

原儿茶酸环氧树脂的制备与应用性能测试

曹兆林 姚玉成 谈继淮 程振朔 程存照 朱新宝

Preparation and application of epoxy resin derived from protocatechuic acid

CAO Zhaolin, YAO Yucheng, TAN Jihuai, CHENG Zhenshuo, CHENG Cunzhao, ZHU Xinbao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211018.006>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

酚化酶解木质素-环氧树脂/环氧树脂复合材料的合成及性能

Synthesis and properties of phenolic modified enzymatic hydrolysis lignin-epoxy resin/epoxy resin composites

复合材料学报. 2017, 34(12): 2681-2688 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170401.001>

埃洛石复配2-羧乙基苯基次膦酸对环氧树脂阻燃及力学性能的影响

Effects of halloysite nanotubes and 2-carboxyethyl phenylphosphonic acid on flame retardant and mechanical properties of epoxy resin

复合材料学报. 2021, 38(1): 120-128 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200603.003>

原位氨基化氧化石墨烯/聚酰亚胺复合材料的制备及性能

Preparation and properties of in-situ aminated graphene oxide/polyimide composites

复合材料学报. 2018, 35(6): 1377-1385 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170725.002>

拟薄水铝石改性环氧树脂复合材料的制备与性能

Preparation and properties of boehmite modified epoxy resin composites

复合材料学报. 2021, 38(10): 3237-3244 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210131.001>

不同剂量 γ 辐照对玻璃纤维/环氧树脂热性能的影响

Effects of different γ irradiation dosages on thermal properties of glass fiber/epoxy resin composite

复合材料学报. 2017, 34(11): 2407-2413 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170829.002>

聚酰亚胺表面处理玻璃纤维/环氧树脂复合材料力学性能

Mechanical properties of polyimide surface treated glass fiber/epoxy resin composites

复合材料学报. 2018, 35(7): 1850-1856 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171128.004>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

原儿茶酸环氧树脂的制备与应用性能测试

曹兆林¹, 姚玉成¹, 谈继淮¹, 程振翔², 程存照³, 朱新宝^{*1,2}

(1. 南京林业大学 化学工程学院, 南京 210037; 2. 安徽省环氧树脂及助剂工程技术研究中心, 黄山 245900;

3. 黄山科宏生物香料股份有限公司, 黄山 245200)



分享本文

摘要: 环氧树脂质脆需要增韧才能满足应用要求, 以天然原儿茶酸 (Protocatechuic acid, PA) 和环氧氯丙烷为原料, 通过两步法反应合成原儿茶酸环氧树脂 (PA-EP), 并将其作为特种环氧树脂用于双酚 A 环氧树脂 (E-51) 的改性研究。采用傅里叶红外光谱仪 (FTIR)、核磁共振 (¹HNMR)、电位滴定仪和黏度仪对产物进行结构表征和性能测试。FTIR 和 ¹HNMR 分析表明成功合成目标产物, 环氧值为 0.73 eq/100 g, 25℃ 下黏度为 43.2 Pa·s。力学性能分析表明, 当 PA-EP 与 E-51 质量比为 10% 时, PA-EP/E-51 固化物的力学性能最佳, 拉伸强度、弯曲强度和冲击强度比纯 E-51 分别提升了 37.4%、17.2% 和 82.9%。冲击断面的扫描电子显微镜 (SEM) 结果表明, 10%PA-EP/E-51 固化物呈现良好的韧性断裂特征。动态机械分析 (DMA) 和热重分析 (TG) 结果表明, 随着 PA-EP 含量的增加, 固化物的玻璃化转变温度 (T_g) 由纯 E-51 的 116.0℃ 提高到 12.5%PA-EP/E-51 的 137.3℃, 失重 10% 的温度和最大分解速率的温度都略微下降, 但 800℃ 残渣量由纯 E-51 的 5.9% 提高到 12.5% PA-EP/E-51 的 9.8%。

关键词: 原儿茶酸; 环氧树脂; 力学性能; 热性能; 原位增韧

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)07-3224-08

Preparation and application of epoxy resin derived from protocatechuic acid

CAO Zhaolin¹, YAO Yucheng¹, TAN Jihuai¹, CHENG Zhenshuo², CHENG Cunzhao³, ZHU Xinbao^{*1,2}

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. Anhui Engineering Research Center of Epoxy Resin and Additives, Huangshan 245900, China;

3. Huangshan Kehong Bio-Flavors Co., Ltd., Huangshan 245200)

Abstract: The brittleness of epoxy resin needs toughening to meet the application requirements. Protocatechuic acid epoxy resin (PA-EP) was synthesized from protocatechuic acid (PA) and epichlorohydrin via two-step reaction, and used as special epoxy resin for the modification of bisphenol A epoxy resin. The structure and properties of the PA-EP were characterized by fourier transform infrared spectrometer (FTIR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹HNMR), potentiometric titration and viscosity tester. FTIR, ¹HNMR and viscosity analyses indicate that the target product are synthesized with epoxy value of 0.73 eq/100 g and viscosity of 43.2 Pa·s at 25℃. The mechanical properties of PA-EP/E-51 thermosets are better than others when the mass ratio of PA-EP to E-51 is 10%. The tensile strength, flexural strength and impact strength are increased by 37.4%, 17.2% and 82.9%, respectively. The scanning electron microscope (SEM) images of impact section show that PA-EP/E-51 thermosets exhibit ductile fracture characteristics. Dynamic mechanical analysis (DMA) and thermogravimetry (TG) results indicate that the glass transition temperature (T_g) increases from 116.0℃ (neat E-51) to 137.3℃ with 12.5% of PA-EP/E-51. The weight loss 10% and the maximum decomposition rate temperature are decreased slightly while the residue content of 800℃ increases from 5.9% (neat E-51) to 9.8% (12.5% PA-EP/E-51).

