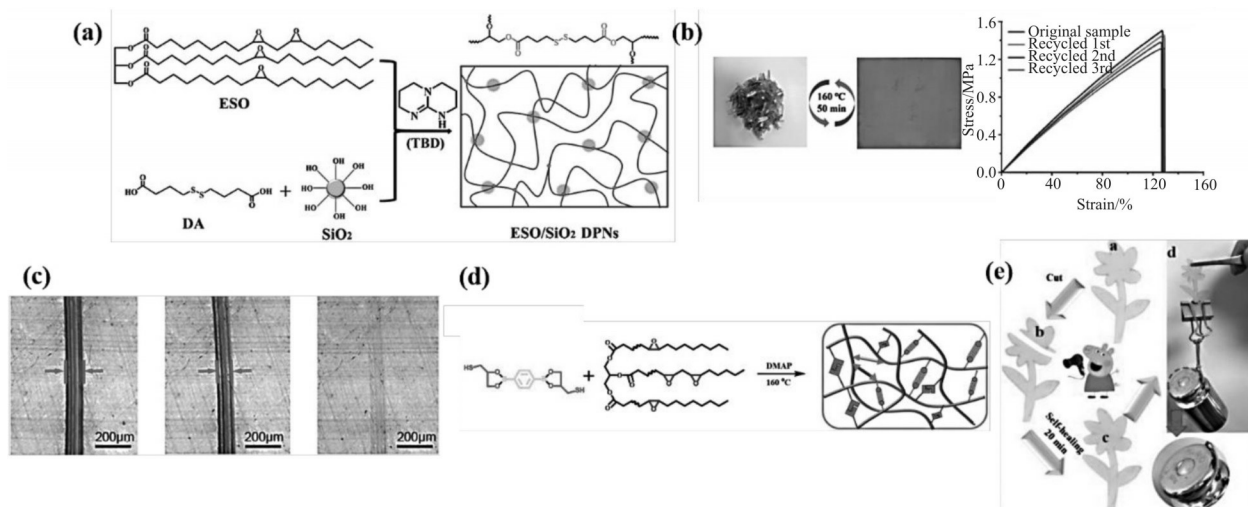


Fig. 6 (a) Synthetic route of ESO-DA/SiO<sub>2</sub> Vitrimer<sup>[39]</sup>; (b) remodeling photos of ESO-DA/SiO<sub>2</sub> Vitrimer and tensile curves of original and reprocessed ESO-DA/SiO<sub>2</sub> samples<sup>[39]</sup>; (c) optical microscopic images of ESO/SiO<sub>2</sub> DPNs sample repaired for different times<sup>[39]</sup>; (d) synthetic route of BERSO Vitrimer<sup>[40]</sup>; (e) self-healing photos of BERSO Vitrimer<sup>[40]</sup>

后,力学性能没有明显的衰减(如图5(c)所示)。这是由于体系中亚胺键的动态可逆交换,实现了网络拓扑结构的重新排列。Zhao等<sup>[38]</sup>以香草醛(VAN)和4',4'-二氨基二苯基甲烷(DAM)为原料,制备得到含有亚胺键的酚类单体(VSB),并将其用于固化ESO制得基于亚胺键的大豆油Vitrimer材料(VESOV,如图5(d)所示)。结果表明,VESOV材料碎片在190 °C,20 MPa的条件下热压5 min后,成功实现物理重塑加工(如图5(e)所示),这归因于材料体系中亚胺键的可逆交换。此外,VESOV样条在150 °C下热压20 min也可以成功焊接在一起,且焊接后样品的拉伸强度与初始样品强度相当(如图5(f)所示)。

#### 2.4 基于多重动态化学键交换反应

在环氧树脂材料体系中引入可逆动态化学键(酯交换键、亚胺键、二硫键、硼酸酯键),可使制备的环氧树脂Vitrimer材料在外界条件(光、热、电、磁、pH)刺激下实现循环再加工和自修复。但是,由于不同的动态化学键具有不同的应力松弛活化能,选用单一类型的动态化学键存在某些局限性,将不同种类的动态化学键引入环氧树脂材料体系中,可实现环氧Vitrimer材料性能的调控。Zhao等<sup>[39]</sup>以ESO为原料,4',4'-二硫代二丁酸(DA)为固化剂、1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)为酯交换促进剂、羟基化改性二氧化硅作为增强材料,制备了基于酯交换键和二硫键的环氧大豆油基Vitrimer材料(ESO/SiO<sub>2</sub> DPNs,如图6(a)所示)。这种材料碎片在

