

引用:郑凯,胡杰,李春琳,等. 生物基环氧树脂 Vitrimer 的制备及其闭环回收特性[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2026,39(2):255-262.

Citation: ZHENG Kai, HU Jie, LI Chunlin, LIU Lin, LI Chengjie, MA Juanjuan. Preparation of bio-based epoxy resin Vitrimer and its closed-loop recycling characteristics[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2026,39(2):255-262.

文章编号 1672-6634(2026)02-0255-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025090004

生物基环氧树脂 Vitrimer 的制备及其闭环回收特性

郑凯,胡杰,李春琳,刘霖,李成杰,马娟娟

(江苏海洋大学 环境与化学工程学院,江苏 连云港 222005)

摘要 环氧树脂是目前应用最为广泛的热固性树脂之一,在航空航天、电子封装等领域具有不可替代性。但其依赖石油基原料(如双酚 A)导致的毒性风险及不可回收性,已成为阻碍热固性树脂基复合材料应用和发展的突出问题。基于此,创新性采用生物基环氧大豆油和衣康酸为原料,通过精确调控环氧基与羧基的交联反应,成功开发出一种新型生物基环氧树脂 Vitrimer 材料。通过动态酯交换反应构建可逆交联网络结构,其拉伸强度达到 1.71 MPa,断裂伸长率为 41%,同时实现 6.1 MPa 的超高黏附强度,可粘接多种基材。动态可逆交联网络赋予该环氧树脂 Vitrimer 优异的重加工及物理机械回收性能,经过三次热压重加工后,其力学强度恢复率达 83%。该生物基原料及动态共价键设计为开发下一代高性能绿色热固性树脂及循环利用提供了思路。

关键词 生物基环氧树脂;动态共价化学;闭环回收;力学性能;黏附

中图分类号 TQ323.5

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Preparation of bio-based epoxy resin Vitrimer and its closed-loop recycling characteristics

ZHENG Kai, HU Jie, LI Chunlin, LIU Lin, LI Chengjie, MA Juanjuan

(School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China)

Abstract Epoxy resin is one of the most widely used thermosetting polymers, playing an indispensable role in aerospace and electronic packaging fields. However, its reliance on petroleum-based raw materials such as bisphenol A raises concerns over toxicity and non-recyclability, which significantly hinders the broader application and development of thermosetting resin-based composites. To address these issues, this study innovatively employs bio-based epoxy soybean oil and itaconic acid as raw materials to synthesize a novel bio-based epoxy Vitrimer through precise regulation of the crosslinking reaction between epoxy and carboxyl groups. A reversible crosslinked network formed via dynamic transesterification endowed the material with tensile strength of 1.71 MPa, elongation at break of 41%, and an ultrahigh adhesion strength of 6.1 MPa, enabling effective bonding of diverse substrates. The dynamic reversible network also imparted excellent reprocessability and physical-mechanical recyclability to the epoxy Vitrimer. After three cy-

收稿日期:2025-09-10

基金项目:中国博士后科学基金项目(2024M751205);国家级大学生创新创业训练计划项目(Z202411641637019)资助

通信作者:李成杰,男,汉族,博士,副教授,研究方向:高性能高分子复合材料,E-mail:licj_poly@jou.edu.cn;马娟娟,女,回族,博士,教授,研究方向:能源与环境材料,E-mail:majj0518@hotmail.com。

cles of hot pressing, the material retained 83% of its original mechanical strength. This design strategy based on bio-derived feedstocks and dynamic covalent bonds provides a promising pathway for developing next-generation high-performance green thermosetting resins with enhanced sustainability.

Keywords bio-based epoxy resin; dynamic covalent chemistry; closed-loop recycling; mechanical properties; adhesion

0 引言

环氧树脂是热固性聚合物的主要类别之一,由于其优异的机械性能、高交联密度、较高的热稳定性、良好的化学耐受性和低固化收缩率,常用于涂料、粘合剂、层压材料、电气铸件等^[1-2]。然而,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)更是占到约 90% 的产量。随着人们对双酚 A 生物毒性认识的不断深入,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^[3]。此外,传统热固性环氧树脂不可回收或降解,导致大量废弃物被填埋,并引发消费后环境污染问题^[4]。聚合物行业受到高昂的石油成本和日益严格的废弃物处置法规的严重影响,因此,近年来采用生物基或生物质原料制备生物基环氧树脂成为研究热点。

生物基环氧树脂是指用植物油脂、木质素、纤维素、香草醛、腰果酚等可再生生物质资源为原料,通过交联固化反应制备而成的一类材料。与传统石油基环氧树脂相比,生物基环氧树脂的原料来源广泛,且部分生物基环氧树脂具备可降解性,符合可持续发展要求。Tercjak 等^[5]利用环氧大豆油(ESO)与柠檬酸(CA)两种原料,在无催化剂条件下进行交联,生成 β -羟基酯动态网络,制备出具有自修复性能的环氧体系。当 CA 与 ESO 的化学计量比为 1.0 时,材料在 140 °C 下 1 h 内可完全愈合,修复后材料的拉伸强度恢复至原始样品的 84%。Shan 等^[6]设计了一种含芳香二硫键的生物基环氧弹性体(ESO/SA/DTSA 体系),通过引入动态二硫键,不仅使材料在 200 °C 下仍保持网络结构稳定性,热分解温度达到了 312 °C,且 ESO/SA/DTSA 体系的应力松弛时间随二硫键含量增加而缩短。Chong 等^[7]利用环氧棕榈油(EPO)与柠檬酸的动态酯交换反应制备了生物基环氧树脂,所得材料在 140 °C 下 1 h 内可实现自修复,自修复后的拉伸强度可达 2.89 MPa,为原始强度的 85%。吴剑桥等^[8]采用甘草酸的刚性骨架与环氧大豆油进行交联反应,制备出一种全生物基环氧类玻璃高分子胶粘剂,该胶粘剂初始拉伸剪切强度达 3.42 MPa,经自修复后强度仍能达到原始值的 84%。