Keywords: protocatechuic acid; epoxy resin; mechanical properties; thermal properties; in situ toughening

收稿日期: 2021-07-06; 修回日期: 2021-09-30; 录用日期: 2021-10-10; 网络首发时间: 2021-10-19 11:19:35

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211018.006>

基金项目: 江苏省重点研发计划项目 (BE2019111); 国家重点研发计划项目 (2018YFD0600402)

通信作者: 朱新宝, 硕士, 教授, 博士生导师, 研究方向为精细有机合成 E-mail: zhuxinbao@njfu.com.cn

引用格式: 曹兆林, 姚玉成, 谈继淮, 等. 原儿茶酸环氧树脂的制备与应用性能测试 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(7): 3224-3231.

CAO Zhaolin, YAO Yucheng, TAN Jihuai, et al. Preparation and application of epoxy resin derived from protocatechuic acid[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(7): 3224-3231(in Chinese).

环氧树脂因成本低廉、耐热和力学性能优异，而被广泛应用于汽车制造、电子电器和航空航天等多个领域^[1-3]。然而环氧树脂脆性大，需对其进行增韧改性以满足工业应用需求。目前，用于提高环氧树脂韧性的研究主要包括添加无机填料^[4]以及与热塑性树脂^[5]、橡胶颗粒^[6]和核壳颗粒^[7]等材料的复合共混。由于填料与环氧树脂的相容性差，在固化网络中容易形成相分离而影响固化物性能^[8]。因此在不会牺牲其他性能情况下，改进与环氧树脂相容性问题尤为重要。近年来利用可持续生物基原料制备的生物基环氧树脂在增韧改性方面的研究得到极大关注。

植物油曾是最受关注的生物基原料，但由于其较长的脂肪链和低反应性，导致植物油基热固性塑料没有足够的机械性能用于结构应用^[9-10]。近年来，还利用了木质素^[11]、桐油^[12]和香兰素^[13]等生物基原料制备出系列具有优良性能的生物基环氧树脂，但还存在分散不均匀、性能降低等问题。

原儿茶酸 (Protocatechuic acid, PA) 是一种天然的亲水性酚类化合物，具有众多药理特性，有益于人体健康^[14-15]，羧基、酚羟基和苯环结构可以赋予其更好的反应性和综合性能。目前人们对 PA 的研究主要是在生物和医学方面，鲜有人对其在化学方面进行研究。Chen 等^[16]将 PA 进行环氧化并提纯，将其与 4,4-二氨基二苯甲烷 (DDM) 固化。研究发现其固化物的 T_g 远高于商用环氧树脂且热膨胀系数低于商用环氧树脂。Tao 等^[17]将 PA 与烯丙基溴进行环氧化反应并与酸酐、乙酰丙酮

锌进行固化。发现原儿茶酸环氧树脂 (PA-EP) 比商用环氧树脂具有更好的机械和热性能。尽管现有文献已利用原儿茶酸进行了环氧树脂的制备，但过程冗长、且条件苛刻，需要通过纯化提纯来获得 PA-EP，难以适用于工业化生产。

本文直接以原儿茶酸为原料，在无任何提纯处理的情况下，通过简单的开环和闭环两步法制备了 PA-EP，并将其应用于 E-51 环氧树脂改性。通过 DMA、TG 等测试方法，系统地研究 PA-EP 对 E-51 综合性能的影响，旨在为 PA-EP 工业化应用以及改性 E-51 环氧树脂提供可靠的基础数据。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

原儿茶酸 (PA) 由黄山科宏生物香料股份有限公司提供；环氧氯丙烷 (ECH)、苄基三乙基氯化铵 (Benzyltriethylammonium chloride, TEBAC)、32%NaOH、E-51 环氧树脂和二乙烯三胺 (DETA)，均由安徽新远科技股份有限公司提供。

1.2 原儿茶酸环氧树脂 (PA-EP) 的制备

采用两步法制备工艺，将 0.3 mol PA、7.2 mol ECH 和反应物总质量 5% 的 TEBAC 催化剂加入到四颈瓶中，在 100℃ 反应 1.5 h 后，降温到 40℃，在 2 h 内滴加完 32% NaOH 溶液，保温 4 h，反应完毕；过滤掉副产物 NaCl，分出下层盐水，将滤液水洗至中性，减压蒸馏除去过量的 ECH，得到产物原儿茶酸环氧树脂 (PA-EP)，经检测产物环氧值为 0.73 eq/100 g，25℃ 下黏度为 43.2 Pa·s。PA-EP 反应方程式如图 1 所示。

