

分类号：O63

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：2220620114

题 目： 基于结构调节的桐油功能材料合成及性能研究

TITLE: Synthesis and properties of tung oil functional materials based on structural adjustment

学生姓名： 廖盛龙

指导教师： 林英（副教授）

专 业： 化学

研究方向： 功能高分子材料合成与应用

论文答辩日期：2025 年 5 月 10 日

# 安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：廖盛友

日期：2025 年 5 月 20 日

## 安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在\_\_\_\_\_年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：廖盛友

指导教师签名：书荣

日期：2025 年 5 月 20 日

日期：2025 年 5 月 20 日

# 基于结构调节的桐油功能材料合成及性能研究

## 摘 要

随着可持续发展理念的深入推进,天然植物油作为一种环保、可再生的资源,逐渐受到科研界和工业界的关注。桐油(Tung Oil, TO)作为一种具有丰富不饱和键的天然植物油,因其优异的化学反应性和可降解性,成为合成高性能功能性材料的重要原料。本文基于桐油的酯基和共轭三烯结构,采用 Diels-Alder (D-A) 反应和酯交换反应等化学改性手段对桐油及其复合物的结构进行设计来提升其功能性,从结构与性能之间的关系进行了详细的研究和讨论。综上,本研究通过结构调节的方式成功合成了多种桐油基功能材料,深入分析了其性能变化规律及其机理,为桐油在高性能功能材料领域的开发和应用提供了新的思路和方法,具有较大的应用潜力和经济价值。

本文的具体研究内容如下:

1、以桐油为原料,通过酯交换反应和酯化反应合成了侧链携带共轭双键且具有端双键的桐油基单体(TOMA 和 TOA)。利用简单的溶液自由基聚合方法,成功制备了侧链携带共轭双键的桐油基聚合物(PTOMA 和 PTOA)。随后,以接枝了马来酰亚胺基团的大分子壳聚糖衍生物(CS-MUDA)作为交联剂,以溶液共混的方式通过可逆的 D-A 共价键协同超分子氢键交联桐油基聚合物形成动态网络,制备生物物质功能性复合树脂(PTOMA-CS-X 和 PTOA-CS-X)。通过精确调控交联剂的用量,制备了具有不同交联度的热固性树脂材料,并通过

傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 技术验证了复合树脂的成功合成。由于树脂材料中热可逆动态键的存在,除了提高了材料的机械性能还赋予了材料具有可再加工性的潜力。此外,壳聚糖骨架上的氨基和羟基可供丰富氢键的构建,进而以弱物理交联的方式增加材料的稳定性和强度,同时将赋予材料良好的形状记忆潜能。使用全生物质原料通过可逆共价键的方式构建热固性树脂,为多功能性生物质热固性树脂的开发和设计提供了一种潜在的策略。

2、基于前述工作所制备的多功能性生物质热固性树脂,通过万能试验机、差示扫描量热仪 (DSC) 和热重分析仪 (TGA) 来探究交联密度对其机械性能和热性能的影响。结果表明,该材料最大应力可达 7.61 MPa, 杨氏模量最大可达到 65.19 MPa, 玻璃化转变温度能够在一定范围内实现调控以及  $T_{d5\%}$  (5%失重温度) 约为 212-219 °C,  $T_p$  (最大热分解温度) 出现在 500 °C 左右。基于复合树脂材料中动态 D-A 共价键和氢键的存在,分别为其提供了可修复性和热诱导的形状记忆特性。含有丰富功能基团的壳聚糖衍生物除了作为大分子交联剂通过控制交联密度来调节机械性能外,还在赋予复合树脂质子导电性方面发挥了关键作用 (在 105 °C 下, PTOA-CS-50 的质子导电性为  $3.19 \times 10^{-4} \text{ mS/cm}$ )。此外,复合树脂具有良好的再加工性能,并在重新加工前后展现出良好的弹性恢复性能(首次循环后约 98%)。考虑到所设计的网络结构及其可调节的聚合物功能性,所提出的策略为基于可再生生物质的高性能功能性复合树脂的设计与开发提供了潜在的应用方向。

3、以桐油为原料，采用酯交换反应、酯化反应及 D-A 加成反应合成了具有端双键和侧链酸酐基团的桐油基单体（TMA）。随后通过自由基聚合法合成了桐油基聚合物 PTMA，进一步经酸酐水解制得侧链上携带羧基的桐油聚合物 PTMTA。接着，采用溶液共混法将该聚合物与拥有丰富羟基的酚化木质素进行复合，基于超分子氢键的作用实现了简单的物理交联，最终形成了动态网络结构的生物质功能性弹性体(PTMTA-PL-X)。通过一系列表征，验证了该材料在机械性能和热性能方面的优异表现。此外，材料中可逆氢键网络的存在赋予其优良的多重回收性能。该弹性体表现出较好的柔韧性和较低的表面能，能够与基材表面形成良好的粘附效果，赋予了材料优异的粘附性能。基于其优异的机械性能、热稳定性、多重回收性能和良好的粘附特性，本研究为多功能生物基弹性体材料的制备奠定了基础。

**关键词：**桐油，Diels-Alder 反应，生物质，氢键，功能高分子材料

# **SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TUNG OIL FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON STRUCTURAL ADIUSTMENT**

## **ABSTRACT**

With the deepening of the concept of sustainable development, natural plant oils, as an environmentally friendly and renewable resource, have gradually attracted attention from both the scientific research and industrial communities. Tung oil (TO), a natural plant oil with abundant unsaturated bonds, has become an important raw material for synthesizing high-performance functional materials due to its excellent chemical reactivity and biodegradability. This paper focuses on the ester groups and conjugated triene structure of tung oil and employs chemical modification methods such as Diels-Alder (D-A) reaction and transesterification to design the structure of tung oil and its composites, aiming to enhance their functionality. A detailed study and discussion of the relationship between structure and performance are presented. In conclusion, this research successfully synthesized various tung oil-based functional materials by structural modulation, thoroughly analyzing the performance variation patterns and underlying mechanisms, providing new ideas and methods for the development and application of tung oil in the field of high-

performance functional materials, with significant application potential and economic value.

The specific research content of this paper is as follows:

1. Tung-oil-based monomers (TOMA and TOA) carrying conjugated double bonds in their side chains and having terminal double bonds were synthesized by transesterification and esterification reactions using tung oil as raw material. Tung-oil-based polymers (PTOMA and PTOA) with conjugated double bonds in the side chains were successfully prepared by a simple solution free radical polymerization method. Subsequently, a macromolecular chitosan derivative (CS-MUDA) grafted with maleimide groups was used as a crosslinker, and a dynamic network was formed by reversible D-A covalent bonds in a solution blending mode with supramolecular hydrogen bond crosslinking tung-oil-based polymers, and biomass functional composite resins (PTOMA-CS-X and PTOA-CS-X) were prepared. By precisely adjusting the dosage of crosslinker, thermosetting resin materials with different degrees of crosslinking were prepared, and the successful synthesis of composite resin was verified by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) technology. The presence of thermoreversible dynamic bonds in the resin materials not only enhanced their mechanical properties but also provided potential reprocessability. Furthermore, the amino and hydroxyl groups on the chitosan backbone can be used to enrich the construction of hydrogen

bonds, thereby increasing the stability and strength of the material in a weak physical cross-linking manner, and at the same time, it will give the material good shape memory potential. The construction of thermosetting resins by reversible covalent bonding using whole biomass feedstock provides a potential strategy for the development and design of versatile biomass thermosetting resins.

2. Based on the above-mentioned work, the multifunctional biomass thermosetting resin was prepared by universal testing machine, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analyzer (TGA) to explore the effects of crosslinking density on its mechanical properties and thermal properties. The results showed that the material could achieve a maximum stress of 7.61 MPa, with a maximum Young's modulus of 65.19 MPa. The glass transition temperature could be regulated within a certain range, and the  $T_{d5\%}$  (temperature at 5% weight loss) was approximately 212-219 °C. The  $T_p$  (maximum decomposition temperature) appeared around 500 °C. The presence of dynamic D-A covalent bonds and hydrogen bonds in the composite resin provided self-healing and thermally induced shape memory properties, respectively. The chitosan derivative with abundant functional groups not only acted as a macromolecular crosslinking agent to adjust the mechanical properties by controlling the crosslinking density but also played a crucial role in imparting proton conductivity to the composite resin (with a proton conductivity of  $3.19 \times$

$10^{-4}$  mS/cm for PTOA-CS-50 at 105 °C). Furthermore, the composite resin demonstrated excellent reprocessability and exhibited good elastic recovery after reprocessing (approximately 98% after the first cycle). Considering the designed network structure and its tunable polymer functionality, the proposed strategy offers a potential application direction for the design and development of high-performance functional composite resins based on renewable biomass.

3. Tung-oil-based monomer (TMA) containing terminal double bonds and side-chain acid anhydride groups was synthesized using ester exchange reaction, esterification reaction, and D-A addition reaction with tung oil as the raw material. Subsequently, the tung-oil-based polymer PTMA was synthesized via free radical polymerization, and further hydrolyzed by anhydride to produce the tung oil polymer PTMTA with carboxyl groups on the side chains. Then, the polymer was compounded with phenolated lignin, which possesses abundant hydroxyl groups, by solution blending. A simple physical crosslinking based on supramolecular hydrogen bonding was realized, ultimately forming a biomass functional elastomer with a dynamic network structure (PTMTA-PL-X). Through a series of characterizations, the excellent performance of the material in terms of mechanical and thermal properties was verified. Moreover, the presence of the reversible hydrogen bond network imparted excellent multiple recyclability. The elastomer exhibited good flexibility, low

surface energy, and formed strong adhesion with the substrate, resulting in superior adhesive properties. Based on its outstanding mechanical performance, thermal stability, multiple recyclability, and excellent adhesion characteristics, this study lays the foundation for the preparation of multifunctional bio-based elastomeric materials.

Author: Liao Shenglong (Chemistry)

Supervisor by: Lin Ying

**KEY WORDS:** Tung oil; Diels-Alder reaction; Biomass; Hydrogen bonds; Functional polymer materials

## 目录

|                                                |    |
|------------------------------------------------|----|
| 第 1 章 绪论.....                                  | 1  |
| 1.1 引言.....                                    | 1  |
| 1.2 桐油及其化学改性.....                              | 1  |
| 1.2.1 Diels-Alder 反应.....                      | 2  |
| 1.2.2 酯交换反应.....                               | 4  |
| 1.2.3 聚合反应.....                                | 5  |
| 1.2.4 Friedel-Crafts 反应（傅-克反应）.....            | 8  |
| 1.2.5 “巯基-烯”点击反应.....                          | 9  |
| 1.2.6 环氧化反应.....                               | 11 |
| 1.3 功能高分子材料.....                               | 12 |
| 1.3.1 导电高分子材料.....                             | 13 |
| 1.3.2 光电高分子材料.....                             | 14 |
| 1.3.3 智能高分子材料.....                             | 15 |
| 1.3.4 生物医用高分子材料.....                           | 17 |
| 1.3.5 环境友好型高分子材料.....                          | 18 |
| 1.4 课题研究的主要内容.....                             | 19 |
| 1.4.1 课题设计的思路与内容.....                          | 19 |
| 1.4.2 本研究特色之处.....                             | 21 |
| 第 2 章 多功能性桐油基复合树脂的构造及表征.....                   | 22 |
| 2.1 引言.....                                    | 22 |
| 2.2 实验部分.....                                  | 23 |
| 2.2.1 实验试剂与仪器.....                             | 23 |
| 2.2.2 N-羟基烷基脂肪酰胺 TOH 的合成.....                  | 24 |
| 2.2.3 桐油单体 TOMA 和 TOA 的合成.....                 | 24 |
| 2.2.4 梳状桐油聚合物 PTOMA 和 PTOA 的合成.....            | 25 |
| 2.2.5 11-马来酰亚胺十一酸改性壳聚糖 CS-MUDA 的合成.....        | 25 |
| 2.2.6 桐油基热固性树脂 PTOMA-CS-X 和 PTOA-CS-X 的制备..... | 26 |

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| 2.3 测试与表征.....                                               | 27 |
| 2.4 结果与讨论.....                                               | 28 |
| 2.4.1 TOH、TOMA 和 TOA 的合成.....                                | 28 |
| 2.4.2 PTOMA 和 PTOA 的合成 .....                                 | 29 |
| 2.4.3 CS-MUDA 的合成 .....                                      | 31 |
| 2.4.4 桐油基热固性树脂 PTOMA-CS-X 和 PTOA-CS-X 的合成 .....              | 32 |
| 2.5 本章小结.....                                                | 33 |
| 第 3 章 多功能性桐油基复合树脂的性能及应用研究.....                               | 34 |
| 3.1 引言.....                                                  | 34 |
| 3.2 实验部分.....                                                | 35 |
| 3.2.1 实验试剂及仪器.....                                           | 35 |
| 3.2.2 多功能性桐油基复合树脂的热性能测试.....                                 | 36 |
| 3.2.3 多功能性桐油基复合树脂的力学性能测试.....                                | 36 |
| 3.2.4 多功能性桐油基复合树脂的再加工性能测试.....                               | 37 |
| 3.2.5 多功能性桐油基复合树脂的形状记忆性能测试.....                              | 37 |
| 3.2.6 多功能性桐油基复合树脂的吸水率 (WU)、溶胀率 (SR) 和离子<br>交换容量(IEC)测试 ..... | 37 |
| 3.2.7 多功能性桐油基复合树脂的质子电导率 ( $\sigma$ ) 测试 .....                | 38 |
| 3.3 结果与讨论.....                                               | 38 |
| 3.3.1 多功能性桐油基复合树脂的热性能.....                                   | 38 |
| 3.3.2 多功能性桐油基复合树脂的力学性能和弹性恢复.....                             | 42 |
| 3.3.3 多功能性桐油基复合树脂的再加工性能.....                                 | 44 |
| 3.3.4 多功能性桐油基复合树脂的形状记忆性能.....                                | 51 |
| 3.3.5 多功能性桐油基复合树脂的离子交换容量和质子传导.....                           | 52 |
| 3.4 本章小结.....                                                | 59 |
| 第 4 章 桐油基非共价作用弹性体的合成与性能研究.....                               | 60 |
| 4.1 引言.....                                                  | 60 |
| 4.2 实验部分.....                                                | 61 |
| 4.2.1 实验试剂与仪器.....                                           | 61 |

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 4.2.2 N-羟基烷基脂肪酰胺 TOH 的合成 .....    | 62 |
| 4.2.3 桐油单体 TMA 合成.....            | 62 |
| 4.2.4 羧基化桐油聚合物 PTMTA 的合成 .....    | 62 |
| 4.2.5 酚化木质素 PL 的合成.....           | 64 |
| 4.2.6 桐油基弹性体 PTMTA-PL-x 的制备 ..... | 64 |
| 4.3 测试与表征.....                    | 65 |
| 4.4 结果与讨论.....                    | 66 |
| 4.4.1 TOH、TOMA 和 TMA 的合成.....     | 66 |
| 4.4.2 PTMA 和 PTMTA 的合成 .....      | 67 |
| 4.4.3 PL 的合成.....                 | 69 |
| 4.4.4 PTMTA-PL-X 的合成 .....        | 70 |
| 4.4.5 PTOMA-BDB-x 的热性能.....       | 71 |
| 4.4.6 PTOMA-BDB-x 的力学性能.....      | 72 |
| 4.4.7 PTMTA-PL-X 的粘附性能 .....      | 74 |
| 4.4.8 PTMTA-PL-X 的可回收性能 .....     | 75 |
| 4.5 本章小结.....                     | 77 |
| 第 5 章 结论与展望.....                  | 78 |
| 5.1 结论.....                       | 78 |
| 5.2 展望.....                       | 79 |
| 参考文献: .....                       | 80 |
| 硕士期间成果情况.....                     | 92 |
| 致谢.....                           | 93 |

## 第 1 章 绪论

### 1.1 引言

随着材料科学的不断进步以及社会对功能材料需求的不断增加,功能材料的研究已成为当前研究的一个重要方向。这类材料能够在特定环境下展现出特有的物理、化学或机械特性,因此在电子<sup>[1-3]</sup>、能源<sup>[4]</sup>、环境<sup>[5]</sup>、医学<sup>[6]</sup>等多个领域得到了广泛应用。伴随环境保护和可持续发展理念的深入人心,开发绿色、可降解、低能耗的功能材料已经成为全球材料科学领域的共同目标。传统功能材料大多依赖于石油化工原料,这不仅加剧了资源消耗,还导致了环境污染等一系列问题<sup>[7-9]</sup>。作为一种天然、可再生的资源,桐油在功能材料中的应用不仅契合绿色化学的理念,而且能够显著减少对传统石油化学品的依赖,因此在社会和经济层面具有重要意义<sup>[10-12]</sup>。

### 1.2 桐油及其化学改性

桐油(Tung oil, TO)是油桐树种子通过机械压榨的方法加工提炼而成的植物油,是我国的特产油脂产品之一,此外由于其价格低廉、来源丰富和良好的理化性质而成为了极好的天然可再生工业原料。它的主要成分是桐油酸甘油三酯,其分子结构式如图 1-1 所示。与大多数植物油相比,因为桐油具有三个不饱和的共轭双键,所以其属于典型的干性植物油<sup>[13]</sup>,有着干燥速度快、防水、防渗透、附着力强、耐化学腐蚀和光泽度高等优异性质。桐油的分子结构中有着三个酯基和九个不饱和的碳碳双键结构,每一个酯基所连接的脂肪族长链中都有一个共轭三烯结构,因此桐油具有极高的反应活性位点。基于此可以通过发生化学反应的方式对其进行改性,其主要方法有 Diels-Alder 反应<sup>[14-18]</sup>、环氧化反应<sup>[19-23]</sup>、“巯基-烯”点击反应<sup>[21,24-26]</sup>、酯交换反应<sup>[19,27-29]</sup>、酰胺化反应<sup>[24,30]</sup>、Friedel-Crafts 反应<sup>[29]</sup>以及通过自由基聚合<sup>[25,31,32]</sup>和阳离子聚合<sup>[33-36]</sup>两种方式进行聚合。桐油作为一种天然可再生的生物质原料,我国是世界上最大的桐油生产国和出口国,但是由于对桐油精细化处理技术上的相对落后,限制了桐油的工业化开发,缩减了桐油的使用范围,并且使得我国对外出口的桐油产品几乎都是最便宜的原油,这大大降低了桐油的经济收益。因此我们要对桐油进行化学改性并将其应用于功能

高分子材料领域，这不仅拓宽了桐油产品的应用领域，也增加了桐油附加价值。目前，桐油的化学改性在功能高分子材料领域的应用已经取得了一定研究进展<sup>[19]</sup>。

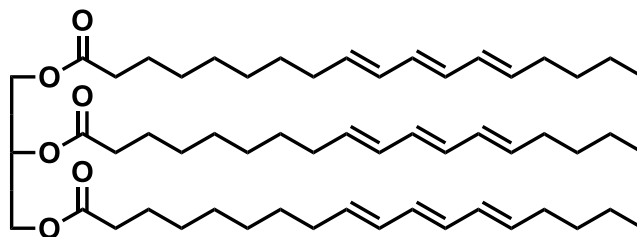


图 1-1 桐油的分子结构式

Figure 1-1 Structure of tung oil

### 1.2.1 Diels-Alder 反应

如图 1-1 所示，桐油的每一条脂肪族长链上都含有一个共轭三烯结构，可以与亲二烯体发生 Diels-Alder 加成反应<sup>[16,17]</sup>，并且 D-A 反应能够具有良好的热可逆的特性，正向和逆向的 D-A 反应均没有副反应发生，可逆效率高且不需要催化剂，因此被广泛应用在设计具有自修复性能的功能高分子材料<sup>[37,38]</sup>。

Zhang 等人<sup>[39]</sup>以桐油为原料，通过 D-A 反应引入天然橡胶促进了 C=C 键的还原，消耗了桐油中残留的双键，降低了桐油基涂层材料在紫外线照射下双键的断裂率，提高了其在阳光下的耐久性。因为天然橡胶的掺入使其与桐油分子链相互交织形成三维交联网络，大大增强了桐油基涂层材料的机械性能，桐油基涂层材料能够表现出高的断裂伸长率（32%）、拉伸强度（0.85 MPa）和附着力（4.55 MPa）。除此之外桐油基涂层材料还能够表现出优异的疏水性、耐酸性和高的热稳定性，能够为木材保护提供新的解决方案，进一步拓宽了桐油基涂层材料的应用领域。

Huang 等人<sup>[40]</sup>以桐油为原料，首先与马来酸酐发生 D-A 反应（如图 1-2 所示），随后与丙烯酸 2-羟乙酯(HEA)或三丙烯酸季戊四醇（PETA）反应，最后使用甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）对其进行改性，合成了能够用于涂层材料的桐油基紫外线固化树脂。差示扫描量热法分析表明，所制备的桐油基树脂的玻璃化转变温度可以在 40-52 °C 范围内进行调控；热重分析表明，该材料具有优异的热稳定性，其分解起始温度均在 350 °C 以上，此外其还具有良好的附着力、耐酸性和耐沸水性，这些性质表现出了其作为耐高温基材 UV 涂层的潜力。

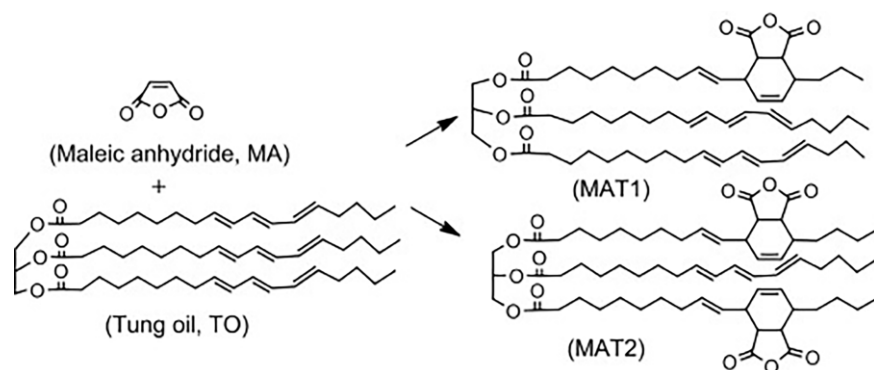
图 1-2 MAT1 和 MAT2 的合成及其理论结构<sup>[40]</sup>

Figure 1-2 Synthesis and theoretical structure of MAT1 and MAT2

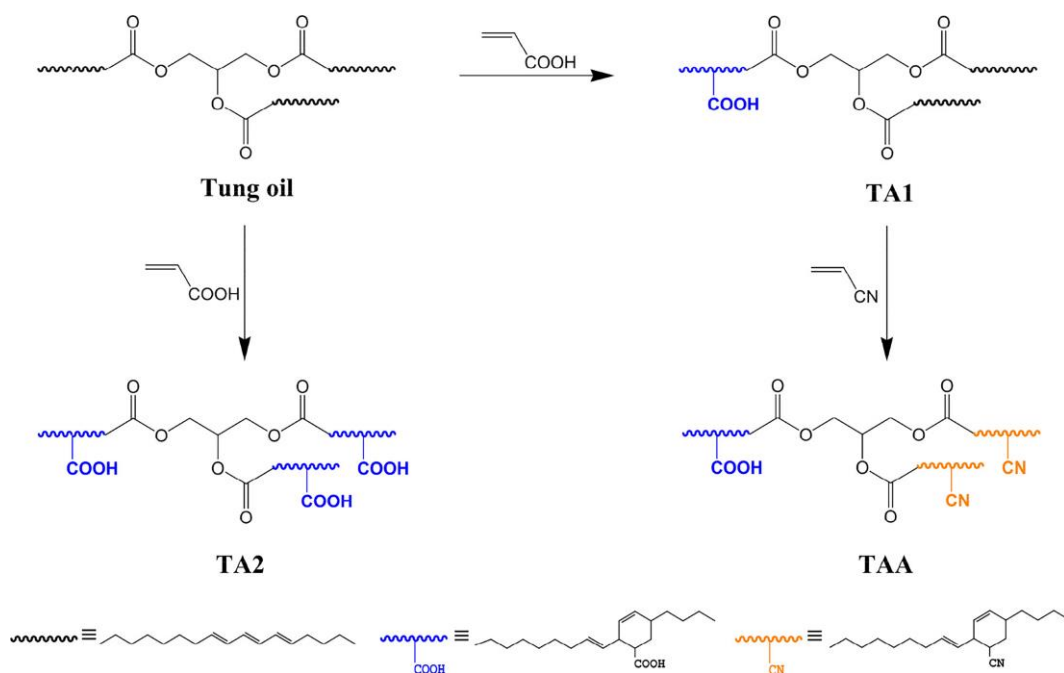
图 1-3 TA1、TA2 和 TAA 的合成路线<sup>[41]</sup>

Figure 1-3 Synthetic routes of TA1, TA2, and TAA

Xiao 等人<sup>[41]</sup>以桐油为原料，通过和丙烯酸和丙烯腈发生 D-A 反应，在桐油分子中引入羧酸和氰基（如图 1-3 所示），制备出了一种桐油基增韧剂，然后接枝的羧基可以和双酚 A 二缩水甘油醚以及聚醚二胺以共价键的形式使用环氧树脂基体，可以提高与环氧基体的相容性，氰基能够形成氢键和偶极-偶极相互作用等牺牲键，这在增韧过程中起着至关重要的作用。结果表明，在冲击强度（76.7  $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ）、断裂伸长率（25.0%）和韧性（7.6  $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ ）方面有了很大的提高。结果优于许多用 ESO 和 CTBN 等商用增韧剂改性环氧树脂的报道。此外，与许多油基增韧剂不同的是，在固化体系中加入 TAA 能提高环氧树脂的热稳定性。

### 1.2.2 酯交换反应

桐油分子结构中含有酯基，可与醇/酸/酯（不同的酯）在催化剂的作用下发生酯交换反应。在该反应的过程中就是发生酯化反应的可逆性进行，主要包括了醇解<sup>[42]</sup>、酸解<sup>[43]</sup>、酯-酯交换反应。桐油相关的植物油类产品在发生酯交换反应的反应机理都主要是油脂分子中的甘油酯分子内酰基的重新排布、分子之间的酰基发生交换。一般都是需要在碱性催化剂的存在下发生反应的，但是为了均匀的反应介质和容易提纯的纯化过程，选用甲醇钠这一碱性物质为催化剂<sup>[44]</sup>。

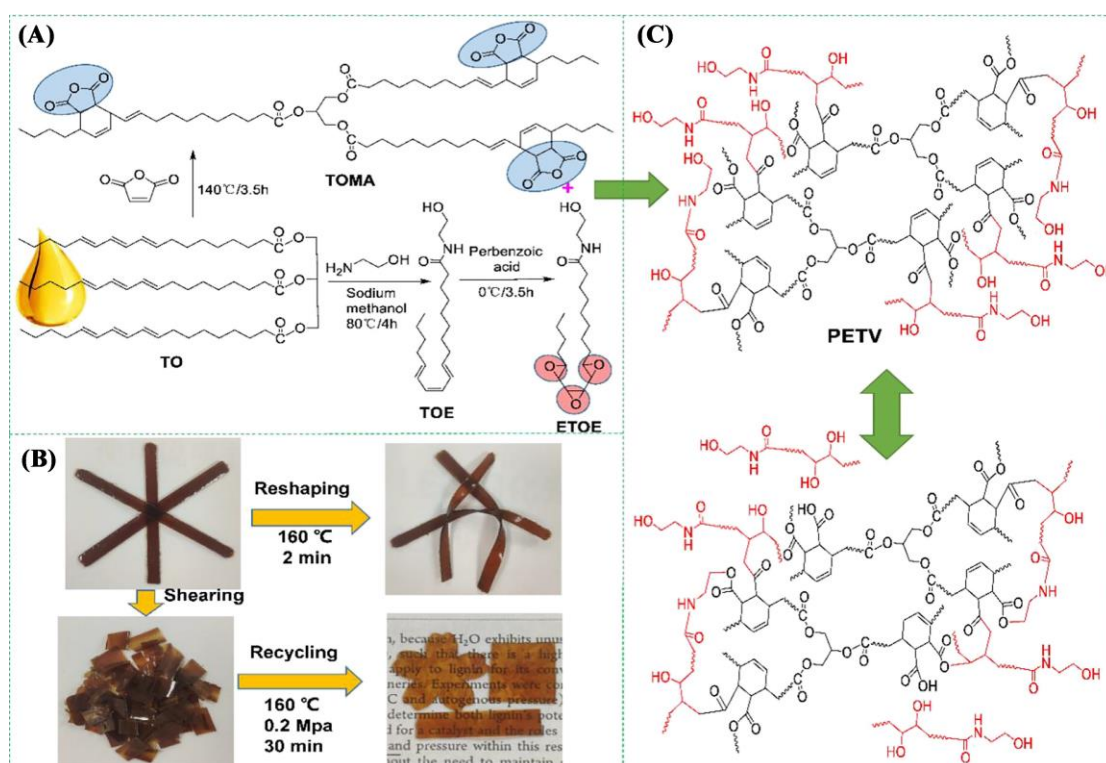


图 1-4 (A) TOMA 和 ETOE 的合成路线; (B) PETV-1 的重塑、切割和回收示意图; (C) 聚合物网络中酯交换的机制<sup>[19]</sup>

Figure 1-4 (A) Synthesis route of TOMA and ETOE; (B) schematic diagram of reshaping, cutting, and recycling of PETV-1; (C) mechanism of transesterification in polymer networks

Chen 等人<sup>[19]</sup>以桐油为原料，通过对桐油结构中的共轭双键和酯键进行简单化学改性，合成桐马酸酐（TOMA）和桐油基环氧化物（ETOE），然后用不同比例的 ETOE 与 TOMA 制备基于动态羟酯交换反应的桐油基三聚体（PETVs）（如图 1-4 所示）。由于存在丰富的羟基酯和柔性脂肪族长链，PETVs 能够表现出快速且优异的自修复性能，且在 160°C 不使用任何催化剂的情况下 10 分钟的修复

效率能达到 94.7%。此外, PETV 表现出优异的机械性能、碱降解性、形状记忆性能和可回收性。降解实验表明, PETVs 在碱性溶液中可以完全水解成小分子物质。PETV/MWCNT 复合材料 (PMs) 具有优异的导电性和导热性, 在电、红外辐射和加热条件下表现出快速的自修复能力。与传统的石油基热固性聚合物相比, PETV 具有环境友好和可持续性的优势, 可以为利用可再生材料制备高性能可持续发展的绿色 vitrimers 提供了一种实用策略。

### 1.2.3 聚合反应

聚合反应 (Polymerization) 是小分子单体之间通过发生化学反应, 重复结合生成具有高分子量的聚合物链或三维聚合物网络的反应过程<sup>[45]</sup>。聚合反应是用来合成聚合物材料的核心反应, 按照其反应机理可以分为逐步聚合和连锁聚合: 逐步聚合的反应过程中是没有活性中心存在的, 主要是依靠单体中的不同官能团来发生聚合反应, 实现分子量的逐步增长<sup>[46,47]</sup>; 连锁聚合的反应过程中需要存在自由基或者阴阳离子等活性中心来引发聚合, 整个聚合过程包括链引发、增长、转移、终止等不同的基元反应<sup>[48]</sup>。桐油的聚合反应机制主要包括自由基引发聚合、阳离子聚合以及热交联等途径。通过这些聚合反应, 桐油在涂料、油漆以及胶粘剂等高分子材料领域的应用得到了广泛发展。

自由基聚合是指聚合反应体系中存在的自由基引发单体通过不断反应来增加分子量进而获得高分子聚合物的过程<sup>[49,50]</sup>。在自由基聚合反应中, 单体通过自由基的活化反应与其他单体发生链增长, 导致聚合体系中自由基活性链数量会不断增加, 增加到一定数量后, 聚合物长链上的自由基之间通过相互作用而终止聚合反应, 完成高分子聚合物的合成。自由基聚合过程主要由链引发反应、链增长反应、链终止反应三大基元反应组成, 此外, 有时还伴有链转移等反应。自由基聚合由于反应速率快、反应条件温和, 广泛应用于高分子材料的合成, 特别适用于含有不饱和双键的单体, 因此在塑料、橡胶、涂料等材料的生产中得到了广泛应用<sup>[51]</sup>。

桐油结构中存在大量的不饱和双键, 特别是亚麻酸和亚油酸中的  $C=C$ , 一般可以采用自由基聚合的方式进行链式聚合, 自由基引发剂受热分解生成活性种, 导致参与聚合反应的单体在活性种的影响下将双键打开, 生成新的自由基, 新的自由基活性链具备较高的反应活性, 会和聚合体系中存在的其他单体进行加成反

应，最终通过自由基的相遇或链转移过程终止聚合反应，形成高分子聚合物或交联网络结构。

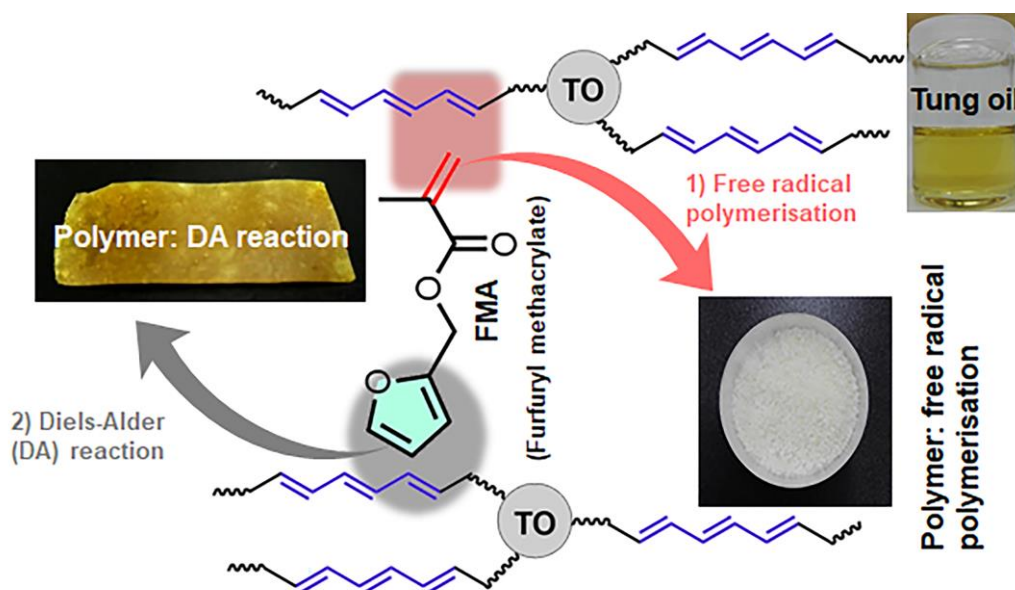


图 1-5 TO 和 FMA 聚合及交联网络的形成<sup>[32]</sup>

Figure 1-5 TO and FMA polymerization and crosslinking network formation

Sain 等人<sup>[32]</sup>以高不饱和度的植物油——桐油（TO）与生物基单体甲基丙烯酸糠醇酯(FMA)为原料，通过自由基聚合和 D-A 反应合成交联聚合物。实验表明，TO 的共轭三烯结构与 FMA 的丙烯酸酯基团参与了自由基聚合过程，并且 TO 中的为反应完的共轭三烯结构则通过 D-A 反应进一步与聚合体系中的聚合物进行交联，形成具有良好热机械性能的网状交联聚合物材料。通过傅立叶变换红外光谱和拉曼光谱验证了 TO 和 FMA 的成功结合，显示了交联聚合物的形成(如图 1-5 所示)。他们的研究还表明，桐油中的长链烷基有助于抑制 FMA 的凝胶化现象，从而避免了传统自由基聚合过程中常见的聚合物凝胶问题。并且通过调节 FMA 与 TO 的比例，可以调控聚合物的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 和储能模量等热力学性能，从而生产出具有不同机械性能的桐油基聚合物材料，这些聚合物材料在涂料、润滑油及其他领域具有广泛的应用前景。

阳离子聚合是一种以阳离子作为引发剂促使单体发生聚合的连锁聚合反应<sup>[52]</sup>。它的过程虽然也是存在与自由基聚合反应相似的链引发反应、链增长反应和链终止反应这三大基元反应，但是其引发剂和反应中间体都是阳离子，而非自由基。阳离子聚合由于具有高选择性和独特的反应条件，这使得其可以在较低的温度

度下进行反应，在合成具有特定结构和性能的聚合物时有着广阔地应用前景。

桐油分子结构中含有多个共轭双键，能够适合于阳离子聚合反应，通常使用氯化铝 ( $\text{AlCl}_3$ )、三氟化硼 ( $\text{BF}_3$ ) 以及其他强酸 (如氯酸、硫酸等) 作为引发剂，通过生成活性阳离子来启动聚合过程。引发剂生成的阳离子与桐油分子中的双键反应形成新的活性阳离子，继续与其他桐油分子中的双键反应，推动聚合物链的延长，最终形成桐油基聚合物<sup>[33]</sup>。桐油作为一种天然植物油，通过阳离子聚合可以合成具有特殊性能的聚合物，这些聚合物能够被广泛应用于涂料、树脂、胶粘剂等领域。

Meiorin 等人<sup>[53]</sup>通过两种绿色改性剂 (一种反应性和一种非反应性) 来改变阳离子聚合得到的桐油聚合网络的性质。以桐油为原料合成的甲酯是桐油阳离子共聚的高效共聚物，而商用丙烯酸环氧大豆油 (AESO) 则是增塑剂，所制备处理的聚合物材料动态力学性能和力学性能与苯乙烯为原料制备的聚合物相当。添加小比例的二乙烯苯 (5-10 wt.%) 可以提高玻璃化转变温度，改善所得材料的机械性能，从而扩大了应用范围。所获得的所有材料在  $T_g$  附近和接近环境温度的较宽温度范围内都表现出良好的阻尼性能。此外，该共聚物具有形状记忆性能 (最大应变为 20%， $T_{\text{switch}}=25\text{ }^\circ\text{C}$ )，具有较高的固定率和恢复率。

Madbouly 等人<sup>[54]</sup>通过阳离子聚合方法，利用生物基桐油与聚 ( $\epsilon$ -己内酯) (PCL) 共混，制备纳米级半互穿聚合物网络 (Semi-IPNs)，桐油阳离子聚合的合成路线如图 1-6 所示。该研究表明，在均匀溶液中，桐油在 PCL 存在的情况下进行阳离子聚合，可以形成具有微孔结构的交联网络，粒子尺寸可达 100 纳米。随着 PCL 含量的增加，孔径和相互连通性逐渐减少，表明 PCL 的比例对最终产品的微观形态有重要影响。此外，研究通过动态力学分析 (DMA) 发现，在玻璃态下，交联密度和储能模量在 PCL 含量为 20 wt.% 的混合物中达到了最大值。该研究为开发具有独特性能和结构的新型聚合物提供了新的策略，尤其在生物医用材料及其他需要微孔结构的领域具有潜在应用价值

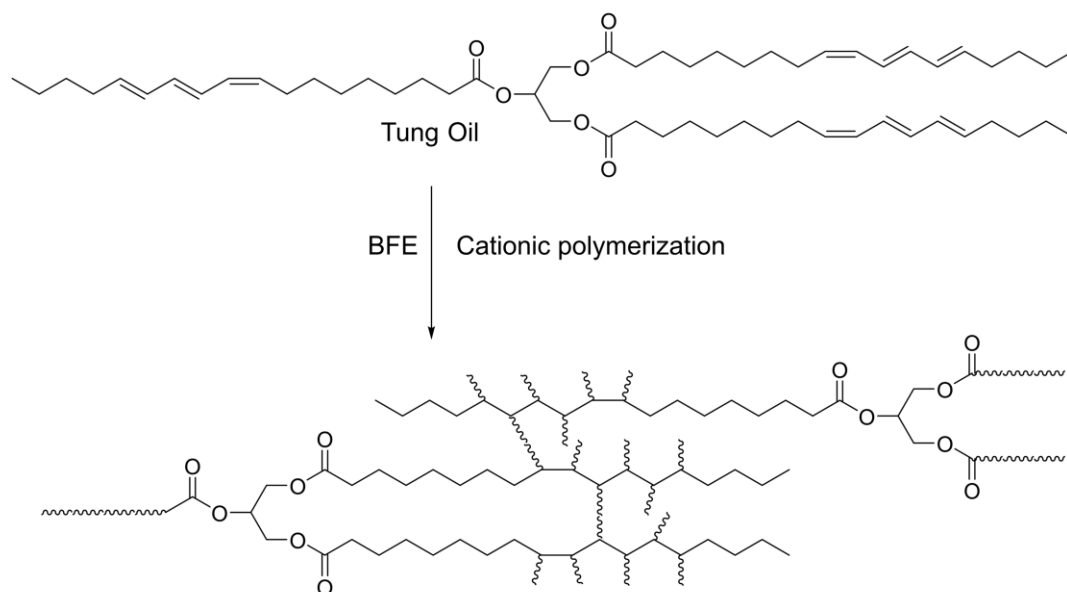
图 1-6 使用 BFE 引发剂进行桐油阳离子聚合的合成路线<sup>[54]</sup>