在环氧树脂的闭环回收中,动态共价键网络中的酯交换反应起到很重要的作用。在树脂网络中引入可交换的酯键,能够使材料在加热条件下发生拓扑重排,从而实现再加工与回收。最早提出环氧-酸网络的是 Leibler 团队^[9],通过醋酸锌催化酯交换反应,使树脂在 150~250 °C 下发生应力松弛,不仅使树脂具备了类似热塑性塑料的加工性能,还能保持热固性树脂的高温稳定性。通过在树脂网络中引入可交换的酯键,能够使材料在加热条件下发生拓扑重排,从而实现再加工与回收。Meng 等^[10]合成了一种厚朴酚基环氧树脂,可通过酯交换反应实现回收,还可通过降解使其产物用于制备新型胶粘剂,这种树脂含有的天然芳香环结构使材料回收后依然保持优异的热稳定性(最大热分解温度达 451 °C)和介电性能($\epsilon = 9.74$, $\epsilon'' = 0.026$)。Chen 等^[11]研发出一种含磷阻燃环氧树脂,通过引入动态酯键和催化体系,使材料在 200 °C 下 15 min 内便可完成回收,且回收后树脂的拉伸强度达原始强度的 90.1%,借助酯交换反应可调控优化回收效率。虽然以上研究在生物基环氧树脂 Vitrimer 的制备及其闭环回收特性研究取得了一定进展,但对其反应机理及材料升级回收为粘合剂仍需进一步探究。

基于此,本文以环氧大豆油和衣康酸为反应单体,以 3,3'-二硫代二丙酸为共固化剂,利用环氧基与羧基的交联反应合成生物基环氧树脂 Vitrimer,通过动态酯交换反应构建可逆交联网络,通过调控合成与固化工艺,实现交联密度可控,赋予材料高温再加工性能与闭环回收性能,将环氧树脂 Vitrimer 升级回收为具有黏附性能的新材料,探究动态共价键对生物基环氧树脂力学性能的影响机制。

1 实验部分

1.1 原料

环氧大豆油(ESO,分析纯)购自上海易恩化学技术有限公司;衣康酸(IA,分析纯)和 3,3'-二硫代二丙酸

(DTDP,分析纯)购自上海麦克林生化科技股份有限公司;三乙胺(分析纯)购自上海易恩化学技术有限公司;无水乙醇(分析纯)购自天津市永大化学试剂有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 生物基环氧树脂预聚体的制备。将 1.625 g 衣康酸分别与不同质量的 3,3'-二硫代二丙酸(0、0.25、0.5、0.75 和 1 g,其中二硫键含量分别为羧基的 0%、5%、10%、15%和 20%)溶解在 20 g 无水乙醇中完全形成透明溶液,再加入 5 g 环氧大豆油,然后置于 90 °C 的水浴锅中搅拌反应 6 h,得到透明粘稠的预聚体。

1.2.2 生物基环氧树脂的固化成型。将生物基环氧树脂预聚体置于油浴锅中 150 °C 固化 3 h,继续升温至 170 °C 固化 1 h 得到黄色固体,取出放入平板硫化仪中预热 10 min 后,在 10 MPa、180 °C 下热压 10 min 得到生物基环氧树脂。

1.3 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(NICOLET iS10,美国赛默飞世尔公司)分析生物基环氧树脂的结构。采用差示扫描量热仪(DSC214,德国 NETZSCH 公司)对生物基环氧树脂预聚物的固化行为及热反应特性进行表征,升降温速率为 10 K/min,采用氮气气氛。采用扫描电子显微镜(SEM,JEOL JSM-5900LV,日本电子株式会社)观察样品的断面形貌。采用万能材料试验机(Z2005,德国 Zwick/Roell 公司)按照 ISO37-2005 标准对样品进行拉伸性能测试,样品尺寸为 75 mm×4 mm×2 mm,标距为 25 mm,拉伸速率为 2 mm/min。采用万能材料试验机对生物基环氧树脂的黏附性能进行测试,将样品裁剪为 2 cm×2 cm 薄片,均匀贴合于经砂纸打磨且用乙醇清洗处理的不锈钢板表面,通过施加恒定压力持续一定时间确保不锈钢板和样品充分接触,用来模拟实际黏附场景。采用 180°剥离测试法评估样品的黏附强度。将样品一端固定于夹具,试验机以 50 mm/min 的恒定速率进行剥离操作,实时记录样品在剥离过程中的力-位移曲线。