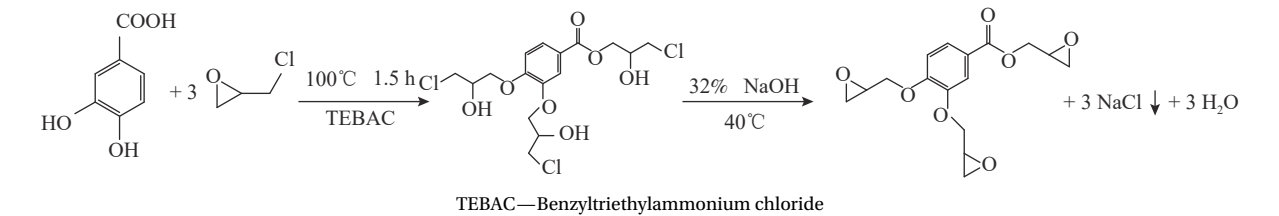


图 1 原儿茶酸环氧树脂 (PA-EP) 的反应方程

Fig. 1 Chemical equation of protocatechuic acid-epoxy resin (PA-EP)

1.3 PA-EP/E-51 固化物的制备

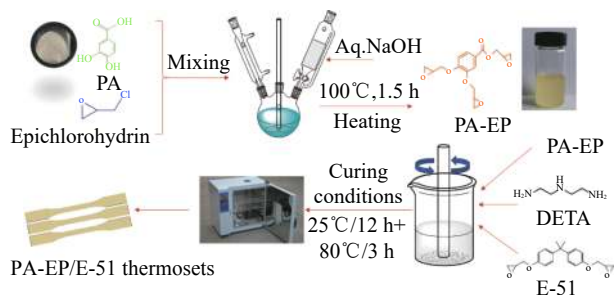
按照 PA-EP 与 E-51 质量比分别为 2.5 : 100、5 : 100、7.5 : 100、10 : 100、12.5 : 100 配制 PA-EP/E-51 环氧树脂；以 DETA 为环氧树脂固化剂，其用量计算见下式：

$$G = (M \times E) / H_n \tag{1}$$

式中： G 为固化 100 g 环氧树脂所需胺的克数 (g)； M 为胺的分子量 (g/mol)； E 为环氧树脂的环氧值 (eq/100 g)； H_n 为胺分子中活泼氢的总数。

将 DETA 分散到 PA-EP/E-51 环氧树脂中混合搅拌直至形成均一透明相，抽真空除气泡，根据国标 GB/T 2567—2008^[18] 浇铸于标准模具中制备固

化样条。固化条件为：25℃/12 h+80℃/3 h，按此条件进行固化，冷却至室温后脱模，得到厚度为4 mm、不同质量比的 PA-EP/E-51 固化物样条，常温放置老化 10 天后进行力学性能测试。图 2 为样条制备流程。



PA—Protocatechuic acid; EP—Epoxy resin; DETA—Diethylenetriamine; E-51—Diglycidyl ether of bisphenol A

图 2 PA-EP 合成及 PA-EP/E-51 固化物制备

Fig. 2 Schematic synthetic route of PA-EP and typical preparation process of PA-EP/E-51 thermosets

1.4 测试与表征

采用德国布鲁克 Nicolet-6 700 傅里叶变换红外光谱仪在 400~4 000 cm^{-1} 进行扫描测定。

采用瑞士 BRUKER 公司 AV600 型核磁共振仪以氘代二甲亚砜 (DMSO) 为溶剂进行氢谱测定。

根据 GB/T 4 612—2008^[19] 标准，采用瑞士万通 916 电位滴定仪测试样品环氧值。

根据 GB/T 22 314—2008^[20] 标准，使用美国博勒飞 DV2T 粘度仪测试样品黏度。测试温度为 25℃，转子号为 28，转速为 10 r/min。

采用美国 TA 公司 Q800 动态热机械仪 (DMA) 对固化物样条进行测试，测试模式为双悬臂，测试温度区间为 30~200℃，升温速率为 3℃/min，频率为 1 Hz。

使用深圳万测 ETM504C 微机控制电子万能试验机对固化物样条进行拉伸、弯曲性能测试。测试速率为 10 mm/min，测试温度为 25℃。使用深圳三思 PTM7000 冲击试验机进行无缺口冲击强度测试，测试数据取 5 个平行样的平均值。

使用日立 S-4800 扫描电子显微镜，在 20 kV 下对固化物冲击测试断裂后的断口形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 PA、PA-EP 及固化物结构表征

图 3 为 PA 和 PA-EP 的红外图谱。由图可知，PA 中 3 500~3 300 cm^{-1} 处为酚羟基吸收峰，3 200~

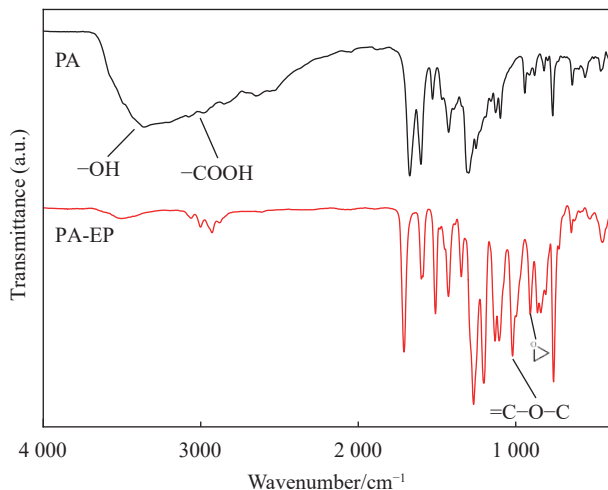


图 3 PA 和 PA-EP 的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectras of PA and PA-EP

