

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.09.002

融合动态酯键的大豆油基抗菌型环氧聚合物构筑与性能

蒋如一^{1,2}, 许利娜¹, 马玉峰², 李梅¹, 林明涛¹, 李守海¹

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 国家林业和草原局林产化学工程重点实验室, 林木生物质低碳高效利用国家工程研究中心, 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 南京 210042;
2. 南京林业大学材料科学与工程学院, 南京 210037)

摘要: 为开发高性能功能型生物基环氧聚合物新材料, 研究以大豆油衍生物环氧大豆油(ESO)为原料, 依次引入糠胺(FA)和甲基纳迪克酸酐(MNA)功能单元制备了系列含有不同数量 β -氨基醇和动态酯键结构的多元羧酸类环氧树脂固化剂ESOFM, 进一步与E51环氧树脂(ER)共聚后构筑了一系列融合动态酯键的环氧聚合物ESOFM/ER, 并对其力学、抗菌、再加工、形状记忆和热性能进行了详细分析。研究发现, 构筑的聚合物均具有优异的韧性, 当ESO:MNA物质的量比为1:6时, ESOFM-3/ER聚合物的拉伸强度可达到21.44 MPa, 断裂伸长率同时可达到35.83%, 而柔性ESOFM-1/ER(ESO:MNA物质的量比为1:4)聚合体系的断裂伸长率高达125.49%, 拉伸强度仍可达到14.87 MPa; 抗菌测试结果表明制备的聚合物对金色葡萄球菌有优良的抗菌性能; 动态热机械分析结果表明聚合物的玻璃化转变温度均高于30 °C; 热重测试结果显示聚合物具有良好的热稳定性, 其热初始分解温度均高于245 °C; 再加工性能测试表明, 在200 °C高温条件下可进行多次热压再加工, 聚合体系内融合的动态酯键赋予其典型的热塑性特征; 另外, 所构筑的环氧聚合物具有良好的形状记忆性能。

关键词: 环氧大豆油; 糠胺; 抗菌; 环氧聚合物; 动态酯键

中图分类号: TQ35 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)09-0010-09

Fabrication and properties of soybean oil based antibacterial epoxy polymers containing dynamic ester bonds

JIANG Ruyi^{1,2}, XU Lina¹, MA Yufeng², LI Mei¹, LIN Mingtao¹, LI Shouhai¹

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; Key Lab of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province; Key Lab of Chemical Engineering of Forest Products, National Forestry and Grassland Administration; National Engineering Research Center of Low-Carbon Processing and Utilization of Forest Biomass; Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing 210042, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract : To develop high-performance functional bio-based epoxy polymer materials with excellent properties, a series of multi-carboxylic acid epoxy resin curing agents named ESOFMs containing different amounts of β -amino alcohol and dynamic ester bond structures were prepared using soybean oil derivatives epoxy soybean oil (ESO) as the raw material via sequential introduction reaction of furfurylamine (FA) and methyl nadikic acid anhydride (MNA) functional units. These epoxy curing agents were further copolymerized with E51 epoxy resin (ER) to fabricate a series of ESOFM/ER polymers containing dynamic ester bonds, and their mechanical properties, antibacterial properties, reprocessing shape memory, and thermal properties were investigated in detail. The results show that all the epoxy polymers exhibit excellent toughness, when molar ratio of ESO:MNA is 1:6, the tensile strength of ESOFM-3/ER polymer can reach 21.44 MPa, and its elongation at break can simultaneously reach 35.83%. Meanwhile, the elongation at break of flexible ESOFM-1/ER polymerization system is as high as 125.49% when molar ratio of ESO:MNA is 1:4, and its tensile strength can still reach 14.87 MPa. The antibacterial test results demonstrate that the prepared polymers has excellent antibacterial performance against staphylococcus aureus. Dynamic thermomechanical analysis results show that glass transition temperature values of the polymers are higher than 30 °C. Thermogravimetric test results indicate that the polymers has excellent thermal stability.

基金项目: 中央研究院所基金项目(CAFYBB2020SZ007), 江苏省自然科学基金项目(BK20221195)

通信作者: 李守海, 研究员, 博士生导师, 主要从事天然资源化学利用的研究

收稿日期: 2025-08-12

引用格式: 蒋如一, 许利娜, 马玉峰, 等. 融合动态酯键的大豆油基抗菌型环氧聚合物构筑与性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(9): 10-18.