Figure 1-6 Synthesis route of cationic polymerization of tung oil using BFE initiator

#### 1.2.4 Friedel-Crafts 反应（傅-克反应）

Friedel-Crafts 反应是一类芳香族亲电取代反应，1877 年由法国化学家查尔斯·傅里德尔（Charles Friedel）和美国化学家詹姆斯·克拉夫茨（James Crafts）发现并命名<sup>[55]</sup>。是合成生物活性的芳香族和芳香杂环族衍生物高效实用的方法之一，也是有机合成领域中的重要反应且被广泛使用。Friedel-Crafts 反应是将芳香化合物以及芳香杂环化合物中的氢原子被烃基所取代的有机反应，常见的 Friedel-Crafts 反应包括了 Friedel-Crafts 烷基化反应和 Friedel-Crafts 酰基化反应，这两种反应都涉及通过 Lewis 酸催化剂生成电正性中间体，并与芳香环发生反应，进而在芳香环上高效地引入各种烷基或酰基基团。随着科研工作者们对 Friedel-Crafts 反应的深入研究，各种亚胺、烯烃也可以作 Friedel-Crafts 反应的亲电试剂，而不再局限于最初的卤代烃<sup>[56]</sup>。

在 Friedel-Crafts 反应中，桐油可以作为一种常见的原料，在烷基化和酰基化反应中都具有重要作用<sup>[57]</sup>。桐油的化学结构中包含共轭三烯结构，能够用来参与 Friedel-Crafts 反应，在 Lewis 酸催化剂的作用下，桐油可以与芳香化合物发生反应，反应的机理是通过生成电正性中间体来推动反应。桐油中的不饱和脂肪酸或烯烃部分有可能与芳香环发生烷基化反应，这种反应尤其适用于合成复杂的聚合物或涂料中的特定烷基化产品。此外桐油中某些脂肪酸基团（如亚麻酸的酯基）

可以与芳香化合物发生酰基化反应，形成酰基取代的产物。因此桐油在 Friedel-Crafts 反应中的应用展现了其在有机合成中的潜力。

Zhao 等人<sup>[58]</sup>将磷钨酸负载到由废桐油通过固体微波碳化处理后得到的桐油基碳上，得到总酸密度高达 2408.4  $\mu\text{mol/g}$  的碳基催化剂。在桐油与愈创木酚的 Friedel-Crafts 烷基化反应中，碳基催化剂表现出较高的催化性能和可重复使用性，使得桐油基多酚的酚羟基含量达到 3.05 mmol/g。进一步利用这种桐油基多酚产品合成了含苯酚-氨基甲酸酯键的热塑性聚氨酯泡沫，且该泡沫还可以通过热压成型加工为热塑性聚氨酯薄膜，经过热压回收后的热塑性聚氨酯薄膜具有可调节的机械性能。此外，基于热塑性聚氨酯基体成功制备了碳纤维增强复合材料，该复合材料显示出优异的机械性能，并具备良好的可持续回收性。

#### 1.2.5 “巯基-烯”点击反应

1905 年，Posner 首先发现了巯基-烯点击反应<sup>[59]</sup>，巯基-烯点击反应是指巯基（-SH）与烯烃（-C=C）之间发生的加成反应<sup>[60]</sup>，Kharasch 等人于 1938 年第一次阐述了这类反应的反应机理<sup>[61]</sup>。巯基-烯点击反应从引发机理上可以分为两种，分别是自由基引发和催化引发，最常见的巯基-烯点击反应是通过自由基引发进行的，引发剂在光照或者加热的条件下裂解形成自由基，自由基夺取巯基上的氢原子，产生巯基自由基。巯基自由基进攻碳碳双键，使活性中心转移，产生烷基自由基。烷基自由基夺取巯基化合物上巯基的氢原子，再次产生巯基自由基，进入循环。第二步产生的巯基自由基可引发链增长也可以与自由基发生终止反应，最终生成目标产物。另一些情况下，巯基-烯点击反应也可以通过催化引发进行，和自由基引发不同的是，由于双键所存在的缺电子效应，需要被其他物质来激活，所以需要胺、碱、以及亲核性的烷基膦化合物催化才能进行<sup>[62]</sup>。作为点击化学的一个典型代表，巯基-烯点击反应具反应速率快、高选择性以及定位定量反应的特点，使其在实际应用中具有重要价值，能广泛应用于合成化学、材料科学和生物医学等领域。

桐油分子结构中富含不饱和双键，尤其是亚油酸和油酸等不饱和脂肪酸结构中的烯烃双键。这些烯烃双键可作为亲电加成的反应中心，与带有-SH 的化合物发生反应，生成稳定的硫代醚键<sup>[21]</sup>。通过巯基-烯点击反应，不仅能够有效地改性桐油，增强其物理化学性质，还为新型绿色材料的合成、聚合物交联及表面功

能化提供了重要的应用平台。

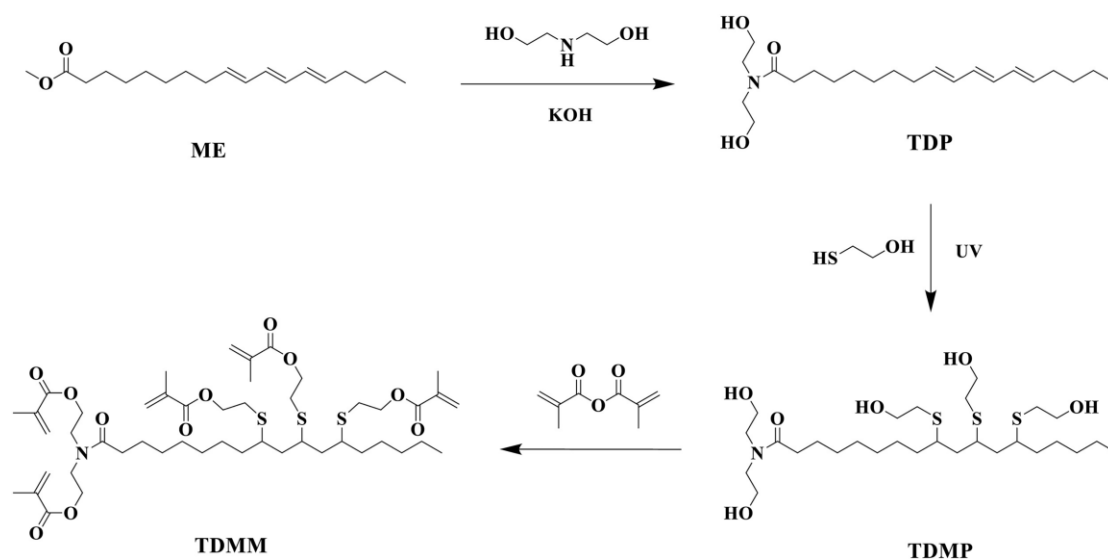


图 1-7 桐油基丙烯酸酯(TDMM)的合成路线<sup>[24]</sup>

Figure 1-7 Synthesis route of tung-oil-based acrylate (TDMM)

Chu 等人<sup>[24]</sup>基于高生物含量紫外光-LED (UV-LED) 可固化涂料系统, 重点介绍了通过巯基-烯点击反应合成的桐油衍生物 (TDMM) 作为反应性稀释剂的应用 (合成过程如图 1-7 所示)。经过对反应条件的优化, TDMM 与 AESO 形成的 UV-LED 固化系统, 展现了较高的热力学稳定性和良好的机械性能, 并且这一 UV-LED 固化系统的生物含量能高达 81%, 展示了其在环境友好型涂料领域的潜力。

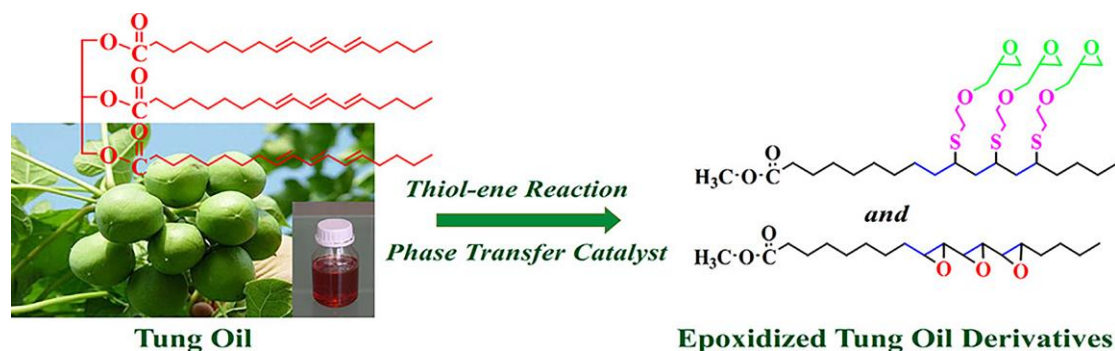


图 1-8 环氧桐油衍生物的合成<sup>[21]</sup>

Figure 1-8 Synthesis of Epoxidized Tung Oil Derivatives

Jia 等人<sup>[21]</sup>设计并实施了两种通过清洁高效的方法生产环保型环氧增塑来替代有毒的邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 的研究。一是使用季铵盐磷钨酸酯这种相转移催化剂合成了环氧化桐油甲酯 (ETM)。二是通过巯基-烯反应合成桐油基多元

醇，然后与环氧氯丙烷反应，得到环氧化桐油类增塑剂（TEP）。得到的两种环氧化物均具有较高的环氧值（分别为 4.9% 和 5.2%），其合成过程如图 1-8 所示。所得到的环氧化增塑剂在增塑聚氯乙烯（PVC）膜中展现出了良好的热稳定性和溶剂耐受性，增塑效率分别达到 104.1% 和 101.5%。

### 1.2.6 环氧化反应

环氧化反应是指将不饱和化合物（如烯烃）转化为环氧化物的一类重要有机反应。环氧化反应因其反应条件温和、收率较高，被广泛应用于有机合成、制药、农业化学及工业生产等领域。

桐油的环氧化反应则指在一定条件下借助环氧化试剂（如过氧化物、过氧化氢或过氧化苯甲酸等）对桐油中的不饱和双键进行环氧化，生成环氧化桐油的过程。桐油环氧后能展现出优异的耐热性、化学稳定性和机械性能，进而在涂料、油漆和复合材料等多个领域得到广泛的应用。

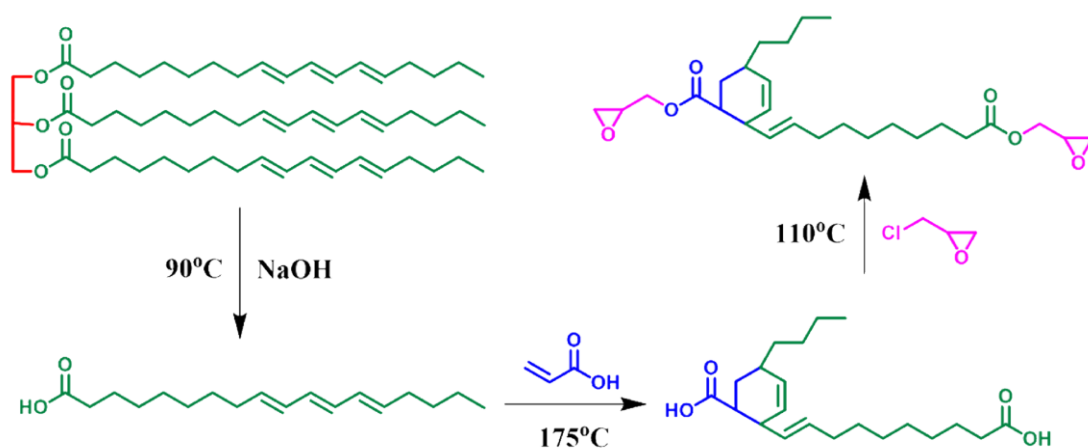


图 1-9 环状桐油环氧单体的合成<sup>[12]</sup>

Figure 1-9 Synthesis of epoxy monomer of cyclic tung oil

Li 等人<sup>[12]</sup>以可再生桐油（TO）为原料，通过水解、Diels-Alder 和环氧化反应制备了具有固化能力的环状桐油环氧单体（合成过程如图 1-9 所示）。所制备的环状单体无需提纯即可直接用柠檬酸（CA）在不添加催化剂的情况下固化，制备具有可持续回收性能的桐油基环氧树脂。这些环氧树脂具有热稳定性和可以调控的机械性能。交联网络中通过引入动态可逆共价键  $\beta$ -羟基酯使聚合物具有可再加工和化学可回收的特性，为开发新的植物油基环保聚合物材料提供了新思路。

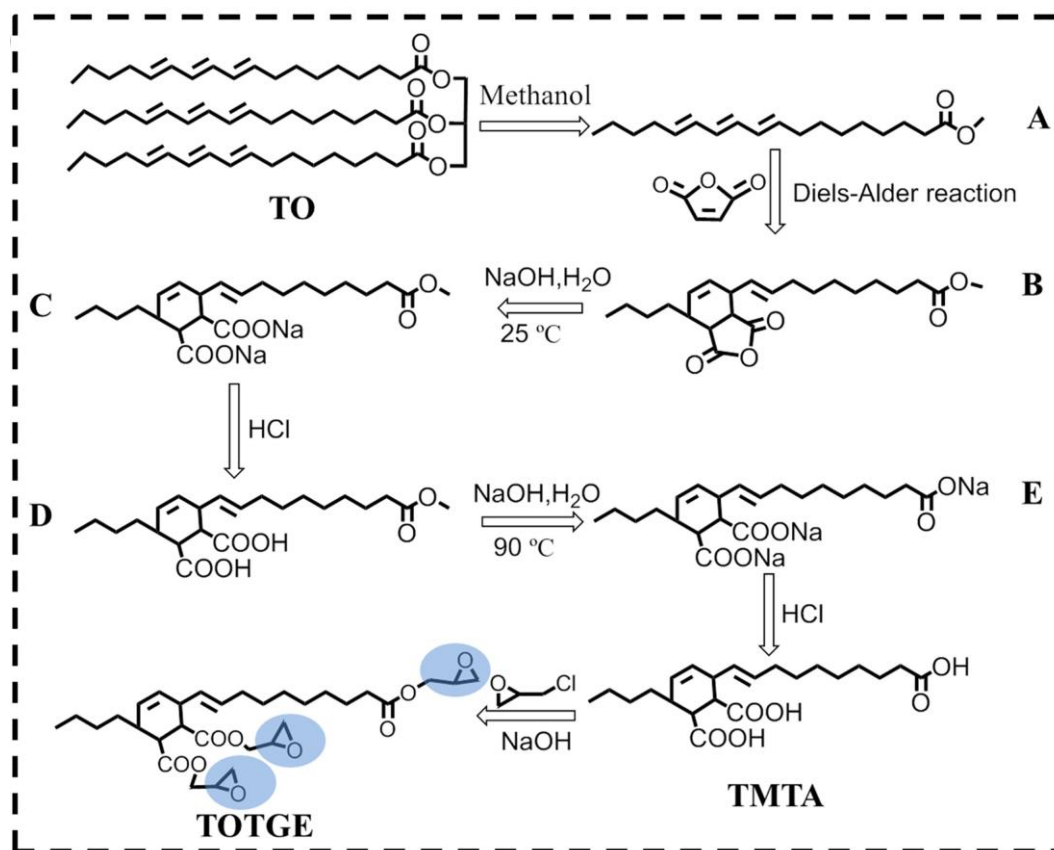
图 1-10 TOTGE 的合成路线<sup>[63]</sup>

Figure 1-10 The synthesis route of TOTGE

Xu 等人<sup>[63]</sup>通过对桐油衍生的桐马来三酸(TMTA)进行环氧化处理,获得了具有末端环氧基团的桐油基三缩水甘油酯 TOTGE (如图 1-10 所示)。通过用含有-OH 基团的 CA 固化 TOTGE 合成无催化剂的自修复完全生物基 vitrimers。由于端环氧基团之间的相互作用及其结构中大量的氢键形成了具有高密度交联的 vitrimers 网络,这些材料表现出良好的热稳定性和机械性能,其中制备的 TOTGE-CA1.0 的拉伸强度  $47.05 \pm 1.52$  MPa,  $T_g$  值为  $85.5$  °C。应力松弛测量结果表明,在高温条件下,在其-OH 基团的自催化作用的促进下,玻璃聚合物网络中发生了有效的 DTER 过程。本研究制备 TOTGE-CA vitrimers 具有良好的自愈、物理循环、化学降解循环和形状记忆特性。

### 1.3 功能高分子材料

功能高分子材料是指那些具备特定功能的高分子材料,这些功能往往与其化学结构、物理性质或加工工艺密切相关<sup>[64,65]</sup>。这类材料除了具备传统的力学强度、热稳定性、化学耐久性等基本性能外,还能通过精确设计和调控其分子结构,实

现诸如自修复、导电、光电转换等特殊功能，使其在电子、能源、环境、医疗以及航空航天等多个领域具有广泛应用。

随着现代社会的高速发展，煤炭、石油等化石资源的消耗日益增加，导致其储量日渐枯竭和对环境的影响日益严重。人们越来越意识到保护环境和社会可持续性发展的重要性，所以必须要降低对化石资源的依赖。因此，来自可再生资源的生物质高分子材料受到了广泛的关注，希望可以利用可再生生物质资源来制备具有优异性能的生物基功能高分子材料来缓解日益严重的资源和环境压力<sup>[66,67]</sup>。这些生物基功能高分子材料都具有良好的应用前景，主要导电高分子材料<sup>[68]</sup>、光电高分子材料<sup>[69]</sup>、智能高分子材料<sup>[70]</sup>、生物医用高分子材料<sup>[71]</sup>和环境友好型高分子材料<sup>[72]</sup>等类型。

### 1.3.1 导电高分子材料

导电高分子材料是指将高分子材料经过一系列的掺杂处理等过程之后所制备出来的一类具有导电性的多功能型高分子材料<sup>[73]</sup>。根据导电高分子导电的本质，可以分为复合型导电高分子和结构型导电高分子两大类。复合型导电高分子是一类将具有导电性的材料掺杂到高分子材料中所制备的复合材料，常见的具有导电性材料有石墨烯，金属及其氧化物等<sup>[74]</sup>。而结构型导电高分子则是利用分子结构中的共轭系统，这些共轭系统为电子在聚合物链中提供了迁移通道，从而形成导电路径，使得对应的高分子材料具有导电性<sup>[75]</sup>。

生物基导电高分子材料是指以生物质材料为原料合成的导电高分子。此类材料将生物基材料的可持续性与导电高分子的优异电学性能相结合，因而在绿色电子、柔性电子、传感器、能源存储和医疗设备等领域展现出广泛的应用前景。

Nikita 等人<sup>[76]</sup>以可再生生物质资源为原料制备了应用在聚合物电解质燃料电池双极板中的导电高分子复合材料。他们使用了不同类型的导电填料（天然石墨、氧化石墨和胶体石墨）和 5-羟甲基糠醛合成的副产物树脂复合成导电高分子材料。随着树脂含量的增加，复合材料的导电性能有所降低，但其机械性能得到了显著提升。在树脂含量为 10% 时，复合材料展现出较为理想的电导性与机械强度，具体表现为弯曲强度 18.4 MPa、压缩强度 21.4 MPa，且界面接触电阻为  $0.035 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

### 1.3.2 光电高分子材料

光电高分子材料是具有光电转化能力的高分子材料,能够在光与电之间实现高效转换。这类材料不仅具备传统无机光电材料(如半导体材料)所不具备的柔性和低成本特性,同时还具有高分子材料优良的可加工性<sup>[77]</sup>。由于其在有机发光二极管、光伏电池、光电传感器等领域展现出广泛的应用潜力,光电高分子材料已成为现代光电技术研究的一个重要方向。

生物基光电高分子材料则是指来源于生物基资源的光电高分子材料<sup>[78]</sup>。它们不仅继承了光电高分子材料优异的光电性能,还融合了生物基资源的可持续性优势,如较低的环境影响、可降解性以及环保性等。随着全球环境问题的日益严峻,生物基光电高分子材料逐渐成为材料科学和光电技术领域的研究热点。因此,生物基光电高分子材料在柔性电子、智能包装、光电传感器和光电显示等多个领域展现出广阔的应用前景。

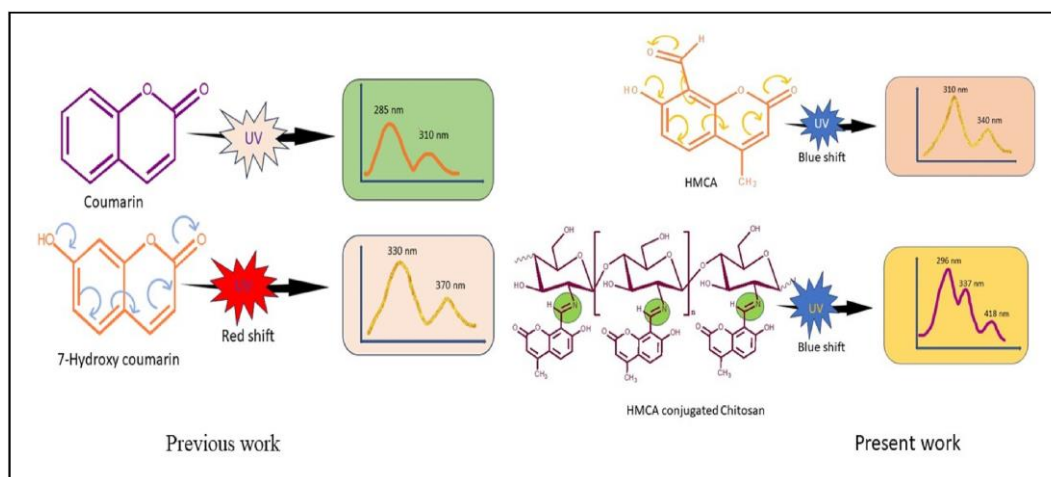


图 1-11 材料紫外-可见光吸收情况研究的示意图<sup>[79]</sup>

Figure 1-11 Schematic diagram of a study of the UV-Vis absorption of a material

Bikrodi 等人<sup>[79]</sup>对香豆素醛(HMCA)与壳聚糖的共轭材料进行了研究,并评估了其在光电应用中的潜力。通过希夫碱反应将 HMCA 与壳聚糖共轭,制备了 HMCA 和壳聚糖偶联物。图 1-11 展示的紫外-可见光吸收谱表明,香豆素环中的不同分子轨道之间的光电子跃迁可能导致形成独特的吸收带。此外, HMCA-壳聚糖共轭材料在光学性质上展现了显著的变化,特别是在斯托克位移和量子效率方面的提升。与纯 HMCA 相比, HMCA-壳聚糖共轭材料的斯托克位移增大至 183-224 nm,量子效率也提高至 30.21%。同时,所制备的共轭材料还表现出了较

高的热稳定性和光电导性，这使其在有机发光二极管（OLED）等光电应用中展现出较大的应用潜力。

### 1.3.3 智能高分子材料

智能高分子材料是指具备自感知、自调节、自修复或形状记忆等功能的高分子材料。这些材料能够响应外部环境的变化，如温度、pH 值、电场、磁场或光照等，并相应地做出结构或性能上的变化<sup>[80]</sup>。这些独特的智能特性使得智能高分子材料在多个领域，如传感器、药物递送系统、柔性电子器件、环境监测等，展现出巨大的应用潜力。

生物基智能高分子材料是指由生物质原料制备的，且具有智能响应特性的高分子材料。这类材料不仅来源于可再生资源，减少了对石油基原料的依赖，还能够响应外部环境的变化（如温度、pH、电场、光照等），实现自适应、自修复或其他智能功能。其应用领域广泛，涵盖环境保护、绿色能源、医疗、智能包装和柔性电子等多个领域，具体可分为 pH 响应型、生物基自修复型和形状记忆型等类型。

自修复型生物基高分子材料是指由可再生的生物质资源制成，具备在受损后自动恢复原有结构和功能的能力。这类材料能显著减少外部损伤对其性能的影响，其修复机制通常依赖于微胶囊技术<sup>[81]</sup>、动态共价化学键<sup>[82]</sup>、可逆非共价相互作用<sup>[83]</sup>或生物催化修复<sup>[84]</sup>等手段。由于这些材料不仅来源于生物基资源，还具有自我修复的特性，它们在环保、可持续性和长效性方面展现了巨大的应用潜力。

Kou 等人<sup>[85]</sup>以大豆油和香兰素为原料，制备了基于动态亚胺键和多重氢键的生物基动态交联网络。通过改变获得的脂肪酰胺(MASO)紫外固化预聚物和甲基丙烯酸酯官能化香兰素(MAV)的甲基丙烯酸化比例，可定制再加工和自修复性能。如图 1-12 所示，在热量、有机溶剂、红外辐射和微波的刺激下，制备的生物基复合材料表现出了卓越的自修复性能。他们这项研究为开发具有良好修复性的生物质资源和生物基动态交联网络复合材料提供了一种前景广阔的策略。

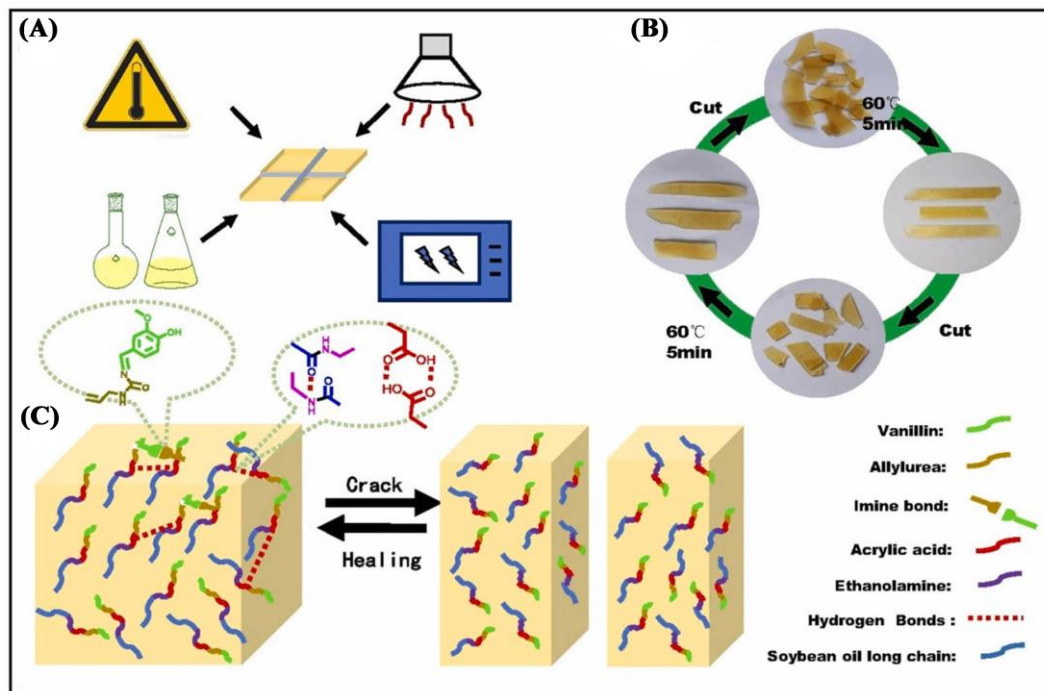


图 1-12 (A)由多种条件驱动的自我修复性能; (B)生物基动态交联网络的可再加工性能; (C)

生物基动态交联网络的自修复机制<sup>[85]</sup>

Figure 1-12 (A) Self-healing performance driven by multiple conditions; (B) Reprocessable performance of bio-based dynamically crosslinked network; (C) Self-healing mechanism of bio-based dynamically crosslinked network

形状记忆型生物基高分子材料是由可再生的生物质资源制成,具备在外力作用下发生形变后能在一定条件下恢复到初始形状的能力<sup>[19]</sup>。它们结合了生物质资源的可持续性和原有的形状记忆特性,使得这些材料在智能材料、医疗器械和柔性电子等领域展现出广泛的应用前景。

Feng 等人<sup>[86]</sup>研究了一种基于环氧化天然橡胶 (ENR) 的形状记忆和自愈复合材料。他们通过酯化反应将十二酸 (DA) 与 ENR 交联,并引入少量的苯胺三聚体 (ACAT),从而制备出具备形状记忆、光热自愈性及可回收性的 ENR-DA-ACAT 材料。该材料表现出良好的机械性能与自愈能力,甚至在经历三次切割/模压循环后,仍能够保持良好的机械性能。此外,如图 1-13 所示,ENR-DA-ACAT 复合材料展现出优异的形状记忆性能,其形状固定率和恢复率均高于 95%,并且能够通过近红外光(NIR)辐射实现多阶段的形状记忆行为,为其在执行器领域的应用提供了广阔的前景。

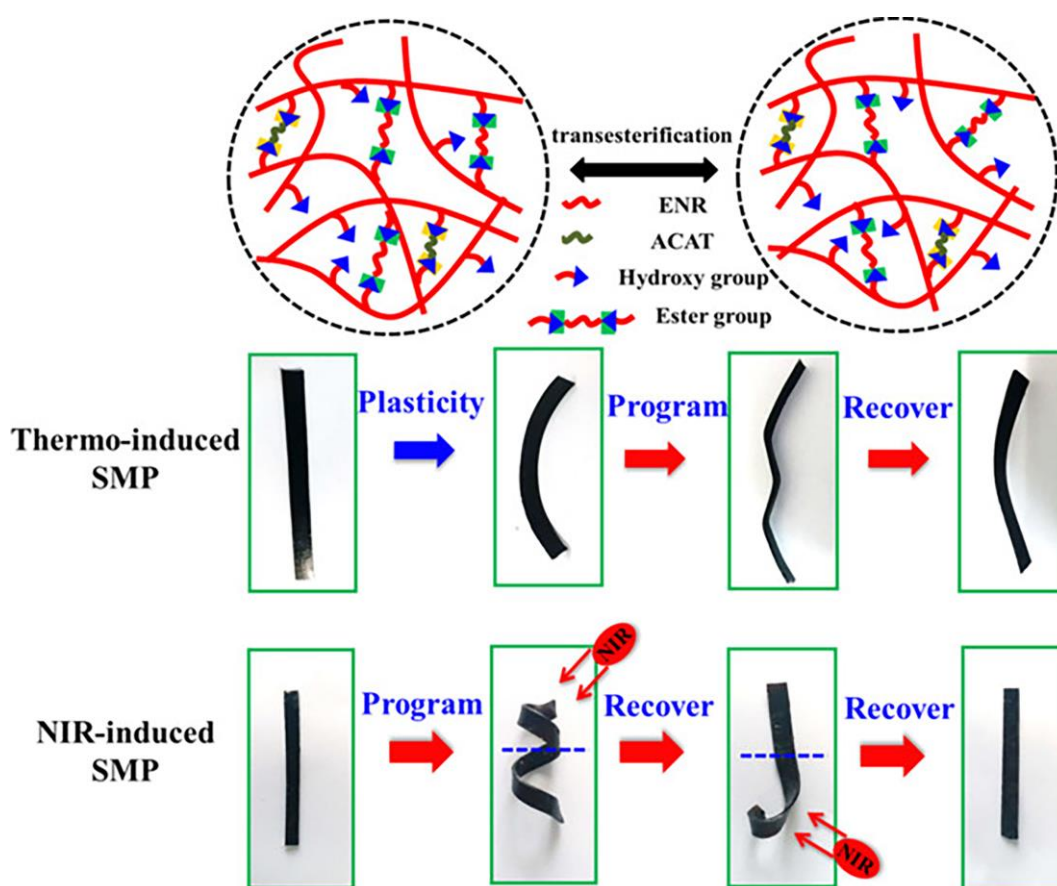
图 1-13 可逆酯交换反应和形状记忆过程示意图<sup>[86]</sup>

Figure 1-13 Schematic diagram of the reversible transesterification reaction and shape memory process

### 1.3.4 生物医用高分子材料

生物医用高分子材料是专为医疗和生物医学领域设计的一类高分子材料，其主要特点包括生物兼容性、生物降解性、可调节性以及其它特定的功能。这些材料能够与生物系统有效地相互作用，广泛应用于药物递送、组织工程、医疗器械以及伤口敷料等多个方面。

生物医用生物基高分子材料则是指以可再生生物质资源为原料制成的专门应用于医疗和生物医学领域的功能高分子材料。这些材料不仅具有生物相容性、生物降解性以及其它生物学活性<sup>[87]</sup>，还通过利用可再生资源，提供了比传统石油基材料更为环保、可持续的替代方案。随着环境保护意识的提升及对可持续医学材料需求的增加，生物医用生物基高分子材料逐渐成为现代医疗科技领域的一个重要研究方向。

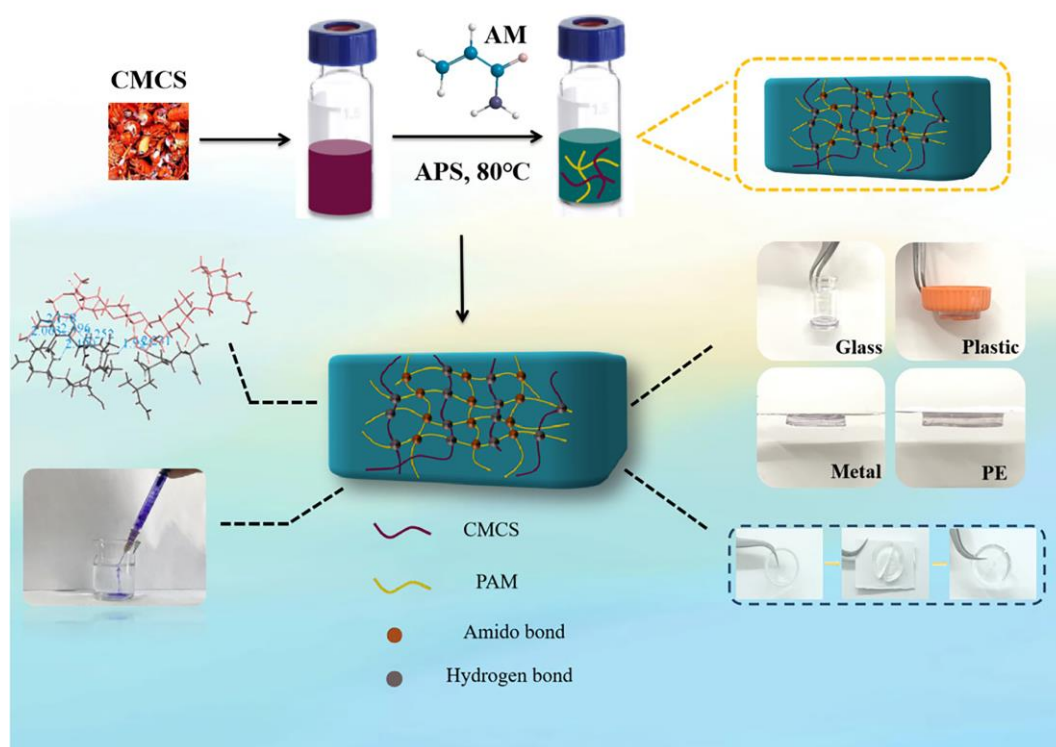


图 1-14 多功能羧甲基壳聚糖/聚丙烯酰胺(CMCS/PAM)双网络水凝胶的制备及性能研究<sup>[88]</sup>

Figure 1-14 Preparation and performance of multifunctional carboxymethyl chitosan/polyacrylamide (CMCS/PAM) dual-network hydrogels

Ma 等人<sup>[88]</sup>提出了一种通过氢键作用制备多功能羧甲基壳聚糖/聚丙烯酰胺 (CMCS/PAM) 双网络水凝胶的简便有效的方法 (如图 1-14 所示)。双网络水凝胶中 CMCS 的引入有效改善了它的微观结构,使其呈现出均匀致密的孔隙分布,从而显著提高了水凝胶的机械性能,相较于纯 PAM 水凝胶,其拉伸强度提高了 300%。此外,CMCS 的加入还增强了 PAM 网络在水凝胶受损后的承载能力,表现出更强的负荷承受力。CMCS/PAM 水凝胶还具有优异的自愈性、注射性和粘附性,使其在多种亲水性材料的表面应用中具有潜力。此外,该水凝胶在生物相容性方面表现出色,细胞存活率大于 95%,溶血率低于 5%。实验结果显示,CMCS/PAM 水凝胶能促进 L929 细胞的迁移和增殖,进一步验证了其生物医学应用的潜力。鉴于其多功能特性,CMCS/PAM 水凝胶在伤口敷料等领域表现出广泛的应用前景。

### 1.3.5 环境友好型高分子材料

环境友好型高分子材料是指在生产、使用和废弃得整个生命周期内能够最大

限度减少对环境负面影响的材料。这些材料不仅能满足特定的功能性需求，还能有效减少资源消耗和污染物排放，并具有良好的回收性或生物降解性<sup>[89]</sup>。随着全球环境问题日益严峻，环境友好型高分子材料在多个领域的应用得到了广泛关注。主要类型包括可生物降解高分子材料、可再加工高分子材料、绿色合成高分子材料以及天然高分子材料等。

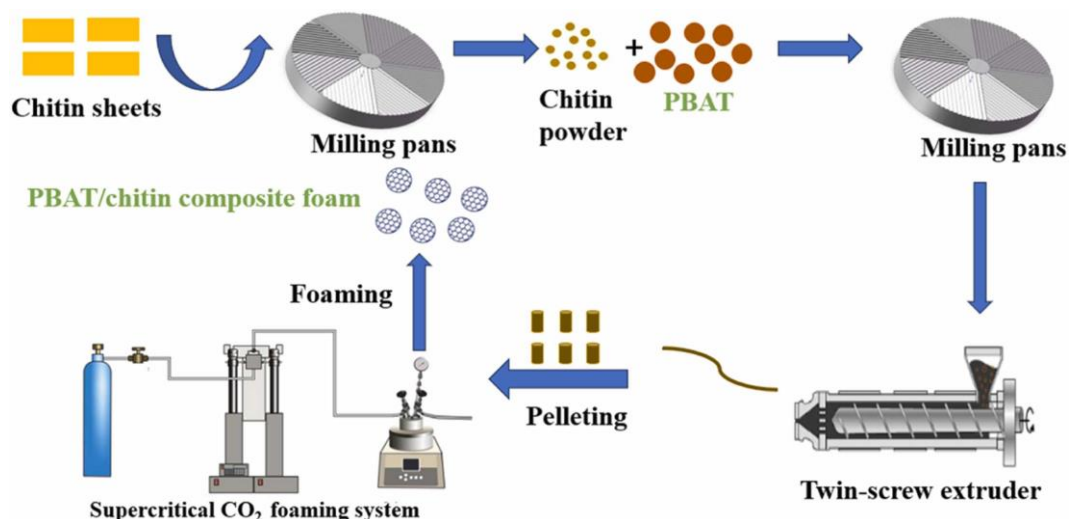


图 1-15 PBAT/甲壳素复合泡沫的制造过程示意图<sup>[90]</sup>

Figure 1-15 Schematic illustration of the fabrication procedure of the PBAT/chitin composite foam

