

生物基酚类合成树脂的研究进展

费 璇^{1,2}, 贾云清^{1,3}, 杨茹琳^{1,4}, 卢国君^{1,5}, 马 园^{1,6}

(1. 中国科学院大学, 北京 100049; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201;
3. 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041; 4. 中国科学院青岛生物能源与
过程研究所, 青岛 266101; 5. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190;
6. 中国科学院西安光学精密机械研究所, 西安 710119)

摘要:石油资源的日益枯竭与保护环境的要求促使人们不断探索石油基工业化学品的可持续替代物。可持续化学品主要从天然植物或农业废物获取。由于在制备、使用和后处理过程中具有生物降解性和低毒性, 这些资源可以合成环境友好的新材料。在日常使用的聚合物中, 酚醛树脂、环氧树脂、苯并噁嗪、聚氨酯在电子行业、建筑、防火材料、粘合剂、涂料领域也拥有广泛的用途。本文综述了通过腰果酚、木质素衍生物、香豆素、植物油等农业和工业废弃物中天然酚类替代石油基苯酚及其衍生物来制备上述树脂的研究状况, 以及未来的发展方向。

关键词:生物酚; 酚醛树脂; 环氧树脂; 苯并噁嗪

引言

2016 年全球高分子产量已达到约 3 亿六千万吨, 预计到 2050 年将增加四倍。聚合物的合成在很大程度上都依赖于石油工业, 因其原料需要消耗全球将近 8% 的原油^[1]。石油中提炼的芳族化合物如苯、甲苯、二甲苯, 以及苯的衍生物苯酚、双酚 A 等也被广泛用于制备精细化工品和聚合物。在聚合物骨架中, 芳香族单元具有刚性、疏水性以及阻燃性, 对高性能材料的合成至关重要。如凯夫拉纤维(聚对苯二甲酰对苯二胺)由于其高稳定性和刚性被应用于防弹衣的制备和光纤保护膜等。双酚 A(BPA)是许多聚合物合成中最常用的酚之一, 如聚碳酸酯、环氧树脂、苯并噁嗪等。BPA 具有胚胎毒性^[2], 近年来被明确禁止用于生产婴幼儿奶瓶。但由于使用 BPA 生产的产品具有无色透明、轻巧耐用、抗冲性能突出等优良特性, 目前还是被广泛用于制备涂料、橡胶防老剂、增塑剂、农药等。苯酚是生产一些树脂、杀菌剂和药物的重要原料, 但其同时也是世界卫生组织公布的第三类致癌物, 具有高毒性和腐蚀性。正因此, 近年来对生物基酚类的研究引起了人们广泛的兴趣。且由于石油资源的不可再生、不可持续和不可生物降解的特性, 以及对于环境保护的日益重视, 使得探索合适和有效的生物基替代品成为当务之急。图 1 所示的生物高分子, 如腰果酚、木质素、丁香酚、香豆素等可再生资源, 具有来源丰富、容易降解, 且环境友好等优点^[3]。且它们的芳环上都连有羟基, 具有类似苯酚的反应性, 从而成为了热门的研究对象。

腰果酚是一种淡黄色的酚醛油, 是腰果加工行业的主要酚类污染物, 可以从腰果壳油中通过简单的热处理获取。木质素是一种无色或淡黄色的天然高聚物, 全球年产量约为 4~5000 万吨。丁香酚(4-烯丙基-2-甲氧基苯酚)是丁香油的主要成分(80%~90%), 因其可以起到抗菌、镇痛、抗氧化、抗炎、抗原毒性和抗抑郁的作用, 在药物领域有广泛应用。在结构上, 丁香酚是一种具有酚羟基和烯丙基两个官能团的芳香族化合物, 可以进一步改性, 制备多种衍生物。香豆素是一类有机杂环化合物, 其分子结构中有碳碳双键、碳氧双键, 具有很强的荧光性以及抗菌、抗凝血等生物活性。近年来对香豆素的修饰如芳甲酰化、磺酰化、膦酰化等进一步加强了其功能性, 使之在染料、光学探针等领域引起了人们强烈的兴趣。