160 °C,10 MPa下热压50 min,成功实现了物理重塑,材料循环利用3次后,其拉伸性能没有明显的衰减(如图6(b)所示)。材料在180 °C的乙二醇溶剂体系下加热可实现化学降解回收,有划痕的材料在120 °C下加热2 min后,划痕宽度从98 μm减少至66 μm,加热5 min后,材料的裂痕实现了完全修复(如图6(c)所示)。Zhang等<sup>[40]</sup>以环氧植物油和二硫醇功能化硼酯为原料,通过热引发环氧反应,制备了具有良好自修复性和再加工性能的生物基环氧树脂Vitrimer材料(BERSO,如图6(d)所示)。BERSO材料的拉伸强度为43.2 MPa、断裂伸长率为25%,且在进行9次物理重塑再加工后,其力学性能仍然保持在80%以上(如图6(e)所示)。

### 3 结语与展望

随着不可再生石油资源的消耗,环氧树脂材料循环利用需求的提升以及可持续循环经济和碳中和成为国际共识,利用来源于自然界的绿色生物质资源来开发具有循环再利用特性的环氧树脂材料成为研发热点。可循环利用的生物基环氧树脂Vitrimer材料作为一种具有独特功能特性的材料,自Leibler在2011年提出以来,在近5年来得到了快速的发展,虽然取得较大进展,但仍存在很多困难和挑战需要解决。

(1)关于环氧Vitrimer材料性能调控的很多基础研究有待加强,明确Vitrimer材料性能调控的机理,从而设计得到使用性能(力学性能、玻璃化转变

温度)和循环再利用性能(物理重塑再加工、化学降解回收、自修复、焊接)平衡兼顾的环氧 Vitrimer 材料。

(2)筛选出成本低且资源丰富易得的生物质资源来开发 100%全生物基的环氧树脂 Vitrimer 材料,有助于进一步促进其商业化应用。现有的环氧树脂 Vitrimer 材料大部分只有环氧树脂基体或者固化剂其中一种组分来自于生物质资源。

(3)无催化剂及在温和条件下(低温、短时间内)实现材料的循环再利用是未来环氧树脂 Vitrimer 材料的发展方向。苛刻的循环条件常常会加速材料的老化,并且大多数催化剂来源于石化资源,具有毒性,存在与环氧树脂相容性差且易迁移消失的问题。

(4)通过引入纳米材料(如碳纤维、纳米纤维素、碳纳米管、镁铝水滑石)或天然纤维(如亚麻、剑麻、黄麻或苧麻等)开发环氧 Vitrimer 复合材料有助于进一步提高环氧 Vitrimer 材料的综合性能,使其能够作为结构材料使用。

(5)探索和开发一些具有独特性能的新型动态化学键,并将其与多种动态键共同引入环氧 Vitrimer 材料体系中,借助多重动态键的协同作用,赋予环氧 Vitrimer 材料独特的功能特性。

(6)开发具有多重刺激(如热、光、电、磁、pH、溶剂)响应的环氧 Vitrimer 材料,从而进一步拓宽材料的应用领域。目前,大部分环氧树脂 Vitrimer 材料的循环利用需要在高温刺激条件下才能实现,这样一方面容易使材料发生老化降解,另一方面带来较大的能耗,不符合绿色环保的理念。

相信随着研究者对生物质基环氧 Vitrimer 材料研究的不断深入,利用资源丰富的生物质资源来开发具有优异使用性能及循环利用性能的环氧 Vitrimer 材料将成为下一代潜在理想材料,有望应用于胶黏剂、涂料、高性能复合材料等领域。