废塑料造成的污染越来越严重，利用在自然界中可以完全降解的可生物降解材料被认为是解决这个问题的最有前途的方法之一。聚己二酸丁二醇酯-对苯二酸丁二醇酯（PBAT）作为常用的可生物降解高分子材料，受到成本高、机械性能差、高温下熔体强度低等问题。基于此，Wang 等人<sup>[90]</sup>开发了一种结合生物质材料甲壳素的固体利用和多孔结构结合的新策略来制备 PBAT 珠状泡沫，依靠固态剪切铣削（S<sup>3</sup>M）和超临界二氧化碳（scCO<sub>2</sub>）发泡技术（如图 1-15 所示）。甲壳素碎料被超细粉碎并与 PBAT 均匀结合，PBAT 基珠状泡沫在发泡后具有可控的泡孔结构、改进的机械性能、低成本。当甲壳素含量为 20%时，PBAT/甲壳素珠状泡沫的拉伸强度和杨氏模量分别为 0.72 MPa 和 2.14 MPa，远高于纯 PBAT 泡沫，对拓宽可降解塑料应用领域具有重要意义。

## 1.4 课题研究的主要内容

### 1.4.1 课题设计的思路与内容

一、通过酯交换反应及其自身的 O-N 分子内迁移制备 N-羟烷基脂肪酰胺

(TOH)，进一步与甲基丙烯酸酐进行酯化反应而获得拥有端双键的桐油基单体 (TOMA)，后通过简单的溶液自由基聚合合成了侧链具有共轭双键的桐油基聚合物 PTOMA。选用壳聚糖作为刚性主链，利用十二烷基硫酸钠与壳聚糖通过静电吸附作用保护氨基，克服壳聚糖在有机溶剂中的溶解性问题。紧接着，利用 11-马来酰亚胺基十一酸和壳聚糖主链上的羟基发生酯化反应，制备出一种以壳聚糖为刚性骨架接枝马来酰亚胺基团的接枝物。随后将二者充分混合均匀，壳聚糖接枝物中的马来酰亚胺基团与 PTOMA 的共轭双键发生 D-A 反应，实现化学交联，另外，壳聚糖骨架上的氨基与羟基能用于构造丰富的氢键，获得物理交联，两种交联方式增强了复合材料的机械强度。基于此制备出了一种具有多重功能性的桐油基热固性树脂材料。

二、以接枝了马来酰亚胺基团的大分子壳聚糖衍生物作为交联剂，以溶液共混的方式交联桐油基聚合物通过可逆的动态 D-A 键协同超分子氢键形成动态交联网络，制备出了多功能化桐油基热固性树脂材料。基于材料的多功能性，我们对其性能进行了深入探究，交联体系的逆 D-A 反应发生在相对较高的温度下，使复合树脂在保证稳定性的同时表现出良好的热诱导可回收性。壳聚糖在树脂中起着重要作用，作为大分子交联剂、增强填料和引入超分子氢键。研究了该组分调节复合树脂的力学性能和形状记忆性能。此外，携带氨基和硫酸根基团的壳聚糖衍生物被整合到树脂中，导致它们表现出质子传导行为。

三、基于先前合成的携带端双键和共轭双键的桐油基单体 TOMA，选用马来酸酐和其通过 D-A 反应后得到携带酸酐基团的端双键桐油基单体 TMA，后通过简单的溶液自由基聚合合成了侧链具有酸酐基团的桐油基聚合物 PTMA，随后通过水解得到侧链携带羧酸基团的桐油基聚合物 PTMTA。选用天然大分子材料木质素作为刚性主链，利用邻苯二酚与木质素反应，制备了一种可以改善木质素油溶性和提高羟基含量的酚化木质素。随后与侧链携带羧酸基团的桐油基聚合物 PTMTA 作用形成分子间氢键构建基于非共价作用的聚合物交联网络，所得材料显示出良好的弹性体特征，同时在交联网络中丰富的氢键赋予了其非共价性能。由于弹性体材料中大量功能基团的存在，赋予了材料优良粘合性的潜力。此外，利用氢键的物理可逆性质，基于网络的逆构造，赋予材料优异的可回收性能。

### 1.4.2 本研究特色之处

本研究特色之处有以下三个方面：

一、选用桐油、壳聚糖和木质素生物质材料作为实验的原料。生物质材料资源丰富，来源广泛，价格低廉并且可以可再生和生物降解，在将来不仅可以替代合成高分子材料，还可以保护环境，节约其他资源，支撑人类的可持续发展。

二、通过创新的交联策略，利用接枝了马来酰亚胺基团的大分子壳聚糖衍生物作为交联剂，与桐油基聚合物通过可逆的动态 D-A 键和超分子氢键协同作用，成功地制备了多功能化的桐油基热固性树脂材料。这种材料不仅具备热诱导的可回收性，还能在较高温度下实现逆 D-A 反应，保证了复合树脂的稳定性。壳聚糖在树脂中的多重功能尤为突出，既作为大分子交联剂、增强填料，又引入了超分子氢键，增强了复合树脂的力学性能和赋予其形状记忆潜能。此外，携带氨基和硫酸根基团的壳聚糖衍生物的整合使得材料表现出优异的质子传导特性。这些独特的设计和功能赋予了该树脂材料具有多重功能化性能的潜力。

三、采用溶液共混的方式，酚化木质素和羧基化桐油聚合物通过形成非共价相互作用，制备了一种具有优异的粘附性能、可回收性能的弹性复合材料。这种复合材料具有广泛的应用前景，尤其在涂料、胶粘剂和包装材料等领域。其优异的粘附性能使其在多种表面材料上的应用更加可靠，而良好的可回收性能则为环境保护和可持续发展提供了有力支持。

## 第 2 章 多功能性桐油基复合树脂的构造及表征

### 2.1 引言

考虑到经济和环境的可持续性发展,人们一直在想办法开发资源丰富的可再生生物物质高分子材料。树脂是一种应用特别广泛的高分子材料,但绝大多数都是以石油基产品为原料合成的,不符合可持续性发展,并且很多正在应用的弹性体都是一次性的和不可降解的<sup>[91]</sup>,这样产生的废弃物会对环境造成很多危害,因此,从生物物质中开发可再生可降解树脂变得十分重要<sup>[92]</sup>。

随着人类社会的工业化的发展,全球很多不可再生能源被过分开采而导致资源枯竭,例如化石资源的枯竭,因此人们就要开始寻找可以替代枯竭资源的新型可再生资源<sup>[7,8]</sup>。基于此生物物质材料的开发与应用就变得迫在眉睫,而桐油(TO)正是一种自然界储备丰富,价格低廉和具有良好生物降解性的可再生资源。桐油是通过使用桐油种子进行提取出来的一种干油,并且具有干燥快、耐水和耐腐蚀的优良特性<sup>[13]</sup>。此外,因为其含有官能团酯基和脂肪族长链中有着的三个不饱和共轭双键,化学反应活性很强,能够通过化学反应对其进行多种改性,例如加成、缩合、环氧化<sup>[20]</sup>、醇解<sup>[42]</sup>、酯交换<sup>[19]</sup>、酰胺化<sup>[30]</sup>、Diels-Alder 反应<sup>[17]</sup>和 Friedel-Crafts 反应<sup>[29]</sup>等。因此通过对桐油进行化学改性可以得到具有不同应用前景的生物物质材料<sup>[93]</sup>。但是单纯的桐油基树脂因为其脂肪链太长进而导致材料的机械强度较低,应用范围变窄,因此我们考虑通过寻找另外一种生物物质材料进行交联提高材料的机械强度,得到一个既有较高弹性性能又有良好的机械强度的复合树脂。常见的是通过与壳聚糖、木质素和纤维素等进行化学交联。其中,具有多个活性基团的壳聚糖是自然界中最丰富的多糖之一,由于其生物多样性、热塑性、可降解性和易于成膜的特性,是制备可持续的机械增强生物基树脂的优异原材料。同时通过改性壳聚糖可以为复合材料引入其他的功能形成具有优异特性的先进材料,例如质子交换膜、食品包装材料和石油化工产品的替代品。因为传统的树脂材料都是通过永久性的化学交联得到的热固性树脂,因此它们往往都难以回收和再利用,这使得它们难以实现可持续性发展<sup>[92]</sup>。

为了符合社会的可持续性发展, Montarnal 等人<sup>[94]</sup>在 2011 年提出了通过引入

可逆的动态共价键来设计具有回收性能的热固性材料。可逆的动态共价键是通过对外界环境刺激做出可逆的动态交换反应来实现复合材料内部交联点的解偶联和重新交联的过程，进而使得复合材料具有了回收再利用的性能。目前对可逆动态键的研究已经十分完善，运用在材料回收再利用性能方面的动态键主要有 Diels - Alder 反应<sup>[14]</sup>、巯基-烯点击反应<sup>[24]</sup>、二硫键<sup>[95]</sup>、二硒键<sup>[96]</sup>、酚-氨基甲酸酯键<sup>[97]</sup>、亚胺键<sup>[98]</sup>和非共价相互作用<sup>[95]</sup>（如氢键、配位键、离子相互作用）等。

基于以上考虑，本工作首先以 N-甲基乙醇胺通过酯交换反应对桐油的甘油三酯进行拆解，所得产品与甲基丙烯酸酐酯化制得到桐油基单体 TOMA，进一步通过简单的自由基溶液聚合得到侧链带有共轭双键的桐油基聚合物 PTOMA。随后以接枝了马来酰亚胺基团的大分子壳聚糖衍生物作为交联剂，以溶液共混的方式交联桐油基聚合物通过高温热可逆的 D-A 键协同超分子氢键形成动态网络，形成生物质功能性复合树脂。通过调控交联剂的用量，合成了一系列桐油基热固性材料，用来探究交联及所涉密度对全生物质树脂机械性能和热性能的影响，为热固性生物质材料的结构设计、功能化及产业化应用提供一种策略。

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 实验试剂与仪器

表 2-1 实验试剂

Table 2-1 Experimental reagents

| 药品名称                             | 纯度       | 生产厂家            |
|----------------------------------|----------|-----------------|
| 桐油 ( $\rho=0.937 \text{ g/mL}$ ) | 分析纯      | 江苏东湖生物能源植物种植园   |
| 壳聚糖                              | 分析纯      | 浙江澳兴生物科技有限公司    |
| 乙酸                               | 分析纯      | 国药化学试剂有限公司      |
| N-甲基乙醇胺                          | 分析纯      | 北京伊诺凯科技有限公司     |
| N-二环己基碳二亚胺                       | 分析纯      | 北京伊诺凯科技有限公司     |
| 甲醇钠                              | 30 wt. % | 赛默飞世尔科技（中国）有限公司 |
| 4-二甲氨基吡啶                         | 分析纯      | 上海梯希爱化成工业发展有限公司 |
| 丙烯酰氯                             | 分析纯      | 上海梯希爱化成工业发展有限公司 |
| 甲基丙烯酸酐                           | 分析纯      | 上海阿达玛斯试剂有限公司    |

|             |     |              |
|-------------|-----|--------------|
| 11-马来酰氨基十一酸 | 分析纯 | 上海阿达玛斯试剂有限公司 |
| 十二烷基硫酸钠     | 分析纯 | 上海阿达玛斯试剂有限公司 |
| 三乙胺         | 分析纯 | 上海阿达玛斯试剂有限公司 |
| 偶氮二异丁腈      | 分析纯 | 上海阿达玛斯试剂有限公司 |
| 碱性氧化铝       | 分析纯 | 上海泰坦化学有限公司   |
| 无水硫酸镁       | 分析纯 | 上海泰坦化学有限公司   |

AIBN 精制：将 5 g 偶氮二异丁腈加入到 50 mL 乙醇中，加热至 50 °C，搅拌使其引发剂溶解，立即进行热过滤，除去不溶物。滤液置于冰箱中深度冷却，待粗产物析出，过滤得到白色针状产物，置于冰箱冷藏。

表 2-2 实验仪器

Table 2-2 Experimental apparatus

| 仪器名称       | 型号                 | 生产厂家    |
|------------|--------------------|---------|
| 凝胶渗透色谱仪    | Waters 2695        | 美国沃特斯公司 |
| 傅立叶变换红外光谱仪 | IR Prestige-21     | 日本岛津公司  |
| 核磁共振波谱仪    | AVANCE ONE 500 MHz | 德国布鲁克公司 |

### 2.2.2 N-羟基烷基脂肪酰胺 TOH 的合成

取 100 g 桐油（0.344 mol 酯基）置于反应瓶中，氩气保护下 105 °C 反应 1.5 h 后，停止通气，搅拌下冷却至 60 °C，依次加入 33.7 g N-甲基乙醇胺（0.443 mol）和 1.5 mL 甲醇钠（0.008 mol），继续反应 5 h。反应结束后，粗产品溶解在二氯甲烷中，并用饱和食盐水洗涤三次，无水硫酸镁干燥后抽滤，旋蒸除去二氯甲烷得到产物 TOH。

### 2.2.3 桐油单体 TOMA 和 TOA 的合成

TOMA 的合成：取 102 g TOH（0.30 mol）、50 g 甲基丙烯酸酐（0.324 mol）和 0.4 g DMAP（0.003 mol）加入到反应瓶中，在氩气保护下 60 °C 反应 17 h 后，冷却至室温，再加入 40 mL 四氢呋喃与 20 mL 水，继续反应 5 h。反应结束后旋蒸除去四氢呋喃，将粗产品溶于二氯甲烷中，用饱和碳酸氢钠和饱和食盐水各洗涤 2 次，无水硫酸镁干燥后抽滤，滤液过碱性氧化铝层析柱，最后旋蒸除去二氯甲烷得到产物 TOMA。

TOA 的合成：取 95 g TOH（0.28 mol）加入反应瓶中，并 120 mol 二氯甲烷

将其溶解，随后加入 43 mL 三乙胺 (0.312 mol)，将 25.4 mL 丙烯酰氯 (0.312 mol) 溶于 30 mL 二氯甲烷中加入滴液漏斗中，在冰水浴下缓慢滴入反应瓶中，滴加完后 1 h 撤去冰水浴，室温反应 15 h。反应结束后，粗产品溶于二氯甲烷中，用饱和碳酸氢钠和饱和食盐水各洗涤 2 次，无水硫酸镁干燥后抽滤，滤液过碱性氧化铝层析柱，最后旋蒸除去二氯甲烷得到产物 TOA<sup>[99]</sup>。

#### 2.2.4 梳状桐油聚合物 PTOMA 和 PTOA 的合成

PTOMA 的合成：取 10 g TOMA (25.4 mmol) 溶解于 12 mL 甲苯中，加入 0.04 g AIBN (0.24 mmol)，先通氩气 30 min，随后在 70 °C 下反应 20 h，反应结束后，以少量 THF 溶解粗产，并在冷甲醇中沉淀，重复沉淀 2 次，最后在真空干燥箱中干燥至恒重得产物 PTOMA。(PTOA 的合成同上)。图 2-1(A)为桐油单体(TOMA 和 TOA)及桐油聚合物 (PTOMA 和 PTOA) 的合成路线图。

#### 2.2.5 11-马来酰亚胺十一酸改性壳聚糖 CS-MUDA 的合成

CS-MUDA 通过两步反应进行合成，如图 2-1(B)所示。简而言之，取 8.05 g 壳聚糖 (约 0.05 mol -NH<sub>2</sub>) 和 28.8 g 十二烷基硫酸钠 (SDS, 0.02mol) 分别溶解 2%乙酸溶液中，然后剧烈搅拌下将 SDS 溶液滴入壳聚糖溶液中，在室温下反应 4 h。反应结束后，通过离心得到反应后的沉淀物，并将沉淀物用蒸馏水反复洗涤多次直至洗涤液中不产生泡沫，最后在真空干燥箱中干燥至恒重得产物 SCC<sup>[100]</sup>。

其次，取 1.0 g SCC 溶于 15 mL *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 中，将 0.7759 g 11-马来酰亚胺基十一酸 (2.8 mmol)，0.0674 g 二甲氨基联吡啶 (DMAP, 0.56 mmol) 溶于 5mL DMF 中，搅拌下加入体系，密封后抽换氩气三次，之后将 0.625 g 二环己基碳二亚胺 (DCC, 3.36 mmol) 溶于 2 mL DMF 中注入体系，室温反应 48 h。反应结束后，离心出去不溶物，上清液在丙酮中沉淀，沉淀物离心出来后用丙酮洗涤三次，最后冷冻干燥至恒重得产物 CS-MUDA<sup>[101]</sup>。

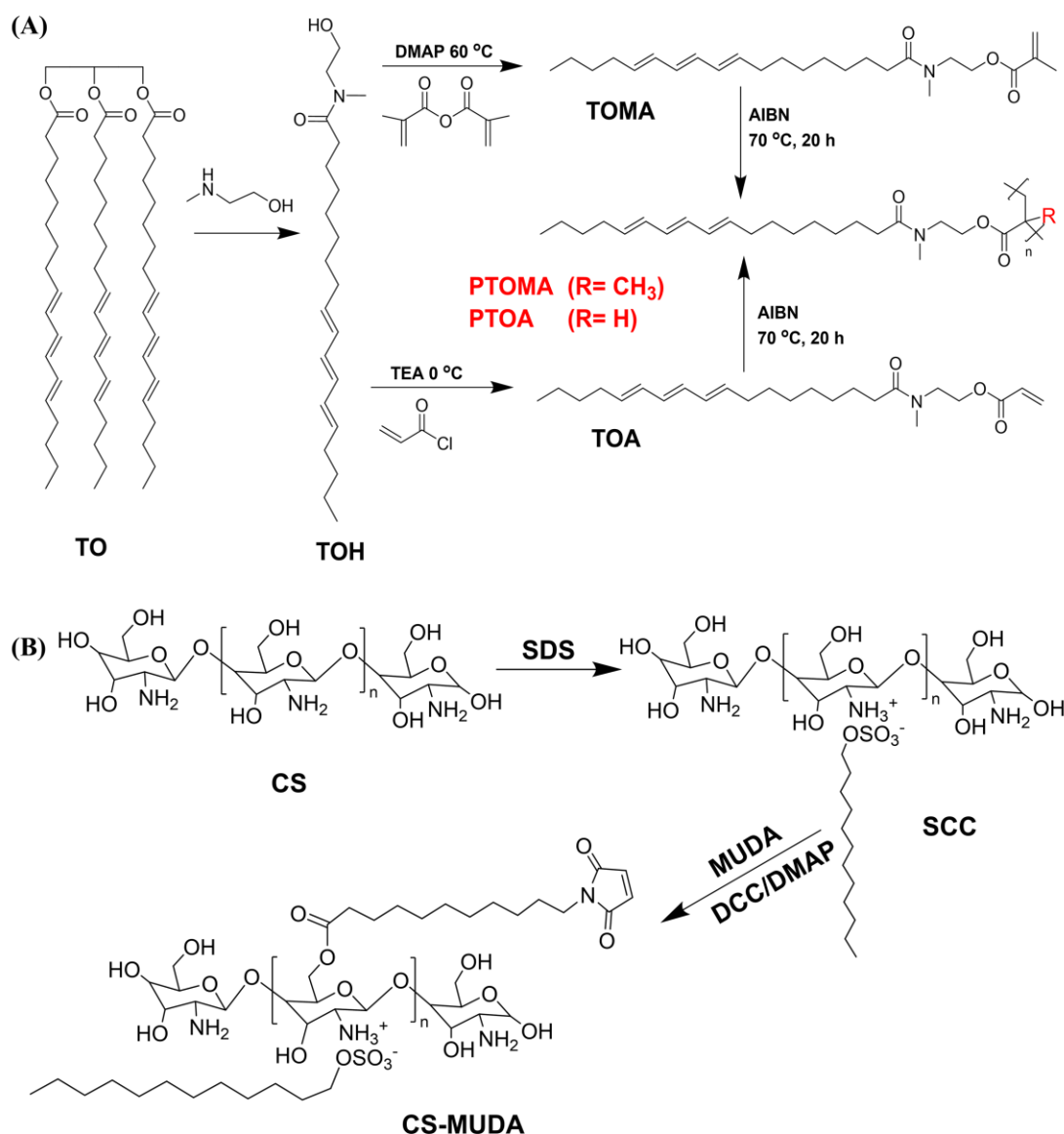


图 2-1 桐油基聚合物(A)和壳聚糖衍生物(CS-MUDA)(B)的合成路线

Figure 2-1 Synthesis route of tung-oil-based polymers (A) and chitosan derivative (CS-MUDA)

(B)

## 2.2.6 桐油基热固性树脂 PTOMA-CS-X 和 PTOA-CS-X 的制备

带有短侧链的壳聚糖衍生物被用作聚合物 PTOMA 和 PTOA 的大分子交联剂。通过马来酰亚胺和共轭双键之间的 Diels-Alder 反应将聚合物复合成树脂，如图 2-2 所示。对于复合树脂材料，使用 0.8 g 的桐油基聚合物，并改变 CS-MUDA 的用量以控制树脂的强度和交联水平。制备了 5 种 PTOMA 基复合树脂，其中 CS-MUDA 的用量分别为 PTOMA 的 10 wt.%、20 wt.%、30 wt.%、40 wt.%和 50 wt.%。PTOA 的复合膜以相同的方式构建。固化膜表示为 PTOMA-CS-X 或 PTOA-

CS-X, 其中 X 表示 CS-MUDA 对桐油基聚合物的重量百分比。以 PTOMA-CS-30 的制备为例, 将 0.8 g 的桐油聚合物 PTOMA 和 0.24 g 的壳聚糖大分子交联剂 CS-MUDA 溶于 10 mL DMF 中并搅拌制成均匀溶液。脱气后, 将溶液转移到聚四氟乙烯模具中。溶剂在 60 °C 下蒸发 48 h, 然后在 70 °C 下真空下固化 4 h。在真空下将烘箱缓慢冷却至室温。将所得薄膜剥离并切割成适合所有测试的试样。

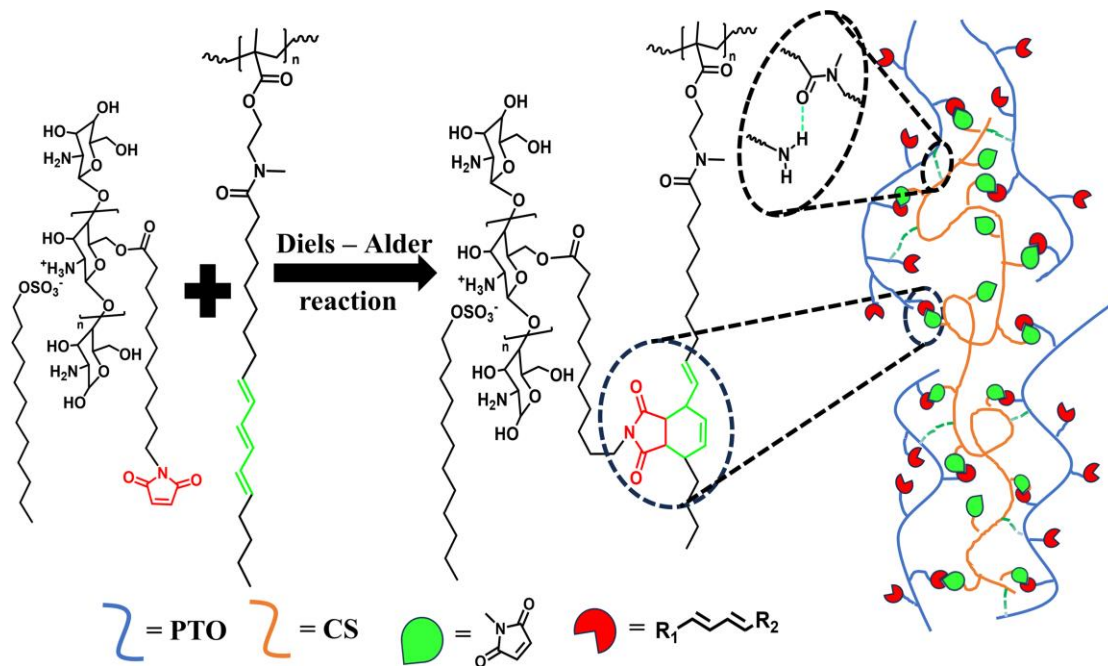


图 2-2 复合树脂的制备及其微观结构模型的示意图

Figure 2-2 Preparation of composite resins and schematic diagram of its microstructure model

## 2.3 测试与表征

核磁共振氢谱 ( $^1\text{H}$  NMR) 采用 AVANCE ONE 500 MHz 核磁共振氢谱仪测定, 以氘代氯仿和氘代 DMSO 为溶剂, 四甲基硅烷为内标测定;

傅立叶红外光谱 (FT-IR) 采用 IR Prestige-21 红外光谱仪测定, 用 KBr 压片法测定, 分析时取波数范围  $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ , 分辨率为  $1.5\text{ cm}^{-1}$ ;

凝胶渗透色谱 (GPC) 采用 Waters 2695, 凝胶渗透色谱仪测定, 该系统配备了一个 2414 RI 检测器和两个 Styragel 色谱柱 (HR2 和 HR4)。洗脱液为 HPLC 级 THF, 温度为 35 °C, 流速为 1.0 mL/min。根据聚苯乙烯标准品对色谱柱进行了校准。测试前, 聚合物溶液通过孔径为  $0.22\text{ }\mu\text{m}$  的微滤器。

## 2.4 结果与讨论

### 2.4.1 TOH、TOMA 和 TOA 的合成

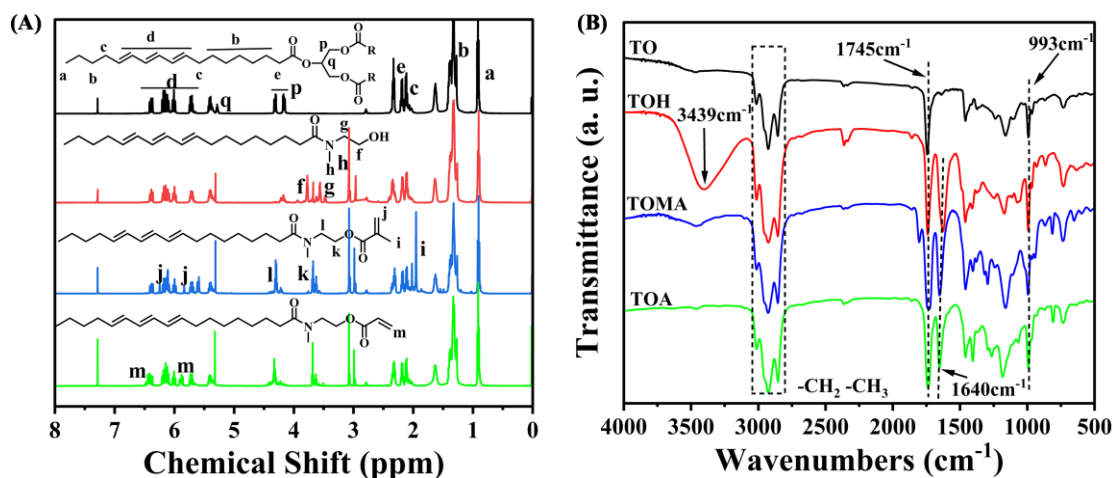


图 2-3 (A) TO、TOH、TOMA 和 TOA 的核磁共振氢谱图；(B) TO、TOH、TOMA 和 TOA 的傅立叶变换红外谱图

Figure 2-3 (A)  $^1\text{H}$  NMR spectra of TO、TOH、TOMA and TOA; (B) FT-IR spectra of TO、TOH、TOMA and TOA

如图 2-1(A)所示,通过酯交换反应以甲醇钠为碱催化剂使天然产物桐油与 N-甲基乙醇胺发生反应,随后通过自发的 O-N 分子内迁移得到含有端羟基的 N-脂肪酰胺 TOH,随后与甲基丙烯酸酐在 DMAP 作用下发生酯化反应得到甲基丙烯酸酯单体 TOMA,另一方面,TOH 和丙烯酰氯在三乙胺作用下发生反应得到丙烯酸酯单体 TOA。图 2-3(A)为 TO、TOH、TOMA 的核磁共振氢谱图,化学位移 7.26 ppm 的峰为试剂  $\text{CDCl}_3$  的溶剂峰。对比 TO 与 TOH 的核磁图,可以看出,TO 中酯基旁的次甲基与亚甲基对应于 5.28 ppm ( $-\text{CH}-$ )和 4.17~4.30 ppm ( $-\text{CH}_2-$ )附近的质子峰几乎消失,同时 TOH 中 3.07 ppm ( $-\text{N}-\text{CH}_3$ )和 3.55 ppm ( $-\text{N}-\text{CH}_2-$ )及 3.77 ppm ( $-\text{O}-\text{CH}_2-$ )新峰出现,表明 TOH 成功合成。在 TOMA 谱图中,酯基旁的乙烯基和甲基质子对应于 5.61 ppm ( $-\text{CH}=\text{C}-$ ),6.24 ppm ( $-\text{CH}=\text{C}-$ ) 和 1.95 ppm ( $=\text{C}-\text{CH}_3$ ) 的新峰出现,说明 DMAP 催化下通过 TOH 和甲基丙烯酸酐的酯化反应能成功合成 TOMA,对比 TOA 和 TOMA 谱图可看到端双键旁的甲基对应的 1.95 ppm 的质子峰几乎完全消失而别的质子峰位置几乎不变,说明了 TOA 的成功合成。 $(^1\text{H NMR}, 500 \text{ MHz}, \text{CDCl}_3)$ :  $\delta\text{H}^a=0.91 \text{ ppm}$ ,  $-\text{CH}_3$ ;  $\delta\text{H}^b=1.33 \text{ ppm}$ ,  $-(\text{CH}_2)_x-$ ;  $\delta\text{H}^c=2.09 \text{ ppm}$ ,  $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-$ ;  $\delta\text{H}^d=5.37 \text{ ppm}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ;  $\delta\text{H}^e=2.33 \text{ ppm}$ ,  $\text{CH}_2-\text{COO}-$ ;

$\delta H^f=3.77$  ppm,  $-CH_2-OH$ ;  $\delta H^g=3.55$  ppm,  $-N-CH_2-$ ;  $\delta H^h=3.07$  ppm,  $-N-CH_3$ ;  $\delta H^i=1.95$  ppm,  $=C-CH_3$ ;  $\delta H^j=5.61$  ppm,  $-CH=C-$  和  $6.24$  ppm,  $-CH=C-$ ;  $\delta H^k=4.29$  ppm,  $-COOCH_2-$ ;  $\delta H^l=3.67$  ppm  $-N-CH_2-$ ;  $\delta H^m=5.63$  ppm,  $-CH=C-$  和  $6.28$  ppm,  $-CH=C-$ ;  $\delta H^p=4.17\sim 4.30$  ppm,  $-CH_2-$ ;  $\delta H^q=5.28$  ppm,  $-CH-$ )

图 2-3(B)为 TO、TOH、TOMA 和 TOA 的红外谱图, 由该图可以发现,  $993\text{ cm}^{-1}$  处为烷基链上共轭二烯基的伸缩振动峰,  $2800\sim 3050\text{ cm}^{-1}$  处为 TO、TOH、TOMA 和 TOA 长烷基链上的甲基和亚甲基的伸缩振动峰。通过 TO 和 TOH 红外谱图的对比,  $3439\text{ cm}^{-1}$  处出现了羟基的伸缩振动峰, 进一步证实了由桐油衍生出带有端羟基的脂肪族酰胺 TOH 的成功合成。相比于 TOH 的红外谱图, TOMA 和 TOA 的红外谱图中羟基的伸缩振动峰明显减弱, 同时在  $1640\text{ cm}^{-1}$  处出现为羰基的伸缩振动峰。此外,  $1745\text{ cm}^{-1}$  处为共有的酯基伸缩振动峰, 进一步证实了通过带有端羟基的脂肪族酰胺 TOH 成功合成了携带端双键的桐油基单体 TOMA 和 TOA。

#### 2.4.2 PTOMA 和 PTOA 的合成

在引发剂 AIBN 的引发下, 桐油基单体经简单的自由基溶液聚合, 得到桐油基聚合物 PTOMA 和 PTOA。图 2-4 为桐油基聚合物 PTOMA 和 PTOA 的核磁氢谱图和红外谱图。由图 2-4(A)可知, TOMA 单体酯基旁的乙烯基双键对应的  $5.61$  ppm ( $-CH=C-$ )和  $6.24$  ppm ( $-CH=C-$ )处的质子峰明显减弱, 并且在  $1.91$  ppm ( $=C-CH_3$ )和  $0.91$  ppm ( $-CH_3$ )处的甲基的质子峰面积明显增大, 综上这些证明桐油基单体成功聚合成了桐油基聚合物 PTOMA。此外  $5.5\sim 6.4$  ppm ( $-CH=CH-$ )处多重峰为脂肪侧链中共轭双键的特征峰, 这样的结果表明单体侧链上的共轭双键在聚合的过程中比较稳定, 并没有参与自由基聚合过程。由图 2-4(C)和图 2-4(A)对比可以看出在  $1.91$  ppm ( $=C-CH_3$ )处没有质子峰出现, 并且其他出峰位置基本一致, 由此可以证明桐油基聚合物 PTOA 被成功聚合。图 2-4(B)和图 2-4(D)分别为桐油基聚合物 PTOMA 和 PTOA 的红外谱图,  $1640\text{ cm}^{-1}$  和  $1745\text{ cm}^{-1}$  处分别为羰基和酯基中  $C=O$  的伸缩振动峰,  $993\text{ cm}^{-1}$  处双键特有的伸缩振动峰有所减弱, 并且再  $2800\text{ cm}^{-1}\sim 3050\text{ cm}^{-1}$  处的甲基亚甲基伸缩振动峰明显增强, 这些进一步的证明了桐油基聚合物 PTOMA 和 PTOA 的成功合成。( $^1H$  NMR(500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta H^a=5.37$  ppm,  $-CH=CH-$ ;  $\delta H^b=2.28$  ppm,  $-COCH_2-$ ;  $\delta H^c=3.04$  ppm,  $-N-CH_3$ ;

$\delta H^d=3.72$  ppm,  $-N-CH_2-$ ;  $\delta H^e=4.27$  ppm,  $-COOCH_2-$ ;  $\delta H^f=1.91$  ppm,  $=C-CH_3$ )

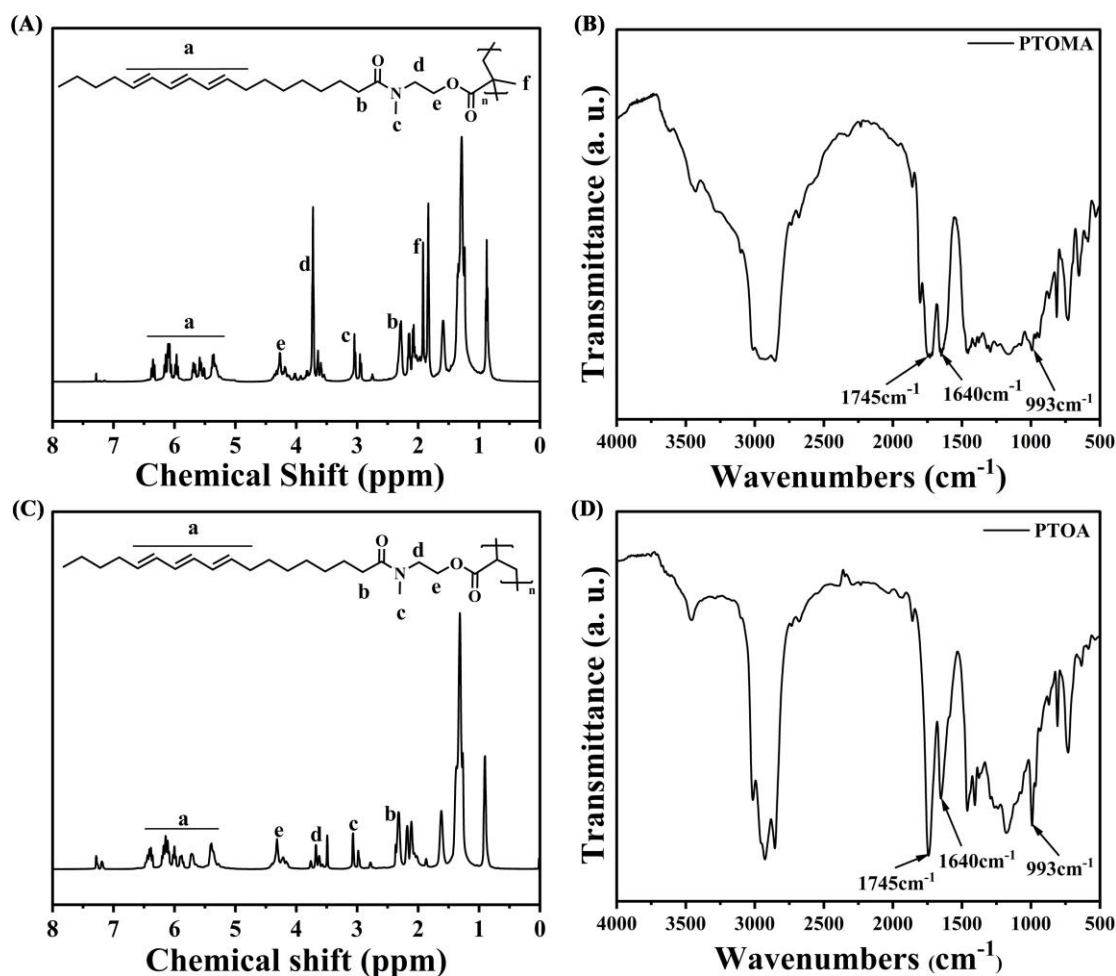


图 2-4 PTOMA 的核磁共振氢谱图(A)和红外谱图(B)和 PTOA 的核磁共振氢谱图(C)和红外谱图(D)

Figure 2-4  $^1H$  NMR spectra (A) and FT-IR spectra (B) of PTOMA;  $^1H$  NMR spectra (C) and FT-IR spectra (D) of PTOA

图 2-5 为聚合物 PTOMA 和 PTOA 的 GPC 曲线, 结果显示 PTOMA 的数均分子量  $M_n=15.6$  kg/mol, 分子量分布指数  $PDI=2.31$ , PTOA 的数均分子量  $M_n=25.1$  kg/mol, 分子量分布指数  $PDI=2.5$ , 说明聚合反应确实合成出了单个分子量的聚合物。此外, 从两个曲线上可以看出都是在曲线尾部出现了起来的小峰并主体峰被拉得很宽, 这表明了我们所合成出来的聚合物链长分布较宽, 这正是因为我们所采用的简单的自由基溶液聚合未能较好的控制聚合物分子量分布。这是由于在聚合过程中脂肪侧链上的共轭双键抑制了活性中心, 因此聚合物具有相对宽的分子量分布。