2 500 cm^{-1} 处为羧基吸收峰。PA-EP 处于 3 300 cm^{-1} 附近的羟基和羧基吸收峰基本消失，并且在 908 cm^{-1} 和 1 020 cm^{-1} 分别出现新的环氧基吸收峰和醚键吸收峰。上述结果表明，PA 成功进行环氧化反应。

图 4 为不同质量比 PA-EP/E-51 固化物的红外图谱，从图中可以看出约 3 400 cm^{-1} 处为环氧基团开环产生的羟基峰，并且在 910 cm^{-1} 处的环氧基团吸收峰消失，1 180 cm^{-1} 处出现 C—N 吸收峰，这证明 PA-EP/E-51 成功与 DETA 固化。与纯 E-51 相比，随着 PA-EP 添加量的增大，1 720 cm^{-1} 处出现酯基吸收峰且峰值不断增大。

图 5 为 PA 和 PA-EP 的核磁氢谱。从图 5(a) 中

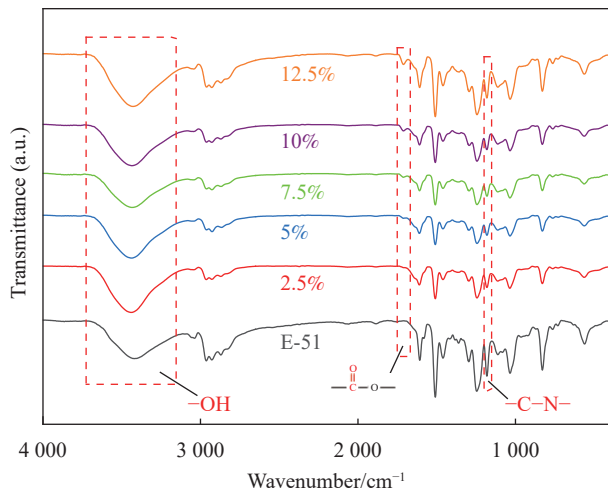


图 4 不同 PA-EP 质量比的 PA-EP/E-51 固化物的 FTIR 图谱

Fig. 4 FTIR spectras of PA-EP/E-51 cured products with different PA-EP mass ratios

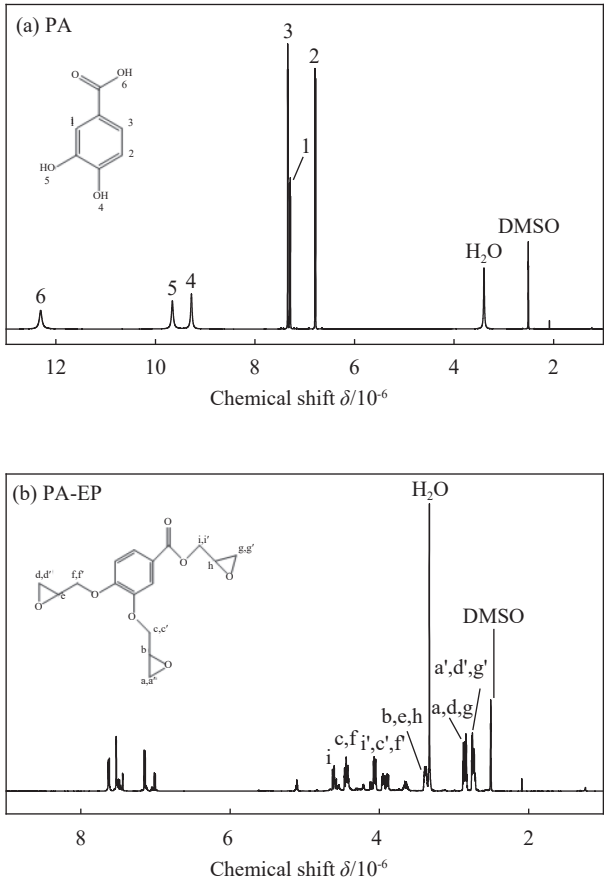


图5 PA和PA-EP的¹H NMR图谱
Fig. 5 ¹H NMR spectras of PA and PA-EP

可以看出， $\delta=12.31\times10^{-6}$ 处的峰代表PA中羧基特征氢质子峰，化学位移 $\delta=9.28\times10^{-6}$ 和 $\delta=9.66\times10^{-6}$ 处的峰代表PA中两个酚羟基特征氢质子峰。在图5(b)中PA-EP并未发现羧基和酚羟基特征峰，表明PA与ECH发生反应。同时在 $\delta=4.60\times10^{-6}$ 、 $\delta=4.44\times10^{-6}$ 、 $\delta=4.06\times10^{-6}$ 处的峰属于与环氧基相连的亚甲基中的氢。在 $\delta=3.40\times10^{-6}$ 处的峰属于环氧基团上次甲基的氢，在 $\delta=2.84\times10^{-6}$ 和 $\delta=2.76\times10^{-6}$ 处的峰属于环氧基团亚甲基中的氢。结合FTIR和¹H NMR图谱得知，成功合成了PA-EP。