2 结果与讨论

2.1 生物基环氧树脂 Vitrimer 的制备和结构

生物基环氧树脂的制备流程如图 1 所示。首先将 IA 和 DTDP 按照一定比例完全溶解于无水乙醇中,再加入 ESO 后,置于 90 °C 的水浴锅中恒温搅拌反应 6 h,形成透明粘稠的液体。然后,将制备好的液体转移至 150 °C 的油浴锅中固化 3 h,再升温至 170 °C 固化 1 h 形成黄色固体。最后,取出放入经 180 °C 预热 10 min 的平板硫化仪中,在 10 MPa 下热压成型 10 min,得到生物基环氧树脂的样品。

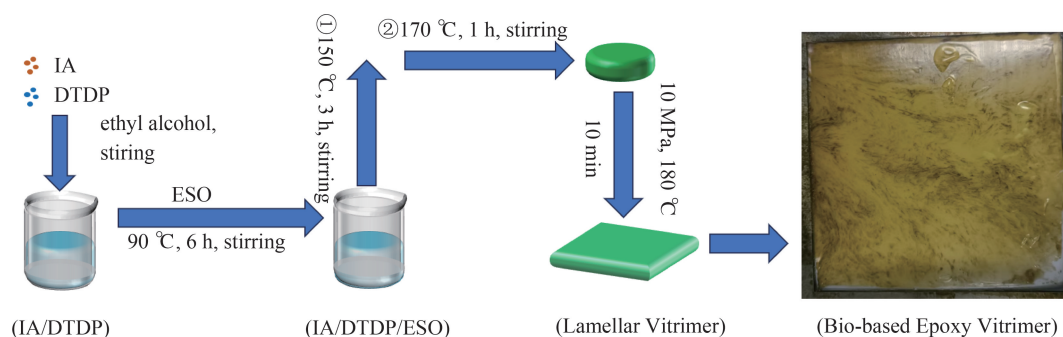
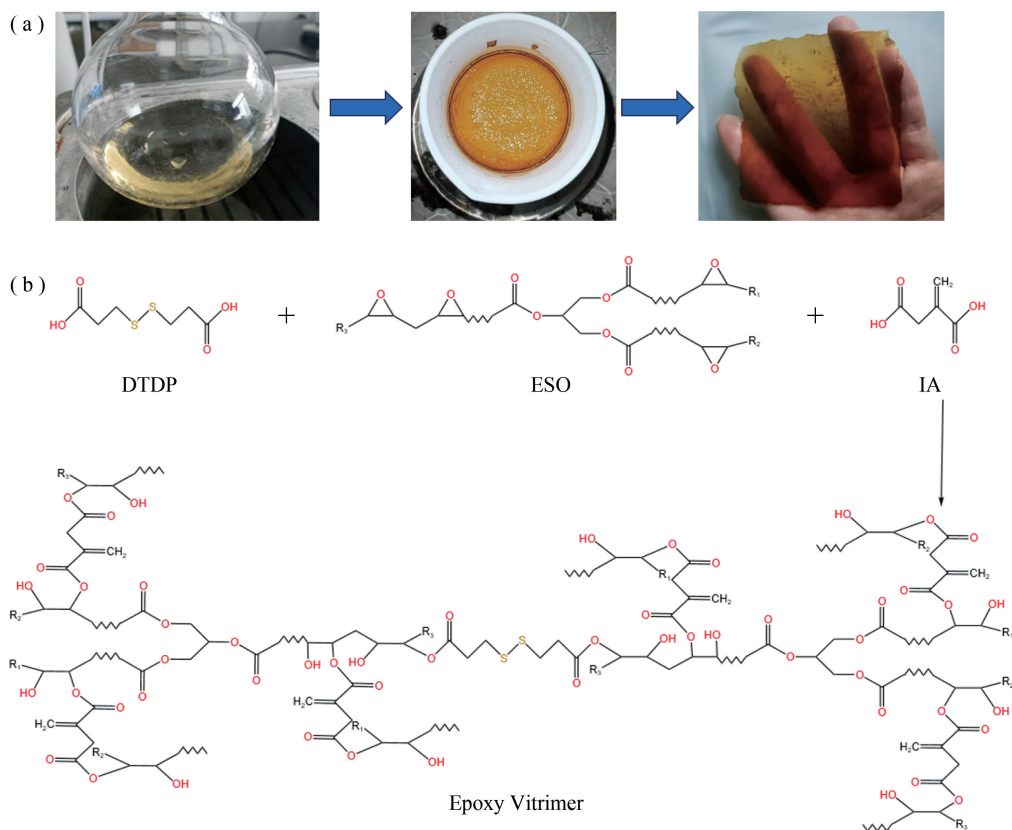


图 1 生物基环氧树脂 Vitrimer 的制备流程图

Fig. 1 Preparation process of bio-based epoxy Vitrimer

本实验中,采用 IA 作为固化剂,DTDP 作为共固化剂。图 2(a)为固化环氧树脂的反应过程实物照片,加入固化剂经过一定时间反应形成交联固体产物。DTDP 通过动态二硫键发挥交联协同作用,IA 中的羧基与 ESO 的环氧基发生开环反应,形成酯键交联网络,构建三维交联网络结构,反应机理见图 2(b)。