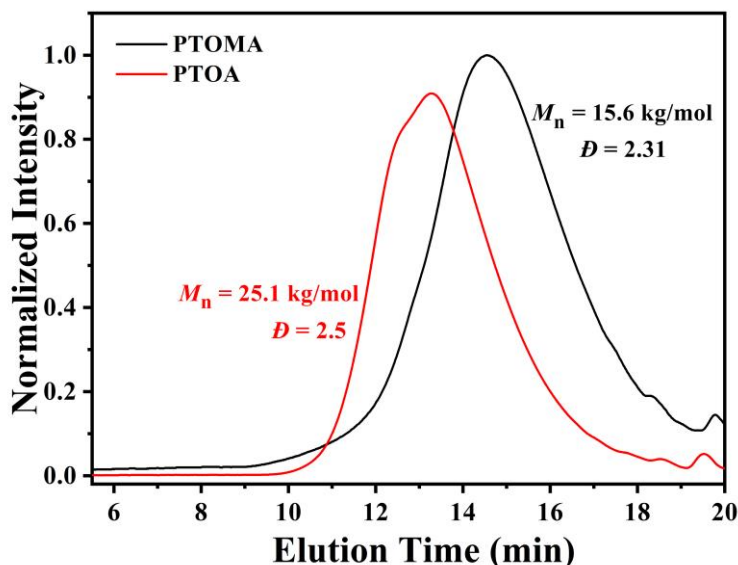


图 2-5 PTOMA 和 PTOA 的凝胶渗透色谱图

Figure 2-5 The GPC curves of PTOMA and PTOA

### 2.4.3 CS-MUDA 的合成

在 2%乙酸水溶液中，壳聚糖和十二烷基硫酸钠通过 $\text{-NH}_2$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 静电吸附作用，制备出 SCC。使用 SDS 来保护壳聚糖上面的 $\text{-NH}_2$ ，并且通过静电吸附作用来增强壳聚糖在有机溶剂中的溶解度。后面使用 11-马来酰亚胺基十一酸和壳聚糖上的 $\text{-OH}$ 发生酯化反应生成带有马来酰亚胺基团的 CS-MUDA。图 2-6 为 11-马来酰亚胺基十一酸改性壳聚糖合成过程中的核磁氢谱图和红外谱图。由图 2-6(A)得核磁共振氢谱图可知，SCC 中归属于 SDS 的特征峰有 0.86 ppm ( $\text{-CH}_3$ )处的甲基质子特征峰，1.25 ppm ( $\text{-CH}_2$ -)处的亚甲基特征峰，1.48 ppm ( $\text{SO}_4\text{-C-CH}_2$ -)处出现的是 SDS 中硫酸根旁边第二个亚甲基得质子特征峰，3.69 ppm ( $\text{SO}_4\text{-CH}_2$ -)处的出现的是与 SDS 中硫酸根相连的亚甲基的质子特征峰并且这和 CS 主链上的 H 和以及 $\text{-CH}_2\text{OH}$ 中的 H 重合，这证明了 SDS 和 CS 成功反应得到了 SCC，对于 CS-MUDA，其接枝上得马来酰亚胺基团中碳碳双键的质子特征峰在 7.01 ppm ( $\text{-CH=C-}$ )位置处出峰，其长的烷基链上的质子特征峰出峰位置和 SDS 烷基链上的质子出峰位置重合，在 0.86~1.45 ppm ( $\text{-CH}_3$ 和 $\text{-CH}_2$ -)处重叠峰面积明显变大，这说明通过酯化反应成功将 11-马来酰亚胺基十一酸接枝到壳聚糖大分子主链上去，证实了 CS-MUDA 的成功合成。由图 2-6(B)中的红外谱图同样可以证实 CS-MUDA 的合成， $812\text{ cm}^{-1}$ 处为硫酸根的 C-O-S 的伸缩振动峰，同时  $1251\text{ cm}^{-1}$ 处为硫酸根的 S=O 的伸缩振动峰，这说明了通过静电吸附作用能够成功将 SDS 和

壳聚糖反应得到 SCC,  $1370\text{ cm}^{-1}$  和  $1715\text{ cm}^{-1}$  处分别为马来酰亚胺基团中亚胺环上  $\text{O}=\text{C}-\text{N}$  和  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰<sup>[100]</sup>, 这说明了 11-马来酰亚胺基十一酸和壳聚糖主链上的羟基可以通过酯化反应将马来酰亚胺基团接枝到壳聚糖上, 综上, 这些伸缩振动峰的出现证实了 CS-MUDA 的成功合成。( $^1\text{H}$  NMR(500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta\text{H}^{\text{a}}=0.86\text{ ppm}$ ,  $-\text{CH}_3$ ;  $\delta\text{H}^{\text{b}}=1.25\text{ ppm}$ ,  $-(\text{CH}_2)_x-$ ;  $\delta\text{H}^{\text{c}}=1.48\text{ ppm}$ ,  $\text{SO}_4-\text{C}-\text{CH}_2-$ ;  $\delta\text{H}^{\text{d}}=3.69\text{ ppm}$ ,  $\text{SO}_4-\text{CH}_2-$ ;  $\delta\text{H}^{\text{e}}=2.28\text{ ppm}$ ,  $-\text{COCH}_2-$ ;  $\delta\text{H}^{\text{f}}=7.01\text{ ppm}$ ,  $-\text{CH}=\text{C}-$ ;  $\delta\text{H}^{\text{g}}=1.25\text{ ppm}$ ,  $-(\text{CH}_2)_x-$ )

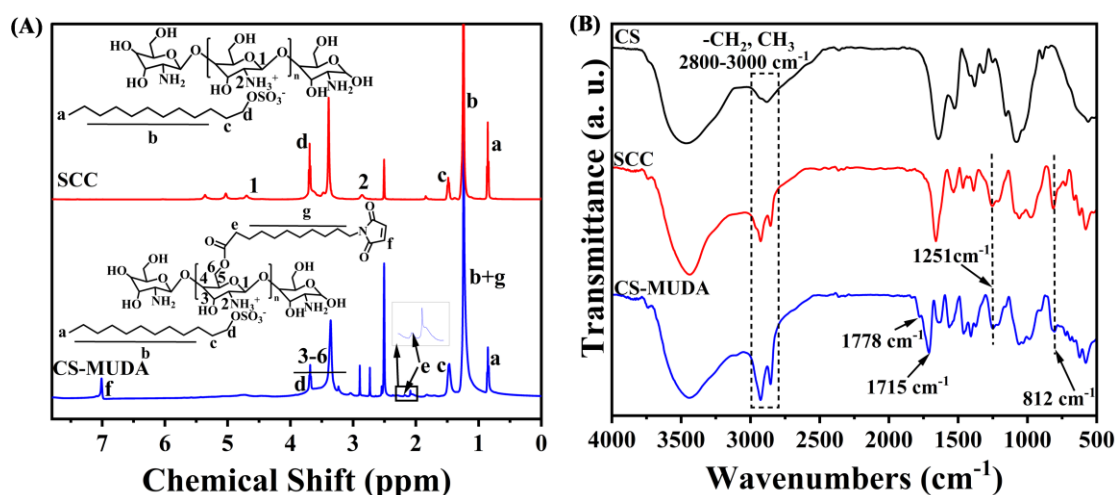


图 2-6 (A) SCC 和 CS-MUDA 的核磁共振氢谱图; (B) CS、SCC 和 CS-MUDA 的红外谱图

Figure 2-6 (A)  $^1\text{H}$  NMR spectra of SCC and CS-MUDA; (B) FT-IR spectra of CS、SCC and CS-MUDA

#### 2.4.4 桐油基热固性树脂 PTOMA-CS-X 和 PTOA-CS-X 的合成

带有短侧链的壳聚糖衍生物被用作聚合物 PTOMA 和 PTOA 的大分子交联剂。通过马来酰亚胺和共轭双键之间的 Diels-Alder 反应将聚合物复合成热固性树脂。对于复合树脂材料, 使用 0.8 g 的桐油基聚合物, 并改变 CS-MUDA 的用量以控制树脂的强度和交联水平, 最后通过使用一步浇筑法在聚四氟乙烯模具内进行复合树脂材料的构建。由于复合树脂材料通过化学交联而来难以使用溶剂溶解, 因此我们通过红外光谱仪对其进行表征。图 2-7 为桐油基热固性树脂 PTOMA-CS-30 和 PTOA-CS-30 的红外谱图, 由图可知, 桐油聚合物在  $3010\text{ cm}^{-1}$  和  $3014\text{ cm}^{-1}$  处共轭双键的伸缩振动峰和马来酰亚胺化壳聚糖在  $896\text{ cm}^{-1}$  和  $690\text{ cm}^{-1}$  处酰亚胺基团亚胺环上  $\text{C}-\text{H}$  的伸缩振动峰在复合树脂材料中几乎消失, 这能够表明侧链携带共轭双键的桐油基聚合物和接枝了马来酰亚胺基团的壳聚糖可以通过

形成 Diels-Alder 反应将聚合物复合成热固性树脂。此外，马来酰亚胺化壳聚糖在  $1565\text{ cm}^{-1}$  处酰胺键的伸缩振动峰消失，在  $3345\text{ cm}^{-1}$  处羟基的宽伸缩振动峰在复合树脂红外光谱中转移到  $3460\text{ cm}^{-1}$ ，归因于氢键网络的形成。这说明了我们所制备的桐油基热固性树脂中不光具有化学交联的可逆 Diels-Alder 反应还具有弱物理交联的氢键作用力相互协调。

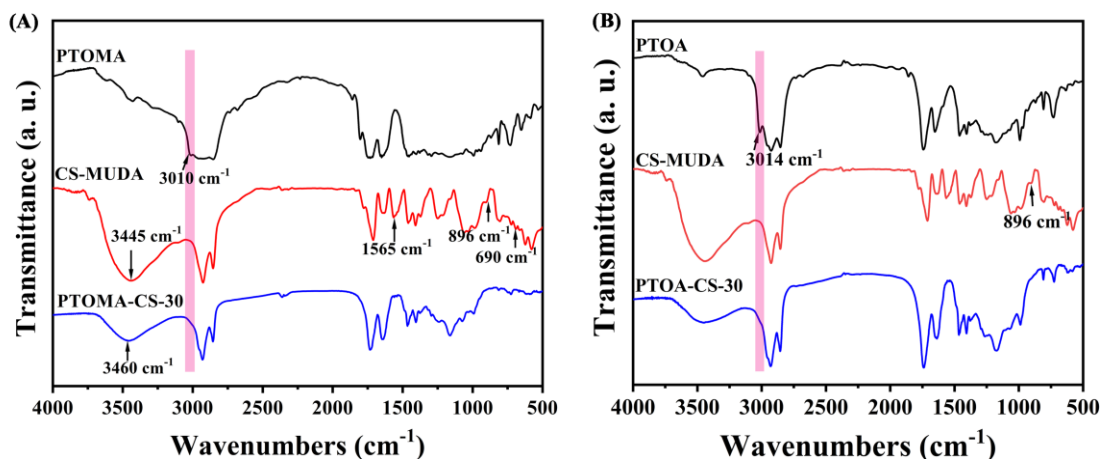


图 2-7 PTOMA-CS-30 (A)和 PTOA-CS-30 (B)的红外谱图

Figure 2-7 FT-IR spectra of PTOMA-CS-30 (A) and PTOA-CS-30 (B)

## 2.5 本章小结

本工作基于“绿色化学”的理念，通过生物质原料桐油制备聚合物材料。利用同样为生物质原料接枝马来酰亚胺基团的大分子交联剂与桐油基聚合物的共轭双键发生 Diels-Alder 反应，构建出含热可逆动态键的桐油基热固性树脂 PTOMA-CS-X 和 PTOA-CS-X。通过控制交联剂量的多少来调控热固性树脂材料的交联程度，制备出了一系列不同交联程度的热固性树脂材料，并通过傅立叶红外光谱仪来表征了复合树脂材料的成功合成。由于树脂材料在热可逆动态键的存在，除了提高了材料的机械性能还赋予了材料具有可再加工性的潜力。此外，壳聚糖主链上存在的氨基和羟基能形成大量的氢键，进而以弱物理交联的方式增加材料的稳定性和强度，同时将赋予材料良好的形状记忆潜能。通过使用全生物质原料以形成可逆动态键的方式构建热固性树脂材料，为多功能性生物质热固性树脂的开发和设计提供了一种思路。

## 第3章 多功能性桐油基复合树脂的性能及应用研究

### 3.1 引言

随着全球工业化进程的加速,石油基塑料和树脂材料在各个行业的广泛应用极大地促进了经济和科技的发展。然而,这些传统合成材料的生产主要依赖不可再生的化石资源,如石油、煤炭和天然气,并在合成和使用过程中伴随着大量温室气体排放、环境污染和能源消耗<sup>[8]</sup>。与此同时,石油基热固性树脂的不可降解特性导致大量废弃物难以处理,加剧了“白色污染”和生态环境危机<sup>[91]</sup>。随着全球对环境保护和可持续发展的关注日益增强,生物基材料的开发和应用成为材料科学领域的研究热点。传统的热固性树脂(如酚醛树脂、环氧树脂和不饱和聚酯树脂)主要依赖石油化工原料,其生产和降解过程中会带来一定的环境污染,同时对不可再生资源的消耗也较大。因此,寻找可再生资源替代石油基原料,开发具有高性能、环保特性的生物质热固性树脂材料,是当前材料领域的重要发展方向<sup>[92]</sup>。

传统的热固性树脂一旦固化,形成的三维交联结构使其无法通过加热、溶解或其他常规手段进行回收再加工<sup>[102]</sup>。这一特性虽然使其在许多应用中具有优异的性能,但也导致了材料废弃后的回收难度大、环保问题突出。然而,随着环保意识的提升和技术的进步,可再加工生物质热固性树脂材料作为一种新型材料开始受到关注。根据再加工原理和机制的不同,可再加工生物质热固性树脂大体可分为:基于动态共价化学键的可再加工树脂,这类树脂的固化过程通常涉及形成可逆的共价化学键,如酯交换<sup>[19]</sup>、二硫键交换、酰胺交换<sup>[30]</sup>等。通过温度或化学物质的改变,交联结构可以重新排列,形成新的交联网络,进而实现树脂的回收再加工;基于自修复机制的可再加工树脂,自修复树脂是一类能够在受损后通过外部刺激(如温度、光照、湿气等)自行恢复的材料。自修复特性使得这种树脂可以在多次使用过程中保持良好的性能,并具有一定的可再加工性。生物质热固性树脂可以通过设计特定的可逆交联结构,使其在外部条件下具有自修复和可再加工的能力<sup>[80]</sup>;基于物理交联的可再加工树脂,某些生物质树脂通过物理交联形成网络结构,具有可逆性。这些树脂在固化过程中通过分子间的物理吸引力(如

氢键、范德华力等)交联,能够在外部条件作用下(如温度、溶剂等)改变交联强度或拆解交联结构,进而使其具备可回收、再加工的特性<sup>[82]</sup>。

形状记忆材料是一类在外部刺激(如温度、光照、电场、磁场等)作用下,能够从一种稳定形状恢复到预设形状的智能材料<sup>[86]</sup>。形状记忆材料广泛应用于医疗、航空、自动化和消费电子等领域。近年来,结合生物质资源与形状记忆效应的形状记忆生物质热固性树脂材料作为一种新兴的绿色智能材料,受到了广泛的关注。形状记忆生物质热固性树脂材料融合了形状记忆效应和生物质来源的环保优势,不仅满足了高性能、环保、可持续发展等现代制造需求,还在多个领域具有广泛的应用前景。随着技术的不断进步和研究的深入,形状记忆生物质热固性树脂有望在智能制造、医疗、环保包装等多个行业发挥重要作用,推动绿色材料的发展和创新。

综上所述,本工作以接枝了马来酰亚胺基团的大分子壳聚糖衍生物作为交联剂,以溶液共混的方式交联桐油基聚合物通过可逆的动态 D-A 键协同超分子氢键形成动态交联网络。交联体系的逆 D-A 反应发生在相对较高的温度下,使复合树脂在保证稳定性的同时表现出良好的热诱导可回收性。壳聚糖在树脂中起着重要作用,作为大分子交联剂、增强填料和引入超分子氢键。研究了该组分调节复合树脂的力学性能和形状记忆性能。此外,携带氨基和硫酸根基团的壳聚糖衍生物被整合到树脂中,从而赋予了它们质子传导性能。这项工作可能提供一种制造可持续功能树脂以满足日益增长的热固性塑料标准的策略。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 实验试剂及仪器

表 3-1 实验仪器

Table 3-2 Experimental apparatus

| 仪器名称    | 型号           | 生产厂家         |
|---------|--------------|--------------|
| 恒温陶瓷加热板 | HP550-S      | 北京大龙实验仪器有限公司 |
| 差示扫描量热仪 | DSC 25       | 美国 TA 公司     |
| 热重分析仪   | TG 209-F3    | 德国耐驰仪器制造有限公司 |
| 拉伸试验机   | MTS CMT 8502 | 美国 MTS 公司    |

|          |             |              |
|----------|-------------|--------------|
| 压膜机      | SN-100TYJ/B | 无锡森纳精密器械设备厂  |
| 动态热机械分析仪 | DMA850      | 美国 TA 公司     |
| 电化学工作站   | DH7001      | 江苏东华分析仪器有限公司 |

### 3.2.2 多功能性桐油基复合树脂的热性能测试

在氮气气氛下，通过 DSC 25 仪器上的差示扫描量热法（DSC）表征样品的玻璃化转变温度（ $T_g$ ）。先将样品以 10 °C/min 的升温速度从室温升到 160 °C 以消除热历史，保持温度 1 min 后降温至 -50 °C，保持温度 1 min 后同样以 10 °C/min 升至 160 °C。数据是从第二次加热和冷却扫描中收集的。每个样品使用大约 10 mg 进行测试。

在氮气气氛下，在 TG 209 F3 仪器上进行热重分析（TGA），从 25 °C 升至 800 °C，升温速率为 10 °C/min，氮气流速为 30 mL/min，并通过仪器的软件系统转化出热重微分曲线。

动态热机械分析（DMA）在 DMA Q850 仪器上以拉伸模式进行。实验以 5 °C/min 的加热速率从 -50 °C 加热至 150 °C，并在氮气气氛下以 1 Hz 的固定频率进行。树脂的交联密度（ $\rho$ ）可以根据橡胶弹性理论通过以下公式计算：

$$\rho = \frac{E}{\Phi RT} \quad (3-1)$$

其中  $E$  是在  $T_g+30$  °C 处的储存模量（ $E'$ ）， $\Phi$  是前因子（在 Flory 理论中近似为 1）， $R$  是气体常数， $T$  是在  $T_g+30$  °C 处的绝对温度。

### 3.2.3 多功能性桐油基复合树脂的力学性能测试

应力-应变曲线通过 MTS CMT 8502 微机控制电子万能试验机在室温下测定，采用固定的应变速率 5 mm/min 进行测试。桐油基热固性树脂材料被裁剪成 20 mm × 5 mm 的样条进行拉伸，每个样品至少进行 3 根样条的测试；

材料的循环拉伸由 MTS CMT 8502 微机控制电子万能试验机实施，循环拉伸测试分步骤进行，拉伸应变为 10%（再加工处理前）或 5%（再加工处理后）。在每个步骤中，样品被拉伸到预定应变值，然后以相同的 2 mm/min 速率卸载，循环变形重复五次。桐油基弹性体材料被裁剪成 20 mm × 5 mm 的样条进行拉伸，每个样品至少进行 3 根样条的测试。耗散能量通过加载-卸载曲线围成的滞回回路面积来确定。循环恢复率（ $R_f$ ）根据以下公式计算：

$$R_r = \frac{L_p - L_e}{L_p - L_s} \times 100\% \quad (3-2)$$

其中  $L_p$ ,  $L_s$  和  $L_e$  分别是每个循环的预定应变 (20%)、初始应变和结束应变。

应力松弛实验也在 DMA 仪器上使用拉伸模式进行。矩形试样首先在设定温度下等温保持 1 分钟, 然后施加恒定的 5% 应变, 并记录松弛模量随时间的变化。

### 3.2.4 多功能性桐油基复合树脂的再加工性能测试

该过程采用剪碎再热压成膜的方式对 PTOMA-SCC 和 PTOA-SCC 复合树脂的再加工性能进行了探究, 具体的操作如下: 将制得的 PTOMA-SCC-30 和 PTOA-SCC-30 复合树脂薄膜材料分别剪成碎片, 然后将其放在热压机模具中, 在 170 °C、15 MPa 的条件下热压 30 min, 等冷却到室温后打开模具, 取出重新热压的膜, 再转移至 70 °C 真空干燥箱中保持 6 h, 然后冷却至室温以获得恢复后的薄膜, 该过程重复进行两次。分别记作 PTOMA-SCC-30Ry 和 PTOA-SCC-30Ry。

### 3.2.5 多功能性桐油基复合树脂的形状记忆性能测试

形状记忆性能通过 DMA Q850 动态热机械分析仪进行定量表征。在 0.01 N 的低负荷下, 样品 (20 mm × 4 mm × 0.4 mm) 被加热至 60 °C, 并在该温度下平衡 10 分钟。施加 0.6 MPa 的恒定应力以引起形状变化, 然后样品冷却至 0 °C。在去除外部应力后, 样品再次加热至 60 °C。每个循环的加热和冷却速率为 5 °C/min。形状固定性( $S_f$ )表示树脂保持临时形状的能力。形状恢复性( $S_r$ )反映树脂在刺激后恢复到原始永久形状的能力。 $S_f$  和  $S_r$  的计算公式如下:

$$S_f = \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_a}{\varepsilon_b - \varepsilon_a} \times 100\% \quad (3-3)$$

$$S_r = \frac{\varepsilon_d - \varepsilon_a}{\varepsilon_b - \varepsilon_a} \times 100\% \quad (3-4)$$

其中  $\varepsilon_a$ 、 $\varepsilon_b$ 、 $\varepsilon_c$  和  $\varepsilon_d$  分别是拉伸前的应变、去除应力后的应变、固定临时形状后的应变和形状恢复后的应变。

### 3.2.6 多功能性桐油基复合树脂的吸水率 (WU)、溶胀率 (SR) 和离子交换容量 (IEC) 测试

复合树脂的水分吸收率 WU 和形状恢复率 SR 在 30 至 90 °C 之间测定。薄膜被切割成规则形状, 并在 60 °C 的真空烘箱中彻底干燥。干燥样品的质量和面积迅速测量并分别定义为  $W_d$  和  $A_d$ 。然后, 将样品浸泡在不同温度的去离子水中, 直到完全水合作用。随后, 使用纸巾擦干样品, 并迅速在特定温度下测量质量 ( $W_w$ )

和面积 ( $A_w$ )。WU 和 SR 根据以下公式计算:

$$WU = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100\% \quad (3-5)$$

$$SR = \frac{A_w - A_d}{A_d} \times 100\% \quad (3-6)$$

其中  $W_w$  和  $W_d$  分别是湿样品和干样品的质量;  $A_w$  和  $A_d$  分别是湿样品和干样品的区域。

质子交换膜的离子交换容量 IEC 通过酸碱滴定法测定。首先将一定质量的样品干燥并快速称重 ( $m_{dry}$ )。然后, 将样品浸泡在 1 M HCl 溶液中 24 小时。取出样品后, 用纸巾擦干, 并将其浸泡在 2 M NaCl 溶液中 48 小时。浸泡后的溶液使用 0.01 M NaOH 溶液进行滴定, 并以酚酞作为指示剂。膜的 IEC 通过以下公式计算:

$$IEC = \frac{V_{NaOH} - C_{NaOH}}{m_{dry}} \quad (3-7)$$

其中  $V_{NaOH}$  是滴定中消耗的 NaOH 体积,  $C_{NaOH}$  是 NaOH 的浓度,  $m_{dry}$  是干燥样品的重量。重复滴定 3 次。

### 3.2.7 多功能性桐油基复合树脂的质子电导率 ( $\sigma$ ) 测试

交流阻抗测量在电化学工作站 DH7001 上进行, 施加的交流电压幅值为 500 mV, 频率范围为 0.1 Hz 至 1 MHz。复合薄膜被切割成直径为 3 mm 的圆盘形样品。测量通过将贴有两个金属电极的圆盘形样品放置在温湿度控制的箱体中进行。质子电导率 ( $\sigma$ ) 通过以下公式计算:

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (3-8)$$

其中 L 和 A 分别是样品的厚度和横截面积; R 是样品的测量电阻。

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 多功能性桐油基复合树脂的热性能

通过使用一步浇筑法在聚四氟乙烯模具内进行复合膜材料的构建, 利用壳聚糖侧链上的马来酰亚胺基团和桐油聚合物长链中的共轭双键进行反应, 形成一个动态可逆的 D-A 共价键。玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 是决定聚合物材料应用性能的重要参数。图 3-1 为不同比例的复合膜 PTOMA-CS-X 和 PTOA-CS-X 的 DSC 曲线, 如图所示, 所有 DSC 曲线都显示出单一的  $T_g$  值, DSC 曲线上的标记线表示

$T_g$  值。众所周知,  $T_g$  值反映了聚合物链段的流动性。随着 CS-MUDA 含量的提高, 复合膜的  $T_g$  也随之增加, 从 PTOMA-SCC-10 的  $9.54^\circ\text{C}$  升至 PTOMA-SCC-50 的  $13.82^\circ\text{C}$  和从 PTOA-SCC-10 的  $-0.29^\circ\text{C}$  升至 PTOA-SCC-50 的  $2.59^\circ\text{C}$ 。出现这样的原因主要是随着 CS-MUDA 含量的提升, 使得参加反应的酰亚胺基团增加, 导致复合树脂材料的交联密度增加, 使得  $T_g$  值升高。此外, 因为壳聚糖自身的刚性结构也会使得材料的  $T_g$  随着壳聚糖含量的增加而升高。

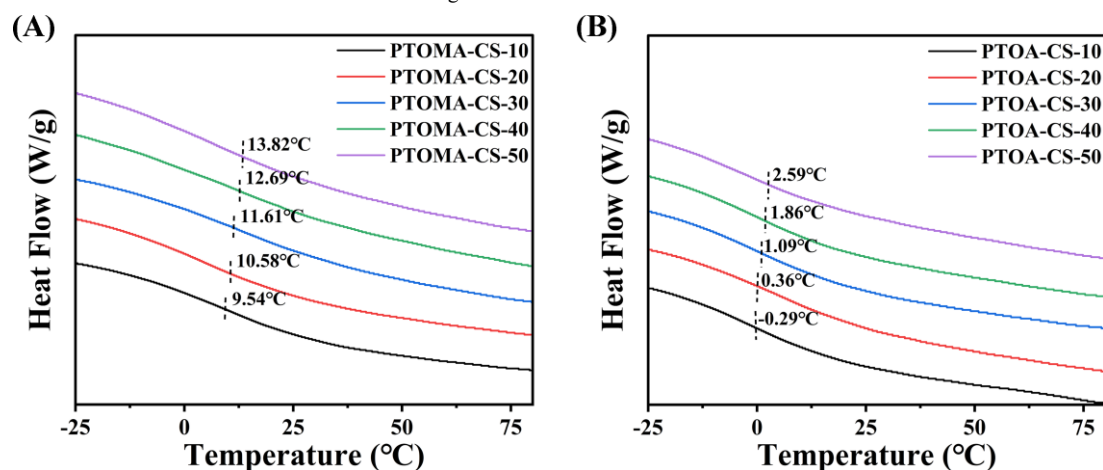


图 3-1 PTOMA-CS-X (A)和 PTOA-CS-X (B)的 DSC 曲线

Figure 3-1 DSC curves for PTOMA-CS-30 (A) and PTOA-CS-30 (B)

用热重分析法(TGA)研究了不同比例的复合树脂 PTOMA-CS-X 和 PTOA-CS-X 的热稳定性和分解行为。图 3-2 为不同比例的复合膜 PTOMA-CS-X 和 PTOA-CS-X 的 TGA 曲线和 DTG 曲线,由图可知,随着 CS-MUDA 含量的提升,复合膜的降解速率略有下降,但是残留率相应提升。复合膜的  $T_{d5\%}$  (5%失重温度) 约为  $212\text{-}219^\circ\text{C}$ ,  $T_p$  (最大热分解温度) 出现在  $500^\circ\text{C}$  左右。并且通过 DTG 曲线可以发现所有的树脂材料都是呈现出两段式的热分解过程,而两个最高峰值的降解温度分别为  $240\text{-}253^\circ\text{C}$  和  $425\text{-}432^\circ\text{C}$ , 分别与桐油聚合物 ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ) 和马来酰亚胺化壳聚糖 ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ) 的分解有关。此外,在  $170^\circ\text{C}$  之前,复合树脂材料没有明显的质量损失,样品具有良好的热稳定性,有利于回收和再加工。总的来说,复合树脂中壳聚糖含量的增加使得材料的热稳定性和强度都有所增加。

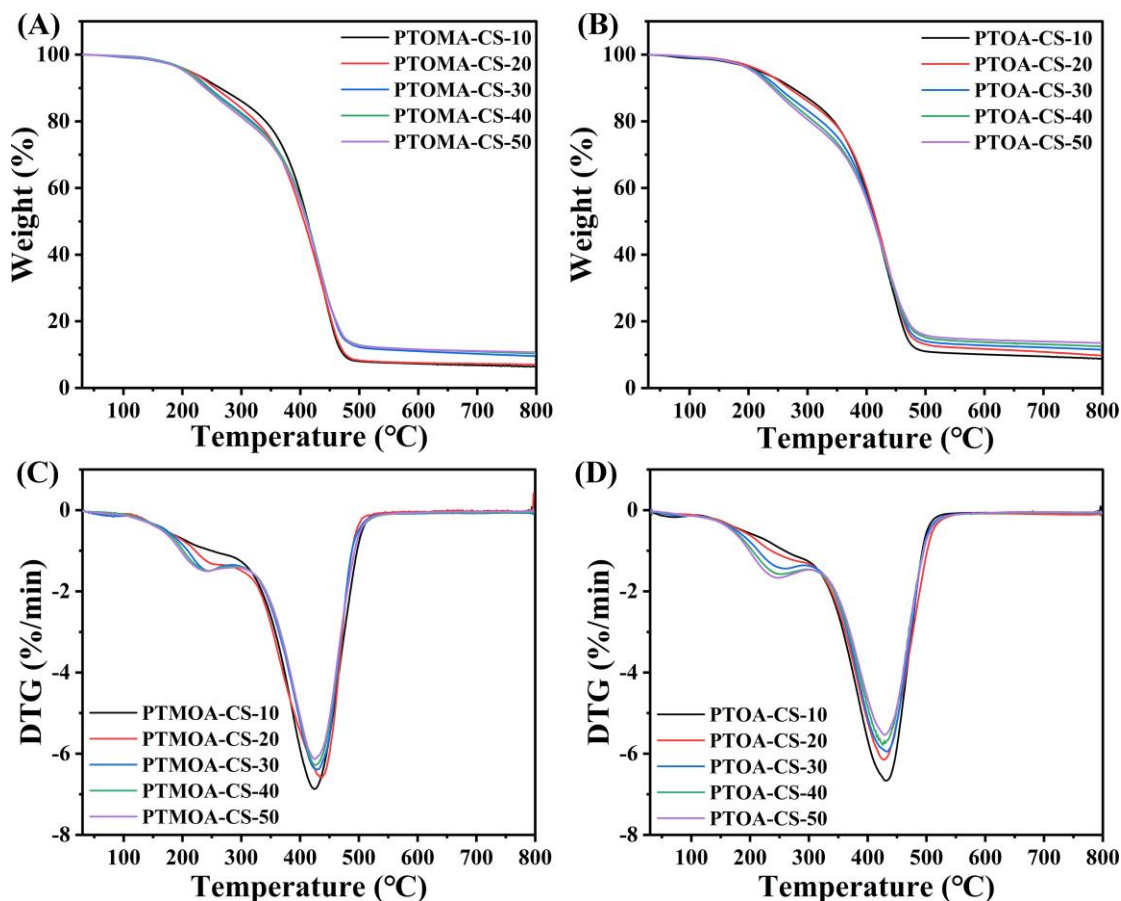


图 3-2 PTOMA-CS-X 的 TGA 曲线(A)和 DTG 曲线(B)和 PTOA-CS-X 的 TGA 曲线(C)和 DTG 曲线(D)

Figure 3-2. TGA curves (A) and DTG curves (C) for PTOMA-CS-X; TGA curves (B) and DTG curves (D) for PTOA-CS-X

使用 DMA 研究 PTO(M)A-CS-X 树脂的热机械性能。图 3-3 显示了复合树脂的储能模 ( $E'$ ) 和损耗因子 ( $\tan \delta$ ) 随温度的变化。随着壳聚糖衍生物含量的增加,复合树脂的储能模量和  $\tan \delta$  逐渐增加,与 DSC 测定的  $T_g$  趋势相似。结果主要归因于壳聚糖刚性骨架、D-A 交联网络和氢键的协同作用<sup>[103]</sup>。此外,树脂的交联密度 ( $\rho$ ) 可以根据橡胶弹性理论通过公式计算<sup>[104]</sup>,结果如表 3-2 所示。 $\rho$  值的大小按以下顺序排列: PTOMA-CS-30 > PTOMA-CS-40 > PTOMA-CS-20 > PTOMA-CS-10 > PTOMA-CS-50 和 PTOA-CS-30 > PTOA-CS-40 > PTOA-CS-50 > PTOA-CS-20 > PTOA-CS-10。可能的原因是树脂中壳聚糖衍生物质量分数的增加导致携带共轭双键的桐油量减少,导致壳聚糖中更多的马来酰亚胺基团无法参与反应。

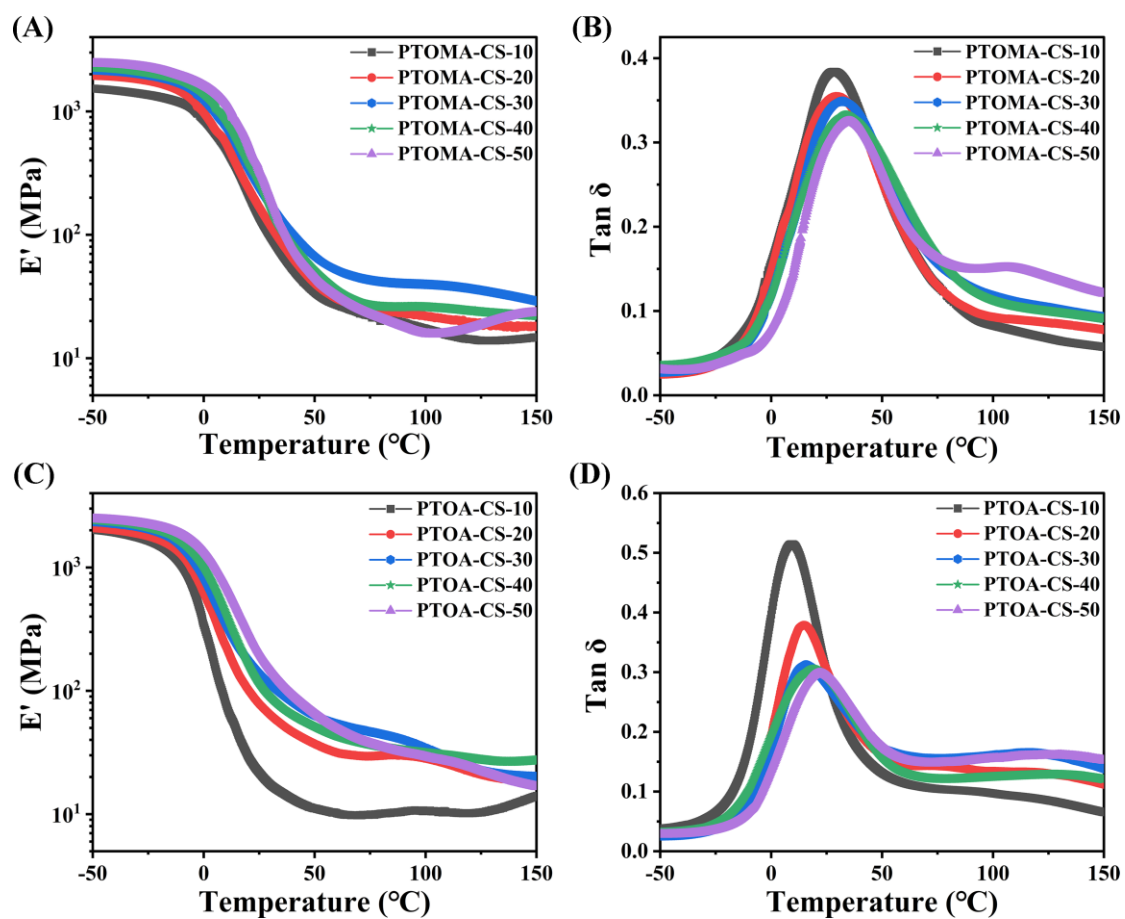


图 3-3 PTOMA-SCC-X 和 PTOA-SCC-X 的储能模量 (A, C) 和损耗因子 (B, D) 的温度依赖性

Figure 3-3 Temperature dependence of energy storage modulus (A, C) and loss factor (B, D) of PTOMA-SCC-X and PTOA-SCC-X

表 3-2 PTOMA-CS-X 和 PTOA-CS-X 的动态机械性能和交联密度( $\rho$ )Table 3-2 Dynamic mechanical properties and cross-linking density ( $\rho$ ) of PTOMA-CS-X and PTOA-CS-X.

| Sample code | $E'$ at $T_g+30^\circ\text{C}$ (MPa) | $T_g$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $\rho$ (mol/dm <sup>3</sup> ) |
|-------------|--------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| PTOMA-CS-10 | 28.59                                | 27.42                      | 10.41                         |
| PTOMA-CS-20 | 30.90                                | 29.19                      | 11.19                         |
| PTOMA-CS-30 | 49.76                                | 32.17                      | 17.86                         |
| PTOMA-CS-40 | 32.01                                | 34.04                      | 11.42                         |
| PTOMA-CS-50 | 27.80                                | 35.12                      | 9.89                          |
| PTOA-CS-10  | 13.37                                | 9.52                       | 5.15                          |
| PTOA-CS-20  | 40.57                                | 15.54                      | 15.32                         |
| PTOA-CS-30  | 69.42                                | 15.88                      | 26.18                         |
| PTOA-CS-40  | 62.78                                | 18.78                      | 23.47                         |
| PTOA-CS-50  | 47.69                                | 21.73                      | 17.66                         |

### 3.3.2 多功能性桐油基复合树脂的力学性能和弹性恢复

通过对桐油聚合物材料的结构以及热性能进行研究和分析,可以推测出其有望制备出使用性能接近石油化工材料的可加工生物质材料。为此,我们通过利用桐油聚合物长脂肪族侧链上的共轭双键和改性后的壳聚糖中的马来酰亚胺基团发生 Diels-Alder 反应,在聚四氟乙烯模具中制备出 PTOMA-CS-X 和 PTOA-CS-X 复合膜材料,并切割成合适大小的样条进行力学性能测试。D-A 反应是一个进行成环反应的过程,能够生成环己烯的结构,这个环己烯结构在复合材料中可以部分有助于提高材料的强度和韧性。为了了解结构和侧基团对材料力学性能的影响,所有复合树脂的固化薄膜都进行了拉伸测试,结果如图 3-4(A)和(B)所示。所有薄膜都表现得像塑料一样的结果,典型数据总结在表 3-3 中。复合树脂的力学性能与 DMA 测试结果一致。随着大分子交联剂的重量分数从 10 wt.%增加到 50 wt.%, PTO(M)A-CS-X 树脂的拉伸强度和最大应变先增加后减小。值得注意的是,PTOMA-CS-30 的断裂强度达到最大值 7.38 MPa,而 PTOA-CS-30 的相关最大值为 7.61 MPa。交联结构在拉伸过程中能够在一定程度上抑制聚合物的链

段运动，而适当的交联度可以模拟链段缠绕，从而增强聚合物材料的力学性能。然而，过量添加壳聚糖衍生物会降低树脂的交联密度，从而导致分子间相互作用的削弱。另一方面，当壳聚糖的重量分数不超过 30 wt.%时，含有 PTOMA 的复合树脂的拉伸强度随着交联剂用量的增加而逐渐增加。相比之下，来自 PTOA 的树脂拉伸强度增加了 3.9 倍。由不同  $T_g$  基体衍生的两种类型的树脂之间的差异进一步反映了壳聚糖和 D-A 交联结构对材料的增强作用。因此，通过适当的分子设计和分子结构控制，可以制备具有不同力学性能的生物基材料。