2.2 PA-EP/E-51 固化物的热性能

采用DMA将不同质量比的固化样条(0、2.5%、5%、7.5%、10%、12.5%)以3℃/min的速率从30℃升温到200℃，数据如图6所示。该图是正切角tanδ值随温度的变化曲线，当tanδ达到峰值时的温度即为材料的玻璃化转变温度(T_g)，表1为不同固化样条的T_g。显然随着PA-EP的加入，体系的T_g不断升高，当加入12.5%PA-EP时，T_g最高为137.3℃。这可能是由于加入的PA-EP具有苯环

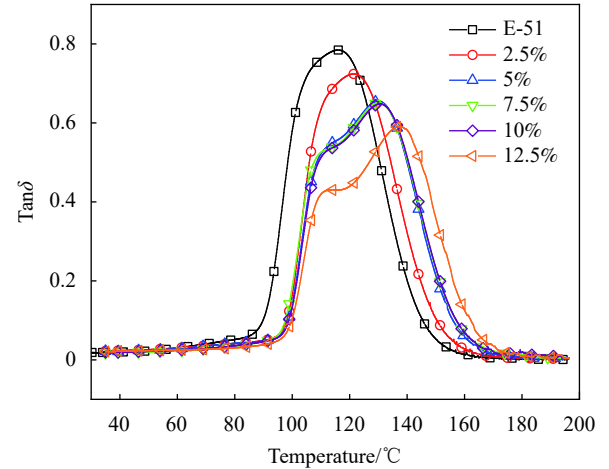


图6 不同PA-EP质量比的PA-EP/E-51固化物的损耗角正切tanδ曲线
Fig. 6 Loss tangent tanδ curves of PA-EP/E-51 cured products with different PA-EP mass ratios

表1 PA-EP/E-51 固化物的玻璃化转变温度T_g
Table 1 Glass transition temperature T_g of PA-EP/E-51 cured products

Sample	T _g /℃
E-51	116.0
2.5%PA-EP/E-51	121.4
5%PA-EP/E-51	129.9
7.5%PA-EP/E-51	130.0
10%PA-EP/E-51	130.5
12.5%PA-EP/E-51	137.3

刚性结构可以阻碍环氧材料的分子运动使得体系T_g升高[21]。当PA-EP含量增大时，由于在固化过程中PA-EP所需活化能低[16-17]，固化速度更快，使得PA-EP和E-51在固化反应中会诱导形成微相分离[22-24]，从而形成微观上的非均匀连续结构。

2.3 PA-EP/E-51 固化物的力学性能

将PA-EP按不同质量比掺入到E-51中，制备固化物样条，进行固化物力学性能测试，结果如图7所示。

由图可知，固化物的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度都随着PA-EP添加量的增加先增大后降低。当PA-EP与E-51质量比为10%时，力学性能最优。拉伸强度从62.8 MPa提高到86.3 MPa，提高了37.4%。这是由于PA-EP与E-51具有刚性苯环结构可提高固化物的拉伸强度[25]。

一般来讲，材料的刚性越强，材料在弯曲负荷作用下破裂或达到规定弯矩时能承受的最大应力也越大，因此弯曲强度也越高。PA-EP具有刚性苯环作为分子骨架，具有较高的环氧值，固化