JIANG Ruyi, XU Lina, MA Yufeng, et al. Fabrication and properties of soybean oil based antibacterial epoxy polymers containing dynamic ester bonds[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(9): 10-18.

ty, and their initial decomposition temperature are all above 245 °C. The reprocessing performance test demonstrate that they can undergo multiple thermal press reprocessing at 200 °C, the dynamic ester bonds integrated within the polymerization system endow it with typical thermoplastic characteristics. Additionally, the fabricated epoxy polymers also exhibit superior shape memory properties.

Keywords : epoxidized soybean oil ; furfuryl amine ; antibacterial ; epoxy polymer ; dynamic ester bond

环氧聚合物由于其优异的力学性能、热稳定性、尺寸稳定性等,在涂料、电子电器、航天航空、建筑、路面铺装等领域的应用十分广泛,是目前最重要的热固性树脂之一。然而,传统的环氧树脂一经固化后形成紧密的交联三维网络结构,导致其无法再加工或回收利用,使用过程中一旦出现划痕、裂纹和破损等情况,材料无法进行修复或者二次利用,由此产生的环氧废弃物会引发一定的环境问题^[1-2]。研究发现,通过设计将动态共价键(双硫键、双硒键、亚胺键、动态狄尔斯-阿尔德(DA)键、动态酯键等)引入到环氧聚合物的交联网络中,在特定条件下(如光、热或化学刺激)可解决常规环氧聚合物无法修复和二次利用的问题^[3-8]。在诸多动态共价键中,动态酯键具有反应机理简单、反应速度快、制备高效等特点,特别适合构筑可修复型环氧聚合物。

常规的高分子材料包括环氧聚合物大多不具备抗菌功能,由于日常生活中细菌感染极易引起人类的健康问题,因此开发高效的抗菌高分子材料可大大降低细菌感染带来的风险,抗菌高分子材料具有良好的生物相容性、抗菌持久性、不易使细菌产生耐药性等优点,同时其品种丰富、合成和改性相对简单^[9-12]。抗菌高分子材料可分为阳离子、共轭和抗菌肽等多种类型,抗菌高分子材料大多含有季铵盐、胍盐、吡啶菁类、 β -内酰胺、 β -氨基醇、 β -氨基酮、卟啉、抗菌肽等抗菌功能基团,其中 β -氨基醇结构具有抑制细菌DNA转录、诱导细菌细胞凋亡的双重效果,抗菌效果优异,且容易引入到环氧聚合体系中。开发新型含有 β -氨基醇结构的抗菌型环氧聚合物材料具有重要的科学意义和应用价值。

另一方面,在石油资源日趋匮乏与生态环境问题日益凸显的双重压力下,开发生物基可再生材料以替代传统石油化工原料,已成为当前材料科学领域的重要研究方向,这类材料不仅具有环境友好特性,还能显著降低生产成本。环氧聚合物的最终性能在很大程度上取决于所用固化剂的特性,而传统的胺类或酸酐类固化剂存在毒性较高的问题,因此生物基固化剂(如腰果酚、香草醛、植物油、木质素

等^[13-18])因其环境友好性和可再生特性,近年来受到研究者的广泛关注。

植物油作为一类重要的可再生资源,具有环境友好、可生物降解的特性,常见种类包括大豆油、亚麻油、蓖麻油和桐油等(其分子结构如图1所示),目前已在各领域中得到广泛应用^[19-23]。其中,大豆油因含有高达80%的不饱和脂肪酸(主要为亚油酸和油酸),可通过环氧化反应高效转化为环氧大豆油(ESO),这一特性使其成为生物基材料开发的重要原料^[24-25]。ESO作为大豆油的高附加值衍生物,具有无毒、低挥发性、耐光性和耐热性等优点,已在多个工业领域实现规模化应用,ESO广泛应用于环氧树脂、聚氨酯、乙烯基酯树脂等领域。随着绿色化学的发展,ESO正逐步拓展其在涂料、胶黏剂等领域的应用,展现出广阔的市场前景^[26]。