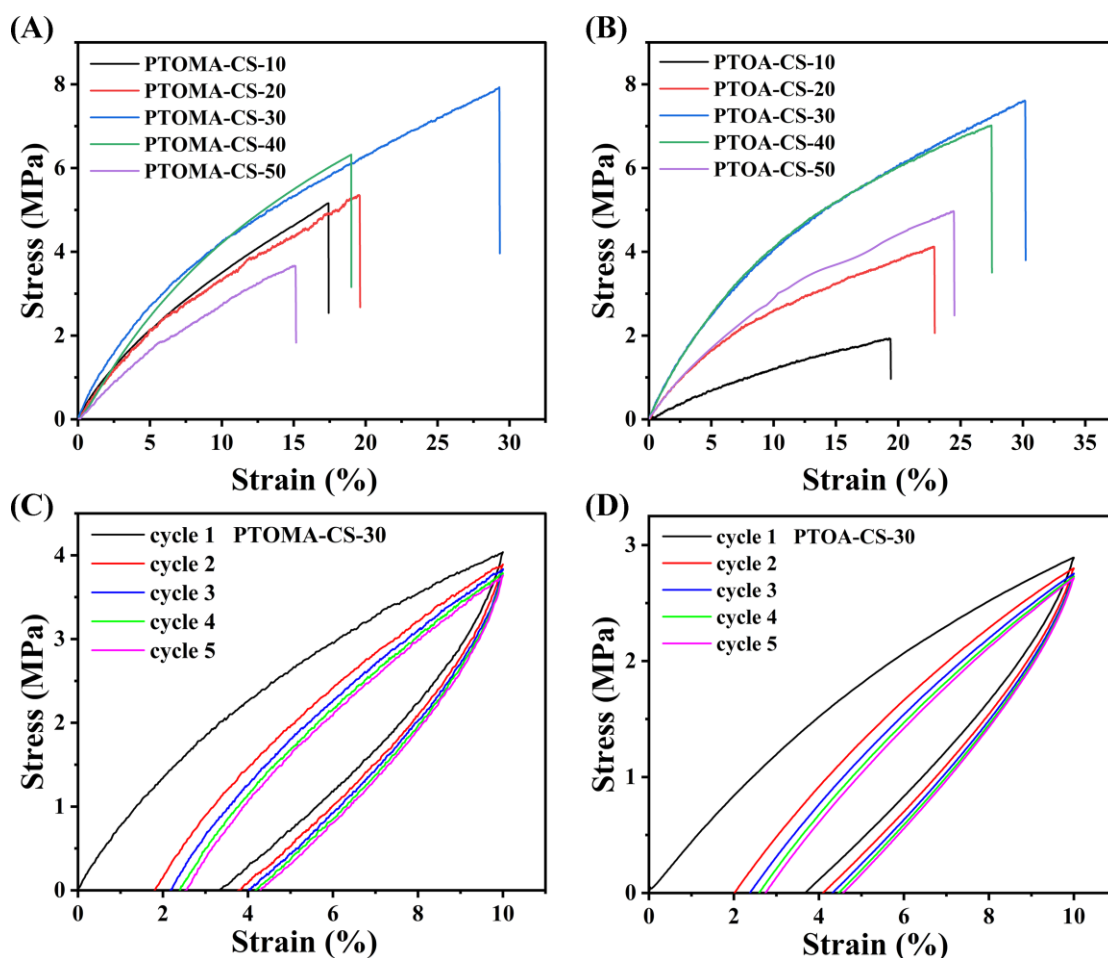


图 3-4 PTOMA-CS-X(A)和 PTOA-CS-X(B)的应力-应变曲线；PTOMA-CS-30(C)和 PTOA-CS-30(D)的循环拉伸试验

Figure 3-4 Stress-strain curves of PTOMA-CS-X (A) and PTOA-CS-X (B).; Cyclic tensile tests of PTOMA-CS-30 (C) and PTOA-CS-30 (D)

为了研究生物基树脂的弹性恢复，选择了拉伸强度最高的 PTOMA-CS-30 和 PTOA-CS-30 进行循环拉伸变形测试。如图 3-4(C)和(D)所示，第一次循环过程显示出较大的滞回回路，而随后的第 2 至第 5 次循环的滞回面积较小，表明第一次

循环过程中发生了有效的能量耗散和部分未恢复的弱相互作用。与此同时，作为树脂中弱相互作用部分断裂的一个关键特征，在初始拉伸阶段观察到峰值应力的轻微下降。在第一次循环后，PTOMA-CS-30(95.7%-98%)和 PTOA-CS-30(95.4%-98.1%)几乎完全恢复应变（如图 3-10(A)和(B)所示），表明更好的网络结构已经形成。上述结果表明复合树脂具有良好的弹性，可能是由于其具有氢键、D-A 交联和灵活脂肪侧链的良好动态交联网络结构所致。

表 3-3 PTOMA-CS-X 和 PTOA-CS-X 的力学性能

Table 3-3 Mechanical properties of PTOMA-CS-X and PTOA-CS-X

| Sample code | Tensile strength<br>(MPa) | Strain at<br>break (%) | Young's modulus<br>(MPa)* | Toughness<br>(MJ/m <sup>3</sup> ) |
|-------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| PTOMA-CS-10 | 5.16 ± 0.02               | 17.39 ± 0.53           | 50.69 ± 0.14              | 0.52                              |
| PTOMA-CS-20 | 5.36 ± 0.21               | 19.55 ± 0.28           | 48.71 ± 0.17              | 0.61                              |
| PTOMA-CS-30 | 7.38 ± 0.16               | 29.29 ± 1.53           | 65.19 ± 0.33              | 1.45                              |
| PTOMA-CS-40 | 6.06 ± 0.31               | 22.94 ± 0.62           | 52.12 ± 0.13              | 0.71                              |
| PTOMA-CS-50 | 3.67 ± 0.08               | 15.13 ± 0.91           | 37.08 ± 0.08              | 0.32                              |
| PTOA-CS-10  | 1.94 ± 0.23               | 19.76 ± 1.32           | 15.63 ± 0.08              | 0.21                              |
| PTOA-CS-20  | 4.13 ± 0.16               | 22.84 ± 1.23           | 39.86 ± 0.12              | 0.59                              |
| PTOA-CS-30  | 7.61 ± 0.21               | 30.23 ± 0.47           | 58.83 ± 0.22              | 1.45                              |
| PTOA-CS-40  | 7.02 ± 0.17               | 27.47 ± 2.43           | 58.32 ± 0.16              | 1.24                              |
| PTOA-CS-50  | 5.00 ± 0.47               | 24.41 ± 0.97           | 39.12 ± 0.05              | 0.74                              |

\*杨氏模量是以断裂伸长率在 2%以内对应的应力与应变值计算所得。

### 3.3.3 多功能性桐油基复合树脂的再加工性能

为了评估复合树脂的动态共价交联特性，选用了 PTOMA-CS-30 薄膜作为溶剂辅助降解的示例。在二甲基亚砷（DMSO）中，溶液在 25 °C 下浸泡过夜后仍保持无色，而 PTOMA-CS-30 样品只是略微膨胀，表明树脂中的聚合物没有溶解（如图 3-5(A)所示）。当温度升高至约 160 °C 并在氮气环境中加热时，可以观察到树脂溶解并形成深棕色溶液。这个现象表明，在高温下，动态共价的 D-A 键发生了断裂，从而破坏了复合树脂中的化学交联网络。通过 <sup>1</sup>H NMR 和 DSC 分析验证了这一降解结果。回收的 PTOMA 聚合物（标记为 PTOMA-D）的 <sup>1</sup>H NMR

谱图与其原始样品几乎相同,如图 3-5(B)所示。此外,在 5.36-6.36 ppm 范围内出现的共轭双键信号表明,说明动态共价键断裂,导致大部分 PTOMA 聚合物的恢复。如图 3-5(C)的 DSC 曲线所示,PTOMA-D 的  $T_g$  约为  $-27.51\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 接近初始聚合物的值 ( $-27.87\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 但明显低于复合树脂的  $T_g$  值。这个结果进一步证明了基于逆 D-A 过程的共价键可逆转化的合理性。

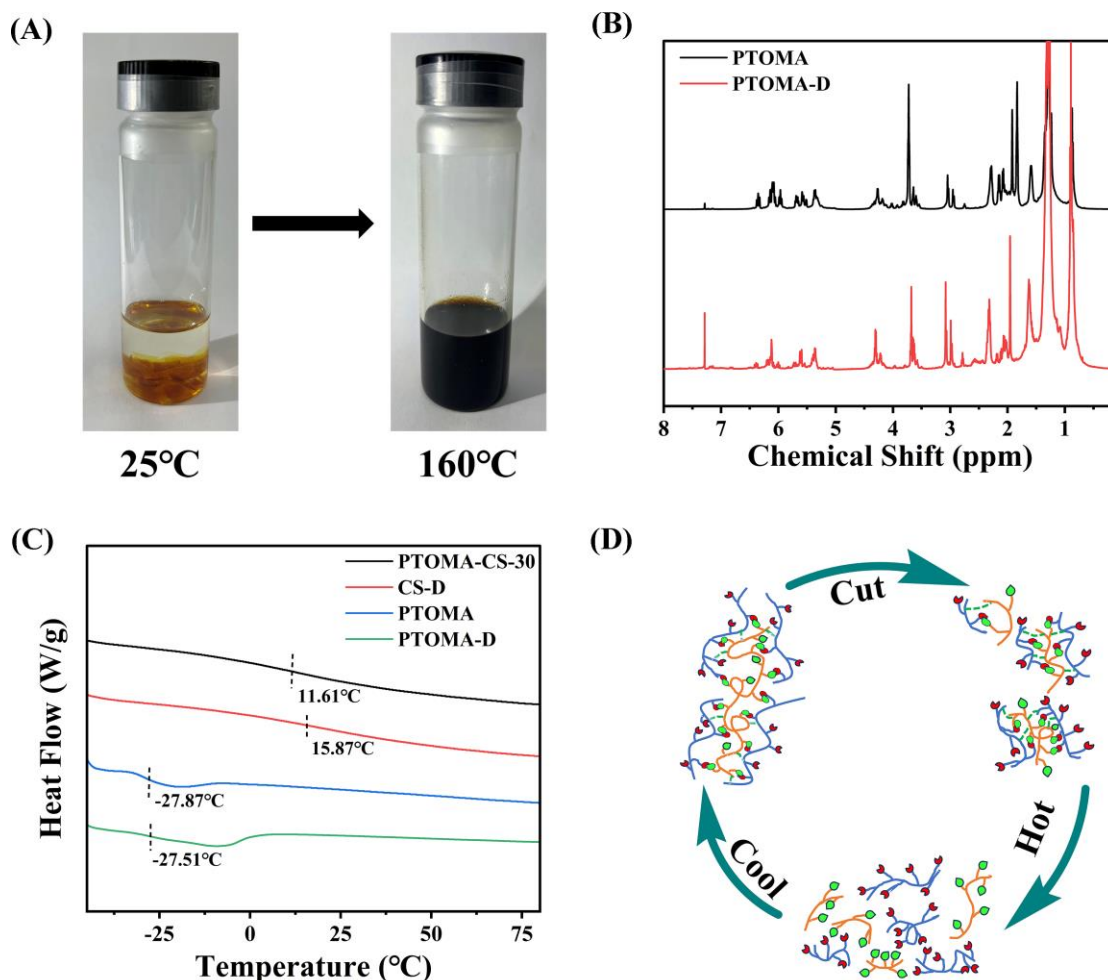


图 3-5 (A)在 25 °C 和 160 °C 下 DMSO 溶液中 PTOMA-CS-30 的照片; (B)聚合物 PTOMA 和回收后的聚合物 PTOMA-D 的 <sup>1</sup>H NMR 氢谱的比较; (C)PTOMA-SCC-30、PTOMA 和回收产品(CS-D 和 PTOMA-D)的 DSC 曲线;(D)复合树脂在热压下的物理再加工示意图

Figure 3-5 (A) Photos of PTOMA-CS-30 in DMSO at 25 °C and 160 °C. (B) Comparison of the <sup>1</sup>H NMR spectra from PTOMA and recycled PTOMA-D. (C) DSC curves of PTOMA-SCC-30, PTOMA and recycled products (CS-D and PTOMA-D). (D) Schematic representation of the physical reprocessing of composite resins under hot pressing

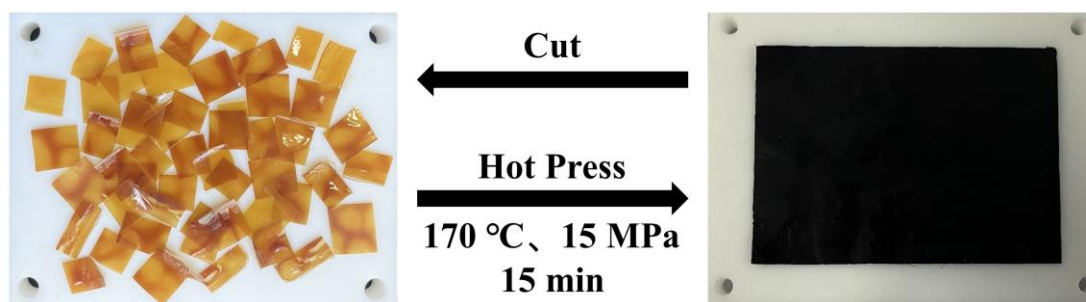


图 3-6 PTOMA-CS 复合树脂在热压下的物理再加工特征图

Figure 3-6 Physical reprocessing characteristics of PTOMA-CS composite resin under hot pressing

基于上述研究结果,这类树脂材料可以通过重新热压成型技术来实现其再加工能力<sup>[63]</sup>。如图 3-5(D)和 3-6 所示,复合树脂被切割成小块,并在热压(170 °C, 15 MPa, 15 分钟)后成型为一块完整的薄膜,且没有观察到任何缺陷。为了研究重新加工对结构和力学性能的影响,PTO(M)A-CS-30 薄膜被切割并重新成型三次。一系列重新成型的树脂被表示为 PTOMA-CS-30-Ry 和 PTOA-CS-30-Ry, 其中 y 表示重新成型的次数。

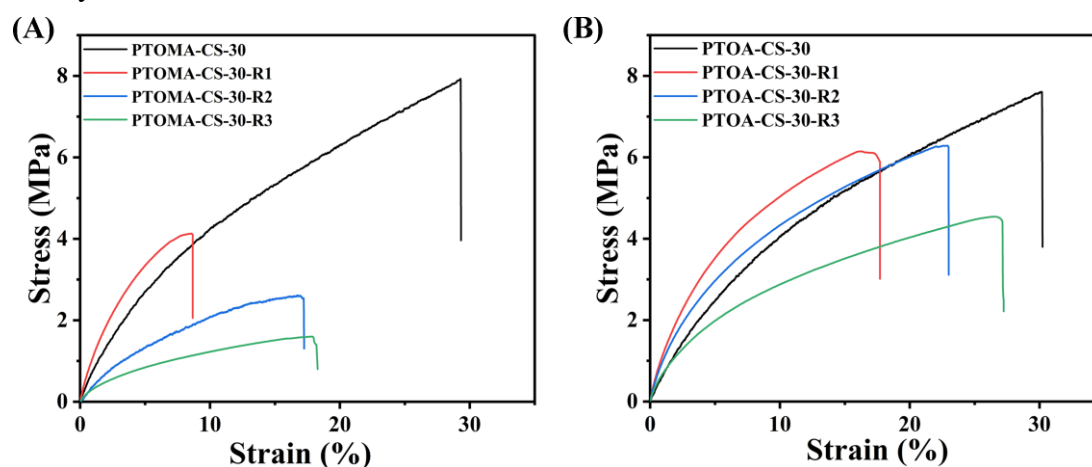


图 3-7 原始树脂和再加工树脂的应力-应变曲线, (A) PTOMA-CS-30 和(B) PTOA-CS-30

Figure 3-7 Stress-strain curves of the original and reprocessed resins, (A) for PTOMA-CS-30 and (B) for PTOA-CS-30

图 3-7(A)和(B)展示了重新成型薄膜的应力-应变曲线。重新加工树脂的力学性能参数总结在表 3-4 中。可以看出,复合树脂的力学性能在经过三次重新加工后逐渐下降,这可能是由于与原始处理方法不同的加工方式,以及一些动态共价键未被触发重新形成导致的。图 3-8 显示的 DSC 曲线所提供的复合树脂再加工

前后的  $T_g$  变化趋势进一步验证了这些结果。此外, PTOA-CS-30-Ry 的机械恢复率高于 PTOMA-CS-30-Ry, PTOA-CS-30-Ry 的最低应力恢复率发生在第三次重新成型后为 76%。这可能是因为 PTOMA 的每个重复单元上存在甲基基团, 相较于 PTOA 带来了更多的空间位阻。因此, PTOA 树脂中的聚合物分子链在热成型过程中比 PTOMA 的更容易移动和融合。图 3-9 为原始树脂和再加工树脂的红外谱图, 与原始树脂相比, 经过三轮热压处理后的 PTO(M)A-CS-30-Ry 的 FT-IR 光谱几乎相同, 进一步反映了热处理过程中 D-A/逆 D-A 交换不会显著改变复合树脂的化学结构。结果表明, 复合树脂具有良好的再加工能力。为了评估所设计的生物基树脂的再生应用价值, 通过重复循环拉伸变形试验检查了首次重新成型树脂的弹性。PTO(M)A-CS-30-R1 树脂的循环拉伸曲线见图 3-10(C)和(D)。重新成型的树脂在循环测试中表现出与原始样品相似的弹性恢复率 (PTOMA-CS-30-R1 为 98.8%, PTOA-CS-30-R1 为 97.9%)。

表 3-4 PTOMA-SCC-30-Ry 和 PTOA-SCC-30-Ry 的力学性能

Table 3-4 Mechanical properties of PTOMA-SCC-30-Ry and PTOA-SCC-30-Ry.

| Sample code    | Tensile strength<br>(MPa) | Strain at<br>break (%) | Young's modulus<br>(MPa)* | Toughness<br>(MJ/m <sup>3</sup> ) |
|----------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| PTOMA-CS-30-R1 | 4.13 ± 0.32               | 8.55 ± 1.37            | 89.88 ± 0.28              | 0.24                              |
| PTOMA-CS-30-R2 | 2.61 ± 0.16               | 16.72 ± 1.89           | 35.67 ± 0.12              | 0.30                              |
| PTOMA-CS-30-R3 | 1.59 ± 0.42               | 17.84 ± 0.24           | 22.45 ± 0.16              | 0.20                              |
| PTOA-CS-30-R1  | 6.15 ± 0.79               | 16.25 ± 1.62           | 92.43 ± 0.46              | 0.77                              |
| PTOA-CS-30-R2  | 6.28 ± 0.37               | 22.86 ± 1.88           | 79.32 ± 0.43              | 0.98                              |
| PTOA-CS-30-R3  | 5.79 ± 0.92               | 36.86 ± 2.32           | 51.18 ± 0.36              | 0.85                              |

\*杨氏模量是以断裂伸长率在 2%以内对应的应力与应变值计算所得。

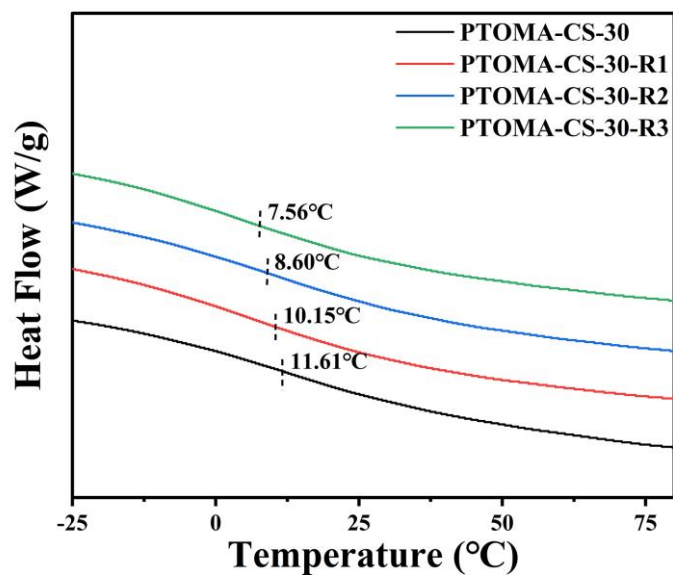


图 3-8 PTOMA-CS-30 原始树脂和再加工树脂的 DSC 曲线

Figure 3-8 DSC curves of the original and reprocessed resins for PTOMA-CS-30

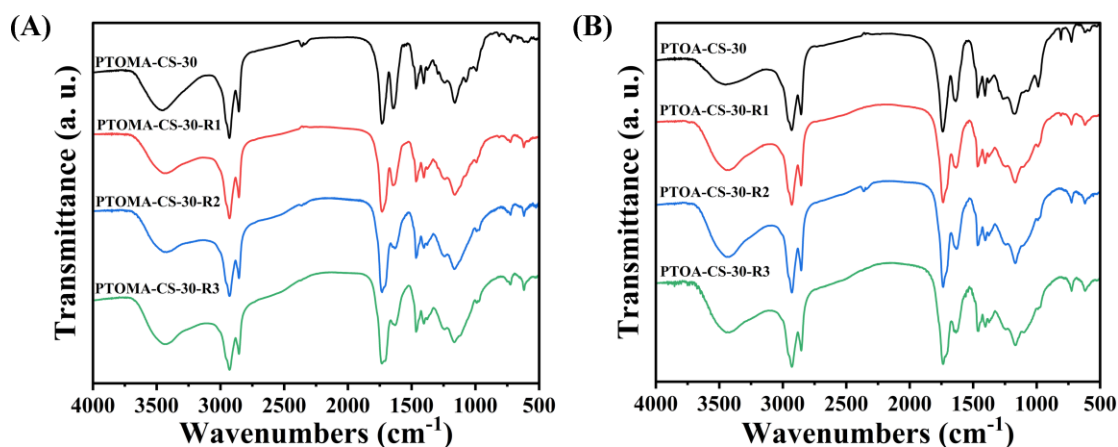


图 3-9 原始树脂和再加工树脂的红外光谱图, (A) PTOMA-CS-30 和(B) PTOA-CS-30

Figure 3-9 FT-IR spectra of the original and reprocessed resins, (A) for PTOMA-CS-30 and (B) for PTOA-CS-30

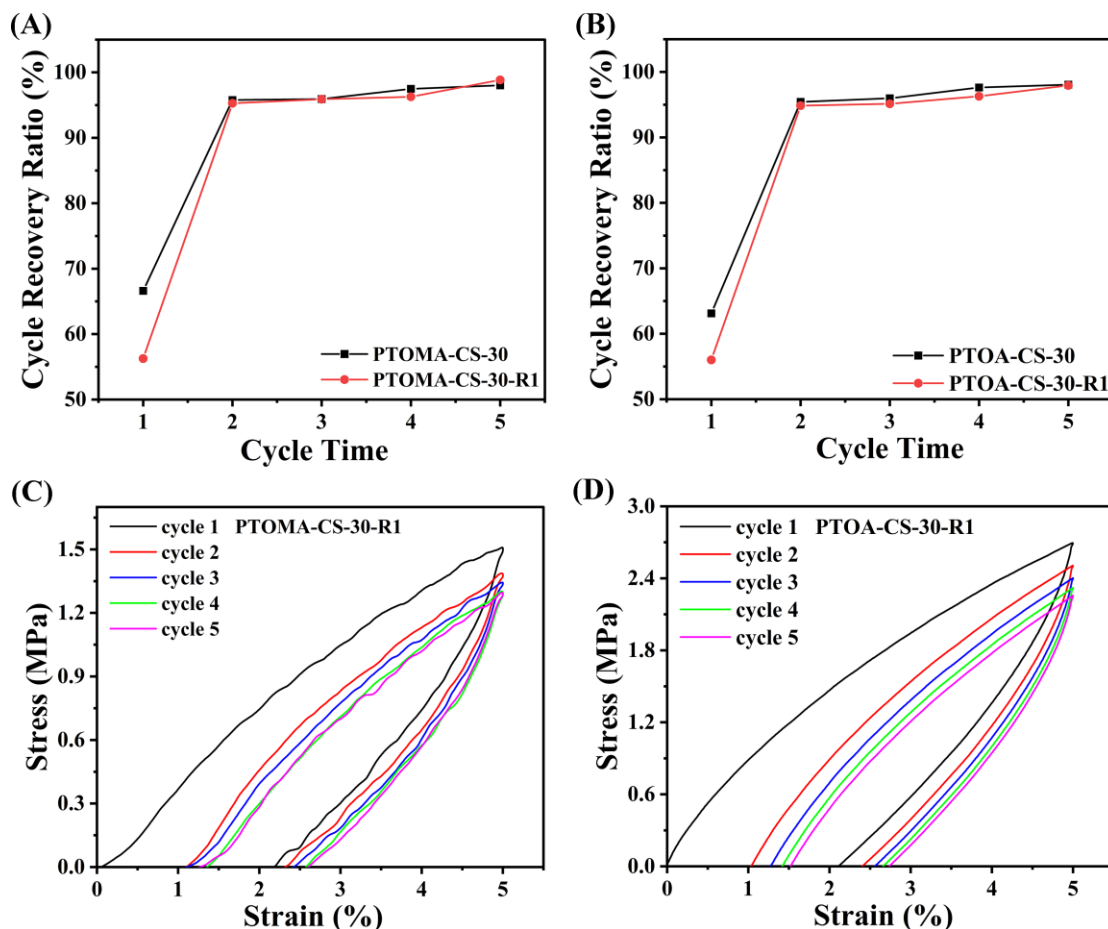


图 3-10 PTOMA-SCC-30(A)和 PTOA-SCC-30(B)热压前后的循环回收率；PTOMA-SCC-30-R1(C)和 PTOA-SCC-30-R1(D)的循环拉伸曲线

Figure 3-10 Before and after hot pressing cyclic recovery rates of PTOMA-SCC-30 (A) and PTOA-SCC-30 (B); Cyclic stretching curves of PTOMA-SCC-30-R1 (C) and PTOA-SCC-30-R1 (D)

为了深入理解 D-A 交联网络的热可逆性，进行了应力松弛测试。图 3-11(A) 显示了壳聚糖含量对 PTOMA-CS-X 树脂在 150 °C 下应力松弛的影响，这反映了聚合物网络的交联程度。根据 Maxwell 模型，松弛时间 ( $\tau^*$ ) 定义为样品达到初始模量的 1/e 所需的时间。可以看出，PTOMA-CS-10、PTOMA-CS-20、PTOMA-CS-30、PTOMA-CS-40 和 PTOMA-CS-50 的松弛时间分别为 590、752、2604、969 和 494 秒。显然，树脂中的 D-A 网络是完全动态的，松弛时间的变化趋势与树脂的交联程度一致。此外，结果表明，较高的交联密度可能会限制链的流动性，并延缓应力松弛。以 PTOMA-CS-20 为典型例子，研究了复合树脂在 80-150 °C 范围内的温度依赖性应力松弛。如图 3-11(B)所示，在较高温度下观察到了明显

加快的松弛现象,表明随着温度的升高,反向 D-A 反应得到了加速。随后,通过 Arrhenius 方程(图 3-11(B)插图)计算得到该反应的活化能( $E_a$ )为 34.76 kJ/mol,类似于典型的含有 D-A 反应的 vitrimers 系统(30-50 kJ/mol)中报告的结果<sup>[105]</sup>。对于 PTOA-CS-X 也得到了类似的松弛行为,相关数据见图 3-11(C)和(D)。

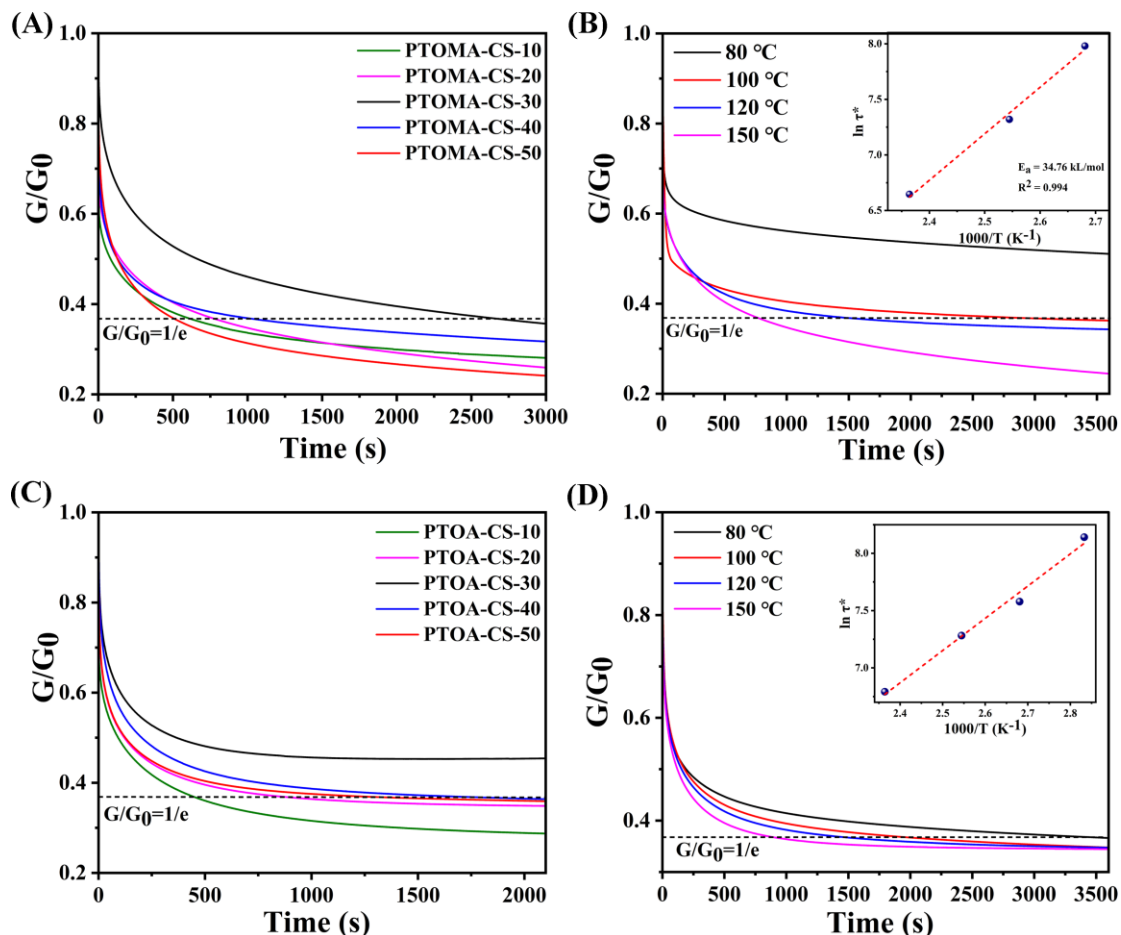


图 3-11 (A) PTOMA-CS-X 在 150 °C 时的归一化应力松弛曲线; (B) PTOMA-CS-20 在不同温度下的应力松弛; (C) PTOMA-CS-X 在 150 °C 时的归一化应力松弛曲线; (D) PTOMA-CS-20 在不同温度下的应力松弛 (插图: 根据 Arrhenius 方程的松弛过程的活化能)

Figure 3-11 (A) Normalized stress relaxation curves of PTOMA-CS-X at 150 °C; (B) Stress relaxation of PTOMA-CS-20 at different temperatures; (C) Normalized stress relaxation curves of PTOMA-CS-X at 150 °C; (D) Stress relaxation of PTOMA-CS-20 at different temperatures (Inset: activation energy of the relaxation process according to Arrhenius equation)

### 3.3.4 多功能性桐油基复合树脂的形状记忆性能

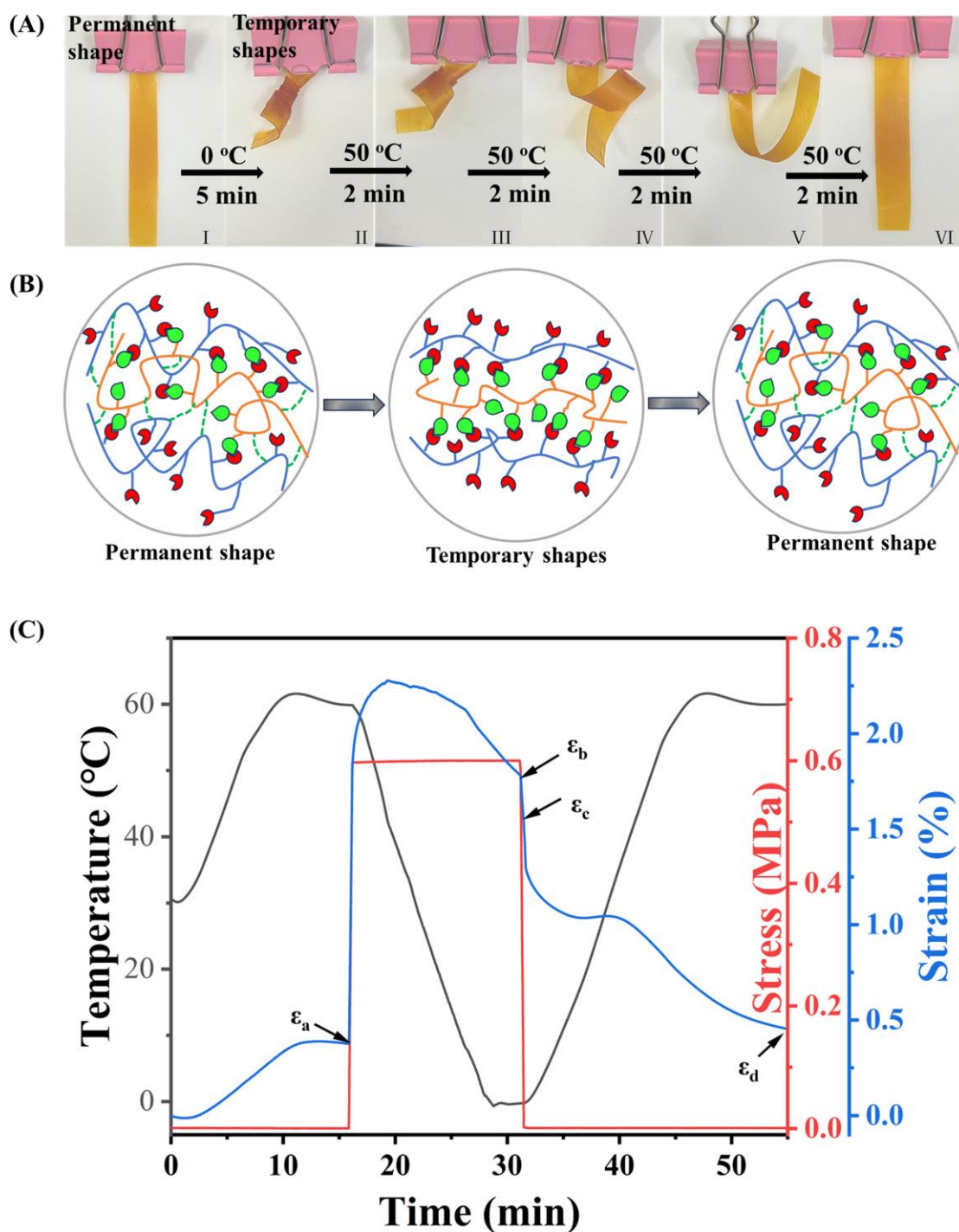


图 3-12 (A) PTOMA-CS-30 树脂在 50 °C 下的螺旋形状恢复过程照片；(B)温度触发树脂的形状记忆行为的示意图；(C) PTOMA-CS-30 的形状记忆编程

Figure 3-12 (A) Photo of spiral shape-recovery process of PTOMA-CS-30 resin at 50 °C; (B) Schematic illustration of temperature triggered shape memory behavior of resins; (C) Shape memory programming for PTOMA-CS-30

壳聚糖的氨基或羟基与复合树脂中脂肪链上的羰基之间存在丰富的氢键,这通常赋予了固化材料形状记忆等功能。研究了复合树脂表现出可编程形状记忆行为的潜力。使用比玻璃化转变温度  $T_g$  高  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  的温度值作为 PTOMA-CS-30 树脂中启动形状记忆能力的触发器。如图 3-12(A)所示,树脂形状演变过程的代表性照片表明形状完全恢复。将直条形状的树脂材料在  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  下制作临时的螺旋形状,然后冷却至  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  以固定临时形状。随后,将螺旋形样品重新加热至  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,并在形状恢复过程中拍摄照片。螺旋形样品在 8 分钟内完全恢复为直条形状。形状恢复过程重复了三次,没有观察到明显的损坏,且每次都完全恢复到永久形状。

PTOMA-CS-30 树脂的形状记忆行为通过应力控制的 DMA 测试进行了定量分析,如图 3-12(C)所示。样品被加热至  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  并在  $0.6\text{ MPa}$  的恒定应力下变形。冷却至  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  后,拉伸状态被固定,随后释放应力。然后,样品在加热至  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  时跟踪应变。树脂的形状固定率和形状恢复率分别计算为  $83.5\%$  和  $94.3\%$ 。结果表明,采用生物质制备的复合树脂因其良好的化学网络结构,表现出了优异的热诱导形状记忆特性。

### 3.3.5 多功能性桐油基复合树脂的离子交换容量和质子传导

由于含有丰富的氨基和硫酸盐基团,壳聚糖衍生物(SCC)具有作为质子交换膜材料的潜力。离子交换容量 IEC 是质子交换膜(PEMs)的一个关键参数,因为它代表了可交换的质子数<sup>[106]</sup>。显然,树脂薄膜的 IEC 随着壳聚糖衍生物含量的增加而增大(见表 3-5)。如预期所示,PTOMA-CS-X 的最大 IEC 值可达到  $1.35\text{ mmol/g}$ ,PTOA-CS-X 为  $1.72\text{ mmol/g}$ 。较高的 IEC 值与较高的质子导电性相关,但也可能导致过度的水分吸收(WU)和尺寸膨胀,这反过来可能导致材料机械完整性的丧失。因此,通过研究复合树脂在不同温度下在去离子水中的 WU 和膨胀比(SR),探索了这些生物质基质子交换膜的尺寸稳定性和机械性能<sup>[107]</sup>。结果总结在表 3-5 中。随着壳聚糖衍生物重量分数从 10%提高到 50%,树脂薄膜的 WU 和 SR 逐渐增加。然而,即使是壳聚糖含量最高的树脂,其 WU 和 SR 值仍保持较低。例如,PTOMA-CS-50 的 WU 在 9%到 13.1%之间变化,SR 在 7.5%到 11.4%之间变化。研究结果表明,这两种系列的树脂在不同温度下表现出良好的抗水吸收能力,这可以归因于由桐油基聚合物链和树脂内化学交联网络所引发的疏水性。换句话说,这些复合树脂可以在较广泛的湿度范围内作为质子交换膜

PEMs 使用。

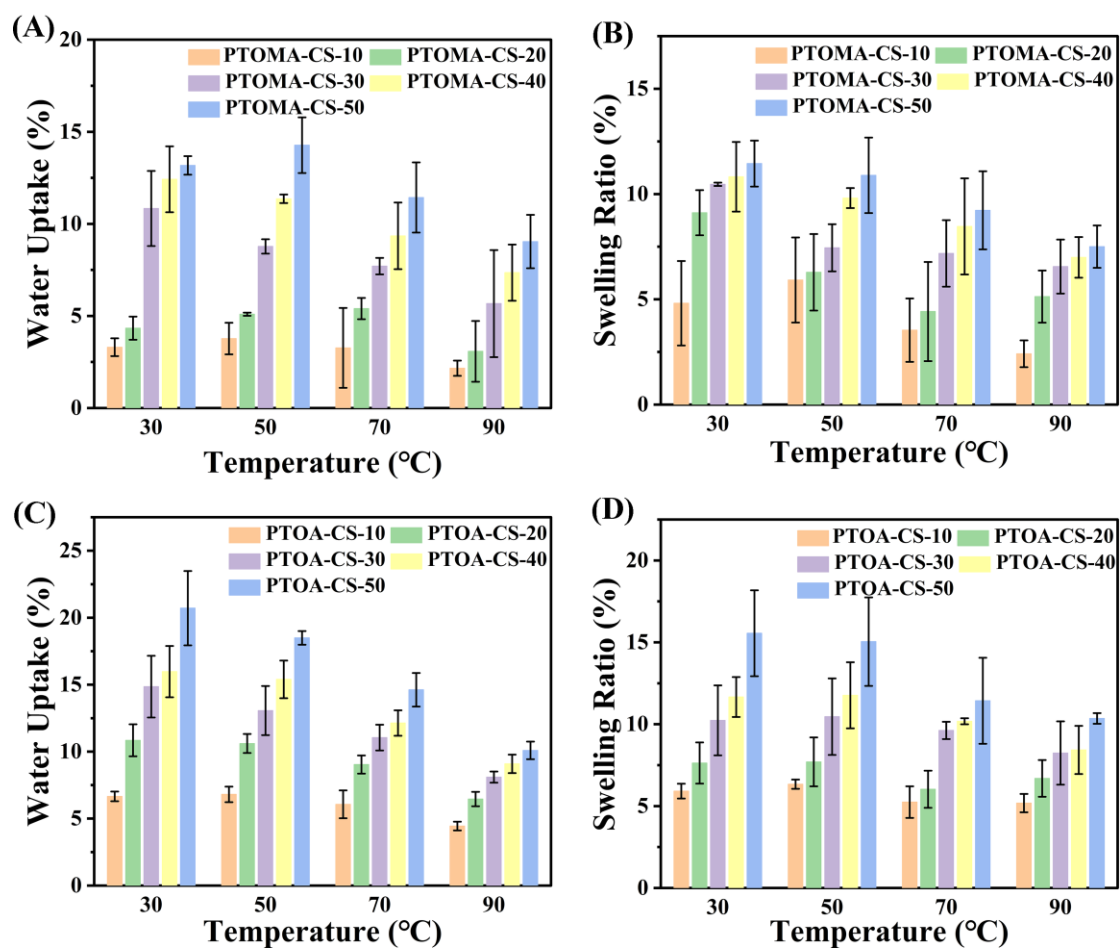


图 3-13 PTOMA-CS-X 不同温度下的 WU (A) 和 SR (B)和 PTOA-CS-X 不同温度下的 WU (C) 和 SR (D)