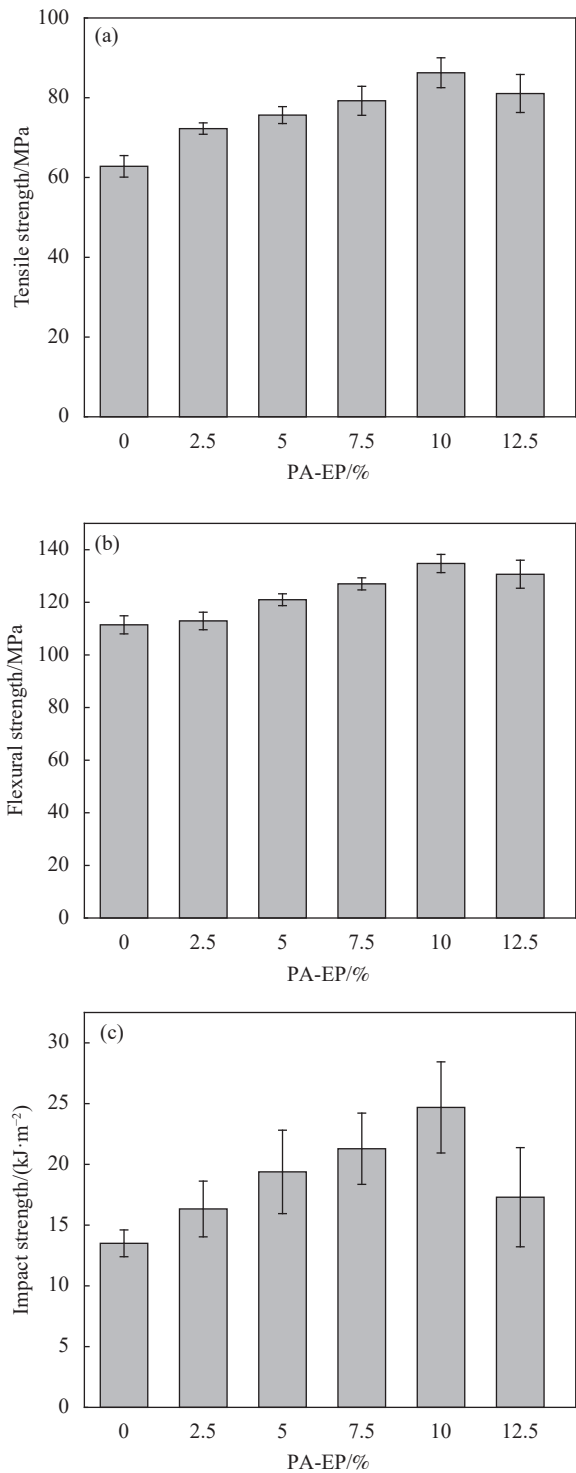


图7 PA-EP/E-51 固化物的拉伸强度 (a)、弯曲强度 (b) 和冲击强度 (c)
Fig. 7 Tensile strength (a), flexural strength (b) and impact strength (c) of PA-EP/E-51 cured products

物的交联密度增加，刚性增强^[26]，弯曲强度从 111.5 MPa 提高到 130.7 MPa，提高了 17.2%。冲击强度从 13.5 kJ/m² 提高到 24.7 kJ/m²，提高了 82.9%。这可能是因为 PA-EP 为多官能团环氧树脂单体，

固化后交联密度增大，具有较好的力学性能^[27-28]，并且酯基和醚键等柔性基团起到一定增韧作用。

2.4 PA-EP/E-51 固化物的断裂面形貌

对纯 E-51 和 10%PA-EP/E-51 固化物的冲击断裂样条的断裂面进行 SEM 测试，观察结果如图 8 所示。

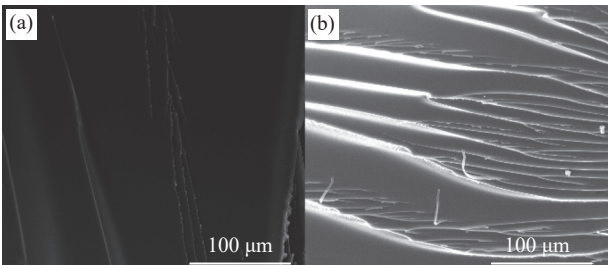


图8 纯 E-51 (a) 和 10%PA-EP/E-51 (b) 冲击断面 SEM 图像
Fig. 8 SEM images of impact section of pure E-51 (a) and 10%PA-EP/E-51 (b)

由图可以看出，纯 E-51 固化物的断裂表面形态非常光滑，并且其中的断裂线没有显示出变形的迹象，表现出了脆性断裂的特征^[29]。10%PA-EP/E-51 固化物断裂面表面变得粗糙，产生大量丝状凸棱或者丝状物，形成河流状线条，呈现出韧性断裂的特征^[30-31]。这种增韧效果可以由原位增韧机制来解释，由于 PA-EP 具有多环氧基，和 E-51 结构相似，共混后能均匀地分散在体系中，固化时 PA-EP 的环氧基团参与反应，造成固化产物交联网络的不均匀性，从而形成微观上的非均匀连续结构，受力时产生屈服形成凸棱状，部分脱落形成丝状物，可以吸收冲击能量，并且体系中存在一些未闭环的羟基支链以及酯基醚键等柔性基团，起到协同增韧作用^[32-35]。

2.5 PA-EP/E-51 固化物的热稳定性

对纯 E-51 和不同质量比的 PA-EP/E-51 固化物进行热失重分析，其 TG 和 DTG 曲线见图 9。固化物的失重率为 10% 和最大分解速率时的温度分别标为 $T_{10\%}$ 和 T_{max} ，800℃ 的残渣量列于表 2。

由表可知，纯 E-51 固化物的 $T_{10\%}$ 为 349.5℃，最大分解速率温度为 370.1℃，随着 PA-EP 含量的增大，固化物的 $T_{10\%}$ 和 T_{max} 略微下降。这可能是 PA-EP 中的酯基分解导致其分解温度均略低于 E-51 树脂^[16]。但 800℃ 的残渣量逐步增大，12.5% 的残渣量为 9.8%，高于 E-51 的 5.9%。因此，可以看出，掺入 PA-EP 后，固化物的耐热性能基本未下降，并且可提高固化物的力学性能。