我们选取了几种应用广泛、具有代表性的热固性树脂——酚醛树脂、环氧树脂和苯并噁嗪, 综述了近

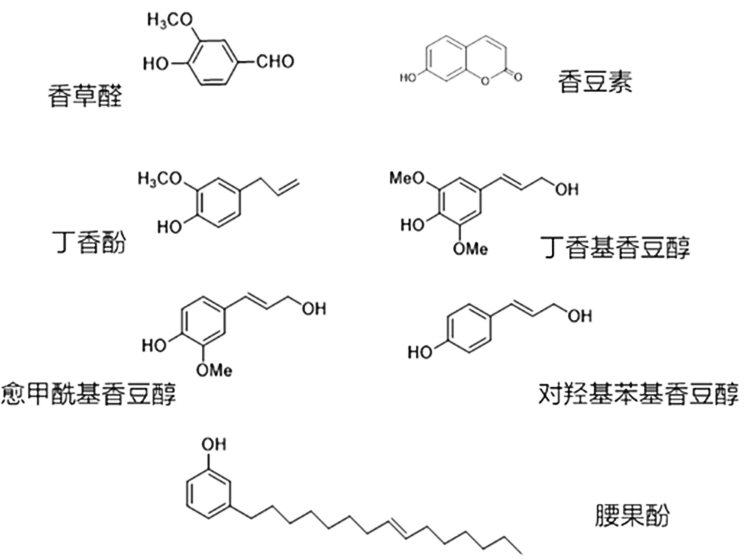


图 1 生物基酚类
Figure 1 Bio-baese phenols

年来使用生物基酚为原料的热固性树脂制备,并通过性能的对比,讨论生物基树脂的优势与不足,探究其发展方向。

1 生物基来源树脂

1.1 酚醛树脂

酚醛树脂(Phenol-Formaldehyde Resin, PF)是第一种人工合成的树脂,由美国科学家 Baekeland 在 1909 年对其实现工业化生产,是由酚类化合物与醛类化合物在酸性或碱性催化剂下,通过缩聚反应生成的。在酸性且苯酚过量时,生成线型热塑性树脂;在碱性且甲醛过量时,生成体型热固性树脂^[4]。由于其原料来源广、易获取、合成工艺成熟,且具有较高的耐热性、优良的抗腐蚀性和尺寸稳定性、燃烧时低烟低毒等优点,而被广泛应用于防腐蚀工程、胶粘剂、涂料、耐火阻燃材料、砂轮片制造等行业^[5]。但酚醛树脂中游离出来的酚和甲醛会对人类的健康造成影响,从而严重限制了酚醛树脂的发展。随着化石能源的日益枯竭、人们环保意识的不断提高,近些年来,对生物基酚醛树脂的研究非常活跃,用生物基酚类代替酚醛树脂中的传统酚类,不仅能够提高其相关性能,还可以降低成本,且环境友好。

1.1.1 木质素 多年以来,科研工作者们分别用物理共混、化学改性等方法对酚醛树脂进行了性能提高、环境友好等方面的研究,而木质素基酚醛树脂表现出了极大的优势。Kimura 等^[6]采用碱法从制浆工业排出的黑液中提取木质素,合成了木质素基酚醛树脂。其木质素的基本骨架与普通木质素有显著差异。由于木质素结构中包含了反应活性更高的 H 型木质素(见图 2),与普通木质素基酚醛树脂和不含木质素的传统酚醛树脂相比,该木质素基酚醛树脂具有良好的耐热性、力学性能、尺寸稳定性和电绝缘性能。Vithanage 等^[7]利用甲酸盐辅助木质素快速热解法(该工艺有效克服了传统木质素热解和脱氢氧化的困难),制备了一种由烷基酚类化合物组成的生物油,可用于合成酚醛树脂。该木质素基酚醛树脂与传统酚醛树脂的性能相当,可用于替代传统的酚醛树脂原料,但其黏附性能有所下降。Li 等^[8]用脱甲基试剂在大气压下切断木质素的甲氧基键,并以此为原料合成了一种快速固化的脱甲基木质素基酚醛树脂。傅立叶变换红外光谱和核磁共振氢谱分析结果表明,木质素分子的化学结构发生了变化,脱甲基试剂将木质素的甲氧基转化为酚羟基,使其具有较高的分子活性,从而提高树脂的固化率,用其制备的胶合板的粘合强度也显著提高,且甲醛释放量明显降低。Yang 等^[9]首次研究了使用纳米级木质素来合成酚醛树

脂。结果表明,该树脂具有更丰富的苯基丙烷单元,更有利于热固化反应,从而提高了木质素的热阻;当纳米级木质素的质量比为 5% 时,能将酚醛树脂的剪切强度从 8.7MPa(传统酚醛树脂)提高到 10.9MPa。这些都与纳米颗粒具有更高的比表面积和活性密切相关。但其热稳定性有所下降。