Figure 3-13 WU (A) and SR (B) of PTOMA-CS-X at different temperatures, and WU (C) and SR (D) of PTOA-CS-X at different temperatures

表 3-5.PTOMA-CS-X 和 PTOA-CS-X 在不同温度下的 IEC、WU 和 SR

Table 3-5. IEC, WU and SR of PTOMA-CS-X and PTOA-CS-X at different temperatures

| Sample | IEC      | 30°C        | 50°C        | 70°C        | 90°C        |
|--------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| code   | (mmol/g) | WU/SR (%)   | WU/SR (%)   | WU/SR (%)   | WU/SR (%)   |
| PTOMA- | 0.41     | 3.3±0.48/   | 3.77±0.85/  | 3.26±2.17/  | 2.16±0.41/  |
| CS-10  |          | 4.80±2.00   | 5.92±2.02   | 3.54±1.50   | 2.41±0.64   |
| PTOMA- | 0.71     | 4.33±0.63/  | 5.09±0.09/  | 5.4±0.58/   | 3.08±1.64/  |
| CS-20  |          | 9.11±1.07   | 6.28±1.82   | 4.42±2.36   | 5.13±1.24   |
| PTOMA- | 1.05     | 10.84±2.04/ | 8.78±0.39/  | 7.70±0.45/  | 5.67±2.91/  |
| CS-30  |          | 10.46±0.08  | 7.45±1.12   | 7.18±1.58   | 6.56±0.28   |
| PTOMA- | 1.22     | 12.42±1.79/ | 11.36±0.23/ | 9.35±1.81/  | 7.35±0.53/  |
| CS-40  |          | 10.82±1.65  | 9.81±0.47   | 8.46±2.28   | 6.99±0.97   |
| PTOMA- | 1.35     | 13.17±0.50/ | 14.27±1.51/ | 11.43±1.90/ | 9.04±1.45/  |
| CS-50  |          | 11.45±1.09  | 10.89±1.79  | 9.23±1.85   | 7.50±1.01   |
| PTOA-  | 0.49     | 6.66±0.36/  | 6.81±0.51/  | 6.06±1.04/  | 4.44±0.33/  |
| CS-10  |          | 5.91±0.45   | 6.34±0.29   | 5.24±0.97   | 5.18±0.56   |
| PTOA-  | 0.78     | 10.85±1.20/ | 10.61±0.72/ | 9.03±0.68/  | 6.46±0.53/  |
| CS-20  |          | 7.63±1.26   | 7.7±1.49    | 6.03±1.13   | 6.69±1.12   |
| PTOA-  | 1.10     | 14.85±2.31/ | 13.07±1.83/ | 11.05±0.96/ | 8.10±0.42/  |
| CS-30  |          | 10.23±2.14  | 10.46±2.34  | 9.62±0.53   | 8.24±1.93   |
| PTOA-  | 1.48     | 15.98±1.91/ | 15.40±1.40/ | 12.14±0.95/ | 9.09±0.69/  |
| CS-40  |          | 11.66±1.22  | 11.77±2.02  | 10.18±0.19  | 8.43±1.47   |
| PTOA-  | 1.72     | 20.71±2.77/ | 18.49±0.51/ | 14.62±1.25/ | 10.09±0.66/ |
| CS-50  |          | 15.55±2.63  | 15.04±2.70  | 11.43±2.63  | 10.35±0.33  |

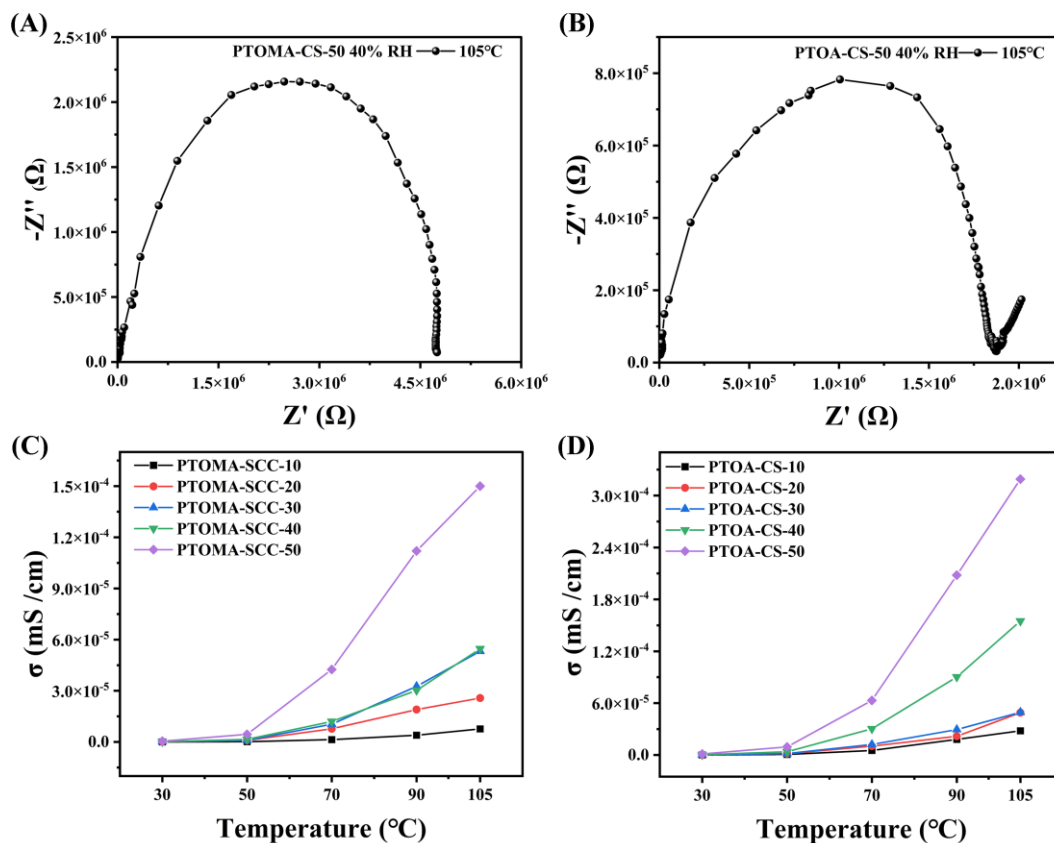


图 3-14 PTOMA-CS-50 (A)和 PTOA-CS-50 (B)在 105 °C 下 40% RH 下的 Nyquist 图;

PTOMA-CS-X (C)和 PTOA-CS-X (D)在 40% RH 下不同温度下的质子电导率

Figure 3-14 Nyquist plots of PTOMA-CS-50 (A) and PTOA-CS-50 (B) under 40% RH at 105 °C.

Proton conductivity of PTOMA-CS-X (C) and PTOA-CS-X (D) at different temperatures under 40% RH

质子导电性是评估质子交换膜在质子交换膜燃料电池中应用的关键指标。首先通过对 PTOMA-CS-X 树脂选定一个温度 90 °C 改变湿度看湿度对材料质子导电性的影响, 结果如图 3-15(A)所示, 发现除非达到 100%湿度材料质导性能由较大的提升外, 别的湿度对其影响不大。因此 PTOMA-CS-X 和 PTOA-CS-X 膜的质子导电性通过交流阻抗谱在低相对湿度 (RH, 40%) 条件下, 温度范围为 30 到 105 °C 进行的分析, 结果如图 3-14、3-15、3-16 和表 3-5 所示。观察到, 在相同条件下, 复合树脂的导电性随着壳聚糖衍生物重量分数的增加而逐渐提高。这一增量归因于壳聚糖衍生物在树脂中引起的质子交换位点的增加。此外, 所有树脂膜的质子导电性随着温度的升高而迅速增加, 这主要是由于质子导电性的热激活作用以及高温下聚合物链的运动促进。在 105 °C 时, PTOMA-CS-50 和 PTOA-

CS-50 的质子导电性分别达到了  $1.5 \times 10^{-4}$  和  $3.19 \times 10^{-4}$  mS/cm。尽管与掺杂或改性了质子导电促进剂（如电解质、M/C 有机框架、碳纳米材料等）的壳聚糖基复合材料相比，复合树脂的质子导电性相对较低，这是由于存在桐油聚合物基体和交联网络所导致的。在相同的机械性能和结构稳定性条件下，PTO(M)A-CS-50 膜显示出了良好的质子导电性能。为了理解质子导电机制并为提高材料导电性提供前景，通过拟合 40% RH 下温度依赖导电性的 Arrhenius 图 ( $\ln(\sigma T)$  与  $1000/T$ )，计算了复合树脂的活化能 ( $E_a$ )。如图 3-17 和表 3-6 所示，所有复合树脂的  $E_a$  值均大于 0.4 eV，表明质子转移主要遵循载体（扩散）机制。随着壳聚糖衍生物含量的增加，PTOMA-CS-50 和 PTOA-CS-50 的  $E_a$  值分别降至 0.80 eV 和 0.78 eV，这与导电性结果一致。这些特征表明，经过进一步优化和开发后，所制备的树脂作为质子导电材料具有广阔的前景。

表 3-6 PTOMA-CS-X 和 PTOA-CS-X 在不同温度下 40% RH 的质子电导率和活化能

Table 3-6 Proton conductivity and activation energy of PTOMA-CS-X and PTOA-CS-X at different temperatures of 40%RH

| Sample code | 40% RH- $\sigma$ (mS /cm) |                       |                       |                       |                       | $E_a$ (eV) |
|-------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------|
|             | 30 °C                     | 50 °C                 | 70 °C                 | 90 °C                 | 105 °C                |            |
| PTOMA-CS-10 | $8.90 \times 10^{-9}$     | $1.44 \times 10^{-7}$ | $1.34 \times 10^{-6}$ | $3.95 \times 10^{-6}$ | $7.65 \times 10^{-6}$ | 0.92       |
| PTOMA-CS-20 | $7.38 \times 10^{-8}$     | $9.25 \times 10^{-7}$ | $7.67 \times 10^{-6}$ | $1.90 \times 10^{-5}$ | $2.57 \times 10^{-5}$ | 0.85       |
| PTOMA-CS-30 | $1.42 \times 10^{-7}$     | $9.64 \times 10^{-7}$ | $1.04 \times 10^{-5}$ | $3.26 \times 10^{-5}$ | $5.32 \times 10^{-5}$ | 0.84       |
| PTOMA-CS-40 | $1.76 \times 10^{-7}$     | $1.49 \times 10^{-6}$ | $1.20 \times 10^{-5}$ | $3.02 \times 10^{-5}$ | $5.47 \times 10^{-5}$ | 0.81       |
| PTOMA-CS-50 | $4.20 \times 10^{-7}$     | $4.44 \times 10^{-6}$ | $4.25 \times 10^{-5}$ | $1.12 \times 10^{-4}$ | $1.50 \times 10^{-4}$ | 0.80       |
| PTOA-CS-10  | $3.81 \times 10^{-8}$     | $6.74 \times 10^{-7}$ | $5.22 \times 10^{-6}$ | $1.81 \times 10^{-5}$ | $2.80 \times 10^{-5}$ | 0.90       |
| PTOA-CS-20  | $5.41 \times 10^{-8}$     | $1.58 \times 10^{-6}$ | $1.02 \times 10^{-5}$ | $2.17 \times 10^{-5}$ | $4.90 \times 10^{-5}$ | 0.89       |
| PTOA-CS-30  | $1.08 \times 10^{-7}$     | $1.78 \times 10^{-6}$ | $1.21 \times 10^{-5}$ | $2.94 \times 10^{-5}$ | $4.94 \times 10^{-5}$ | 0.84       |
| PTOA-CS-40  | $3.84 \times 10^{-7}$     | $3.77 \times 10^{-6}$ | $3.03 \times 10^{-5}$ | $9.02 \times 10^{-5}$ | $1.55 \times 10^{-4}$ | 0.83       |
| PTOA-CS-50  | $1.20 \times 10^{-6}$     | $9.37 \times 10^{-6}$ | $6.31 \times 10^{-5}$ | $2.08 \times 10^{-4}$ | $3.19 \times 10^{-4}$ | 0.78       |

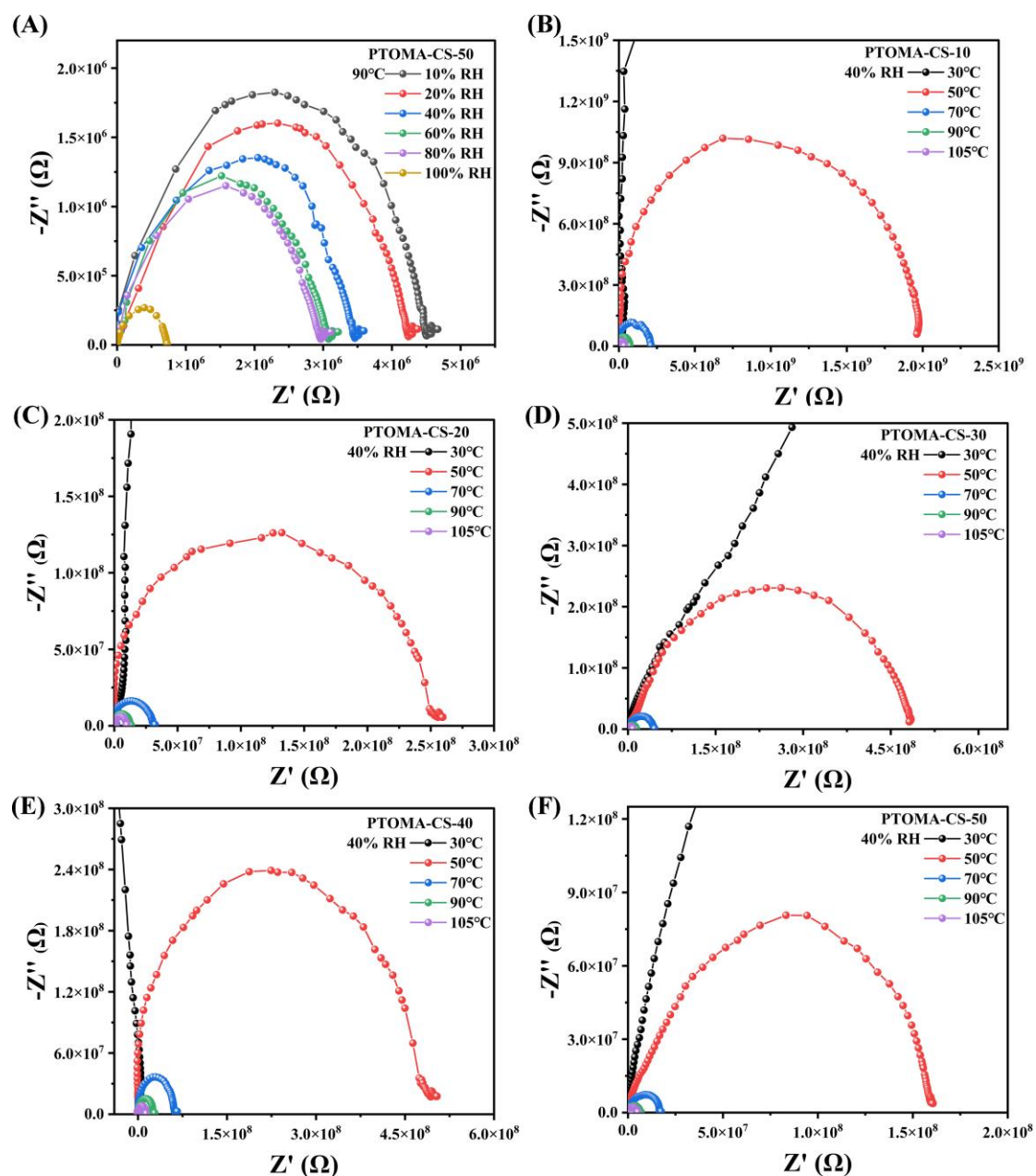


图 3-15 不同湿度 90 °C 下 PTOMA-CS-50 以及不同温度 40% RH 下 PTOMA-CS-X 的 EIS Nyquis 曲线

Figure 3-15 EIS Nyquist curves of PTOMA-CS-50 at different humidity levels of 90 °C and PTOMA-CS-X at different temperatures of 40% RH

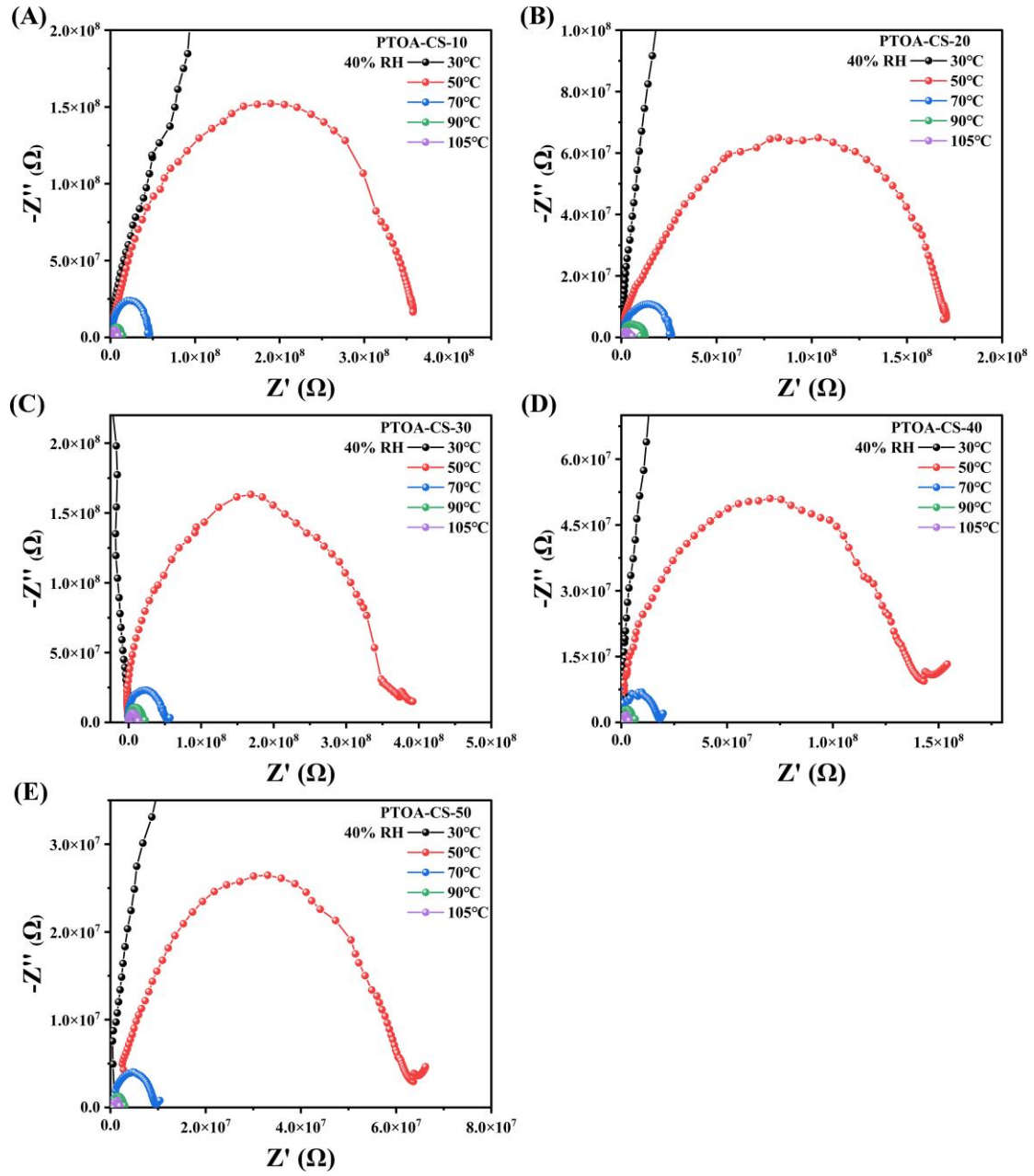


图 3-16 不同温度和 40% RH 下 PTOA-CS-X 的 EIS Nyquis 曲线

Figure 3-16 EIS Nyquist Curves of PTOA-CS-X at different temperatures and 40% RH

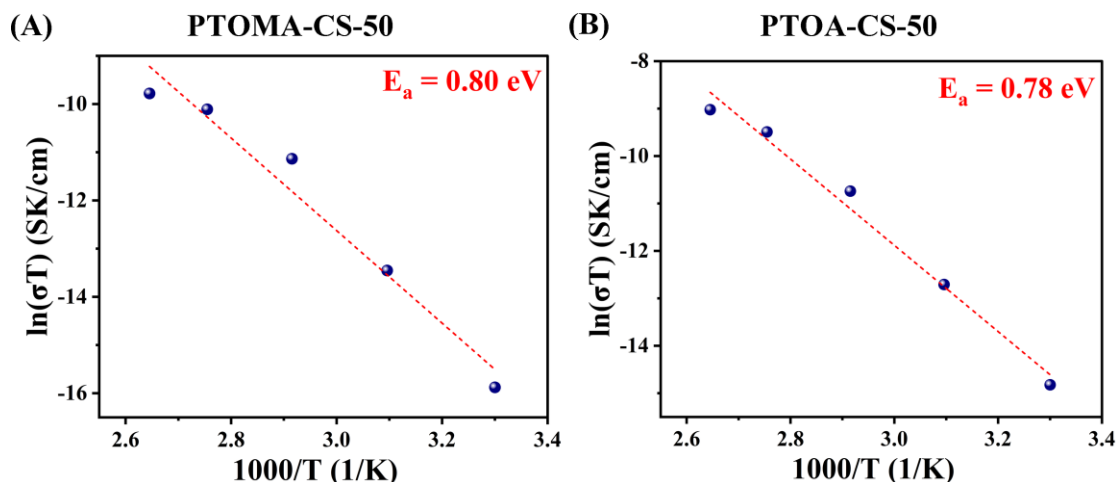


图 3-17 PTOMA-CS-50 (A)和 PTOA-CS-50 (B)在 40% RH 环境(30-105 °C)下的质子转移活化能( $E_a$ )

Figure 3-17 Proton-transfer activation energy ( $E_a$ ) of PTOMA-CS-50 (A) and PTOA-CS-50 (B) under 40% RH environment (30-105 °C)

### 3.4 本章小结

综上所述，本章设计并制备了多功能复合树脂，赋予其优良的机械强度、出色的弹性、可再加工性、形状记忆特性和质子导电性。这些基于桐油的树脂通过热可逆的 D-A 共价键和氢键，并使用壳聚糖衍生物作为大分子交联剂在无添加剂的情况下制备而成。壳聚糖和桐油均为生物质材料，因此使得这些树脂具有可持续性。动态 D-A 共价键和氢键分别为复合树脂提供了可再修复性和热诱导的形状记忆特性。含有丰富功能基团的壳聚糖衍生物在调节机械性能和赋予复合树脂质子导电性方面发挥了关键作用（在 105 °C 下，PTOA-CS-50 的质子导电性为  $3.19 \times 10^{-4}$  mS/cm）。此外，复合树脂在重新加工前后展现出良好的弹性恢复性能（首次循环后约 98%）。考虑到所设计的网络结构和可调节的聚合物功能性，该策略可能为从可再生生物质设计高性能和功能性复合树脂提供新的思路。

## 第 4 章 桐油基非共价作用弹性体的合成与性能研究

### 4.1 引言

随着社会的不断发展和人类环保意识的提升,绿色材料的研究日益成为材料科学领域的重要课题。在这一背景下,基于天然资源的高分子材料成为了研究的热点。其中,桐油作为一种天然的植物油,因其良好的化学结构和可再生性,逐渐引起了学术界和工业界的关注<sup>[11,12]</sup>。桐油主要成分为多不饱和脂肪酸,它的结构具有高度的反应性,可以为高性能材料的设计提供广泛的可能性。与传统的合成高分子材料相比,天然来源的桐油基材料不仅具备良好的环保性和可持续性,还能通过合适的化学修饰,获得优异的力学性能、热稳定性和自愈合能力等。特别是在弹性体领域,桐油是一种天然的植物油,具有优异的生物降解性和环境友好性。与石油基材料相比,桐油基弹性体能够大大减少石油资源的消耗,符合绿色可持续发展的需求。在全球倡导环保和低碳经济的今天,基于天然资源开发的新型材料不仅能够减少环境污染,还能够减少对有限资源的依赖,具有重要的社会和经济意义<sup>[5]</sup>。

弹性体材料作为具有优异拉伸和恢复性能的软性材料,广泛应用于汽车、建筑、电子、医疗等领域。近年来,非共价作用弹性体的研究作为一种新兴的材料设计策略,逐渐引起了广泛的关注。非共价作用弹性体通过氢键、范德华力、静电作用、 $\pi$ - $\pi$  相互作用等非共价相互作用来实现分子间的可逆交联,这使得材料能够在物理层面上进行修复或变形,从而获得更优异的可控性和多样化的性能<sup>[108,109]</sup>。传统的弹性体通常依赖共价交联来赋予其弹性和机械强度,但这种方法往往存在交联密度不易调控、断裂后无法修复等缺点。而非共价作用弹性体通过可逆的非共价相互作用(如氢键、 $\pi$ - $\pi$  堆积、范德华力等)进行物理交联,不仅能够在力学性能上提供类似共价交联材料的效果,还能够实现自愈合、自修复等特殊功能。这种材料具有极大的设计灵活性,能够根据需求调节材料的性能,甚至在损伤后能够自我修复,从而延长使用寿命,降低维护成本。

基于上述,本工作首先以前期工作合成的侧链带有共轭双键的桐油基单体 TOMA 和马来酸酐通过 D-A 反应在侧链引入酸酐基团的单体 TMTA,进一步

通过简单的自由基溶液聚合得桐油基聚合物 PTMTA，通过将其酸酐水解得到支链携带大量羧基的桐油基聚合物 PTMTA。随后与邻苯二酚反应后的酚化木质素以溶液共混的方式交联桐油基聚合物，通过非共价相互作用氢键形成动态网络，制备出桐油基弹性体。通过桐油的化学改性与非共价交联的结合，可以实现绿色、可持续的材料开发，满足现代工业对弹性体日益提高的性能要求。

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 实验试剂与仪器

表 4-1 实验试剂

Table 4-1 Experimental reagents

| 药品名称                             | 纯度  | 生产厂家            |
|----------------------------------|-----|-----------------|
| 桐油 ( $\rho=0.937 \text{ g/mL}$ ) | 分析纯 | 江苏东湖生物能源植物种植园   |
| N-甲基乙醇胺                          | 分析纯 | 北京伊诺凯科技有限公司     |
| 甲醇钠(30 wt%)                      | 分析纯 | 赛默飞世尔科技(中国)有限公司 |
| 木质素                              | 分析纯 | 上海梯希爱化成工业发展有限公司 |
| 4-二甲氨基吡啶                         | 分析纯 | 上海梯希爱化成工业发展有限公司 |
| 甲基丙烯酸酐                           | 分析纯 | 上海阿达玛斯试剂有限公司    |
| 邻苯二酚                             | 分析纯 | 上海阿达玛斯试剂有限公司    |
| 偶氮二异丁腈                           | 分析纯 | 上海阿达玛斯试剂有限公司    |
| 马来酸酐                             | 分析纯 | 上海阿达玛斯试剂有限公司    |
| 碱性氧化铝                            | 分析纯 | 上海泰坦化学有限公司      |
| 无水硫酸镁                            | 分析纯 | 上海泰坦化学有限公司      |

表 4-2 实验仪器

Table 4-2 Experimental apparatus

| 仪器名称       | 型号                 | 生产厂家    |
|------------|--------------------|---------|
| 凝胶渗透色谱仪    | Waters 2695        | 美国沃特斯公司 |
| 傅立叶变换红外光谱仪 | IR Prestige-21     | 日本岛津公司  |
| 核磁共振波谱仪    | AVANCE ONE 500 MHz | 德国布鲁克公司 |
| 差示扫描量热仪    | DSC 25             | 美国沃特斯公司 |

|       |              |              |
|-------|--------------|--------------|
| 热重分析仪 | TG 209-F3    | 德国耐驰公司       |
| 拉伸试验机 | MTS CMT 8502 | 美国 MTS 公司    |
| 压膜机   | SN-100TYJ/B  | 无锡森纳精密器械设备厂  |
| 生物显微镜 | XBM-600      | 上海炳宇光学仪器有限公司 |

#### 4.2.2 N-羟基烷基脂肪酰胺 TOH 的合成

取 100 g 桐油 (0.344 mol 酯基) 置于反应瓶中, 氩气保护下 105 °C 反应 1.5h 后, 停止通气, 搅拌下冷却至 60 °C, 依次加入 33.7 g N-甲基乙醇胺 (0.443 mol) 和 1.5 mL 甲醇钠 (0.008 mol), 继续反应 5 h。反应结束后, 粗产品溶解在二氯甲烷中, 并用饱和食盐水洗涤三次, 无水硫酸镁干燥后抽滤, 旋蒸除去二氯甲烷得到产物 TOH。

#### 4.2.3 桐油单体 TMA 合成

取 102 g TOH (0.30 mol)、50 g 甲基丙烯酸酐 (0.324 mol) 和 0.4 g DMAP (0.003 mol) 加入到反应瓶中, 在氩气保护下 60 °C 反应 17 小时后, 冷却至室温, 再加入 40 mL 四氢呋喃与 20 mL 水, 继续反应 5 h。反应结束后旋蒸除去四氢呋喃, 将粗产品溶于二氯甲烷中, 用饱和碳酸氢钠和饱和食盐水各洗涤 2 次, 无水硫酸镁干燥后抽滤, 滤液过碱性氧化铝层析柱, 最后旋蒸除去二氯甲烷得到侧链携带大量共轭双键的脂肪族长链单体 TOMA。

取 30 g TOMA (0.07 mol) 和 6.7 g 马来酸酐 (0.07 mol) 逐步加到 500 mL 圆底烧瓶中, 随后缓慢向烧瓶中滴入 180 mL 二氯甲烷, 充分溶解后混合均匀, 在 130 °C 下冷凝回流 15 h; 反应结束后, 将反应后的粗产品溶液过碱性氧化铝层析柱, 最后旋蒸除去二氯甲烷得到产物 TMA。

#### 4.2.4 羧基化桐油聚合物(PTMTA)的合成

将 10 g TMA (20 mmol) 加入 10 mL 四氢呋喃中, 充分溶解后, 加入 0.04 g AIBN (0.24 mmol), 先通氩气 30 min, 随后在 70 °C 下反应 20 h, 反应结束后, 以少量 THF 溶解粗产, 并在冷甲醇中沉淀, 重复沉淀 2 次, 最后在真空干燥箱中干燥至恒重得侧链携带大量酸酐基团的桐油基聚合物 PTMA。

将制备的侧链携带大量酸酐基团的桐油基聚合物 PTMA 通过水解的方式得到侧链携带羧酸基团的羧基化桐油聚合物 PTMTA, 取 5 g PTOMA 溶解在 150 mL 二氯甲烷中, 加入 80 mL 1mol/L 的 NaOH 水醇溶液 (溶剂为去离子水: 甲醇

= 1 : 1) 并不断搅拌, 随后通过滴加浓盐酸将 pH 调节至强酸性, 转移至分液漏斗中分液, 取下层有机相, 再用适量饱和食盐水溶液洗涤两次, 无水硫酸镁干燥后抽滤, 最后旋蒸除去二氯甲烷得到侧链携带大量羧酸基团的羧基化桐油聚合物 PTMTA。图 4-1 为桐油单体 TMA 及桐油聚合物 PTMTA 的合成路线图。

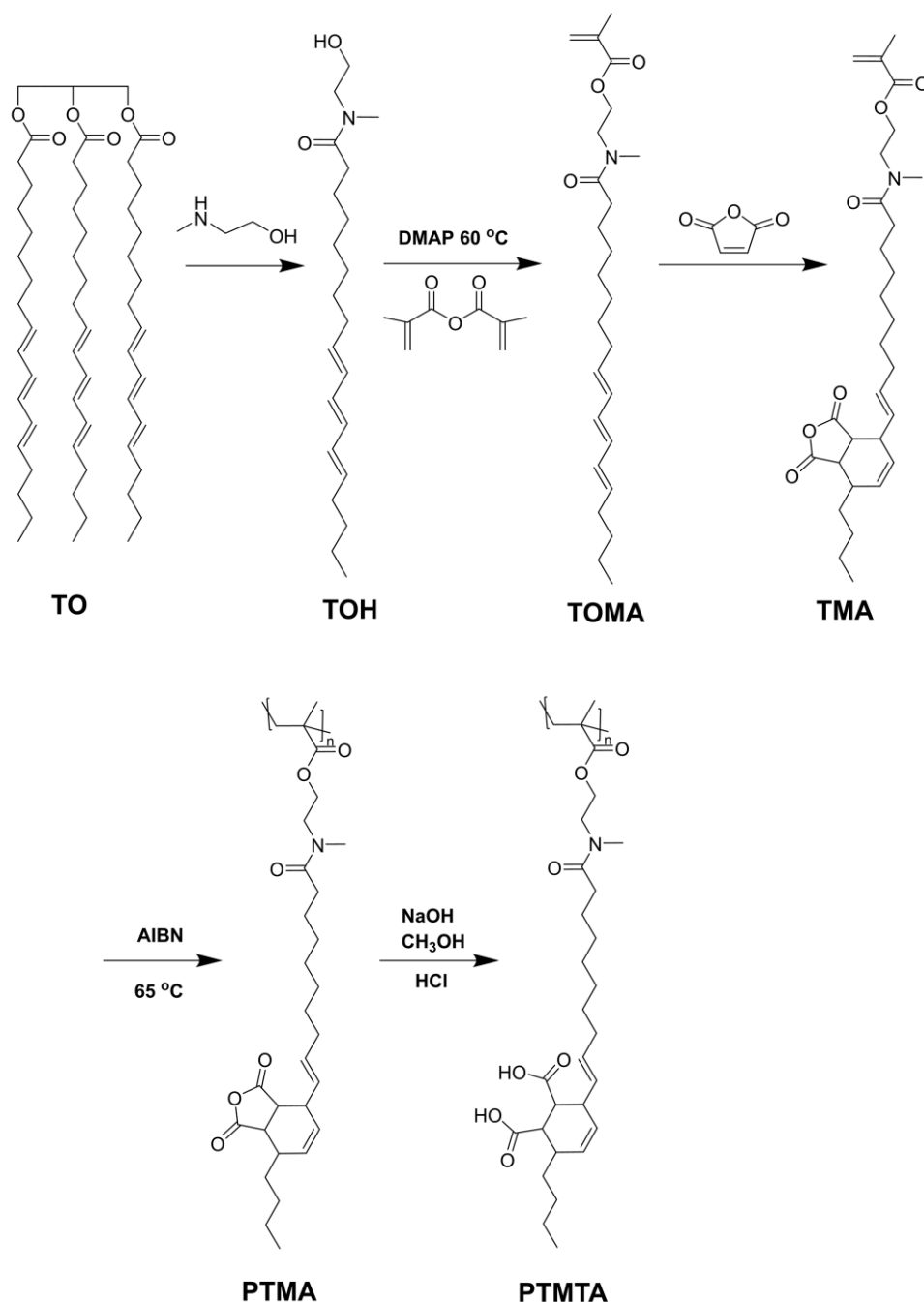


图 4-1 桐油基聚合物 PTMTA 的合成路线

Figure -1 Synthesis route of tung-oil-based polymers PTMTA



携带大量羧基之间相互形成分子内氢键和分子间氢键这类非共价相互作用力将聚合物复合成弹性体材料，如图 4-3 所示。对于复合弹性体材料，通过改变羧基化桐油聚合物 PTMTA 和酚化木质素的物质的量比来控制强度的强度和交联水平。复合弹性体材料表示为 PTMTA-PL-X 其中 X 表示 PL 对桐油基复合弹性体材料的重量百分比。以 PTMTA-PL-20 的制备为例，将 0.8 g 的桐油聚合物 PTMTA 和 0.2 g 的酚化木质素大分子交联剂 PL 溶于 10 mL DMF 中并搅拌制成均匀溶液。脱气后，将溶液转移到聚四氟乙烯模具中。溶剂在 60 °C 下蒸发 48 h，然后在 70 °C 下真空下固化 4 h。在真空下将烘箱缓慢冷却至室温。将所得薄膜剥离并切割成适合所有测试的试样。

### 4.3 测试与表征

核磁共振氢谱 ( $^1\text{H}$  NMR) 采用 AVANCE ONE 500 MHz 核磁共振氢谱仪测定，以氘代氯仿和氘代 DMSO 为溶剂，四甲基硅烷为内标测定；

傅立叶红外光谱 (FT-IR) 采用 IR Prestige-21 红外光谱仪测定，用 KBr 压片法测定，分析时取波数范围  $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ ，分辨率为  $1.5\text{ cm}^{-1}$ ；

凝胶渗透色谱 (GPC) 采用 Waters 2695，凝胶渗透色谱仪测定，该系统配备了一个 2414 RI 检测器和两个 Styragel 色谱柱 (HR2 和 HR4)。洗脱液为 HPLC 级 THF，温度为 35 °C，流速为 1.0 mL/min。根据聚苯乙烯标准品对色谱柱进行了校准。测试前，聚合物溶液通过孔径为  $0.22\text{ }\mu\text{m}$  的微滤器；

在氮气气氛下，通过 DSC 25 仪器上的差示扫描量热法 (DSC) 表征样品的玻璃化转变温度  $T_g$ 。先将样品以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速度从室温升到  $160\text{ }^\circ\text{C}$  以消除热历史，保持温度 1 min 后降温至  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ，保持温度 1 min 后同样以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升至  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 。数据是从第二次加热和冷却扫描中收集的。每个样品使用大约 10 mg 进行测试；

在氮气气氛下，在 TG 209 F3 仪器上进行热重分析 (TGA)，从  $25\text{ }^\circ\text{C}$  升至  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ，升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ，氮气流速为  $30\text{ mL}/\text{min}$ ，并通过仪器的软件系统转化出热重微分曲线；

应力-应变曲线通过 MTS CMT 8502 微机控制电子万能试验机在室温下测定，采用固定的应变速率  $5\text{ mm}/\text{min}$  进行测试。桐油基热固性树脂材料被裁剪成  $20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$  的样条进行拉伸，每个样品至少进行 3 根样条的测试。

粘附强度通过热刺激将两块木质基材粘合在一起, 使用 MTS CMT 8502 微机控制电子万能试验机在室温下测定, 采用固定的应变速率 50 mm/min 进行测试, 每个样品至少进行 3 根样条的测试。