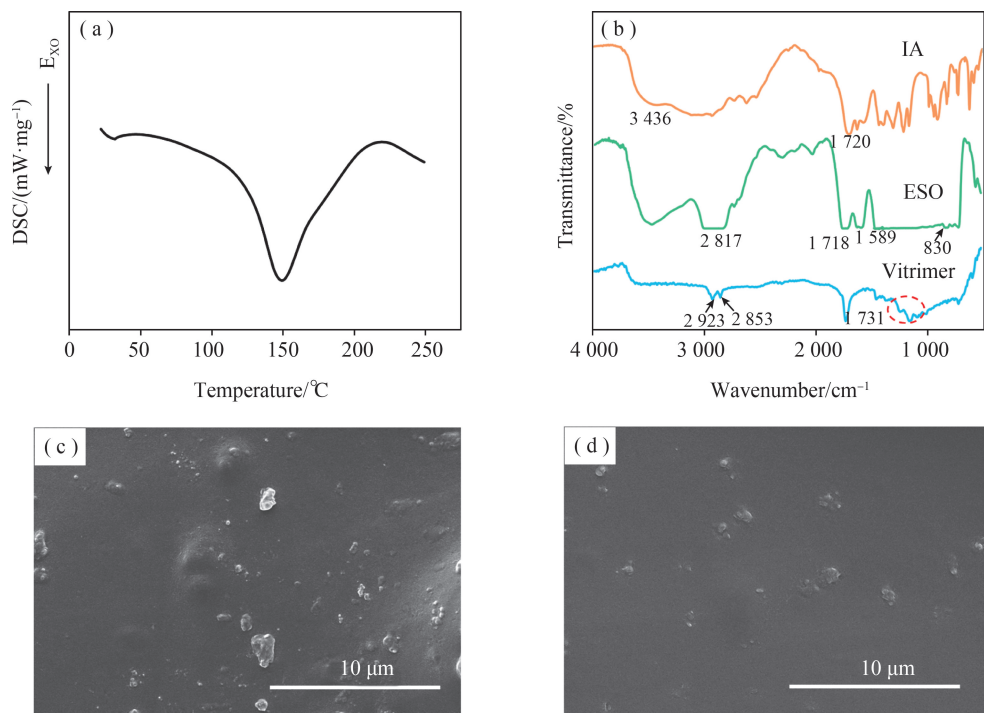
预固化是环氧树脂制备过程中必不可少的一个步骤,在预固化阶段,环氧树脂体系通过可控的热引发条件,促使部分环氧基团与固化剂发生初步交联反应;同时,该过程有利于溶剂的充分逸出,减少固化收缩率。采用差示扫描量热仪(DSC)对环氧树脂预聚体的固化反应温度进行分析,如图 3(a)所示,发现在 150 °C 附近出现明显放热峰,表明该体系在 150 °C 下交联固化形成了 β -羟基酯交联键。因此,该反应体系选择在



注:(a) 实物照片;(b) 衣康酸和 3,3'-二硫代二丙酸与环氧大豆油反应机理。

图 2 环氧树脂固化反应实物照片以及反应机理

Fig. 2 Photos of epoxy resin during crosslinking reaction and scheme of the reaction mechanism



注:(a) DSC 曲线;(b) FTIR 光谱图;(c,d) SEM 照片。

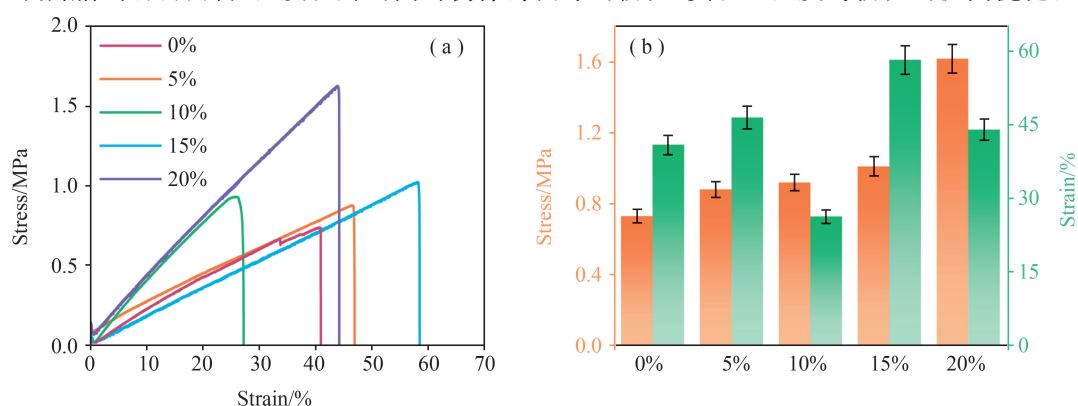
图 3 预固化环氧树脂的 DSC 曲线;环氧大豆油、衣康酸和环氧树脂样品的 FTIR 光谱图;环氧树脂的 SEM 照片

Fig. 3 DSC curve of bio-based epoxy resin; FTIR spectra of epoxy soybean oil, itaconic acid, and epoxy resin samples; SEM images of fractured surfaces of epoxy resin