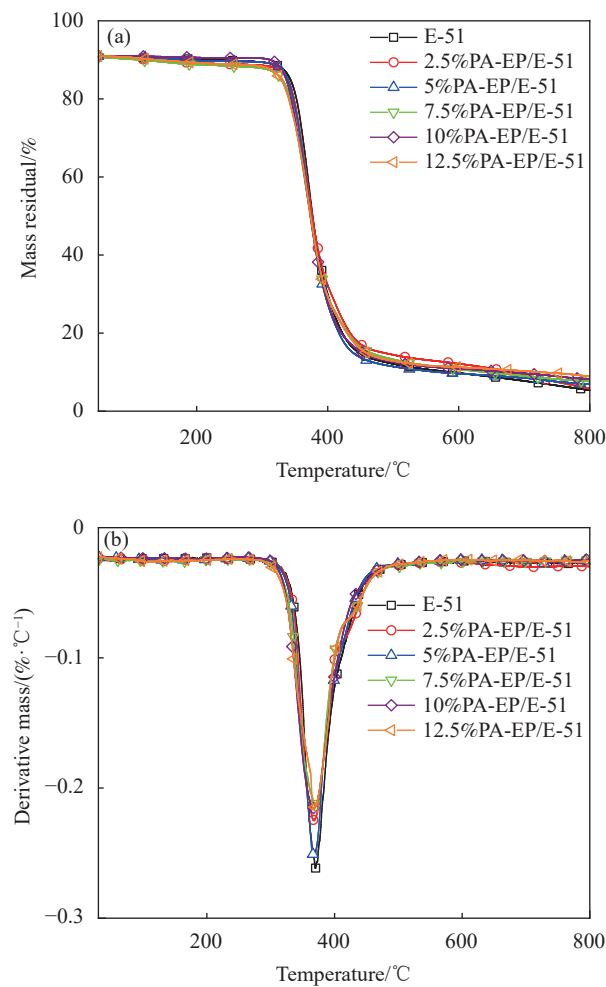


图9 PA-EP/E-51 固化物的TG (a) 和DTG (b) 曲线
Fig. 9 TG (a) and DTG (b) curves of PA-EP/E-51 cured products

表 2 不同 PA-EP 质量比的 PA-EP/E-51 固化物热失重数据
Table 2 Thermogravimetric date of PA-EP/E-51 cured products with different PA-EP mass ratios

Sample	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	Residual mass/%
E-51	349.5	370.1	5.9
2.5%PA-EP/E-51	345.9	368.0	6.3
5%PA-EP/E-51	344.8	367.5	7.6
7.5%PA-EP/E-51	343.3	369.4	8.4
10%PA-EP/E-51	341.9	367.1	9.1
12.5%PA-EP/E-51	337.1	364.2	9.8

Notes: $T_{10\%}$ —Temperature at which the weight loss rate of the cured substance is 10%; T_{max} —Temperature at the maximum decomposition rate.

3 结论

(1) 通过工业常用两步法成功制备原儿茶酸环氧树脂 (PA-EP), 通过 FTIR 和 ^1H NMR 进行结构确认, 产物环氧值为 0.73 eq/100 g, 25℃ 下黏度为 43.2 Pa·s。

(2) 当 PA-EP 与 E-51 的质量比为 10% 时, PA-EP/E-51 固化物力学性能最佳, 拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别为 86.3MPa、130.7MPa 和 24.7kJ/m², 较纯 E-51 分别提高了 37.4%、17.2% 和 82.9%。SEM 图显示固化物为韧性断裂特征, 表明 PA-EP 具有增强增韧作用, 其增韧机制为原位增韧。

(3) 固化体系玻璃化转变温度 (T_g) 随着 PA-EP 质量比增大而上升, 12.5%PA-EP/E-51 最高为 137.3℃, 并且 800℃ 的残渣量优于纯 E-51, 耐热性能明显提高。

参考文献:

[1] LIU X F, LIU B W, LUO X, et al. A novel phosphorus-containing semi-aromatic polyester toward flame retardancy and enhanced mechanical properties of epoxy resin[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122471.

[2] FENG A L, HOU T Q, JIA Z R, et al. Preparation and characterization of epoxy resin filled with $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanosheets with excellent electric conductivity[J]. Nano-materials, 2020, 10(1): 162.

[3] AUVERGNE R, CAILLOL S, DAVID G, et al. Biobased thermosetting epoxy: Present and future[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(2): 1082-1115.

[4] YOURDKHANI M, HUBERT P. A systematic study on dispersion stability of carbon nanotube-modified epoxy resins[J]. Carbon, 2015, 81: 251-259.

[5] HAMERTON I, MCNAMARA L T, HOWLIN B J, et al. Toughening mechanisms in aromatic polybenzoxazines using thermoplastic oligomers and telechelics[J]. Macromolecules, 2014, 47(6): 1946-1958.

[6] VIJAYAN P P, HARIKRISHNAN M G, PUGLIA D, et al. Solvent uptake of liquid rubber toughened epoxy/clay nanocomposites[J]. Advances in Polymer Technology, 2016, 35(1): 1-7.

[7] LI S P, WU Q S, ZHU H J, et al. Impact resistance enhancement by adding core-shell particle to epoxy resin modified with hyperbranched polymer[J]. Polymers, 2017, 9(12): 684.

[8] ZHENG J Y, ZHANG X W, CAO J, et al. Behavior of epoxy resin filled with nano- SiO_2 treated with a Eugenol epoxy silane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138(14): 50138.

[9] MA S Q, LIU X Q, JIANG Y H, et al. Bio-based epoxy resin from itaconic acid and its thermosets cured with anhydride and comonomers[J]. Green Chemistry, 2013, 15: 245-254.