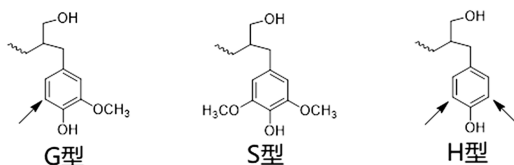


图 2 不同类型的木质素结构单元

Figure 2 Different types of lignin structural units

1.1.2 腰果酚 腰果酚因其分子结构含有酚羟基,且间位上含有长烷基链,因此可以用于改善酚醛树脂的韧性,并且可提高热稳定性。Liu 等^[10]研究了腰果酚基酚醛树脂的热稳定性。热重分析法分析表明,传统酚醛树脂在整个热分解过程中出现四个热失重阶段;而腰果酚基酚醛树脂仅表现出一个明显的失重阶段,且比传统酚醛树脂的最快热失重温度要高 80℃ 左右;另外,两者的热分解活化能分别为 129.70kJ/mol 和 198.81kJ/mol。所以,腰果酚基酚醛树脂表现出更好的热稳定性,在正常使用温度范围(低于 400℃)内更适合用作摩擦制动材料的胶黏剂。Wang 等^[11]以腰果酚、水杨醇和硼酸为原料,制备了一种耐高温性能优良的含硼腰果酚基酚醛树脂,并以其作为基体,通过与纳米 Al_2O_3 粉体、低熔点玻璃、硅纤维压缩成型,制备了一种新型的陶瓷化有机复合材料,与普通玻璃硅复合材料相比,其表现出了更好的抗烧蚀性能。Liang 等^[12]以腰果酚为原料, H_2O_2 和 HCOOH 作为氧化剂,将不饱和碳氧化为羟基,合成了多羟基腰果酚,然后与苯酚、甲醛反应,制备出了发泡酚醛树脂,对苯酚的置换率可达 20%。与传统酚醛树脂相比,其抗压强度和抗弯强度分别提高了 57% 和 56%。Bo 等^[13]合成了一种含磷腰果酚(PCC),并与阻燃剂中间体 DOPO 一起作为原料,制备了含磷腰果酚基酚醛树脂。结果表明,与传统酚醛树脂相比,含 4% PCC 的酚醛树脂的总放热率、最大放热率和平均放热率分别下降 13.55%、33.43% 和 13.42%,且抗压强度和抗弯强度分别提高了 79.59% 和 20.98%。因此,PCC 可以作为苯酚的替代物用于酚醛树脂的合成,克服其高的可燃性和固有的脆性。

1.1.3 生物油 生物油可由再生生物质快速热解得到,其含有大量的酚类成分,生产成本低廉,因此可利用其替代酚醛树脂中石油来源的酚类,且可进一步改善传统酚醛树脂的相关性能,具有广阔的前景^[14,15]。Yu 等^[16]用生物油部分代替苯酚制备了一种生物油基酚醛树脂。当生物油对苯酚的替代率为 10%~20% 之间时,其尺寸更小、更均匀,且抗压强度和抗弯强度分别提高了 10.5%~47.4% 和 25.0%~50.5%。因此,可用其作为合成酚醛树脂的环保型增韧剂。同时,该生物油基酚醛树脂还具有良好的阻燃性能、热稳定性和隔热性能。Dong 等^[17]以玉米秸秆快速热解得到的生物油代替苯酚(代替比例可达 50%),合成了一种可溶性酚醛树脂。研究结果表明,当生物油/苯酚=0.5(质量比)和甲醛/苯酚=1.5(摩尔比)时,合成的生物油基酚醛树脂具有最佳的综合性能(粘附强度 1.92MPa,木材破坏率 90%,甲醛释放量 0.075mg/L),可用作新型环保的木材胶粘剂。Cui 等^[18]以生物油和多聚甲醛为原料合成了一种生物油基酚醛树脂。当生物油替代了 20% 质量比的酚类时,其固化交联度提高,交联结构的分子间作用力增强,具有更高的氧指数和更大的抗弯强度,表明生物油的添加有利于改善酚醛树脂的耐火性和脆性,但其热降解性能会有所下降。

1.2 环氧树脂

环氧树脂是目前应用最为广泛的热固性树脂之一,因其具有优良的附着力、力学性能、电气绝缘性和耐化学性等,被广泛应用于胶粘剂、复合材料、绝缘材料、涂料和电子封装材料等领域。从上世纪 50 年代美国 Devoe-Raynolds 公司首次实现环氧氯丙烷-双酚 A 环氧树脂的工业化开始^[19],环氧树脂的产量以及市场需求量一直居高不下,其生产研究也日趋成熟。但原料双酚 A 会干扰人体内分泌系统,双酚 A 类环

氧树脂具有很高的生物毒性,因此已经有多个国家明令禁止将其应用于食品及人体接触^[20]。因此,生物基来源的环氧树脂具有很大的发展前景。目前,多种生物基化合物已被证实可用于部分或完全替代双酚 A 来生产环氧树脂,如木质素、腰果酚、丁香酚等等。

1.2.1 木质素 木质素具有酚羟基结构,且来源广泛,是合成环氧树脂良好的酚类替代物。由于木质素结构复杂且活性位点少,可通过一些化学降解或改性来提高木质素反应活性。

Xin 等^[21]以环氧氯丙烷和部分解聚木质素为原料,合成了木质素基环氧树脂,并用于沥青改性,通过比较木质素基环氧树脂与工业用环氧树脂 DER332 的固化性能,发现木质素基环氧树脂可以改善沥青粘结剂的高温弹性性能。Wang 等^[22]采用玉米秸秆酶解木质素对双酚 A 型环氧树脂进行改性,研究发现木质素提高了环氧树脂/多胺共混物的最终固化反应转化率,提高了玻璃化转变温度与抗弯强度,但冲击强度有一定的降低。van de Pas 等^[23]以松材为原料,采用温和的氢解反应将天然木质素解聚,然后与环氧氯丙烷反应生成环氧预聚体,木质素衍生的环氧预聚体可替代 25%~75% 当量的双酚 A 二缩水甘油醚,并提高了抗弯模量与抗弯强度,但其热性能有待提高。Jung 等^[24]采用甲醇分馏法提取甲醇溶性硫酸盐木质素,进行木质素环氧化反应,通过环氧氯丙烷加成和环氧化物环重整的两步环氧化反应制备木质素衍生环氧树脂,其 5% 失重热分解温度为 257.1℃,与用于电子应用的环氧树脂相当。木素和木质素是一回事吗?