#### 参考文献:

- [1] 周立生, 刘剑侠, 吴淑新, 等. 类玻璃高分子材料的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(1): 585-591.  
Zhou L S, Liu J X, Wu S X, *et al.* Research progress of Vitrimer materials[J]. Materials Reports, 2020, 34(1): 585-591.
- [2] 杨泽文, 张艳艳, 付飞亚, 等. 生物基不饱和和聚酯树脂胶液及其棉织物增强复合材料的制备与性能[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(5): 1084-1090.  
Yang Z W, Zhang Y Y, Fu F Y, *et al.* Preparation and properties of a bio-based unsaturated polyester resin glue and its cotton fabric-reinforced composite[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2018, 39(5): 1084-1090.
- [3] Rahimi A R, Garcia J M. Chemical recycling of waste plastics for new materials production[J]. Nature Reviews Chemistry, 2017, 1: 1-11.
- [4] Chrysanthos M, Galy J, Pascault J P. Preparation and properties of bio-based epoxy networks derived from isosorbide diglycidyl ether[J]. Polymer, 2011, 52: 3611-3620.
- [5] Fache M, Boutevin B, Caillol S. Epoxy thermosets from model mixtures of the lignin-to-vanillin process[J]. Green Chemistry, 2016, 18: 712-725.
- [6] Ma S Q, Liu X Q, Jiang Y H, *et al.* Bio-based epoxy resin from itaconic acid and its thermosets cured with anhydride and comonomers[J]. Green Chemistry, 2013, 15: 245-254.
- [7] Willke T, Vorlop K. Biotechnological production of itaconic acid [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2001, 56: 289-295.
- [8] Hao C, Liu T, Zhang S, *et al.* A high lignin content, removable, and glycol-assisted repairable coating based on dynamic covalent bonds[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2019, 12: 1049-1058.
- [9] 孙文成, 吕香华, 张立. 施工因素对冷拌环氧沥青混合料性能影响[J]. 森林工程, 2022, 38(3): 115-121.  
Sun W C, Lü X H, Zhang L. Influence of construction factors on the performance of cold mixed epoxy asphalt mixture[J]. Forest Engineering, 2022, 38(3): 115-121.
- [10] Zheng J, Zhang M P, Shi H N, *et al.* Vitrimers: current research trends and their emerging applications[J]. Materials Today, 2021, 21: 586-625.
- [11] 陈帅全, 张驰, 王印, 等. 碱热处理生物质碳源材料比选研究 [J]. 森林工程, 2020, 36(5): 99-105.  
Chen S Q, Zhang C, Wang Y, *et al.* Comparative study on biomass carbon source materials for alkali heat treatment[J]. Forest Engineering, 2020, 36(5): 99-105.
- [12] Sahoo S, Khandelwal V, Manik G, *et al.* Sisal fibers reinforced epoxidized nonedible oils based epoxy green composites and its potential applications[M]. Green Composites, 2018: 73-102.
- [13] Güner F S, Yağcı Y, Erciyes A T. Polymers from triglyceride oils [J]. Progress in Polymer Science, 2006, 31: 633-670.



- [14] 张卓, 康思波, 蒋健明, 等. 植物油基环氧树脂的研究进展[J]. 涂层与防护, 2021, 42(5): 53-56.  
Zhang Z, Kang S B, Jiang J M, *et al.* Research progress in vegetable oil-based epoxy resins[J]. Coating and Protection, 2021, 42(5): 53-56.
- [15] Zhao T H, Wu Y, Li Y D, *et al.* High performance and thermal processable dicarboxylic acid cured epoxidized plant oil resins through dynamic vulcanization with poly(lactic acid) [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5: 1938-1947.
- [16] 雷秦阳, 翟梦姣, 张跃宏, 等. 蓖麻油基热固性不饱和聚酯材料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(6): 8-14.  
Lei Q Y, Zhai M J, Zhang Y H, *et al.* Preparation and properties of castor oil-based unsaturated polyester thermosets[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(6): 8-14.
- [17] 张跃宏, 翟梦姣. 双键化香草醇的制备及对双键功能化大豆油树脂性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程. 2021, 37(4): 13-18.  
Zhang Y H, Zhai M J. Preparation of double-bond functionalized vanillyl alcohol and its effect on properties of maleinated acrylated epoxidized soybean oil resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(6): 8-14.
- [18] Fu Q H, Tan J H, Han C H, *et al.* Synthesis and curing properties of castor oil-based triglycidyl ether epoxy resin[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31: 2552-2560.
- [19] Sahoo S K, Khandelwal V, Manik G. Development of completely bio-based epoxy networks derived from epoxidized linseed and castor oil cured with citric acid[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29: 2080-2090.
- [20] Ecochard Y, Aurergne R, Boutevin B, *et al.* Linseed oil-based thermosets by Aza-Michael polymerization[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2020, 122: 1900145.
- [21] Supanchaiyamat N, Shuttleworth P S, Hunt A J, *et al.* Thermosetting resin based on epoxidised linseed oil and bio-derived crosslinker[J]. Green Chemistry, 2012, 14: 1759-1765.
- [22] Mu S L, Zhang Y Q, Zhou J J, *et al.* Recyclable and mechanically robust palm oil-derived epoxy resins with reconfigurable shape-memory properties[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8: 5296-5304.
- [23] Zhang S, Liu T, Hao C, *et al.* Hempseed oil-based covalent adaptable epoxy-amine network and its potential use for room-temperature curable coatings[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8: 14964-14974.
- [24] Zhang Y T, Pang H, Weri D D, *et al.* Preparation and characterization of chemical grouting derived from lignin epoxy resin[J]. European Polymer Journal, 2019, 118: 290-305.
- [25] 王芳, 蒯君涛, 胡高铨, 等. 酚化酶解木质素-环氧树脂/环氧树脂复合材料的合成及性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(12): 2681-2688.  
Wang F, Kuai J T, Hu G Q, *et al.* Synthesis and properties of phenolic enzymatic hydrolysis lignin-epoxy resin/epoxy resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(12): 2681-2688.
- [26] Liu T, Hao C, Zhang S, *et al.* A self-healable high glass transition temperature bioepoxy material based on vitrimer chemistry[J]. Macromolecules, 2018, 51: 5577-5585.
- [27] Mogheiseh M, Karimian R, Khoshsefat M. Vanillin-derived epoxy monomer for synthesis of bio-based epoxy thermosets: effect of functionality on thermal, mechanical, chemical and structural properties[J]. Chemical Papers, 2020, 74: 3347-3358.
- [28] Liu T, Hao C, Wang L W, *et al.* Eugenol-derived biobased epoxy: shape memory, repairing, and recyclability[J]. Macromolecules, 2017, 50: 8588-8597.
- [29] Ma Z Y, Wang Y, Zhu J, *et al.* Bio-based epoxy Vitrimers: reprocessability, controllable shape memory, and degradability [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2017, 55: 1790-1799.
- [30] Liu X Q, Zhang J W. High-performance biobased epoxy derived from rosin[J]. Polymer International, 2010, 59:607-609.
- [31] Ma S Q, Liu X Q, Jiang Y H, *et al.* Bio-based epoxy resin from itaconic acid and its thermosets cured with anhydride and comonomers[J]. Green Chemistry, 2013, 15: 245-254.
- [32] Hong J, Radojčić D, Ionescu M, *et al.* Advanced materials from corn: isosorbide-based epoxy resins[J]. Polymer Chemistry, 2014, 5: 5360-5368.
- [33] Yang X X, Guo L Z, Xu X, *et al.* A fully bio-based epoxy Vitrimer: self-healing, triple-shape memory and reprocessing triggered by dynamic covalent bond exchange[J]. Materials & Design, 2020, 186: 108248.
- [34] Li Y Y, Liu T, Zhang S, *et al.* Catalyst-free Vitrimer elastomers based on a dimer acid: robust mechanical performance,