150 °C 下固化是合理的,后续升温至 170 °C 固化 1 h 可进一步加快环氧树脂固化进程,缩短反应时间。采用傅里叶变换红外光谱对环氧大豆油、衣康酸和环氧树脂样品的结构进行分析,如图 3(b)所示。环氧大豆油在 1 718 和 1 589 cm^{-1} 处出现明显吸收峰,归属于酯基中羰基的伸缩振动,2 817 cm^{-1} 处的吸收峰则归属于长链烷基的 C—H 伸缩振动,830 cm^{-1} 处的吸收峰归属于环氧基伸缩振动吸收峰^[12];衣康酸在 3 436 cm^{-1} 处的强吸收峰源于羧基中羟基的伸缩振动,1 720 cm^{-1} 处的吸收峰对应于羧基中 C=O 键的伸缩振动。合成的生物基环氧树脂 Vitrimer 在 1 731 cm^{-1} 、2 923 cm^{-1} 和 2 853 cm^{-1} 处的特征吸收峰,分别归属于酯基的 C=O 伸缩振动峰和饱和 C—H 伸缩振动峰,表明发生了羧基与环氧基团的酯化反应^[13],使得原有基团特征峰消失,生成了新的结构(β -羟基酯键);同时,在反应后的生物基环氧树脂 Vitrimer 中,环氧基团吸收峰显著减弱甚至消失,表明环氧基团在反应中被大量消耗^[14]。虽然环氧大豆油本身在 1 718 cm^{-1} 也出现酯基峰,但反应后此峰的精确峰位、峰形和相对强度因 β -羟基酯键的生成而改变,且新生成的酯键在 1 100~1 300 cm^{-1} 范围内出现 C—O—C 的不对称伸缩振动峰,也表明该反应的发生。图 3(c,d)为生物基环氧树脂样品不同区域的断面形貌,可以看到样品断面较为平整,不存在明显孔洞等缺陷,无明显团聚现象,表明在固化过程中环氧树脂分子链彼此有效交联,构建出均匀紧密的三维网络结构。

2.2 生物基环氧树脂 Vitrimer 的力学性能

将热压成型后的生物基环氧树脂 Vitrimer 使用标准裁刀制成厚度为 2 mm 的哑铃形试样,系统考察了二硫键比例对材料力学性能的影响,如图 4 所示。随着 3,3'-二硫代二丙酸含量的增加,生物基环氧树脂 Vitrimer 的拉伸强度逐渐升高,最高达到 1.71 MPa。这说明 3,3'-二硫代二丙酸作为共固化剂可以有效增强分子链间的交联密度与相互作用力,从而增强了材料的力学性能。同时,各样品的断裂伸长率均优于传统热固性环氧树脂,表明材料在强度提升的同时仍保持良好的韧性,实现了强度与韧性的协同优化。



注:(a) 拉伸曲线;(b) 拉伸强度和断裂伸长率。

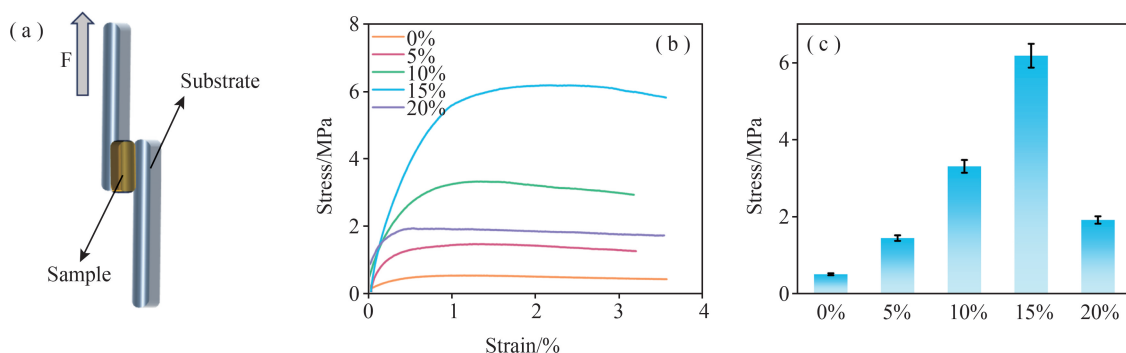
图 4 生物基环氧树脂的应力-应变曲线、拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 4 Stress-strain curves, tensile strength and elongation of bio-based epoxy resins

2.3 生物基环氧树脂 Vitrimer 的黏附性能

图 5(a)为生物基环氧树脂 Vitrimer 黏附性能测试示意图,样品尺寸为 2 cm×2 cm 的薄片,样品两边为经砂纸打磨和乙醇清洗处理的不锈钢板。在测试前,通过施加恒定压力与静置一定时间,确保样品与钢板充分接触。图 5(b,c)为含有不同二硫键比例的生物基环氧树脂 Vitrimer 的黏附拉伸应力-应变曲线及黏附强度。可知,随 3,3'-二硫代二丙酸含量增加,生物基环氧树脂 Vitrimer 的黏附强度逐渐增加,最高可达 6.1 MPa,优于文献报道的环氧树脂基粘结剂的强度。然而,当 3,3'-二硫代二丙酸比例达到 20%时,黏附强度下降至 1.45 MPa。生物基环氧树脂 Vitrimer 优异的黏附强度可能归因于以下机理:一方面,生物基环氧树脂分子中富含活性环氧基、羟基等极性基团,这些基团能与基材表面官能团形成较强的物理或化学相互作用,如氢键或化学键合作用^[15];另一方面,材料良好的润湿性与流动性使其能渗入基材微观孔隙,固化后产生机械互锁,即“钉扎效应”,可进一步增强黏附性能^[16-17]。此外,环氧大豆油中的环氧基与固化剂发生交联反应,构建三维网络结构,可以提升材料的内聚力;内聚力与黏附力的相互协同共同提高了材料的整体黏附性能。当二硫键比例为 15%时,在适度交联程度的同时,化学键作用、“钉扎”效应及三维网络结构产生协同