1.2.2 腰果酚 腰果酚具有长链烷基结构,采用腰果酚合成的环氧树脂,具有高热稳定性与韧性,可应用于耐高温材料以及生物基环氧涂料中。Kanehashi 等^[25]用各种阳离子光引发剂和光敏剂,通过光聚合合法制备了腰果酚基环氧聚合物,研究发现这些紫外光固化后的预聚体在 250~300℃ 范围内热稳定性良好,可作为耐高温材料。Natarajan 等^[26]以腰果酚为原料合成了环氧甲醛树脂与环氧树脂,采用红外光谱和核磁共振光谱对合成的两种腰果酚树脂进行了表征;同时采用热失重法,研究了不同氮气气氛下腰果酚树脂的热稳定性和热降解动力学,发现腰果酚基环氧甲醛树脂具有更好的热稳定性。Nguyen 等^[27]以磷基离子液体为引发剂,与腰果酚基环氧预聚体反应,合成了新型腰果酚基环氧树脂网络。研究证实,生物基环氧化物的存在提高了该树脂的性能,特别是其表面能和断裂韧性,这为开发部分生物基环氧涂料提供了新的途径。Atta 等^[28]以腰果酚为原料,制备了新型无溶剂环氧树脂和聚胺固化剂,作为环氧树脂涂层的替代材料,以保护钢材不受腐蚀。

1.2.3 丁香酚 丁香酚具有一个末端烯炔基团和一个羟基,可用于聚合和化学修饰,此外,丁香酚的脂肪链、甲氧基和芳香化作用有望改善丁香酚衍生聚合物的热稳定性、机械强度等。

Jin 等^[29]以丁香酚为原料,与松香类固化剂交联,得到了一种新型生物基树脂。其中丁香酚含量高达 70.2%(wt)。与双酚 A 环氧树脂性能比较,杨氏模量、硬度和炭化率分别提高了 20%、6.7% 和 111%。丁香酚固有的芳香环与较长且较灵活的对二甲苯醚键连接,当对二甲苯醚键的运动在较高温度下被充分激活时,其连接的丁香酚和对二甲苯段的运动将更容易,从而导致储能模量降低。

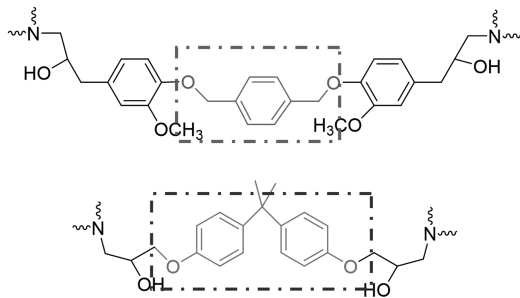


图 3 固化后的丁香酚环氧树脂和双酚 A 环氧树脂网络结构示意图

Figure 3 Schematic diagram of network structure of eugenol epoxy resin and bisphenol A epoxy resin after curing

Francois 等^[30]以异丁香酚、丁香酚或间苯二酚为原料合成了生物基二羟基合成体,用六种不同的生物基酸酐固化,得到完全生物基环氧热固性树脂。这些材料表现出优异的热性能和机械性能,与传统的石油基改性环氧树脂性能相当。Liu 等^[31]以丁香酚为原料,采用温和的合成工艺制备了一系列含有机硅的生物基环氧树脂,采用 4,4'-二氨基苯甲酯固化环氧树脂,并以双酚 A 环氧树脂为对照。热失重分析结果发现,生物基环氧树脂在 325℃ 以下无失重现象,在 800℃ 时具有更高的残留物。Li 等^[32]从丁香酚中提取不同链长的甲基硅氧烷和苯基硅氧烷连接剂,合成的液体环氧单体具有明确的分子结构,而且纯度高,同时这些硅酮桥接双功能环氧树脂的粘度远低于工业用环氧树脂。

1.2.4 香草醛 环氧树脂通常是一种热固性树脂,具有稳定的共价键网络、较高的机械性能和耐化学性,难以回收。而基于香草醛的环氧热固性树脂由于其解决了固化树脂难以二次加工的问题而引起了人们广泛关注。Yu 等^[33]采用异戊二胺固化香草醛的单缩水甘油基结构,制备了一种具有动态亚胺键的香草醛环氧,亚胺化学反应赋予树脂可回收再加工或酸降解。Amarasekara 等^[34]以香草醛为原料,采用电化学二聚法合成了香草醛二聚体,并将其替代双酚 A 用于环氧树脂的制备,所得的环氧树脂的玻璃化转变温度和邵氏硬度均可与工业用双胺改性的环氧树脂相媲美。