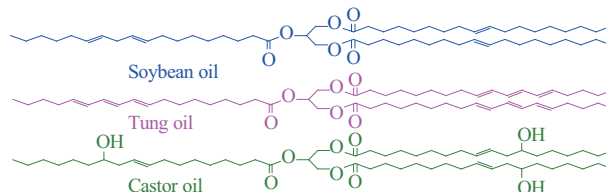


图1 不同植物油的结构式

Fig. 1 Structural formulas of different vegetable oils

针对上述问题,聚焦于生物基功能型环氧聚合物的开发和应用,笔者以ESO为原料,构筑新型融合 β -氨基醇和动态酯键的抗菌型大豆油基环氧聚合物,使其具有优良力学性能、抗菌性能、热性能、再加工性和形状记忆性能,在涂料、铺装、医疗、纺织等领域具有广阔的应用前景,并为开发环境友好的功能型环氧聚合物新材料提供借鉴和理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ESO(分析纯,环氧值0.29 mol/100 g)、甲基纳迪克酸酐(MNA,纯度 $\geq 95.0\%$)、糠胺(FA,纯度99%)、 H_2SO_4 (纯度 $\geq 98\%$):上海麦克林生化科技股份有限公司;

苄基三乙基氯化铵(BTEAC,纯度98%)、乙酰丙酮锌(ZAA,纯度97%)、NaOH(纯度 $\geq 99.8\%$)、乙酸乙酯

表2 ESOFM基环氧固化物各组分添加配比

Tab. 2 Addition ratio of each component of ESOFM based cured epoxy resin

Samples	ESOFM-1	ESOFM-2	ESOFM-3	ER	g	
					DMP -30	ZAA
ESOFM-1/ER	5	0	0	2.14	0.1	0.14
ESOFM-2/ER	0	5	0	2.42	0.11	0.15
ESOFM-3/ER	0	0	5	2.64	0.11	0.15

核磁氢谱(^1H NMR)采用 CDCl_3 作溶剂,对样品进行分析。

1.4.2 拉伸力学性能分析

参照 GB/T 528-2009 III 型制备测试样条,每个样条的测试区域为 $(20\pm 2)\text{ mm}\times(4\pm 1)\text{ mm}\times(0.4\pm 0.1)\text{ mm}$,在测试温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$,拉伸速度为 5 mm/min 条件下测试环氧聚合物的拉伸性能。

1.4.3 DSC 分析

DSC 分析升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$,温度范围 $-40\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.4.4 DMA 分析

采用 DMA 仪分析,样品大小为 $70\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 0.3\text{ mm}$,测试温度范围为 $-70\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $3\text{ }^\circ\text{C/min}$,频率为 1 Hz ,拉伸模式。

1.4.5 热稳定性分析

采用 TG 仪进行测试,温度范围 $25\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 流速 30 mL/min ,升温速度为 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ 。

1.4.6 抗菌性能测试

抗菌性能按照 GB/T 20944.1-2007 琼脂平皿扩散法和 GB/T 21866-2008 贴膜法进行测试,参考国标配置营养肉汤培养基(NB)、营养琼脂培养基、洗脱液、培养液、聚乙烯薄膜和样板等。琼脂扩散法裁剪 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 的聚乙烯(PE)、ESOFM-1/ER、ESOFM-2/ER、ESOFM-3/ER 薄膜各 2 片;贴膜法裁剪 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 的 PE 薄膜 12 片,ESOEM-1/ER、ESOFM-1/ER、ESOFM-2/ER、ESOFM-3/ER 薄膜各 2 片。将上述裁剪好的薄膜在浓度 70% 的乙醇溶液中浸泡 10 min ,用洗脱液冲洗后自然干燥。分别从 E.coli 和 S.aureus 的斜面培养基上用接种环刮下两环菌种,混合于 5 mL 的 NB 中充分摇匀,再取 1 mL 菌悬液稀释于 4 mL 的 NB 中,重复该操作将菌液稀释三次,浓度为 $(5\sim 10)\times 10^5\text{ cfu/mL}$ 。

1.4.7 耐溶剂性分析

将样品裁切成长条状,放置于不同的溶剂中浸

泡 $0\sim 60\text{ d}$,在 $0, 24, 48\text{ h}$ 和 60 d 分别对溶剂中的样品拍照记录,对四次记录的状态进行分析。

1.4.8 再加工性能分析

将固化物薄膜剪材料切成 $1\sim 2\text{ mm}$ 的碎片,放入热压机的模具中,在 5 MPa 的压力下对碎片进行热压,温度保持在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 热压 30 min ,碎片重新加工为薄膜后,对材料压切后进行拉伸性能测试。