作用,使应力能够高效传递,从而让黏附性能达到峰值。当进一步增加二硫键比例时,会产生过度交联,导致材料的韧性下降,尽管内聚力可能有所增强,但界面处应力集中加剧,在外力作用下,易引发局部破坏,导致材料整体黏附性能下降。

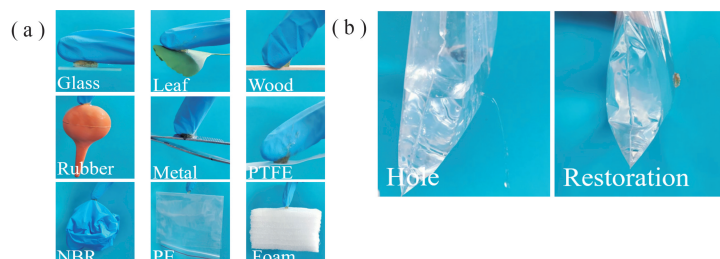


注:(a) 环氧树脂黏附测试示意图;(b) 黏附曲线图;(c) 粘附强度图。

图5 环氧树脂的黏附性能测试示意图和性能图

Fig. 5 Schematic diagram of adhesion performance testing and adhesion performance of bio-based epoxy resins

本研究合成的生物基环氧树脂 Vitrimer 展现出优异的广谱黏附性能。如图 6(a)所示,该材料能够牢固黏附于玻璃、树叶、木材、橡胶、金属、聚四氟乙烯(PTFE)、丁腈橡胶(NBR)、聚乙烯(PE)和泡沫等多种具有不同化学性质的基材表面,实现对具有不同表面和不同化学组成的基材的优良黏附,显示出其出色的界面适应性与黏结通用性。此外,该 Vitrimer 材料在实际应用场景中还表现出良好的密封与修复能力,如图 6(b)所示。将带有孔洞的 PE 塑料袋装水后,使用该环氧树脂 Vitrimer 样品对孔洞进行黏附封堵,可实现长时间有效密封。该实验结果表明,即使在含水条件下,该生物基环氧 Vitrimer 仍能保持优异的黏附性能与界面稳定性,为其在潮湿环境或流体密封等领域的应用提供了实验依据。



注:(a) 生物基环氧树脂黏附各种基材的照片;(b) 含水黏附照片。

图6 生物基环氧树脂黏附各种基材的照片和生物基环氧树脂修补 PE 破洞的照片

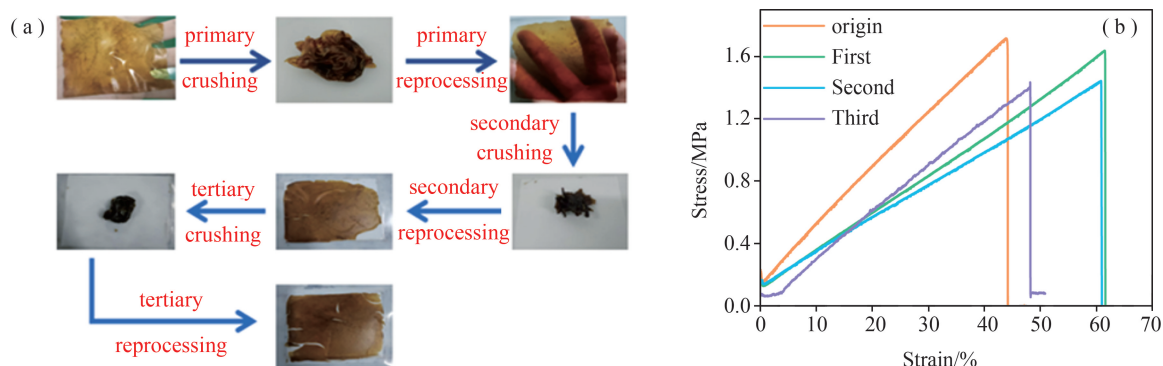
Fig. 6 Photos of bio-based epoxy resin Vitrimer adhering to various substrates and those of bio-based epoxy resin Vitrimer repairing PE hole full of water

2.4 生物基环氧树脂 Vitrimer 的回收特性

2.4.1 物理机械回收。生物基环氧树脂的物理机械法回收重加工,核心在于利用其动态交联网络的可逆重构特性,将交联网络中含有可响应温度的动态键合单元(β -羟基酯键)进行动态交换。高温下,动态键发生可逆解离^[18],使破碎后的颗粒表面呈现活性官能团,外加载荷促使颗粒紧密接触,解离后的官能团通过扩散重新形成跨颗粒的交联结构^[19-20],冷却后形成新的三维网络,从而恢复材料的宏观力学性能。