[10] TAKASHI T, KOHEI T, HIROSHI U. Bio-based epoxy resins from epoxidized plant oils and their shape memory behavi-

- ors[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2016, 93(12): 1663-1669.
- [11] XIN J N, LI M, LI R, et al. Green epoxy resin system based on lignin and tung oil and its application in epoxy asphalt[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4: 2754-2761.
- [12] 胡芳芳. 柔韧型桐油基环氧热固单体的制备及其结构与性能的调控[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2019.
- HU Fangfang. Preparation and regulation of structure and properties of flexible tung-oil-based epoxy thermosetting monomers[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2019(in Chinese).
- [13] NIKAFSHARS Z, ZABIHI O, HAMIDI S, et al. A renewable bio-based epoxy resin with improved mechanical performance that can compete with DGEBA[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(14): 8694-8701.
- [14] NILOY B, DUA T K, RITU K, et al. Protocatechuic acid, a phenolic from sansevieria roxburghiana leaves, suppresses diabetic cardiomyopathy via stimulating glucose metabolism, ameliorating oxidative stress, and inhibiting inflammation[J]. *Frontiers in Pharmacology*, 2017, 8: 251.
- [15] YOSWARIS S, PATCHAREEWAN P, CHATTIPAKORN S C, et al. Pharmacological properties of protocatechuic acid and its potential roles as complementary medicine[J]. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2015, 2015: 593902.
- [16] CHEN X R, HOU J R, GU Q, et al. A non-bisphenol-A epoxy resin with high T_g derived from the bio-based protocatechuic acid: Synthesis and properties[J]. *Polymer*, 2020, 195: 122443.
- [17] TAO Y Q, FANG L X, DAI M L, et al. Sustainable alternative to bisphenol A epoxy resin: High-performance recyclable epoxy vitrimers derived from protocatechuic acid[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11: 4500.
- [18] 中国国家标准化管理委员会. 树脂浇铸体性能试验方法: GB/T 2567—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for properties of resin casting body: GB/T 2567—2008 [S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).
- [19] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 环氧化合物 环氧当量的测定: GB/T 4612—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics-epoxy compounds determination of epoxy equivalent: GB/T 4612—2008 [S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).
- [20] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 环氧树脂 黏度测定方法: GB/T 22314—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics-epoxide resins-determination of viscosity: GB/T 22314—2008 [S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).
- [21] JIANG H, SUN L, ZHANG Y R, et al. Novel biobased epoxy resin thermosets derived from eugenol and vanillin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 160: 45-52.
- [22] 李庆. 反应诱导相分离增韧双酚A环氧树脂交联网络的制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- LI Qing. Preparation and properties of reaction-induced phase separation toughened bisphenol A epoxy resin crosslinking network[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019(in Chinese).
- [23] JIN X L, LI W Z, LIU Y Y, et al. Self-constructing thermal conductive filler network via reaction-induced phase separation in BNNSs/epoxy/polyetherimide composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 130: 105727.
- [24] HU D, ZHENG S X. Reaction-induced microphase separation in epoxy resin containing polystyrene-block-poly(ethylene oxide) alternating multiblock copolymer[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(12): 3326-3338.
- [25] WANG S, MA S Q, XU C X, et al. Vanillin-derived high-performance flame retardant epoxy resins: Facile synthesis and properties[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(5): 1892-1901.
- [26] SHANG L, ZHANG X P, ZHANG M J, et al. A highly active bio-based epoxy resin with multi-functional group: Synthesis, characterization, curing and properties[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53: 5402-5417.
- [27] 王一鸣. 基于刚性单体的生物基环氧复合材料的制备及其性能研究[D]. 石家庄: 石家庄铁道大学, 2020.
- WANG Y M. Preparation and properties of bio-based epoxy composites based on rigid monomers[D]. Shijiazhuang: Shijiazhuang Tiedao University, 2020(in Chinese).
- [28] 尚垒. 基于白藜芦醇的生物基环氧树脂合成、固化及其碳纤维复合材料性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2018.
- SHANG Lei. Synthesis, curing and properties of bio-epoxy resin based on resveratrol and carbon fiber composites[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2018(in Chinese).
- [29] ZHANG T T, TAN J H, HAN X, et al. Novel epoxy-ended hyperbranched polyether derived from xylitol as sustainable tougheners for epoxy resin[J]. *Polymer Testing*, 2021, 94: 107053.
- [30] YU M, FU Q H, ZHANG T T, et al. Properties and curing kinetics of epoxy resin toughened by dimer acid diglycidyl ester[J]. *Thermochimica Acta*, 2021, 699: 178910.
- [31] ZHAO Q, WANG X Y, HU Y H. The application of highly soluble amine-terminated aromatic polyimides with pen-

dent tert-butyl groups as a toughener for epoxy resin[J]. [Chinese Journal of Polymer Science](#), 2015, 33(10): 1359-1372.

[32] LIU T, NIE Y, CHEN R, et al. Hyperbranched polyether as an all-purpose epoxy modifier: controlled synthesis and toughening mechanisms[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 3(3): 1188-1198.

[33] TOMUTA A, FERRANDO F, SERRA A, et al. New aromatic-aliphatic hyperbranched polyesters with vinylic end groups of different length as modifiers of epoxy/anhydride thermosets[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2012, 72(9): 556-563.

[34] JIN Q F, MISASI J M, WIGGINS J S, et al. Simultaneous reinforcement and toughness improvement in an aromatic epoxy network with an aliphatic hyperbranched epoxy modifier[J]. [Polymer](#), 2015, 73: 174-182.

[35] FEI X M, TANG Y Y, WEI W, et al. One-pot synthesis of tetramethyl biphenyl backboned hyperbranched epoxy resin as an efficient toughening modifier for two epoxy curing systems[J]. *Polymer Bulletin*, 2018, 75: 4571-4586.