1.4.9 形状记忆性能分析

将特定长条状样品置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中加热 5 min 后改变其形状并在室温下冷却,再加热观察其形状回复性能;改变样品形状在 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 下冷冻放置 30 min ,在室温观察其形状记忆行为。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 FTIR 分析

图 4 为 ESO,ESOF 和 ESOFM 的 FTIR 谱图。在 ESO 的红外光谱中, $1\text{ }100\text{ cm}^{-1}$ 和 823 cm^{-1} 分别对应环氧基团中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的对称和反对称伸缩振动吸收峰^[26-27]。在 ESOF 红外光谱中, $3\text{ }300\text{ cm}^{-1}$ 处出现明显的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}-$ 基团发生氢键缔合形成的特征吸收峰;出现了 $1\text{ }637\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动吸收峰、 $1\text{ }011\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动吸收峰和 $1\text{ }538\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{N}-\text{H}$ 变形振动吸收峰, 727 cm^{-1} 处对应 $-\text{NH}-$ 基团的面外弯曲振动^[26]。证明 ESO 与 FA 成功发生环氧开环反应合成 ESOF。在 ESOFM 的红外光谱中, $3\text{ }300\text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{OH}$ 特征吸收峰减弱; $1\text{ }780\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\text{ }705\text{ cm}^{-1}$ 处分别对应 MNA 反应后酯基和羧酸基团的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰^[27]。

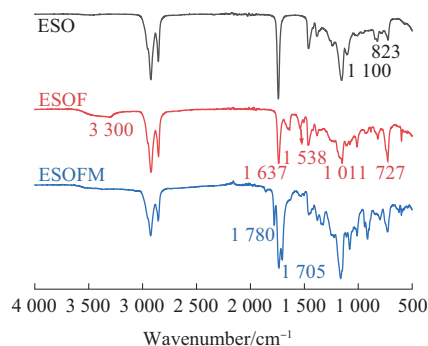


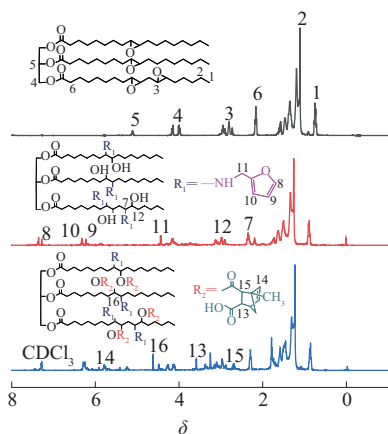
图4 ESO,ESOF 和 ESOFM 的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of ESO,ESOF and ESOFM

2.1.2 ^1H NMR 分析

图 5 为 ESO,ESOF 和 ESOFM 的 ^1H NMR 谱图, δ 为 $3.95\sim 4.19$ 和 $5.07\sim 5.15$ (质子峰 4 和 5) 处为甘油三酯的氢原子化学位移,而 δ 为 $5.20\sim 5.45$ 的微弱峰信

号归因于ESO未环氧化双键上的氢质子, δ 为2.86~3.06(质子峰3)处为环氧基上氢原子的化学信号^[26-27]。对于ESOF的谱图而言, δ 为6.19~6.35(质子峰9和10)处为FA五元环上远离氧原子的双键上氢原子的化学位移, δ 为7.26~7.31(质子峰8)处为FA五元环上链接氧原子的双键单元次甲基上氢质子的化学位移, δ 为4.45~4.53(质子峰11)处为FA单元上亚甲基氢质子的化学位移, δ 为2.23~2.32和3.02~3.23(质子峰7和12)处为ESO发生开环反应后脂肪链上与羟基和—NH—键链接处碳原子上氢质子的化学位移,这些特征峰的存在证明FA成功通过环氧开环反应接至ESO脂肪链上^[21]。从ESOFM的¹H NMR谱图可知, δ 为5.68~5.80(质子峰14)处为引入的MNA单元双键上氢质子的化学位移, δ 为2.70和3.60附近(质子峰15和13)为MNA单元上分别对应链接酯基和羧基的次甲基上的氢质子, δ 为4.61~4.66(质子峰16)处为脂肪链上链接MNA单元的次甲基上氢质子的化学位移,以上证据表明MNA的酸酐基团与ESOF的羟基成功发生酯化反应。