1.3 苯并噁嗪

聚苯并噁嗪(PBz)是近年涌现的一类新型热固性聚合物,被认为是酚醛树脂或环氧树脂最有前途的替代品,拥有灵活的分子设计性、优良的热稳定性和极低的固化收缩率。苯并噁嗪由苯酚、伯胺和甲醛制成。通过改变苯酚和胺的结构,可以制备各种各样不同结构的苯并噁嗪(Bz)。PBz 的应用非常广泛,具体包括印刷电路板、微电子工业包装、刹车片粘合剂、阻燃剂和共固化剂等。由于石油价格上涨的明显影响以及大众对环境和健康的广泛关注,大量研究都在寻找新的替代品来减轻石油产品对环境的影响^[35]。其中,生物基酚衍生物可用于替代苯酚、双酚 A 来合成 Bz 单体。

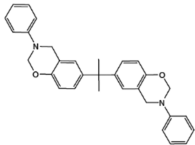
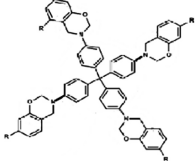
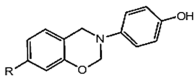
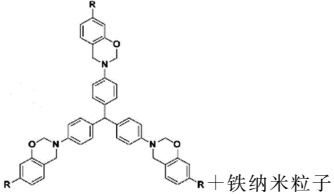
1.3.1 腰果酚 腰果酚基苯并噁嗪延续了苯并噁嗪的固有优点,具有良好的机械性能和热稳定性、低吸水率、近零收缩率以及低介电常数,在涂料、粘合剂和复合材料领域已有报道^[36~39]。腰果酚天然结构中的长链烷基极大地改善了 PBz 的脆性,芳环上羟基的邻对位则是合成 Bz 以及聚合的反应位点。

Agag 等^[40]使用未经纯化的工业级腰果壳油直接用于反应,减少了对环境的影响并提高了效率。Shukla 等^[36]合成腰果酚基苯并噁嗪后与单体硫共聚,随后掺入多壁碳纳米管以增强介电性能。该腰果酚基苯并噁嗪由于低粘度可以充当稀释剂,更因其通过化学键与硫相连减少了硫在电解质中的溶解。最后,得到的复合物可用于充当 Li-S 电池的阴极活性材料。在涂料制备方面,相比于直接使用腰果酚聚合制备人造漆,含有磷腈核的腰果酚基 Bz 单体开环聚合后得到支链漆酚类似物,可用于制备光学透明、无皱的人造漆膜,具有优良的热稳定性、耐化学性与高硬度^[37,41]。使用硼掺杂石墨烯/腰果酚衍生的苯并噁嗪-环氧树脂复合材料进一步提高了阻燃性、玻璃化转变温度(T_g)和冲击强度^[38]。由于亚烷基链带来的空间位阻,腰果酚基的 PBz 熔点低,因而显示出宽的加工窗口。但相应地,其交联密度和 T_g 都很低,且固化温度高。为了改进这些缺点,可以使用带有羧酸基的单体来增加聚合物中芳环的比例,进而提高交联密度及焦炭产率^[39,42]。Arumugam 等^[43]对比研究了三种不同的胺,发现叔胺衍生物可有效降低固化温度。Wazarkar 等^[44]发现侧链基团也会影响固化温度。而相比于羧基,羟基降低固化温度的效果最好,因其可以在更低温度下释放活性质子,从而加速固化反应。掺杂用于封端的铁纳米颗粒也具有降低固化温度和提供超顺磁性的优点^[45]。采用过渡金属硬脂酸盐、对苯磺酸甲酯作为固化促进剂与 PBz 物理共混,也更具有经济性^[46,47]。这些用于研究固化温度的 Bz 单体结构以及热性能总结于表 1 中。

1.3.2 木质素 木质素衍生物中香草醛,阿魏酸和愈创木酚常用于苯并噁嗪的制备。Lloyd 等以聚乙二醇作为溶剂,对儿茶酚和糠胺进行微波辐射,仅在几分钟内快速合成了双苯并噁嗪。Wang 等^[48]使用愈创木酚和糠胺合成出高 T_g 苯并噁嗪。Sini 等^[49,50]使用香草醛合成了具有 55.3% 的高焦炭产率的 Bz,单体上未反应的醛基与聚醚胺反应制备表面活性剂,得到了稳定的微乳液。Phalak 等^[51]用愈创木酚制备了聚(苯并噁嗪-氨基甲酸酯)涂层,有良好的机械、化学和抗腐蚀性能,并发现涂层对金属表面的保护

表 1 固化温度研究中涉及的 Bz 单体热性能,以及相应 PBz 的 T_g 、 $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 和 T_{max}