图 7(a)为生物基环氧树脂 Vitrimer 的三次重加工示意图,将热压成型的环氧树脂样品进行破碎处理,均匀叠放于模具中,放入 180 °C 的平板硫化仪预热 10 min,然后在 10 MPa 压力下热压 10 min。重复上述破碎-预热-热压流程,分别完成后续重加工过程。图 7(b)为三次重加工后生物基环氧树脂 Vitrimer 的拉伸应力-应变曲线,原始样品拉伸强度为 1.71 MPa,第一次重加工后样品的拉伸强度为 1.63 MPa,为初始强度的 95%,第二次、第三次重加工后样品的拉伸强度分别为 1.45 MPa 和 1.43 MPa,分别为初始强度的 84%和 83%,表现出较好的重加工性能与力学强度恢复率。随重加工次数增加,在高温和高压环境下,虽然树脂基

体的分子链能借助可逆 β -羟基酯键进行重组,但机械破碎带来的损伤会逐渐累积,从而使样品的力学性能呈现不可避免的下降趋势。物理机械法通过“破碎-熔融-重组”的物理变化过程实现回收,经三次重加工后的样品仍具备良好的力学性能,验证了物理机械法对生物基环氧树脂 Vitrimer 回收重加工的适用性。

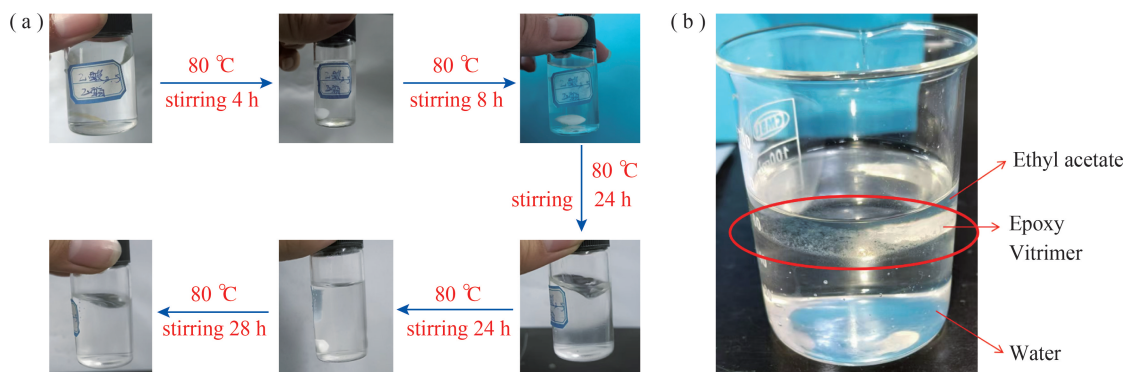


注:(a) 生物基环氧树脂三次重加工示意图;(b) 三次重加工力学性能图。

图7 生物基环氧树脂的三次重加工示意图和力学性能图

Fig. 7 Reprocessing process and mechanical properties of bio-based epoxy resin Vitrimer after three reprocessing processes

2.4.2 溶剂溶解回收。溶剂溶解法是高分子材料回收技术中常用的一种方法,在生物基环氧树脂的回收中具有重要的应用潜力。本研究选取乙酸乙酯作为溶剂,探究其对该生物基环氧树脂的溶解回收效果。如图8(a)所示,将生物基环氧树脂样品浸泡在乙酸乙酯中,然后将其放进80℃的恒温水浴锅中进行搅拌溶解。搅拌4 h后,环氧树脂样品发生了明显的物理变化,原本完整的树脂开始碎裂,形成了若干大小不一的块状物。搅拌8 h后,样品的溶解程度继续加大,块状样品逐渐变小,部分较小的碎片开始溶解于乙酸乙酯中,溶液呈现出轻微的浑浊状态,这表明树脂中的部分分子链已经断裂并分散到溶剂中。当搅拌20 h时,溶液中仍有细小的颗粒存在,尽管经过长时间的搅拌,但溶解程度依旧较低,主要是环氧树脂形成了较为致密的交联结构,溶剂分子难以进一步渗透和破坏树脂的分子链。在搅拌24 h后,环氧树脂几乎完全溶解在乙酸乙酯中,溶液逐渐透明,存在极少量的未被溶解的残留物。轻轻摇晃反应容器,溶液呈现出均匀透明的状态,表明大部分树脂已经与溶剂形成了均相体系。当搅拌时间达到28 h后,瓶内溶液变得清澈透明,完全看不到任何固体颗粒的存在,表明乙酸乙酯完全溶解环氧树脂。



注:(a) 乙酸乙酯溶解环氧树脂的过程照片;(b) 环氧树脂分层回收照片。

图8 乙酸乙酯溶解环氧树脂的过程照片和分层回收照片

Fig. 8 Photos of the process of ethyl acetate dissolving epoxy resin and the phase-separated recovery of epoxy resin