## 4.4 结果与讨论

### 4.4.1 TOH、TOMA 和 TMA 的合成

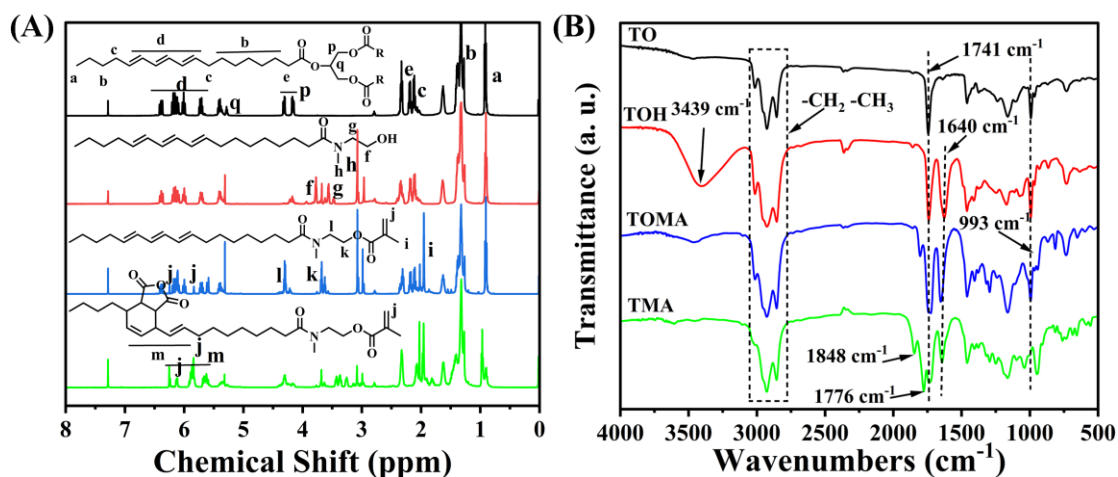


图 4-4 (A) TO、TOH、TOMA 和 TMA 的核磁共振氢谱图; (B) TO、TOH、TOMA 和 TMA 的傅立叶变换红外谱图

Figure 4-4 (A)  $^1\text{H}$  NMR spectra of TO、TOH、TOMA and TMA; (B) FT-IR spectra of TO、TOH、TOMA and TMA

如图 4-1 所示, 通过酯交换反应以甲醇钠为碱催化剂使天然产物桐油与 N-甲基乙醇胺发生反应, 随后通过自发的 O-N 分子内迁移得到含有端羟基的 N-脂肪酰胺 TOH, 随后与甲基丙烯酸酐在 DMAP 作用下发生酯化反应得到甲基丙烯酸酯单体 TOMA, TOMA 单体和马来酸酐通过 Diels-Alder 反应将酸酐基团接到桐油脂肪族长链中得到桐油基单体 TMA。图 4-4(A)为 TO、TOH、TOMA 和 TMA 的核磁共振氢谱图, 化学位移 7.26 ppm 的峰为试剂  $\text{CDCl}_3$  的溶剂峰。对比 TO 与 TOH 的核磁图, 可以看出, TO 中酯基旁的次甲基与亚甲基对应于 5.28 ppm ( $-\text{CH}-$ )和 4.17~4.30 ppm ( $-\text{CH}_2-$ )附近的质子峰几乎消失, 同时 TOH 中 3.07 ppm ( $-\text{N}-\text{CH}_3$ )和 3.55 ppm ( $-\text{N}-\text{CH}_2-$ )及 3.77 ppm ( $-\text{O}-\text{CH}_2-$ )新峰出现, 表明 TOH 成功合成。在 TOMA 谱图中, 酯基旁的乙烯基和甲基质子对应于 5.61 ppm ( $-\text{CH}=\text{C}-$ )、6.24 ppm ( $-\text{CH}=\text{C}-$ ) 和 1.95 ppm ( $=\text{C}-\text{CH}_3$ ) 的新峰出现, 说明 DMAP 催化下通过 TOH 和甲基丙烯酸酐的酯化反应能成功合成 TOMA, 通过对比 TOMA 和 TMA

的核磁谱图可以明显看出 TOMA 的共轭双键在 5.68~6.42 ppm 处出现的多个峰化学位移发生改变, 这正是马来酸酐和 TOMA 单体侧链上的共轭双键发生反应导致的, 这也正说明了侧链携带酸酐基团的桐油基单体 TMA 的成功合成。 $^1\text{H}$  NMR(500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta\text{H}^{\text{a}}=0.91$  ppm,  $-\text{CH}_3$ ;  $\delta\text{H}^{\text{b}}=1.33$  ppm,  $-(\text{CH}_2)_x-$ ;  $\delta\text{H}^{\text{c}}=2.09$  ppm,  $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-$ ;  $\delta\text{H}^{\text{d}}=5.68 \sim 6.42$  ppm,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ;  $\delta\text{H}^{\text{e}}=2.33$  ppm,  $\text{CH}_2-\text{COO}-$ ;  $\delta\text{H}^{\text{f}}=3.77$  ppm,  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ;  $\delta\text{H}^{\text{g}}=3.55$  ppm,  $-\text{N}-\text{CH}_2-$ ;  $\delta\text{H}^{\text{h}}=3.07$  ppm,  $-\text{N}-\text{CH}_3$ ;  $\delta\text{H}^{\text{i}}=1.95$  ppm,  $=\text{C}-\text{CH}_3$ ;  $\delta\text{H}^{\text{j}}=5.61$  ppm,  $-\text{CH}=\text{C}-$  和  $6.24$  ppm,  $-\text{CH}=\text{C}-$ ;  $\delta\text{H}^{\text{k}}=4.29$  ppm,  $-\text{COOCH}_2-$ ;  $\delta\text{H}^{\text{l}}=3.67$  ppm  $-\text{N}-\text{CH}_2-$ ;  $\delta\text{H}^{\text{m}}=5.62$  ppm,  $-\text{CH}=\text{C}-$  和  $6.25$  ppm,  $-\text{CH}=\text{C}-$ ;  $\delta\text{H}^{\text{p}}=4.17\sim 4.30$  ppm,  $-\text{CH}_2-$ ;  $\delta\text{H}^{\text{q}}=5.28$  ppm,  $-\text{CH}-$ )

图 4-4(B)为 TO、TOH、TOMA 和 TMA 的红外谱图, 由该图可以发现,  $993\text{ cm}^{-1}$  处为烷基链上共轭二烯基的伸缩振动峰,  $2800\sim 3050\text{ cm}^{-1}$  处为 TO、TOH、TOMA 和 TMA 长烷基链上的甲基和亚甲基的伸缩振动峰。通过 TO 和 TOH 红外谱图的对比,  $3439\text{ cm}^{-1}$  处出现了羟基的伸缩振动峰, 进一步证实了由桐油衍生出带有端羟基的脂肪族酰胺 TOH 的成功合成。相比于 TOH 的红外谱图, TOMA 的红外谱图中羟基的伸缩振动峰明显减弱, 同时在  $1640\text{ cm}^{-1}$  处出现为羰基的伸缩振动峰,  $1741\text{ cm}^{-1}$  处为共有的酯基伸缩振动峰, 进一步证实了通过带有端羟基的脂肪族酰胺 TOH 成功合成了携带端双键的桐油基单体 TOMA。在 TMA 的红外谱图中可以看到, 在 Diels-Alder 反应后  $1848\text{ cm}^{-1}$  和  $1776\text{ cm}^{-1}$  处出现了马来酸酐中典型酸酐  $\text{C}=\text{O}$  基团的伸缩振动峰, 且位于  $993\text{ cm}^{-1}$  处烷基链上共轭二烯基的伸缩振动峰明显减弱近乎消失, 表明酸酐基团成功接到桐油脂肪族长链上, 成功制备了 TMA<sup>[111-113]</sup>。

#### 4.4.2 PTMA 和 PTMTA 的合成

在引发剂 AIBN 的引发下, 桐油基单体 TMA 经简单的自由基溶液聚合, 得到桐油基聚合物 PTMA。图 4-5 为桐油基聚合物 PTMA 和 PTMTA 的核磁谱图、红外谱图和凝胶渗透色谱图。由图 4-5(A)可知, TMA 单体酯基旁的乙烯基双键对应的  $5.61\text{ ppm}$  ( $-\text{CH}=\text{C}-$ )和  $6.24\text{ ppm}$  ( $-\text{CH}=\text{C}-$ )处的质子峰明显减弱, 并且在  $1.91\text{ ppm}$  ( $=\text{C}-\text{CH}_3$ )和  $0.91\text{ ppm}$  ( $-\text{CH}_3$ )处的甲基的质子峰面积明显增大, 综上这些证明桐油基单体成功聚合成了桐油基聚合物 PTMA。此外  $5.3\sim 6.1\text{ ppm}$  ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ )处多重峰为脂肪侧链中共轭双键的特征峰, 这样的结果表明单体侧链上的共轭双键

在聚合的过程中比较稳定,并没有参与自由基聚合过程。桐油基聚合物 PTMA 通过水解的方式将侧链上的酸酐基团打开,形成侧链携带羧酸基团的桐油基聚合物 PTMTA。图 4-5(B)为桐油聚合物侧链酸酐基团水解前后的核磁碳谱图,可以在 PTMA 的谱图中可以看到归属于酸酐基团中的羰基碳出峰位置在 171~173 ppm 出现,而在将携带酸酐基团的聚合物水解成携带羧酸基团的聚合物后,羧酸基团中的羰基碳的出峰位置将发生化学偏移,从 PTMTA 的核磁碳谱图中可以看到其羧酸基团中的羰基碳在 174~176 ppm 处出峰,这正证实了聚合物侧链中酸酐基团被成功水解成了羧酸,表明成功合成了侧链携带羧酸基团的桐油基聚合物 PTMTA 的成功合成。

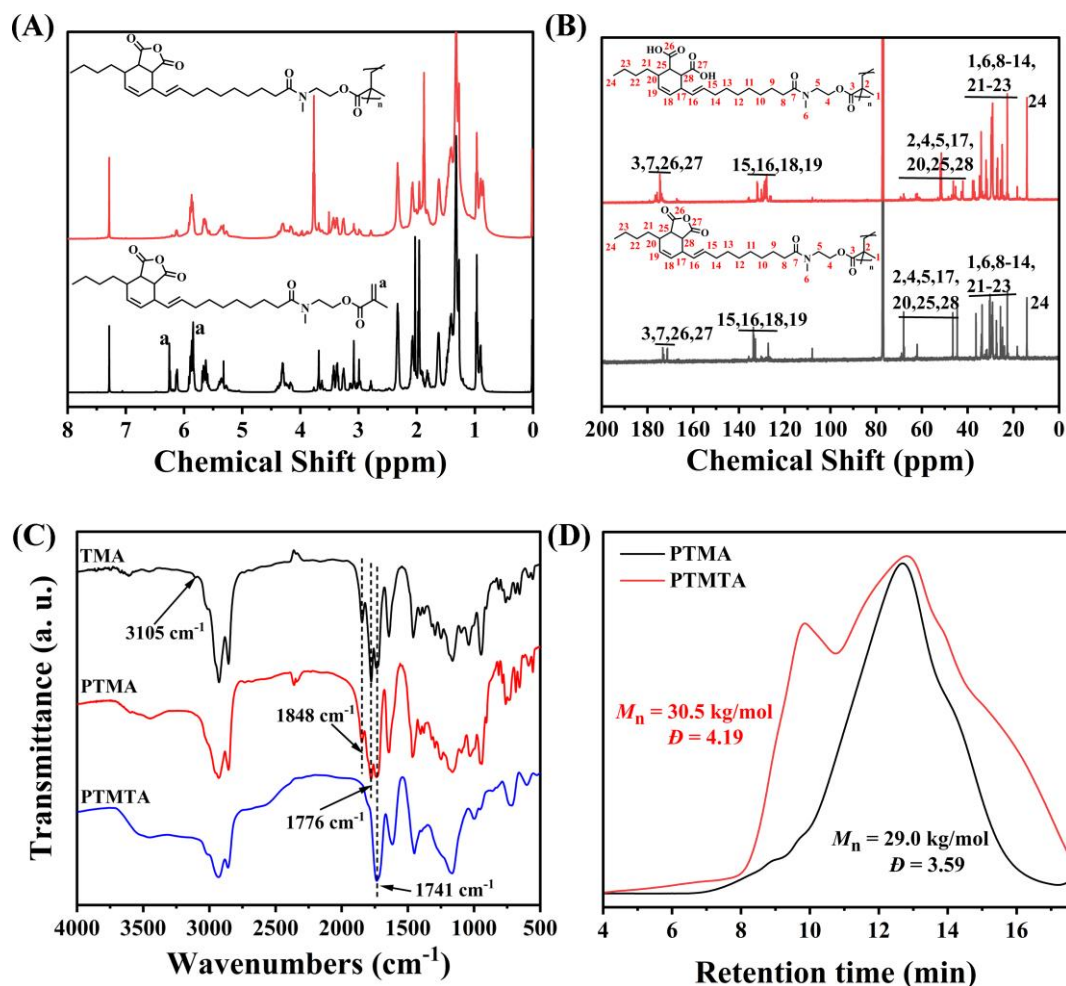


图 4-5 PTMA 的核磁共振氢谱图(A); PTMA 和 PTMTA 的核磁共振碳谱图(B)、红外谱图(C)和凝胶渗透色谱图(D)

Figure 4-5  $^1\text{H}$  NMR spectra of PTMA(A);  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (B), FT-IR spectra(C) and GPC curves(D) of PTMA and PTMTA

图 4-5(C)为单体 TMA 和聚合物 PTMA、PTMTA 的红外谱图, 由该图可以发现, 在  $3105\text{ cm}^{-1}$  处出现的为单体 TMA 中端羟基的伸缩振动峰, 并且在后面聚合物 PTMA 的红外谱图中消失了, 这证明侧链携带酸酐基团的聚合物 PTMA 被成功合成。对比 PTMTA 和 PTMA 的红外谱图可知, 在  $1848\text{ cm}^{-1}$  和  $1776\text{ cm}^{-1}$  处为 PTMA 中酸酐基团的伸缩振动峰, 而在 PTMTA 的红外谱图中这些伸缩振动峰消失, 这说明 PTMA 中的酸酐被成功水解, 得到侧链携带羧酸的聚合物 PTMTA。

图 4-5(D)为聚合物 PTMA 和 PTMTA 的 GPC 曲线, 结果显示 PTMA 的数均分子量  $M_n=29.0\text{ kg/mol}$ , 分子量分布指数  $\text{PDI}=3.59$ , PTOA 的数均分子量  $M_n=30.5\text{ kg/mol}$ , 分子量分布指数  $\text{PDI}=4.19$ , 说明聚合反应确实合成出了单个分子量的聚合物。从 PTMA 的 GPC 曲线上可以看出整个曲线主体峰被拉得很宽, 并且其分布指数也很大, 这表明了我们所合成出来的聚合物链长分布较宽, 这正是因为我们所采用的简单的自由基溶液聚合未能较好的控制聚合物分子量分布。这是由于在聚合过程中脂肪侧链上的共轭双键抑制了活性中心以及侧链上所接的酸酐基团增大了空间位阻, 因此聚合物具有相对宽的分子量分布。在 PTMTA 的 GPC 曲线中可以看出, 通过水解后在主峰左侧出现了一个小的肩峰, 这可能是因为聚合物 PTMA 在水解的过程中部分未水解造成的。

#### 4.4.3 PL 的合成

如图 4-2 所示, 木质素通过和邻苯二酚在浓硫酸的催化下在水相发生反应, 制备出了一种可以溶解在有机溶剂 DMF 中的酚化木质素 PL。图 4-6(A)为 Lignin 和 PL 的核磁共振氢谱图, 分别以氘水和氘代 DMSO 为溶剂, 可以看出木质素的芳香族质子 ( $6.0\sim 7.9\text{ ppm}$ ) 与脂肪族质子 ( $2.0\sim 4.3\text{ ppm}$ ) 的积分比为 0.43。当木质素被邻苯二酚修饰生成 PL 时, 这个比值增加到 1.22。由于 PL 中没有检测到邻苯二酚的残留, 因此芳香族质子含量的增加表明木质素脂肪族羟基被邻苯二酚取代, 成功合成了酚化木质素 PL。图 4-6(B)为 Lignin 和 PL 的红外谱图, 可以看出木质素在  $1708\text{ cm}^{-1}$  处出现的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰在酚化后消失了, 并且酚化木质素在  $1128\text{ cm}^{-1}$  处出现的  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动峰相较于木质素明显增强了, 这正是因为邻苯二酚的接入所造成的, 进一步证实了酚化木质素的成功合成<sup>[110]</sup>。

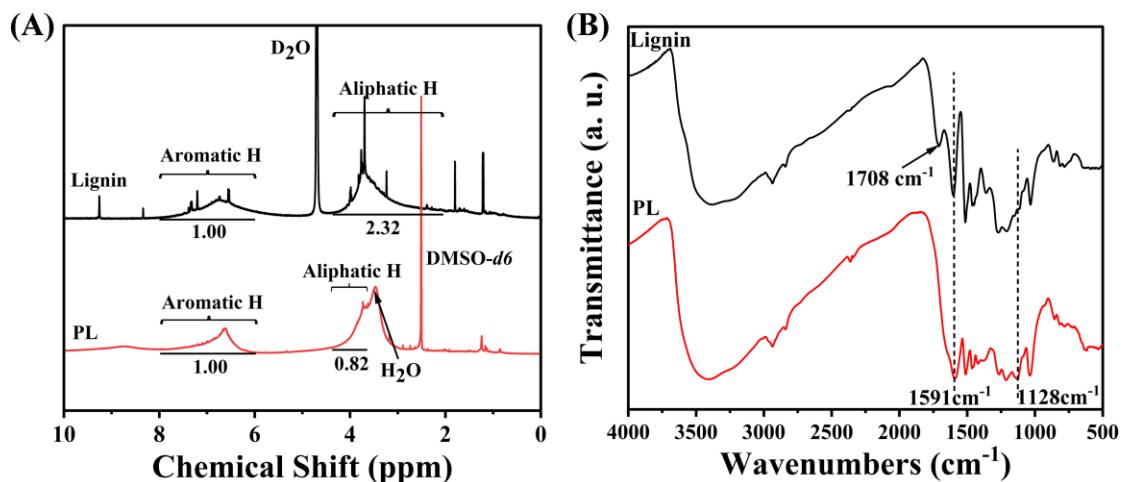


图 4-6 Lignin 和 PL 的核磁共振氢谱图(A)和红外谱图(B)

Figure 4-6  $^1\text{H}$  NMR spectra (A) and FT-IR spectra (B) of Lignin and PL

#### 4.4.4 PTMTA-PL-X 的合成

侧链携带羧酸基团的桐油聚合物 PTMTA 和携带大量羟基的酚化木质素通过非共价相互作用——氢键的作用形成一个动态交联网络，制备出了一种仅通过物理相互作用交联的桐油基复合弹性体。对于复合弹性体材料，通过改变桐油聚合物 PTMTA 和 PL 的质量比来控制弹性体的强度和交联水平，最后通过使用一步浇筑法在聚四氟乙烯模具内进行复合弹性体材料的构建。图 4-7 为桐油基弹性体 PTMTA-PL-X 的核磁氢谱图和红外谱图，由图可知，弹性体材料的核磁氢谱图中同时出现了桐油聚合物和酚化木质素所特有的特征峰，如 5.3~6.1 ppm 处多重峰为桐油聚合物侧链中共轭双键的特征峰，以及 6.2~6.9 ppm 处为酚化木质素中芳香族质子的特征峰，弹性体材料的红外谱图中同时也出现了桐油聚合物和酚化木质素所特有的伸缩振动峰并没有峰的出现和新峰的出现。此外，酚化木质素在  $3364\text{ cm}^{-1}$  处羟基的宽伸缩振动峰在复合弹性体红外光谱中转移到  $3440\text{ cm}^{-1}$ ，这归因于氢键网络的形成。这些能够表明侧链携带羧酸基团的桐油聚合物可以和酚化木质素通过形成氢键的方式交联成弹性体材料。

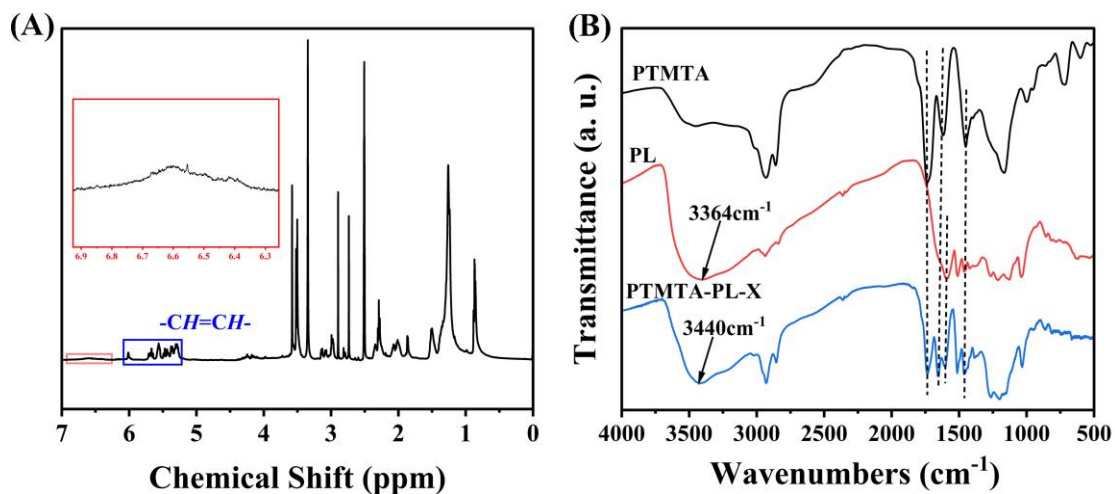


图 4-7 PTMTA-PL-X 的核磁共振氢谱图(A)和红外谱图(B)

Figure 4-7  $^1\text{H}$  NMR spectra (A) and FT-IR spectra (B) of PTMTA-PL-X

#### 4.4.5 PTOMA-BDB-x 的热性能

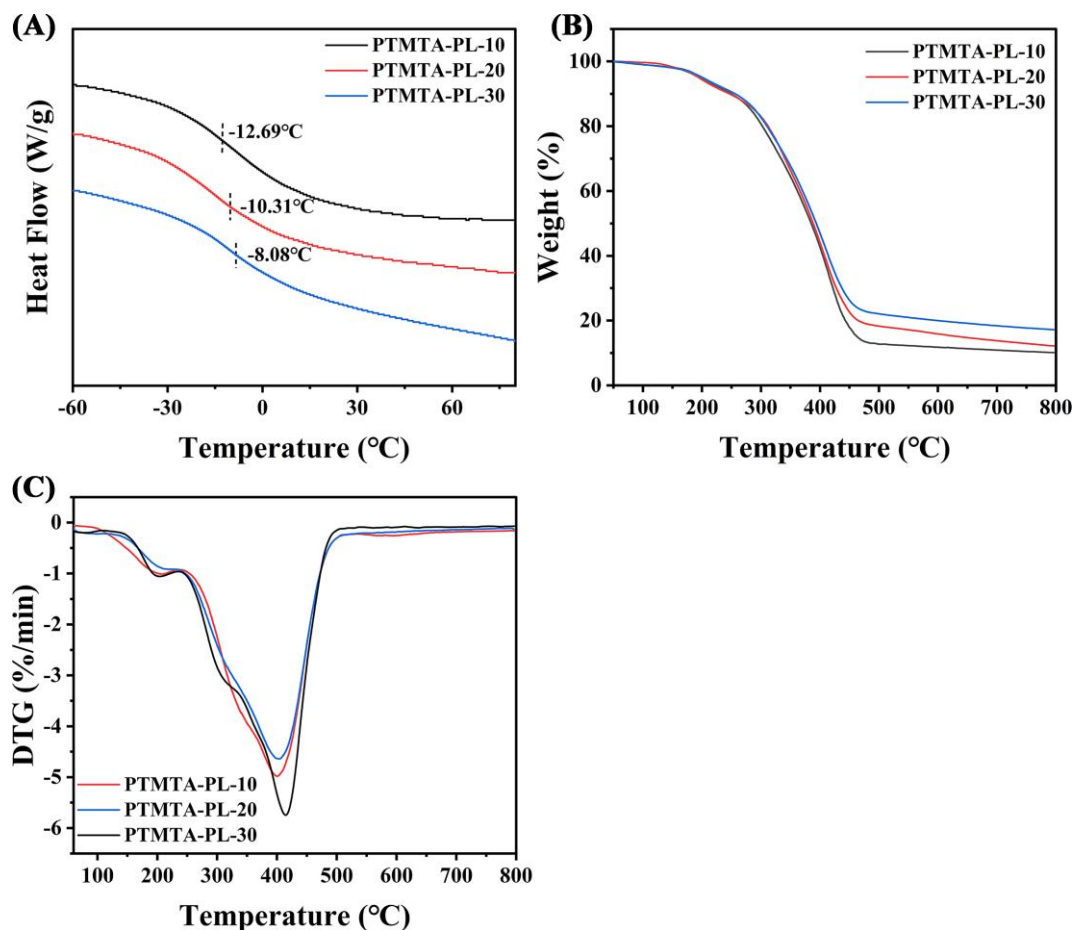


图 4-8 PTMTA-PL-X 的 DSC 曲线(A)、TGA 曲线(B)和 DTG 曲线(C)

Figure 4-8 DSC curves (A), TGA curves (B) and DTG curves (C) of PTMTA-PL-X

材料的热性能是高分子材料应用的重要参数。图 4-8(A)为不同比例的弹性体

材料 PTMTA-PL-X 的 DSC 曲线, 如图所示, 所有 DSC 曲线都显示出单一的  $T_g$  值, DSC 曲线上的标记线表示  $T_g$  值。众所周知,  $T_g$  值反映了聚合物链段的流动性。随着 PL 含量的提高, 复合膜的  $T_g$  也随之增加, 从 PTMA-PL-10 的  $-12.69^\circ\text{C}$  升至 PTMTA-PPL-30 的  $-8.08^\circ\text{C}$ 。出现这样的原因主要是随着 PL 含量的提升, 使得参与形成氢键的羟基增加, 导致弹性体的交联密度增加, 使得  $T_g$  值升高。此外, 因为木质素自身的刚性结构也会使得材料的  $T_g$  随着 PL 含量的增加而升高。

用热重分析法(TGA)研究了不同比例的弹性体材料 PTMTA-PL-X 的热稳定性和分解行为。图 4-8(B)和(C)为不同比例的弹性体材料 PTMTA-PL-X 的 TGA 曲线和 DTG 曲线, 由图可知, 随着 PL 含量的提升, 弹性体的降解速率也略有下降, 但是残留率相应提升。复合膜的  $T_{d5\%}$  (5%失重温度)  $\approx 201\text{-}208^\circ\text{C}$ ,  $T_p$  (最大热分解温度) 出现在  $500^\circ\text{C}$  左右。并且通过 DTG 曲线可以发现所有的树脂材料都是呈现出两段式的热分解过程, 而两个最高峰值的降解温度分别为  $198\text{-}204^\circ\text{C}$  和  $403\text{-}417^\circ\text{C}$ , 分别与桐油聚合物( $\sim 300^\circ\text{C}$ )和酚化木质素( $\sim 450^\circ\text{C}$ )的分解有关。此外, 在  $150^\circ\text{C}$  之前, 弹性体材料没有明显的质量损失, 样品具有良好的热稳定性, 有利于回收和再加工。总的来说, 弹性体材料中木质素含量的增加使得材料的热稳定性和强度都有所增加。

#### 4.4.6 PTOMA-BDB-x 的力学性能

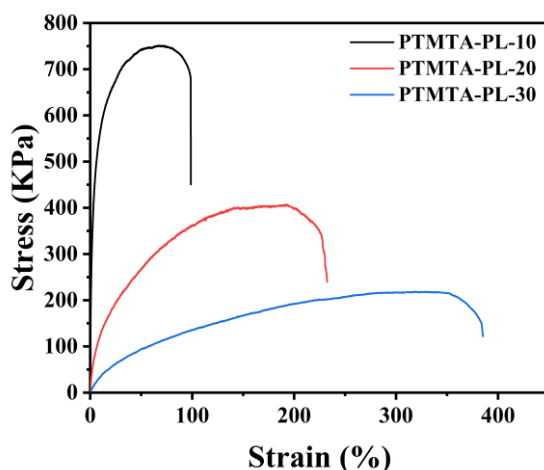


图 4-9 PTMTA-PL-X 的应力应变曲线

Figure 4-9 Stress-strain curves of PTMTA-PL-X

通过对桐油聚合物材料的结构以及热性能进行研究和分析, 可以推测出其有

望制备出使用性能接近石油化工材料的可加工生物基材料。为此，我们通过利用桐油聚合物长脂肪族侧链上的羧基和酚化木质素中存在的大量羟基通过形成大量分子内和分子间的氢键，在聚四氟乙烯模具中通过浇筑法制备出了 PTMTA-PL-X 复合膜材料，并切割成合适大小的样条进行力学性能测试。为了了解架构和侧基团对材料力学性能的影响，所有复合弹性体的固化薄膜都进行了拉伸测试，其拉伸结果如图 4-9 所示。随着酚化木质素含量的增加，PTMTA-PL-X 弹性体的拉伸强度逐渐减小，但其最大应变显著增大。并且当酚化木质素的质量分数提高至 50 wt.% 时，在制备 PTMTA-PL-X 弹性体的过程中，会导致部分酚化木质素的析出，无法得到性能良好、材料均一的 PTMTA-PL-40 弹性体材料。这可能是因为随着酚化木质素含量的增加，桐油聚合物长脂肪族侧链上的羧基数量不足以和酚化木质素中的羟基形成氢键，进而导致部分酚化木质素从弹性体中析出，难以制成 PTMTA-PL-40 弹性体材料。值得注意的是，PTMTA-PL-X 弹性体材料的最大拉伸强度和最大断裂伸长率分别可以达到 751.32 Kpa 和 385.81%。随着酚化木质素含量的增加，PTMTA-PL-X 弹性体的拉伸强度逐渐减小。这可能是因为酚化木质素的引入导致了聚合物链之间相互作用力发生了变化。酚化木质素分子中的羟基能够与桐油聚合物侧链的羧基形成氢键，这虽然有助于提升材料的韧性和伸长性能，但并不有利于提升材料的强度。随着酚化木质素含量增加，聚合物链间的结构可能变得更为松散，导致其对外力的抵抗能力下降，从而表现为拉伸强度的降低。此外，酚化木质素的增加可能引起部分无序区域的形成，使得材料内部缺乏足够的结构稳定性，进一步降低其拉伸强度。最大应变的显著增大通常意味着材料的延展性和柔韧性增强，酚化木质素作为一种增塑剂的角色发挥了作用，其分子中的羟基和桐油聚合物侧链之间通过形成氢键来相互作用，形成了增强的分子内和分子间的氢键网络。这种网络使得材料的结构在受力时能够更好地变形，从而使得最大应变显著增大。在拉伸过程中，氢键的形成可以起到类似交联剂的作用，增加材料的柔韧性，使得 PTMTA-PL-X 弹性体在较大应变下能够保持较好的延展性，表现为更高的断裂伸长率。因此，通过适当的分子设计和分子结构控制，可以制备具有不同力学性能的生物基材料。

表 4-3 列出了桐油基弹性体 PTMTA-PL-X 的拉伸应力、拉伸应变、杨氏模量和韧性的数据，清晰地表明了弹性体材料机械性能的变化。随着酚化木质素质

量分数的增加,形成的氢键网络不断地增强,这种网络使得材料的结构在受力时能够更好地变形,从而使得拉伸应变显著增大,从 98.68%增大到了 385.31%。但随着酚化木质素质量分数的增加,可能引起部分无序区域的形成,使得聚合物链间的结构可能变得更为松散,进而导致材料内部缺乏足够的结构稳定性,对外力的抵抗能力下降,从而表现为拉伸强度的降低,从 751.32 Kpa 降低到了 218.25 Kpa。综上所述,通过对桐油基化合物结构的优化,所得综合性能优秀的生物质复合弹性体材料,有望替代石油基材料的热固性可再生弹性体,拥有符合“绿色化学”的优势。

表 4-3 PTOMA-CS-X 和 PTOA-CS-X 的力学性能

Table 4-3 Mechanical properties of PTOMA-CS-X and PTOA-CS-X

| Sample code | Tensile strength<br>(KPa) | Strain at<br>break (%) | Young's modulus<br>(KPa)* | Toughness<br>(MJ/m <sup>3</sup> ) |
|-------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| PTMTA-PL-10 | 751.32 ± 15.23            | 98.68 ± 6.53           | 138.00 ± 4.52             | 0.68                              |
| PTMTA-PL20  | 406.94 ± 8.76             | 232.45 ± 7.43          | 23.90 ± 0.31              | 0.76                              |
| PTMTA-PL-30 | 218.25 ± 3.87             | 385.31 ± 3.64          | 4.54 ± 0.14               | 0.63                              |

\*杨氏模量是以断裂伸长率在 2%以内对应的应力与应变值计算所得。

#### 4.4.7 PTMTA-PL-X 的粘附性能

由于弹性体材料中大量氢键的存在,赋予了材料作为粘合材料的潜力。在室温下复合材料就能够表现出一定的粘附性,因此我们通过万能试验机对其黏附性能进行表征。图 4-10(A)为 PTMTA-PL-30 在橡胶、玻璃和木材着几种不同材料上的粘附强度,由图可以看出,弹性体材料在木材上的粘附性能最好,所以我们后面通过使用木材来探索不同交联程度的弹性体材料的粘附性能,图 4-10(C)为不同交联程度的弹性体在木材表面的粘附强度,由图可看出,随着酚化木质素含量的增加,弹性体的黏附效果越来越好,最大可与达到 0.865 MPa。这可能是因为随着酚化木质素的增加,交联网络在氢键数目相应增加,提高了弹性体与木质基材的粘附效果<sup>[114,115]</sup>。此外,我们还对弹性体材料粘附效果的循环使用寿命做了循环测试,通过将粘附好的基材在热的刺激下反复粘附、分离并测出其相应的粘附强度,如图 4-10(B)和(D)所示。材料在五次循环粘附的过程中,其粘附强度几乎没有下降,反而还略有上升,这说明了材料的粘附效果具有优异的粘附重现性。

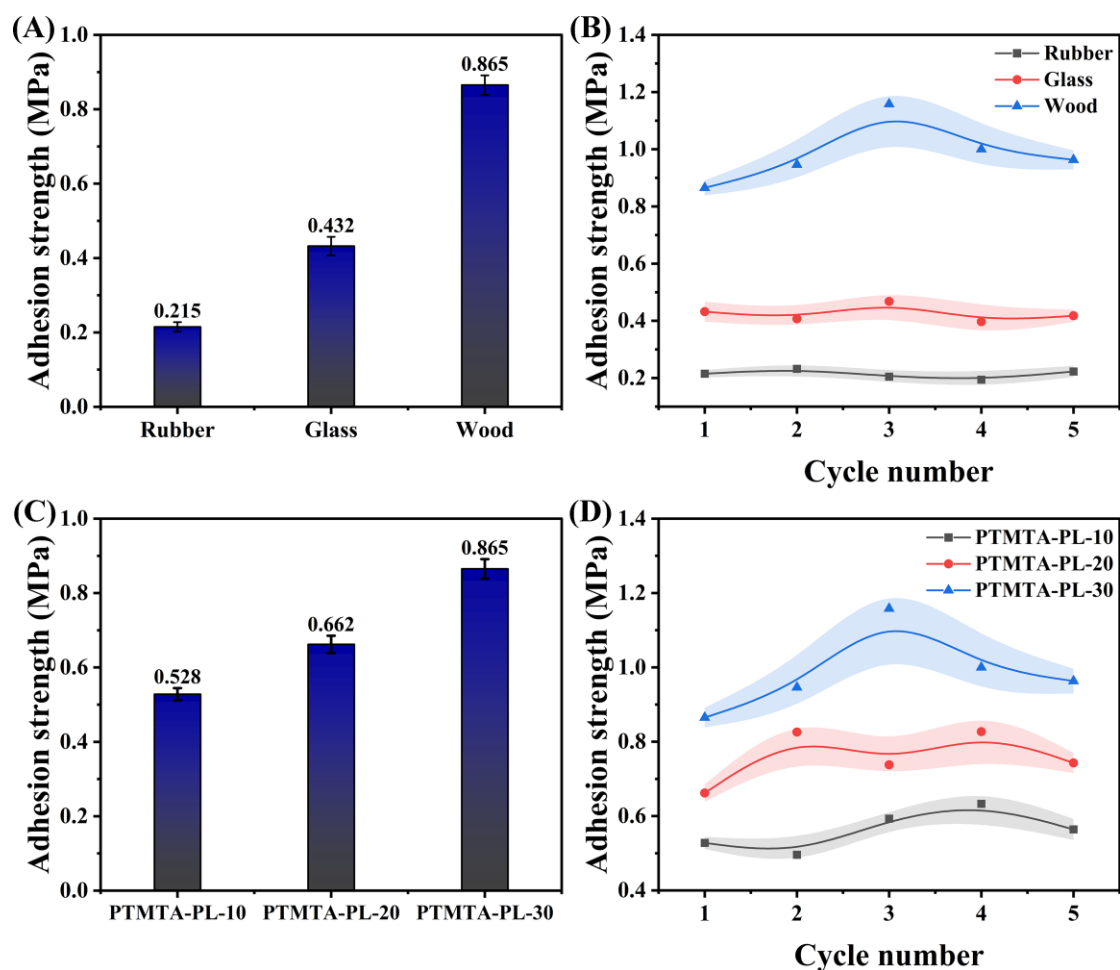


图 4-10 (A) PTMTA-PL-30 在不同材料上的粘附强度；(B) PTMTA-PL-30 在不同材料上粘附性能的循环测试；(C) PTMTA-PL-X 在木材上的粘附强度；(D) PTMTA-PL-X 在木材上粘附性能的循环测试

Figure 4-10 (A) Adhesion strength of PTMTA-PL-30 on different materials; (B) Cycling test of adhesion performance of PTMTA-PL-30 on different materials; (C) Adhesion strength of PTMTA-PL-X on wood; (D) Cycling test of adhesion performance of PTMTA-PL-X on wood

#### 4.4.8 PTMTA-PL-X 的可回收性能

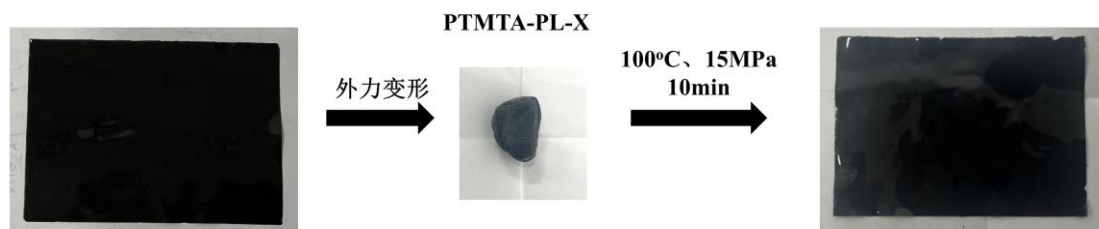


图 4-11 PTMTA-PL-X 弹性体热压下可回收示意图

Figure 4-11 Schematic diagram of PTMTA-PL-X elastomer recyclability under hot pressing

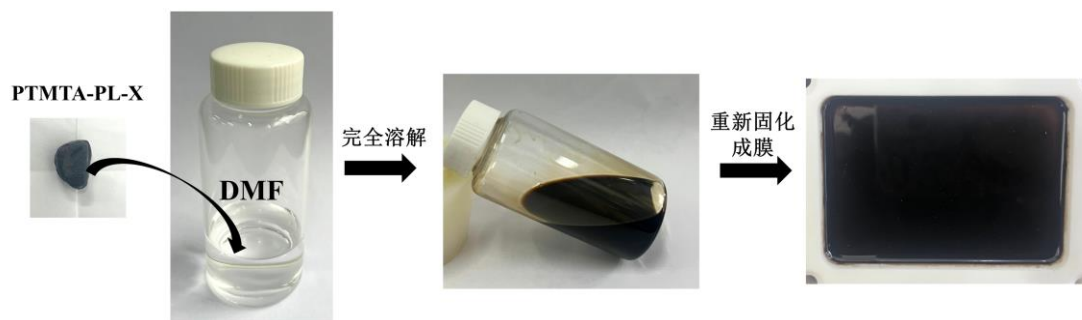
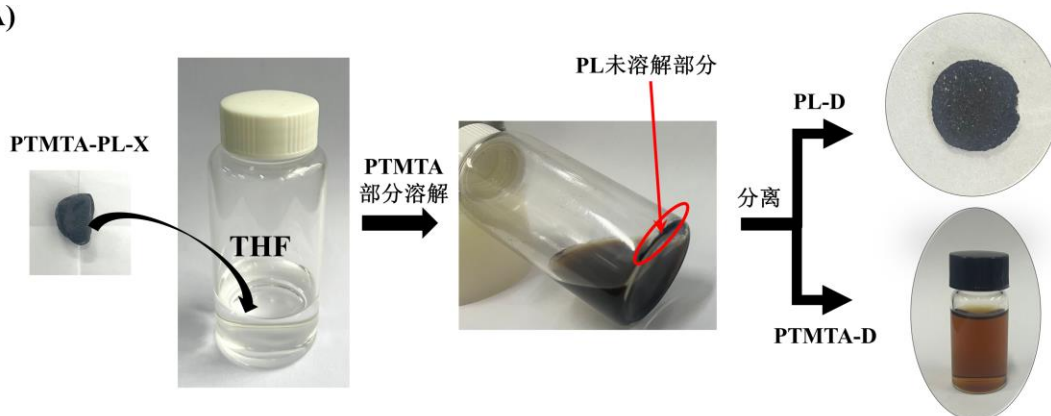