Table 1 Thermal properties of Bz monomers involved in the curing temperature study and T_g , $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ and T_{max} of the corresponding PBz

Bz 单体	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{10\%}/^\circ\text{C}$	$T_{max}/^\circ\text{C}$	文献
	—	571	598	583	39
	109	—	—	466	42
 $R = \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{N} \text{---} \text{CH}_3$	—	372	410	458	43
	—	—	299	—	44
 + 铁纳米粒子	—	—	—	353	45

效率超过 97%。Yoshikawa 等^[52,53]使用香草醛、多聚甲醛和糠胺合成高 T_g 苯并噁嗪以及双官能苯并噁嗪,其在 200℃左右具有高粘度,可应用于高温粘合剂。Comi 等^[54]研究了阿魏酸、香豆酸、根皮酸等木质素衍生物以及它们的甲基化等价物作为单官能 Bz 单体的前体,获得具有相对高熔融温度的 Bz 单体。但这些具有共轭不饱和链的苯并噁嗪均表现出异常差的热稳定性,并且在聚合温度下部分降解,阻碍了材料的制备,需要加入催化剂来降低聚合温度。

1.3.3 香豆素 香豆素是一类有机杂环化合物,具有很强的荧光性以及抗菌、抗凝血等生物活性。近年来在染料、光学探针、生物材料等领域引起了人们强烈的兴趣。在 7 号位带有羟基的特定香豆素化合物易于合成生物基 Bz 单体。

由 3,4-二氢香豆素合成 Bz 单体及其光二聚化已有报道^[55~59]。Yagci 等^[60]首次尝试将香豆素单元加入到苯并噁嗪结构中,增强了 Bz 的热稳定性。在较短波长(250nm)下照射时,香豆素的光加成反应是可逆的^[61,62]。基于此可逆反应以及链的移动与缠结,可利用光诱导的香豆素二聚化来触发聚苯并噁嗪网络的自修复^[63]。Lin 等^[64]合成了带有羧基的香豆素-苯并噁嗪,并在 UV 条件下与聚(N-乙烯基-2-吡咯烷酮)进行光二聚化,增加了交联密度与热稳定性。也可通过引入烯丙基或炔基等侧基,与其它聚合物或无机材料共混来改善苯并噁嗪树脂的性质,如 Mohamed 等^[65]在香豆素基 PBz 中掺杂碳纳米管,提高了玻璃化转变温度(T_g)和焦炭产率。值得一提的是,聚(三香豆素苯并噁嗪)可制备疏水聚合物涂层^[66]。

2 结论与展望

近年来,出于保护环境的考虑,生物基材料的研究领域正不断扩大。本文只讨论了三类树脂的有限

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2020. 12. 002

实例,还有其它更多的高分子可以使用生物材料制备。在使用这些生物原料的同时,需要注意一些重要的问题,如生物材料的组成会受到环境的极大影响,品质不可控;只利用生物原料的一部分,因此会存在潜在的高成本问题。尽管生物基材料会存在这些问题,但文中已提到很多优良的应用实例。相对于传统方法合成的高分子,生物基高分子有与其相当甚至更好的性能,但同时也存在亟需解决的问题。在酚醛树脂中,生物基酚类及其替代比例的不同能有效克服传统酚醛树脂在某些方面的不足,比如腰果酚制备的含长烷基链侧链的酚醛树脂通常能提高其热稳定性、阻燃性和韧性;木质素衍生物通常可改善力学性能,并降低甲醛的释放量,但同时其耐热性能会有所下降。生物基环氧树脂也有一定不足,如腰果酚由于侧链空间位阻大,不利于树脂固化过程;木质素基环氧树脂的热稳定性也需要进一步改善等。对于苯并噁嗪,木质素衍生物或香豆素化合物制备的高度交联的 PBz 材料都具有良好的热机械性能,但它们的加工性差,加工窗口小。相反,利用腰果酚、漆酚或丁香酚等合成的生物基 Bz 单体虽显示出大的加工窗口,但交联密度低, T_g 低。

总之,在以后的研究中精细化和功能化是未来的发展方向。即通过掺杂纳米颗粒、碳材料或是与其它树脂共聚来弥补自身的短板以达到更优越的性能。可以预测,随着新工艺和新方法的不断出现,生物基酚类合成树脂的发展前景必将更加广阔。

参考文献:

- [1] Monisha M, Amarnath N, Mukherjee S, Lochab B. *Macromol Chem Phys*, 2019, 220(3): 14.
- [2] Lee M S, Lee Y S, Lee H H, Song H Y. *J Occup Med Toxicol*, 2012, 7: 7.
- [3] Valdés A, Ramos M, García-Serna E, Garrigós M D C, Jiménez A. *Reference Module in Food Sciences*: 1~13, Elsevier, 2015.
- [4] Pilato L. *React Funct Polym*, 2013, 73(2): 270~277.
- [5] Hirano K, Asami M. *React Funct Polym*, 2013, 73(2): 256~269.
- [6] Kimura H, Ohtsuka K, Matsumoto A, Ougi T, Ishibashi Y, Yarnano K. *Polym Polym Compos*, 2015, 23(8): 525~534.
- [7] Vithanage A E, Chowdhury E, Alejo L D, Pomeroy P C, Desisto W J, Frederick B G, Gramlich W M. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134(19).
- [8] Li J, Wang W, Zhang S, Gao Q, Zhang W, Li J. *RSC Adv*, 2016, 6(71): 67435~67443.
- [9] Yang W, Rallini M, Natali M, Kenny J, Ma P, Dong W, Torre L, Puglia D. *Mater Des*, 2019, 161: 55~63.
- [10] Liu Y, Du J, Luo J, Feng X Q, Cai Z B, Zhu M J. *Polym Mater*, 2015, 32(2): 165~177.
- [11] Wang F, Huang Z, Liu Y, Li Y. *High Perform Polym*, 2016, 29(3): 279~288.
- [12] Liang B, Li X, Hu L, Bo C, Zhou J, Zhou Y. *Ind Crops Prod*, 2016, 80: 194~196.
- [13] Bo C, Hu L, Chen Y, Yang X, Zhang M, Zhou Y. *J Mater Sci*, 2018, 53(15): 10784~10797.
- [14] Bridgwater A V, Peacocke G V C. *Renew Sust Energ Rev*, 2000, 4(1): 1~73.
- [15] Mohan D, Pittman C U, Steele P H. *Energ Fuel*, 2006, 20(3): 848~889.
- [16] Yu Y, Wang Y, Xu P, Chang J. *Mater*, 2018, 11(11).
- [17] Dong F, Wang M, Wang Z. *Int J Chem React Eng*, 2018, 16(3).
- [18] Cui Y, Hou X, Wang W, Chang J. *Mater*, 2017, 10(6).
- [19] Kumar S, Samal S K, Mohanty S, Nayak S K. *Polym-Plast Technol Eng*, 2016, 57(3): 133~155.
- [20] Vom Saal F S, Hughes C. *Environ Health Perspect*, 2005, 113(8): 926~33.
- [21] Xin J, Li M, Li R, Wolcott M P, Zhang J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4(5): 2754~2761.
- [22] Wang S, Lai Y Y, Yu Y L, Di M W, Shi J Y. *Bioresources*, 2017, 12(4): 7793~7806.
- [23] Van De Pas D J, Torr K M. *Biomacromolecules*, 2017, 18(8): 2640~2648.
- [24] Jung J Y, Park C H, Lee E Y. *J Wood Chem Technol*, 2017, 37(6): 433~442.
- [25] Kanehashi S, Tamura S, Kato K, Honda T, Ogino K, Miyakoshi T. *J Fiber Sci Technol*, 2017, 73(9): 210~221.
- [26] Natarajan M, Murugavel S C. *Polymer Bulletin*, 2016, 74(8): 3319~3340.
- [27] Nguyen T K L, Livi S, Soares B G, Barra G M O, Gérard J F, Duchet-Rumeau J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5(9): 8429~8438.
- [28] Atta A M, Al-Hodan H A, Hameed R S A, Ezzat A O. *Progr Org Coatings*, 2017, 111: 283~293.
- [29] Wan J T, Gan B, Li C, Molina-Aldareguia J, Kalali E N, Wang X, Wang D Y. *Chem Eng J*, 2016, 284: 1080~1093.