将溶解生物基环氧树脂的乙酸乙酯溶液倒入水中,如图8(b)所示,体系迅速分层,上层为乙酸乙酯,下层为水相,在两相界面处析出原本溶于乙酸乙酯的生物基环氧树脂(白色絮状物)。加入水后,混合溶剂的极性显著升高,水分子通过强氢键作用打破原有溶剂化平衡,既与树脂的亲水基团结合,又通过极性差异迫使疏水链段收缩聚集。环氧树脂分子在极性差异显著的两相界面处选择性析出,验证了通过化学溶解法回收该生物基环氧树脂 Vitrimer 的可行性。

3 结论

本研究成功制备了以衣康酸、3,3'-二硫代二丙酸和环氧大豆油为原料的生物基环氧树脂 Vitrimer,通过优化调整固化工艺,利用羧酸基团与环氧基团的反应生成 β -羟基酯键,结合动态二硫键,形成动态可逆三维交联网络,赋予环氧树脂 Vitrimer 材料优异的力学性能和黏附性能。随 3,3'-二硫代二丙酸含量增加,力学强度逐渐增大,最高达到 1.71 MPa,黏附强度高达 6.1 MPa,优于传统环氧树脂基胶黏剂,并对多种基材表面具有良好的黏附效果。基于动态键的可交换特性,该生物基环氧树脂 Vitrimer 可实现物理机械重加工与化学溶剂回收,力学强度保留率在 80%以上。该生物基环氧树脂 Vitrimer 的开发为可持续高分子材料的设计和特定功能应用领域(如绿色胶黏剂)提供了新思路。

参 考 文 献

- [1] WANG N, FENG X W, PEI J K, et al. Biobased reversible cross-linking enables self-healing and reprocessing of epoxy resins[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(11): 3604-3613.
- [2] 尹伟浩, 桑晓明, 姜骞, 等. 动态共价键在交联树脂降解回收中的进展[J]. *塑料*, 2025, 54(1): 161-166.
- [3] 臧晓玲, 温变英. 高分子材料绿色制造与可持续发展[J]. *中国塑料*, 2021, 35(8): 9-20.
- [4] 张冬梅, 薛文清, 杨永志, 等. 三维钛酸铜钙/环氧树脂-氮化硼复合电介质的介电松弛行为研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(4): 103-110.
- [5] TERCJAK A, GOMEZ-HERMOSO-DE-MENDOZA J, ALTUNA F, et al. Thermo-responsive properties of self-healable thermosets based on epoxidized soybean oil[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 221: 110671.
- [6] SHAN S J, MAI D D, LIN Y L, et al. Self-healing, reprocessable, and degradable bio-based epoxy elastomer bearing aromatic disulfide bonds and its application in strain sensors[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(10): 5115-5124.
- [7] CHONG K L, LAI J C, ABD Rahman R, et al. Self-healable bio-based epoxy resin from epoxidized palm oil[J]. *Chemical Engineering Transactions*, 2021, 89: 379-384.
- [8] 吴剑桥. 基于酯交换反应的生物基环氧类玻璃高分子[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- [9] MONTARNAL D, CAPELOT M, TOURNILHAC F, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 965-968.
- [10] MENG J J, CHEN P F, YANG R, et al. Thermal stable honokiol-derived epoxy resin with reinforced thermal conductivity, dielectric properties and flame resistance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128647.
- [11] CHEN J H, LU J H, PU X L, et al. Recyclable, malleable and intrinsically flame-retardant epoxy resin with catalytic transesterification[J]. *Chemosphere*, 2022, 294: 133778.
- [12] FERDOSIAN F, ZHANG Y S, YUAN Z S, et al. Curing kinetics and mechanical properties of bio-based epoxy composites comprising lignin-based epoxy resins[J]. *European Polymer Journal*, 2016, 82: 153-165.
- [13] XU C H, ZHENG Z J, WU W C, et al. Design of healable epoxy composite based on β -hydroxyl esters crosslinked networks by using carboxylated cellulose nanocrystals as crosslinker[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 181: 107677.
- [14] 谭伏奎, 龚林波, 龚淑玲, 基于氨基树脂-环氧树脂交联固化体系的无皂苯丙树脂性能研究[J/OL]. *陕西师范大学学报(自然科学版)*, 1-9[2026-01-22]. <https://doi.org/10.15983/j.cnki.jsnu.2026010>.
- [15] ZHANG Y, LIU X M, WAN M T, et al. Recent development of functional bio-based epoxy resins[J]. *Molecules*, 2024, 29(18): 4428.
- [16] LI F, NAN S Q, ZHU R, et al. Abundant octadecylamine modified epoxy resin for superhydrophobic and durable composite coating[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2023, 37: e00690.
- [17] 施宏玉, 邢冀琦, 薛培宏, 等. 分子尺度下研究海洋污损生物的吸附机理[J]. *材料导报*, 2023, 37(7): 224-230.
- [18] MAEDA T, OTSUKA H, TAKAHARA A. Dynamic covalent polymers: reorganizable polymers with dynamic covalent bonds[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(7): 581-604.
- [19] 林美, 万晓波, 穆有炳. 仿贻贝粘附蛋白聚合物的研究及动态[J]. *高分子通报*, 2020(1): 1-16.
- [20] LV J, XU P K, HOU D W, et al. Facile preparation of highly adhesive yet ultra-strong poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystals composite hydrogel enabled by multiple networks structure[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 272: 132919.

(责任编辑:蒲锡鹏)