- adaptability and hydrothermal recyclability[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22: 870-881.
- [35] Liu Y Y, He J, Li Y D, *et al.* Biobased, reprocessible and weldable epoxy Vitrimers from epoxidized soybean oil[J]. *Industrial Crops and Products* 2020, 153:112576.
- [36] Ma Z Y, Wang Y, Zhu J, *et al.* Bio-based epoxy Vitrimers: reprocessibility, controllable shape memory, and degradability [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2017, 55: 1790-1799.
- [37] Liu Y Y, He J, Li Y D, *et al.* Biobased high-performance epoxy Vitrimer with UV shielding for recyclable carbon fiber reinforced composites[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9: 4638-4647.
- [38] Zhao X L, Liu Y Y, Weng Y X, *et al.* Sustainable epoxy Vitrimers from epoxidized soybean oil and vanillin[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8: 15020-15029.
- [39] Zhao S Z, Wang D, Russell T P. Biobased dynamic polymer networks with rapid stress relaxation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9: 11091-11099.
- [40] Zhang C Q, Wang X, Liang D S, *et al.* Rapid self-healing, multiple recyclability and mechanically robust plant oil-based epoxy resins enabled by incorporating tri-dynamic covalent bonding[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9: 18431-18439.

## Progress of Recyclable Bio-Based Epoxy Vitrimer Materials

Tuo Ji<sup>1,2,3</sup>, Yuehong Zhang<sup>1,2,3</sup>, Fei Ma<sup>1,2,3</sup>, Bin Lü<sup>1,2,3</sup>

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, China)

**ABSTRACT:** Vitrimer is an emerging material with unique properties and functions, the biomass-based epoxy Vitrimer materials prepared with biomass resources not only have good mechanical properties and solvent resistance, but also have recyclable characteristics (remodeling and reprocessing, chemical recycling, self-healing), which are expected to solve the sustainable recycling of traditional epoxy thermosets. This paper reviewed the progress of biomass-based epoxy resins prepared using different biomass resources and the biomass-based epoxy Vitrimer materials constructed with different dynamic chemical bonds, and prospected the possible future research trend of biomass-based epoxy Vitrimer materials. It is of great significance for realizing the recycling and sustainable development of epoxy resin materials.

**Keywords:** epoxy resin; biomass; Vitrimer; recycle; dynamic chemical bond