- [30] François C, Pourchet S, Boni G, Rautiainen S, Samec J, Fournier L, Robert C, Thomas C M, Fontaine S, Gaillard Y, Placet V, Plasseraud L. *Comptes Rendus Chimie*, 2017, 20(11/12): 1006~1016.
- [31] Liu Y, Dai J Y, Liu X Q, Luo J, You S S, Zhu J, Ma S Q, Jia Z. *J Electr Packaging*, 2017, 139(3): 7.
- [32] Li C, Fan H, Aziz T, Bittencourt C, Wu L, Wang D Y, Dubois P. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6(7): 8856~8867.
- [33] Yu Q, Peng X, Wang Y, Geng H, Xu A, Zhang X, Xu W, Ye D. *European Polymer Journal*, 2019, 117: 55~63.
- [34] Amarasekara A S, Garcia-Obergon R, Thompson A K. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(4).
- [35] Raquez J M, Deleglise M, Lacrampe M F, Krawczak P. *Prog Polym Sci*, 2010, 35(4): 487~509.
- [36] Shukla S, Ghosh A, Sen U K, Roy P K, Mitra S, Lochab B. *ChemistrySelect*, 2016, 1(3): 594~600.
- [37] Otsuka T, Fujikawa S, Yamane H, Kobayashi S. *Polym J*, 2017, 49(3): 335~343.
- [38] Guo W W, Wang X, Gangireddy C S R, Wang J L, Pan Y, Xing W Y, Song L, Hu Y. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 2019, 116: 13~23.
- [39] Lochab B, Varma I K, Bijwe J. *J Therm Anal Calorim*, 2012, 107(2): 661~668.
- [40] Agag T, An S Y, Ishida H. *J Appl Polym Sci*, 2013, 127(4): 2710~2714.
- [41] Ma H X, Xu Z B, Qiu J J, Liu C M. *Polymer*, 2017, 132: 41~50.
- [42] Shukla S, Lochab B. *Polymer*, 2016, 99: 684~694.
- [43] Arumugam H, Krishnan S, Chavali M, Muthukaruppan A. *New J Chem*, 2018, 42(6): 4067~4080.
- [44] Wazarkar K, Sabnis A. *J Coat Technol Res*, 2018, 15(3): 555~569.
- [45] Monisha M, Yadav N, Srivastava S B, Singh S P, Lochab B. *J Mater Chem A* 2018, 6(6): 2555~2567.
- [46] Sharma P, Kumar D, Roy P K. *Polymer*, 2018, 138: 343~351.
- [47] Wang C F, Zhao C H, Sun J Q, Huang S Q, Liu X D, Endo T. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2013, 51(9): 2016~2023.
- [48] Wang C F, Sun J Q, Liu X D, Sudo A, Endo T. *Green Chem*, 2012, 14(10): 2799~2806.
- [49] Sini N K, Bijwe J, Varma I K. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2014, 52(1): 7~11.
- [50] Sini N K, Bijwe J, Varma I. *Polym Degrad Stab*, 2014, 109: 270~277.
- [51] Phalak G A, Patil D M, Mhaske S T. *Eur Polym J*, 2017, 88: 93~108.
- [52] Yoshikawa T, Yagi T, Shinohara S, Fukunaga T, Nakasaka Y, Tago T, Masuda T. *Fuel Process Technol*, 2013, 108: 69~75.
- [53] Yoshikawa T, Shinohara S, Yagi T, Ryumon N, Nakasaka Y, Tago T, Masuda T. *Appl Catal B*, 2014, 146: 289~297.
- [54] Comi M, Lligadas G, Ronda J C, Galia M, Cadiz V. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2013, 51(22): 4894~4903.
- [55] Jiang J Q, Tong X, Zhao Y. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(23): 8290~8291.
- [56] Liu G, Dong C M. *Biomacromolecules*, 2012, 13(5): 1573~1583.
- [57] Kiskan B, Yagci Y. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2007, 45(9): 1670~1676.
- [58] Froimowicz P, Arza C R, Han L, Ishida H. *Chemsuschem*, 2016, 9(15): 1921~1928.
- [59] Kaya G, Kiskan B, Yagci Y. *Polym Chem*, 2019, 10(10): 1268~1275.
- [60] Kiskan B, Yagci Y. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2007, 45(9): 1670~1676.
- [61] Tanaka K. *Molecules*, 2012, 17(2): 1408~1418.
- [62] Huang Y, Dong R J, Zhu X Y, Yan D Y. *Soft Matter*, 2014, 10(33): 6121~6138.
- [63] Kiskan B, Yagci Y. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2014, 52(20): 2911~2918.
- [64] Lin R C, Mohamed M G, Chen T, Kuo S W. *Polymers*, 2017, 9(4): 13.
- [65] Mohamed M G, Hsu K C, Kuo S W. *Polym Chem*, 2015, 6(13): 2423~2433.
- [66] Lin R C, Mohamed M G, Hsu K C, Wu J Y, Jheng Y R, Kuo S W. *RSC Adv*, 2016, 6(13): 10683~10696.

Research Progress of Bio-based Phenolic Synthetic Resins

FEI Xuan^{1,2}, JIA Yun-qing^{1,3}, YANG Ru-lin^{1,4}, LU Guo-jun^{1,5}, MA Yuan^{1,6}

(1. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*; 2. *Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, CAS, Ningbo 315201, China*; 3. *Chengdu Institute of Organic Chemistry, CAS, Chengdu 610041, China*; 4. *Qingdao Institute of Biomass Energy and Bioprocess Technology, CAS, Qingdao 266101, China*; 5. *Technical Institute of Physics and Chemistry, CAS, Beijing 100190, China*; 6. *Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, CAS, Xi'an 710119, China*)

Abstract: The depletion of oil and the urgency to protect the environment have promoted the continuous exploration of sustainable alternatives to petroleum-based industrial chemicals. Sustainable chemicals are mainly derived from natural plant and agricultural waste. Because of their biodegradability and low toxicity during preparation, use, and post-treatment, these resources can synthesize environmentally friendly new processed materials. Among the polymers used daily, phenolic resins, epoxy resins, and polybenzoxazines have a wide range of applications in the electronics industry, construction, fireproofing materials, adhesives, and coatings. This paper reviews the researches of the preparation of the above resins by natural phenols in the agricultural and industrial wastes such as cardanol, lignin derivatives, coumarin, bio-oil etc. and the future development direction.

Key words: Bio-based phenols; Phenolic resins; Epoxy resins; Polybenzoxazines