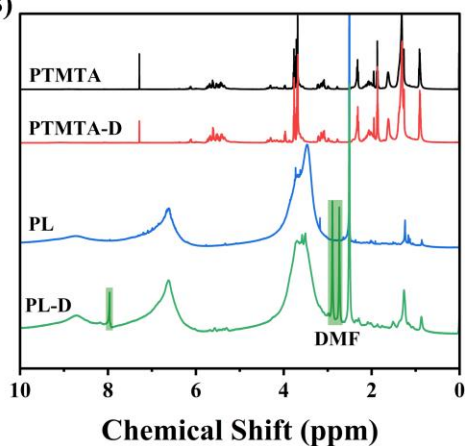
图 4-12 PTMTA-PL-X 弹性体溶剂回收重构过程示意图

Figure 4-12 Schematic diagram of the solvent recovery process of PTMTA-PL-X elastomers

(A)



(B)



(C)

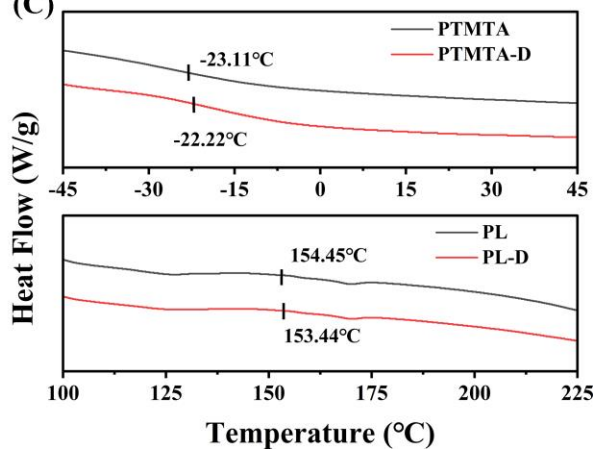


图 4-13 (A)PTMTA-PL-X 弹性体溶剂法回收原料过程示意图；回收前后 PTMTA 和 PL 的核磁氢谱对比图(B)和 DSC 对比图(C)

Figure 4-13 (A) Schematic diagram of the process of recovering feedstock by the solvent method of PTMTA-PL-X elastomer; comparison of  $^1\text{H}$  NMR spectra of PTMTA and PL before and after recovery (B) and DSC comparison (C)

由于弹性体中非共价相互作用氢键交联网络的存在,赋予了材料可回收性能的潜力。在弹性体中,氢键交联网络可以为材料提供独特的可回收性能。与传统的

的共价交联材料不同，氢键交联材料在高温或其他特定条件下，氢键能够断裂并重新形成，从而使得材料的形状、结构以及性能发生可逆的改变。如图 4-11 所示，通过加热来破坏弹性体材料的氢键网络，并使用热压机使其重新成形，实现弹性体材料的热可回收性能。由于弹性体材料是通过物理交联形成的不存在化学交联，并且桐油基聚合物和酚化木质素都可以溶解于 DMF 中，因此可以通过溶剂回收的方法在常温下对其进行回收并重新固化成膜，其过程示意图如图 4-12 所示。此外，利用 PTMTA 和 PL 溶解性的不同，可将它们通过溶剂法进行分离和回收，THF 可溶解 PTMTA 但是不可溶解 PL，因此选用 THF 当作弹性体原材料分离和回收的溶剂，得到回收后的桐油聚合物和酚化木质素，分别记作 PTMTA-D 和 PL-D，过程如图 4-13A 所示。随后通过核磁氢谱和 DSC 曲线对其进行表征并与反应前的进行对比。图 4-13(B)和(C)分别为 PTMTA 和 PTMTA-D 以及 PL 和 PL-D 的核磁氢谱的比较和 PTMTA 和 PTMTA-D 以及 PL 和 PL-D 的 DSC 曲线的比较，明显可看出回收前后的核磁氢谱出峰位置几乎没有变化，并且通过 DSC 曲线得到的  $T_g$  值也没有明显变化，所以成功分离和回收了桐油聚合物和酚化木质素。由于氢键交联的可逆性，材料在其生命周期结束时能够通过物理方式（如加热或溶剂作用）进行回收，减少了废弃物的产生，并降低了对环境的负担。这种材料的回收方式相比传统的高分子材料（如热固性塑料）更加环保，符合可持续发展的要求。氢键交联弹性体的这一特点有望使得其在废弃物处理、资源再利用方面具有较大的优势，推动绿色材料的发展。

## 4.5 本章小结

综上所述，本工作通过实验侧链携带羧基的桐油基聚合物和携带大量羟基的酚化木质素通过形成非共价相互作用氢键进行交联，构建出含可逆氢键交联网络的桐油基弹性体材料。通过控制酚化木质素的含量，制备出了一系列不同机械性能的弹性体材料，并通过核磁氢谱和傅立叶红外光谱仪对其进行了表征。由于弹性体材料中可逆氢键网络的存在赋予了材料多重可回收性能。此外，弹性体材料能够通过其柔软性和较低的表面能与基材表面形成良好的粘附。在粘合过程中，弹性体材料会通过分子间的范德华力和氢键与基材表面相互作用，增强其与基材的粘附力。基于材料优良的机械性能、热性能、多重可回收性能和粘附性能，为多功能化生物基弹性体材料的制备提供了一种思路。

## 第5章 结论与展望

### 5.1 结论

本文以可再生和价格低廉的天然植物油——桐油为主要原料，基于桐油结构中共轭双键和酯键的存在，通过对其进行化学改性，合成一系列桐油基功能高分子材料。基于文献分析，通过酯交换反应以及自身的 O-N 分子内迁移制备了 N-羟烷基脂肪酰胺 TOH，进一步通过一系列化学反应获得拥有端双键的桐油基单体 TOMA 和 TOA，并通过 D-A 反应在 TOMA 单体侧链中的共轭双键上接入马来酸酐基团获得侧链携带酸酐的端双键桐油基单体 TMA。为构建具有良好力学强度的全生物质功能高分子材料并赋予功能化，将桐油基单体 TOMA 和 TOA 以简单的溶液聚合制备出携带丰富侧链的聚合物 PTOMA 和 PTOA，并通过水解聚合物 PTOMA 侧链上的酸酐得到携带羧基的桐油基聚合物 PTMTA。通过 D-A 加成反应或形成非共价相互作用，采用各种的交联体系，制备出了两类可以用来替代石油基材料的多功能化桐油基热固性树脂材料和具有粘附性能的多功能化桐油基弹性体材料。一是使用接枝马来酰亚胺基团的壳聚糖衍生物 CS-MUDA 作为大分子交联剂，与 PTOMA 和 PTOA 脂肪侧链上的共轭双键发生 D-A 反应形成交联网络，制备了含有热可逆 D-A 键的桐油基热固性树脂材料 PTOMA-CS-X 和 PTOA-CS-X；另一种是利用侧链携带羧基的桐油聚合物 PTMTA 和携带大量酚化木质素以形成非共价相互作用——氢键的方式形成交联网络，制备出了仅存在物理交联的桐油基弹性体材料。

具有热可逆 D-A 键的桐油基热固性树脂 PTOMA-CS-X 和 PTOA-CS-X，通过控制大分子交联剂 CS-MUDA 的量来调控热固性树脂材料的交联程度，考察所得材料的热行为和力学性能，结果表明随着 CS-MUDA 用量的增加，材料的交联密度会逐渐增加，但是过量添加 CS-MUDA 会导致其交联密度在达到一个最大值后下降，并且交联密度是决定所制材料性能的关键因素。在桐油基热固性树脂中，杨氏模量最大可达 65.19 MPa，最大应力可达 7.61 MPa，玻璃化转变温度能够在一定范围内实现调控以及  $T_{d5\%}$ （5%失重温度）约为 212-219 °C， $T_p$ （最大热分解温度）出现在 500 °C 左右，获得具有优异的热性能及力学性能的全生物

质可再生材料。动态 D-A 共价键和氢键分别为复合树脂提供了可修复性和热诱导的形状记忆特性。值得注意的是, 含有丰富功能基团的壳聚糖衍生物在调节机械性能和赋予复合树脂质子导电性方面发挥了关键作用(在 105 °C 下, PTOA-CS-50 的质子导电性为  $3.19 \times 10^{-4} \text{ mS/cm}$ )。此外, 复合树脂在重新加工前后展现出良好的弹性恢复性能(首次循环后约 98%)。考虑到所设计的网络结构和可调节的聚合物功能性, 我们的策略可能为从可再生生物质设计高性能和功能性复合树脂提供新的思路。

仅具有非共价相互作用氢键交联的桐油基弹性体材料 PTMTA-PL-X, 通过调节酚化木质素的含量, 考察材料的热性能和力学性能。结果表明, 随着酚化木质素含量的增加, 其弹性性能显著提高, 断裂伸长率最大能达到 385.31%。由于弹性体材料中可逆氢键网络的存在赋予了材料多重可回收性能。此外, 弹性体材料能够通过其柔软性和较低的表面能与基材表面形成良好的粘附, 是弹性体具有了良好的粘附。但该桐油基弹性体的多功能化应用还未能全部挖掘出来, 仍需要进一步的探索。

## 5.2 展望

桐油基热固性树脂和弹性体材料, 凭借其优异的性能和广泛的应用潜力, 展现了在环保和可持续材料领域的巨大前景。热可逆 D-A 共价键与氢键的协同效应在复合树脂中的应用, 不仅提供了材料的可修复性和热诱导形状记忆特性, 还增强了其使用寿命和可靠性, 为智能材料和可持续材料的应用开辟了新空间。基于桐油基树脂材料中的动态 D-A 键特性, 这些材料有望成为可反复利用的高性能材料, 推动绿色化学和资源再生应用。通过与壳聚糖衍生物大分子交联剂交联后, 桐油基树脂材料能展现出优异的机械性能和质子导电性, 拓展了在柔性电子、传感器和生物医学领域的应用潜力。随着技术发展, 研究者可通过引入不同功能基团, 进一步提高材料的电导性、热稳定性和生物相容性, 特别是在可穿戴设备和智能传感器中的应用。桐油基弹性体的研究表明, 酚化木质素含量的调节显著影响其弹性性能, 且引入可逆氢键网络后, 材料展示出良好的可回收性和粘附性能, 具备广泛的应用潜力, 特别在环保领域表现突出。尽管面临力学性能提升和在恶劣环境下的稳定性挑战, 未来研究将专注于优化这些性能, 并探索更多天然高分子和绿色材料的结合, 以实现更广泛的工业应用。

## 参考文献

- [1] Lin J, Zhu Z, Cheung C F, *et al.* Digital Manufacturing of Functional Materials for Wearable Electronics[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(31): 10587-10603.
- [2] Wu W. Stretchable Electronics: Functional Materials, Fabrication Strategies and Applications[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2019, 20(1): 187-224.
- [3] Xue J, Liu D, Li D, *et al.* New Carbon Materials for Multifunctional Soft Electronics[J]. *Advanced Materials*, 2024, 37(2): 2312596.
- [4] Zhang W, Wei X, Wu T, *et al.* Carbothermal Shock Enabled Functional Nanomaterials for Energy-Related Applications[J]. *Nano Energy*, 2023, 118: 108994.
- [5] Ede S R, Yu H, Sung C H, *et al.* Bio-Inspired Functional Materials for Environmental Applications[J]. *Small Methods*, 2023, 8(4): 2301227.
- [6] Wang Y, Xu X, Chen X, *et al.* Multifunctional Biomedical Materials Derived from Biological Membranes[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(46): 2107406.
- [7] Frias C F, Serra A C, Ramalho A, *et al.* Preparation of Fully Biobased Epoxy Resins from Soybean Oil Based Amine Hardeners[J]. *Industrial Crops and Products*, 2017, 109: 434-444.
- [8] Liu B, Essawy H, Li Z, *et al.* Facile Preparation of Epoxidized Soybean Oil-Hexanediamine Resin for Fabrication of Pressure-Sensitive Adhesives[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 182: 107633.
- [9] Xu Q, Lin J, Jiang G. Synthesis, Characterization and Properties of Soybean Oil-Based Polyurethane[J]. *Polymers*, 2022, 14(11): 2201.
- [10] Silva R S, Maia D L H, Fernandes F A N. Production of Tung Oil Epoxy Resin Using Low Frequency High Power Ultrasound[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, 79: 105765.

- [11] Li M, Li S, Xia J, *et al.* Tung Oil Based Plasticizer and Auxiliary Stabilizer for Poly(Vinyl Chloride)[J]. *Materials & Design*, 2017, 122: 366-375.
- [12] Li J, Xu G, Hu Y, *et al.* Eco-Friendly Epoxy Resin Derived from Tung Oil and Their Sustainable Recycling[J]. *Polymer*, 2025, 319: 128069.
- [13] He L, Zhang T, Gao J, *et al.* Drying Characteristics, Hygroscopicity, and Dimensional Stability of Natural Tung Oil Dried Bamboo[J]. *European Journal of Wood and Wood Products*, 2022, 80(6): 1485-1495.
- [14] Bai Y, Ban C, He S, *et al.* Temperature-Responsive Self-Lubricating Hydrogel from Dynamic Diels-Alder Crosslinking for Reservoir in-Depth Profile Control[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 323: 114595.
- [15] He Y, Chen J, Mo Z, *et al.* Controlling Diels-Alder Reactions in Catalytic Pyrolysis of Sawdust and Polypropylene by Coupling CO<sub>2</sub> Atmosphere and Fe-Modified Zeolite for Enhanced Light Aromatics Production[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 455: 131547.
- [16] Li M, Ding H, Yang X, *et al.* Preparation and Properties of Self-Healing Polyurethane Elastomer Derived from Tung-Oil-Based Polyphenol[J]. *ACS Omega*, 2019, 5(1): 529-536.
- [17] Liu Z, Li J, Knothe G, *et al.* Improvement of Diesel Lubricity by Chemically Modified Tung-Oil-Based Fatty Acid Esters as Additives[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(6): 5110-5115.
- [18] Ma Y, Bei Y, Zhang M, *et al.* Synthesis of Woody Oil-Based Plasticizer Via Solvent-Free Diels-Alder Reaction and Its Biodegradability[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 188: 115646.
- [19] Chen L, Li Z, Ma Y, *et al.* Tung Oil-Based Degradable Vitrimer for Reprocessable and Recyclable Vitrimer-Mwcnt Composites with Self-Healing Ability Triggered by Multiple Stimuli[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(11): 9203-9212.
- [20] Hasan S O H, Bircan I B. Preparation of Bionanocomposite Coatings from Tung Oil Treated with a Diamine and a Triamine as Alternatives for Bisphenol a (Bpa)[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 168: 106887.

- [21] Jia P, Ma Y, Xia H, *et al.* Clean Synthesis of Epoxidized Tung Oil Derivatives Via Phase Transfer Catalyst and Thiol-Ene Reaction: A Detailed Study[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 13983-13994.
- [22] Song F, Huang C, Zhu X, *et al.* Synthesis and Application of an Environmental Epoxy Plasticizer with Phthalate - Like Structure Based on Tung Oil and Cardanol for Poly(Vinyl Chloride)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(33): e50809.
- [23] Zong Y, Liang G, Li Y, *et al.* Fabrication of Antimicrobial and High-Toughness Poly (Lactic Acid) Composite Films Using Tung Oil Derivatives[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 254: 127792.
- [24] Chu Z, Feng Y, Xie B, *et al.* Bio-Based Polyfunctional Reactive Diluent Derived from Tung Oil by Thiol-Ene Click Reaction for High Bio-Content Uv-Led Curable Coatings[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 160: 113117.
- [25] Li X, Ren N, Xiao Y, *et al.* Construction and Regulation on Thiol-Acrylate Networks through Binary Polymerization of Thiol-Ene Polymerization and Free Radical Polymerization[J]. Macromolecules, 2024, 57(20): 9867-9876.
- [26] Stanfield M K, Weerts C A, Timilsina M P, *et al.* Bioderived Thiol-Ene Emulsion Polymerization for Hybrid Latex Particles[J]. Biomacromolecules, 2024, 25(10): 6580-6590.
- [27] Panchal B, Chang T, Qin S, *et al.* Optimization and Kinetics of Tung Nut Oil Transesterification with Methanol Using Novel Solid Acidic Ionic Liquid Polymer as Catalyst for Methyl Ester Synthesis[J]. Renewable Energy, 2020, 151: 796-804.
- [28] Pena R R, Marquez L E, Guerrero A, *et al.* Hydrothermal Synthesis of Cobalt (II) 3d Metal-Organic Framework Acid Catalyst Applied in the Transesterification Process of Vegetable Oil[J]. Materials Letters, 2018, 217: 117-119.
- [29] Zhao B, Song F, Pan Z, *et al.* Tung Oil-Derived Polyurethane Composite Foams Based on Dual Dynamic Phenol-Carbamate Exchange with Desirable Mechanical Properties, Flame Retardancy and Recyclability[J]. Composites Part

- B: Engineering, 2025, 297: 112306.
- [30] Feng Y, Man L, Hu Y, *et al.* One-Pot Synthesis of Polyurethane-Imides with Tailored Performance from Castor and Tung Oil[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 132: 62-69.
- [31] Branciforti D S, Lazzaroni S, Milanese C, *et al.* Visible Light 3d Printing with Epoxidized Vegetable Oils[J]. Additive Manufacturing, 2019, 25: 317-324.
- [32] Sain S, Akesson D, Skrifvars M. Synthesis and Properties of Thermosets from Tung Oil and Furfuryl Methacrylate[J]. Polymers, 2020, 12(2): 258.
- [33] Huang J, Yuan T, Yang Z, *et al.* Uv/Thermal Dual Curing of Tung Oil-Based Polymers Induced by Cationic Photoinitiator[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 126: 8-17.
- [34] Madbouly S A. Nano/Micro-Scale Morphologies of Semi-Interpenetrating Poly(E-Caprolactone)/Tung Oil Polymer Networks: Isothermal and Non-Isothermal Crystallization Kinetics[J]. Polymer Testing, 2020, 89: 106586.
- [35] Man L, Feng Y, Hu Y, *et al.* A Renewable and Multifunctional Eco-Friendly Coating from Novel Tung Oil-Based Cationic Waterborne Polyurethane Dispersions[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 241: 118341.
- [36] Ribeiro B O, Valerio V S, Gandini A, *et al.* Copolymers of Xylan-Derived Furfuryl Alcohol and Natural Oligomeric Tung Oil Derivatives[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164: 2497-2511.
- [37] Gao D, Fan Y, Lyu B, *et al.* Robust Self-Healing Capacity and High Mechanical Properties of Castor Oil-Based Waterborne Polyurethane Based on “Kill Two Birds with One Stone” Strategy[J]. Materials Today Chemistry, 2024, 42: 102354.
- [38] Li P, Zhang Z, Cui J, *et al.* Satisfactory Tensile Strength and Strain of Recyclable Polyurethane with a Trimaleimide Structure for Thermal Self-Healing and Anticorrosive Coatings[J]. Langmuir, 2024, 40(23): 12250-12263.
- [39] Zhang Z, Ye D, Li Y, *et al.* Enhancing Weatherability and Mechanical Properties of Tung Oil Wood Finishes through Natural Rubber Modification Via the Diels-Alder Reaction[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024,

272: 132602.

- [40] Huang Y, Ye G, Yang J. Synthesis and Properties of Uv-Curable Acrylate Functionalized Tung Oil Based Resins Via Diels-Alder Reaction[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 78: 28-34.
- [41] Xiao L, Huang J, Wang Y, *et al.* Tung Oil-Based Modifier Toughening Epoxy Resin by Sacrificial Bonds[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(20): 17344-17353.
- [42] Pang Y, Tao L, Wang Z, *et al.* Atomically Dispersed Zn Sites on N-Doped Carbon Boosted Transesterification of Symmetrical Organic Carbonates with Biomass-Derived Alcohols[J]. Journal of Catalysis, 2024, 439: 115763.
- [43] Rychlicka M, Maciejewska G, Niezgoda N, *et al.* Production of Feruloylated Lysophospholipids Via a One-Step Enzymatic Interesterification[J]. Food Chemistry, 2020, 323: 126802.
- [44] Song H, Liu C, Gui D, *et al.* Sustainable and Mechanically Robust Epoxy Resins Derived from Chitosan and Tung Oil with Proton Conductivity[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(20): e53857.
- [45] Mokbel H, Anderson D, Plenderleith R, *et al.* Simultaneous Initiation of Radical and Cationic Polymerization Reactions Using the “G1” Copper Complex as Photoredox Catalyst: Applications of Free Radical/Cationic Hybrid Photopolymerization in the Composites and 3d Printing Fields[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 132: 50-61.
- [46] Celiker T, Kaya K, Koyuncu S, *et al.* Polypyrenes by Photoinduced Step-Growth Polymerization[J]. Macromolecules, 2020, 53(14): 5787-5794.
- [47] Tanaka J, Archer N E, Grant M J, *et al.* Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer Step-Growth Polymerization[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(39): 15918-15923.
- [48] Chen G, Xia L, Wang F, *et al.* Recent Progress in the Construction of Polymers with Advanced Chain Structures Via Hybrid, Switchable, and Cascade Chain-Growth Polymerizations[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12(26): 3740-3752.

- [49] Sun Z, Yi J, Feng D, *et al.* Preparation of Bio-Bitumen by Bio-Oil Based on Free Radical Polymerization and Production Process Optimization[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 189: 21-29.
- [50] Zhang J, Hill N, Lalevee J, *et al.* Multihydroxy-Anthraquinone Derivatives as Free Radical and Cationic Photoinitiators of Various Photopolymerizations under Green Led[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2018, 39(19): 1800172.
- [51] Braun D. Origins and Development of Initiation of Free Radical Polymerization Processes[J]. International Journal of Polymer Science, 2009, 2009: 1-10.
- [52] Wang H, Jin Z, Hu X, *et al.* Continuous Flow Cationic Polymerizations[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 132791.
- [53] Meiorin C, Aranguren M I, Mosiewicki M A. Polymeric Networks Based on Tung Oil: Reaction and Modification with Green Oil Monomers[J]. European Polymer Journal, 2015, 67: 551-560.
- [54] Madbouly S A, Kessler M R. Preparation of Nanoscale Semi-Ipns with an Interconnected Microporous Structure Via Cationic Polymerization of Bio-Based Tung Oil in a Homogeneous Solution of Poly(E-Caprolactone)[J]. ACS Omega, 2020, 5(17): 9977-9984.
- [55] Ashdown A A. Earliest History of the Friedel-Crafts Reaction[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1927, 19(9): 1063-1065.
- [56] Groves J K. The Friedel-Crafts Acylation of Alkenes[J]. Chemical Society Reviews, 1972, 1(1): 73-97.
- [57] Zhou J, Liu Y, Hu Y, *et al.* Synthesis of Novel Urushiol-Like Compounds from Tung Oil Using Silica-Supported Phosphotungstic Heteropoly Acid Catalyst[J]. Industrial Crops and Products, 2016, 94: 424-430.
- [58] Zhao B, Song F, Zhao Q, *et al.* Synthesis of Tung Oil-Based Polyphenols Via Phosphotungstic Acid Loaded Tung Meal-Based Carbon-Catalyzed Friedel-Crafts Alkylation: A Smart Way to Access Renewable Bio-Based Polyurethanes[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 473: 145477.
- [59] Posner T. Zur Kenntniss Der  $\beta$ -Aminosäuren[J]. Berichte Der Deutschen

- Chemischen Gesellschaft, 1905, 38(2): 2316-2325.
- [60] Dondoni A. The Emergence of Thiol-Ene Coupling as a Click Process for Materials and Bioorganic Chemistry[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(47): 8995-8997.
- [61] Kharasch M S, Read A T, Mayo F R. The Peroxide Effect in the Addition of Reagents to Unsaturated Compounds.XVI. The Addition of Thioglycolic Acid to Styrene and Isobutylene[J]. *Chemistry and Industry*, 1938, 57: 752.
- [62] Hoyle C E, Lee T Y, Roper T. Thiol-Enes: Chemistry of the Past with Promise for the Future[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42(21): 5301-5338.
- [63] Xu Y, Fu P, Dai S, *et al.* Catalyst-Free Self-Healing Fully Bio-Based Vitrimers Derived from Tung Oil: Strong Mechanical Properties, Shape Memory, and Recyclability[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 171: 113978.
- [64] Liu C, Tan Y, Xu H. Functional Polymer Materials Based on Dynamic Covalent Chemistry[J]. *Science China Materials*, 2022, 65(8): 2017-2034.
- [65] Wang K, Amin K, An Z, *et al.* Advanced Functional Polymer Materials[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, 4(7): 1803-1915.
- [66] Ma L, Sels B F. Catalytic Technologies for Renewable Biomass Conversion[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2020, 4(10): 2000171.
- [67] Yang W, Ding H, Puglia D, *et al.* Bio-Renewable Polymers Based on Lignin-Derived Phenol Monomers: Synthesis, Applications, and Perspectives[J]. *SusMat*, 2022, 2(5): 535-568.
- [68] Xiang R. Classification and Application of Composite Conductive Polymer Materials[J]. *Applied and Computational Engineering*, 2023, 7(1): 66-69.
- [69] Lim J W. Polymer Materials for Optoelectronics and Energy Applications[J]. *Materials*, 2024, 17(15): 3698.
- [70] Choi K, Noh A, Kim J, *et al.* Properties and Applications of Self-Healing Polymeric Materials: A Review[J]. *Polymers*, 2023, 15(22): 4408.
- [71] Chen J. Design and Synthesis of Biomedical Polymer Materials[J]. *International*

- Journal of Molecular Sciences, 2024, 25(10): 5088.
- [72] Li J, Lu Y, Wang H. Eco Polymeric Materials and Natural Polymer[J]. Polymers, 2023, 15(19): 4021.
  - [73] de Oliveira Farias E A, Nogueira S S, de Oliveira Farias A M, *et al.* A Thin Pani and Carrageenan-Gold Nanoparticle Film on a Flexible Gold Electrode as a Conductive and Low-Cost Platform for Sensing in a Physiological Environment[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(23): 13365-13377.
  - [74] Hendlmeier A, Stojcevski F, Alexander R, *et al.* Examining Conductivity, Current Density, and Sizings Applied to Carbon Fibers During Manufacture and Their Effect on Fiber-to-Matrix Adhesion in Epoxy Polymers[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 179: 107494.
  - [75] Chao P, Wang H, Qu S, *et al.* From Semi- to Full-Two-Dimensional Conjugated Side-Chain Design: A Way toward Comprehensive Solar Energy Absorption[J]. Macromolecules, 2017, 50(24): 9617-9625.
  - [76] Faddeev N, Klushin V, Tokarev D, *et al.* Bio-Based Conductive Polymer Composite Materials for Fuel Cells Bipolar Plates[J]. Key Engineering Materials, 2020, 869: 591-596.
  - [77] Wang H, Ji X, Li Z, *et al.* Fluorescent Supramolecular Polymeric Materials[J]. Advanced Materials, 2017, 29(14): 1606117.
  - [78] Yu G, Ma Q, Chang H-Y, *et al.* Advancements in Synthesis Strategies and Optoelectronic Applications of Bio-Based Photosensitive Polyimides[J]. International Journal of Optics, 2024, 2024: 1-16.
  - [79] Dayananda B S, Sarojini B K, Pushparekha. Stoke's Shift and Quantum Efficiency Enhancement in Fluorescent Coumarin Aldehyde (Hmca) Dye-Conjugated Chitosan Matrix for Optoelectronic Applications[J]. Dyes and Pigments, 2024, 223: 111936.
  - [80] Balcerak-Woźniak A, Dzwonkowska-Zarzycka M, Kabatc-Borcz J. A Comprehensive Review of Stimuli-Responsive Smart Polymer Materials-Recent Advances and Future Perspectives[J]. Materials, 2024, 17(17): 4255.

- [81] Huang Z, Song Z, Zhang Y, *et al.* A State-of-the-Art Review of Self-Healing Stimuli-Responsive Microcapsules in Cementitious Materials[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023, 119: 153-180.
- [82] Wang L, Yang K, Li X, *et al.* A Double-Crosslinked Self-Healing Antibacterial Hydrogel with Enhanced Mechanical Performance for Wound Treatment[J]. Acta Biomaterialia, 2021, 124: 139-152.
- [83] Zhang Z, Liow S, Xue K, *et al.* Autonomous Chitosan-Based Self-Healing Hydrogel Formed through Noncovalent Interactions[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2019, 1(7): 1769-1777.
- [84] Lee H W, Rahmaninezhad S A, Meng L, *et al.* Prediction of Microbial-Induced Calcium Carbonate Precipitation for Self-Healing Cementitious Material[J]. Cement and Concrete Composites, 2025, 158: 105945.
- [85] Kou Z, Hu Y, Ma Y, *et al.* Bio-Based Dynamically Crosslinked Networks/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Composites with Self-Healing Ability Driven by Multiple Stimuli for Non-Contact Welding[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 195: 116401.
- [86] Feng Z, Hu J, Zuo H, *et al.* Photothermal-Induced Self-Healable and Reconfigurable Shape Memory Bio-Based Elastomer with Recyclable Ability[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 11(1): 1469-1479.
- [87] Chen S, Tian H, Mao J, *et al.* Preparation and Application of Chitosan-Based Medical Electrospun Nanofibers[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 226: 410-422.
- [88] Ma C, Dou Y, Li R, *et al.* Carboxymethyl Chitosan/Polyacrylamide Double Network Hydrogels Based on Hydrogen Bond Cross-Linking as Potential Wound Dressings for Skin Repair[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 280: 135735.
- [89] Chen B, Ray S S, Edirisinghe M. Sustainable Macromolecular Materials and Engineering[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2022, 307(6): 2200242.
- [90] Wang Z, Yu J, Yang Y, *et al.* Fabrication of Biodegradable Poly(Butylene

- Adipate-Co-Butylene Terephthalate) Bead Foams through Solid Utilization of Chitin and Controllable Incorporation of Porous Structure[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 693: 134105.
- [91] Liu Z, Ma Y, Xia C, *et al.* Sustainable, Recyclable and Biodegradable Castor Oil-Derived Elastomers Enabled by Dynamic Acetoacetyl Formed Amides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 491: 152195.
- [92] Bension Y, Kurnaz L B, Ge T, *et al.* Mechanically Tunable and Reconstructable Lignin Thermosets Via “Click” Chemistry and Surface Functionalization[J]. *Macromolecules*, 2023, 56(7): 2831-2840.
- [93] 宋红, 刘超凡, 廖盛龙, 等. 可再生桐油基热固性树脂的合成及性能[J]. *塑料工业*, 2023, 51(4): 25-31.
- [94] Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, *et al.* Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 965-968.
- [95] Lin Y, Yu N, Shan S, *et al.* Synergistic Enhancement of the Robustness of Multifunctional Polyurethane Via an Ionic Noncovalent Cross-Linking Network and Aromatic Disulfides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148229.
- [96] Liu R, Li S, Yao N, *et al.* Castor Oil-Based Polyurethane Networks Containing Diselenide Bonds: Self-Healing, Shape Memory, and High Flexibility[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 163: 106615.
- [97] Li Z, Cao Z, Zhao Q, *et al.* Self-Healing and Shape Memory Reconfigurable Poly(Urethane-Urea-Amide) Elastomers Containing Multiple Dynamic Bonds for Improving Performance of 4d Printout[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 149933.
- [98] Xu X, Ma X, Cui M, *et al.* Fully Biomass-Derived Polyurethane Based on Dynamic Imine with Self-Healing, Rapid Degradability, and Editable Shape Memory Capabilities[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147823.
- [99] Wang Z, Yuan L, Trenor N M, *et al.* Sustainable Thermoplastic Elastomers Derived from Plant Oil and Their “Click-Coupling” Via Tad Chemistry[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(7): 3806-3818.

- [100] Cai G, Jiang H, Tu K, *et al.* A Facile Route for Regioselective Conjugation of Organo - Soluble Polymers onto Chitosan[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2009, 9(3): 256-261.
- [101] Elnaggar E M, Abusaif M S, Abdel-Baky Y M, *et al.* Insight into Divergent Chemical Modifications of Chitosan Biopolymer: Review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 277: 134347.
- [102] Mu S, Zhang Y, Zhou J, *et al.* Recyclable and Mechanically Robust Palm Oil-Derived Epoxy Resins with Reconfigurable Shape-Memory Properties[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(13): 5296-5304.
- [103] Huang K, Liu Z, Zhang J, *et al.* Epoxy Monomers Derived from Tung Oil Fatty Acids and Its Regulable Thermosets Cured in Two Synergistic Ways[J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(3): 837-843.
- [104] Zhou J, Xu K, Xie M, *et al.* Two Strategies to Precisely Tune the Mechanical Properties of Plant Oil-Derived Epoxy Resins[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 173: 106885.
- [105] Liu S, Liu X, He Z, *et al.* Thermoreversible Cross-linking of Ethylene/Propylene Polymers Based on Diels-Alder Chemistry: the Cross-Linking Reaction Kinetics[J]. *Polymer Chemistry*, 11(36), 5851–5860.
- [106] Lin H, Ramos L, Hwang J, *et al.* Main-Chain Cobaltocenium-Containing Ionomers for Alkaline Anion-Exchange Membranes[J]. *Macromolecules*, 2023, 56(16): 6375-6384.
- [107] Cui F, Wang W, Liu C, *et al.* Carbon Nanocomposites Self-Assembly Uio-66-Doped Chitosan Proton Exchange Membrane with Enhanced Proton Conductivity[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(6): 4426-4437.
- [108] Xie Z, Hu B, Li R, *et al.* Hydrogen Bonding in Self-Healing Elastomers[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(14): 9319-9333.
- [109] Kang F, Yang Y, Wang W, *et al.* Self-Healing Polyester Elastomer with Tuning Toughness and Elasticity through Intermolecular Quadruple Hydrogen

- Bonding[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 184: 111794.
- [110] Zhao S, Huang X, Whelton A J, *et al.* Formaldehyde-Free Method for Incorporating Lignin into Epoxy Thermosets[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(8): 10628-10636.
- [111] 穆世玲, 李健, 吴茫, 等. 桐油单体的自由基聚合及其热塑性高分子性能[J]. *林业工程学报*, 2022, 7(01): 115-121.
- [112] Hu Y, Jia P, Lamm M E, *et al.* Plant Oil-Derived Vitrimers-Graphene Composites with Self-Healing Ability Triggered by Multiple Stimuli[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 259: 110704.
- [113] Xiao L, Li W, Liu Z, *et al.* Tung Oil-Derived Epoxy Vitrimers with High Mechanical Strength, Toughness, and Excellent Recyclability[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(30): 9829-9840.
- [114] Zhang J, Wang W, Zhang Y, *et al.* Small-Molecule Ionic Liquid-Based Adhesive with Strong Room-Temperature Adhesion Promoted by Electrostatic Interaction[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 5214.
- [115] Zhou S, Jin K, Khan T, *et al.* Bioadhesive Design toward Renewable Composites: Adhesive Distribution and Molecular Adhesion[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 25(6): 2201134.

## 硕士期间成果情况

1. **Liao S**, Zhong S, Sun C, *et al.* Biomass Based Functional Composite Resins with Recyclable and Shape Memory Properties[J]. *Biomacromolecules*, 2025, 26(5): 2922-2933.
2. Liu C, **Liao S**, Zhong S, *et al.* Fabrication of Dual-Functional Micelles Based on Star-Shaped Copolymer for Bioimaging[J]. *Polym. Sci. Ser. A*, 2023, 65: 692-701.
3. 刘超凡, **廖盛龙**, 仲舒颖, 等. 响应性透明质酸胶束的合成与性能分析[J]. *中国塑料*, 2024, 38(07): 25-31.
4. 宋红, 刘超凡, **廖盛龙**, 等. 可再生桐油基热固性树脂的合成及性能[J]. *塑料工业*, 2023, 51(04): 25-31.
5. 刘智博琦, 宋红, **廖盛龙**, 等. 壳聚糖增强的桐油聚合物树脂合成及性质[J]. *安徽工程大学学报*, 2024, 39(04): 59-65.
6. 林英, **廖盛龙**, 相益信, 等. 一种可修复并可循环利用的生物基弹性体及其制备方法. 发明专利实审, 申请专利号: CN202310924758.3.
7. 林英, 仲舒颖, 孙灿, **廖盛龙**, 等. 一种功能性双网络壳聚糖水凝胶、制备方法及应用. 发明专利实审, 申请专利号: CN202411023537.X.

## 致谢

行文至此，皆为过往，致谢止，人生续。

忆往昔峥嵘岁月稠，时光如流，岁月更迭。自 2022 年初秋至 2025 年盛夏，四季轮回，转眼三年。站在 2025 年二十四岁的门槛上，我如初生之犊，勇敢无畏。回首那段研究生的岁月，暮往长离，思绪如潮。曾以为，时光悠悠，点滴经历只是寻常瞬间，却未曾意识到，每一个看似平凡的片刻，都是熠熠生辉的存在。而今，昔日的意气风发，已悄然步入告别，带着对未来的希冀，迈向求学之路的终点。

在这万籁俱寂的深夜，心中难掩波动。耳畔回荡着最喜爱的旋律，我在这片刻的情绪中，静静完成我的论文致谢。借这丝情感，抚慰我口拙心拙的无法表达。人生不过三杯酒，一杯敬过往的辉煌，一杯敬现在的坚持，一杯，留给未来的梦想。人生本是短暂的相遇与告别，而每一份经历，皆是命运的馈赠；每一次相遇，皆是三生有幸。在此，我深深感恩，感谢所有曾给予我支持与帮助的人，感谢他们让我铭记这段难忘的学生时光。

心怀九州，情似海；此生无悔入华夏。愿将寸心寄托于这片大地，愿将青春岁月献给这片辽阔的山河。感恩祖国的强大庇护，感谢她为我们撑起一片蔚蓝的天空，护航我们茁壮成长。感谢党和国家的政策扶持，使我与千万学子得以平等求学，拥有改变命运的机会。

“爱人如养花，最好的花匠是爸爸妈妈。”借此机会，衷心感谢父母二十四年来的悉心栽培与无私奉献。是你们给了我一个温馨的家，是你们在爱的滋养下，我得以茁壮成长，获得无数的教诲。求学路上，我如一朵难养的花，幸得父母不离不弃，默默浇灌，感恩你们用辛勤与爱心为我铺就了成长的道路。愿父母安康，家人平安。

师恩如雨，润物无声。我要衷心感谢我的导师林英老师。在我硕士阶段的学习与研究过程中，林老师不仅在学术上给予我无私的指导，更在生活中关心与支持。我能顺利完成这篇论文，正是得益于林老师的耐心教诲。每当我遇到学术上的困惑与瓶颈，林老师总是耐心解答，帮助我走出迷茫。无论是研究方法的选择，

还是理论框架的构建，或是数据分析的深入探讨，林老师都给出了精准的意见和宝贵的建议。与林老师的每一次讨论，都让我受益匪浅，开阔了视野，提升了研究能力。林老师严谨的学术态度和渊博的学识，深深感染了我，成为我学术道路上的楷模。

风有起止，人有聚散。挥手告别，不是终结，而是新一段旅程的起点。世界虽小，自己却无限宽广；芸芸众生，不过是尘埃一粒。而我，穿越黑暗，终将在天际留下那道璀璨的光芒。此篇致谢，献给飞扬的二十四岁，祝自己毕业快乐！

终点亦为起点，天行健，君子以自强不息。

廖盛龙

2025 年 3 月