图5 ESO,ESOF和ESOFM的¹H NMR谱图Fig. 5 ¹H NMR spectra of ESO,ESOF and ESOFM

2.2 性能分析

2.2.1 DSC 分析

图6为ESOFM/ER固化体系的DSC分析曲线。通过曲线可以看出,ESOFM/ER三条曲线均无明显的吸热峰,均有明显的玻璃化转变温度(T_g),分别为32.75,38.11,45.48 °C,证明制备的交联固化体系有常规聚合物的热力学特征。聚合体系随着MNA单元引入比例的增加, T_g 也随之呈现出升高,这是由于酸酐基团的量增加对羟基的消耗更高,聚合时EP的添加量亦增加,刚性基团的密度升高,固化物网络

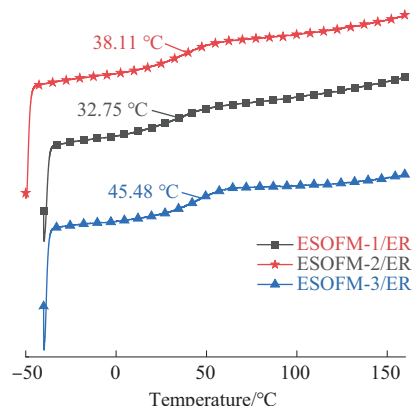


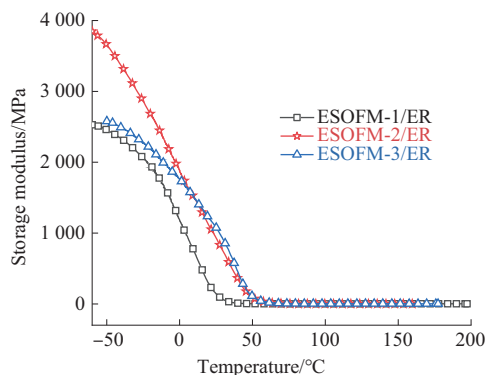
图6 ESOFM/ER聚合物的DSC曲线

Fig. 6 DSC curves of ESOFM/ER polymers

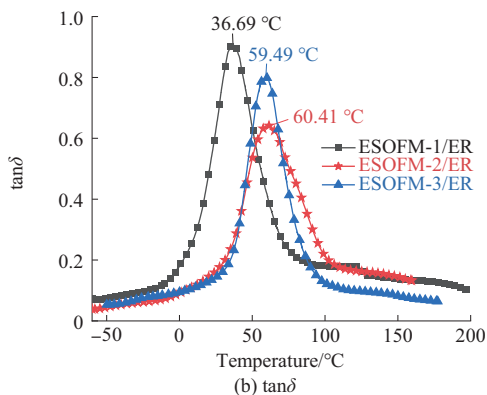
中链段的缠结更加紧密,故 T_g 随之升高。

2.2.2 DMA 分析

ESOFM/ER固化体系的DMA分析的储能模量和损耗因子($\tan\delta$)测试曲线如图7所示,所有的 $\tan\delta$ 曲线(图7b)均存在一个峰,且表现出较宽的 T_g 温度区域,两个体系均随着MNA单元引入比例的增加而呈现出 T_g 升高的趋势,ESOFM/ER固化体系的 T_g 为36.69,59.49,60.41 °C。由于DSC是利用比热的变化来测试计算 T_g 的,容易受外界和传感器灵敏度的影响,测试值一般低于实际值,而DMA利用材料



(a) Storage modulus

(b) $\tan\delta$ 图7 ESOFM/ER聚合物的储能模量和 $\tan\delta$ 曲线Fig. 7 Storage modulus and $\tan\delta$ curves of ESOFM/ER polymers

的力学与温度变化对热性能进行表征,对于 T_g 的变化敏感,故DMA测试出的结果更为准确。

2.2.3 TG分析

图8为ESOFM/ER聚合体系的TG和DTG曲线。详细数据包括5%失重分解温度($T_{5\%}$)、初始分解温度(T_i)、最高分解温度(T_p)和800 °C下的残炭率见表3。

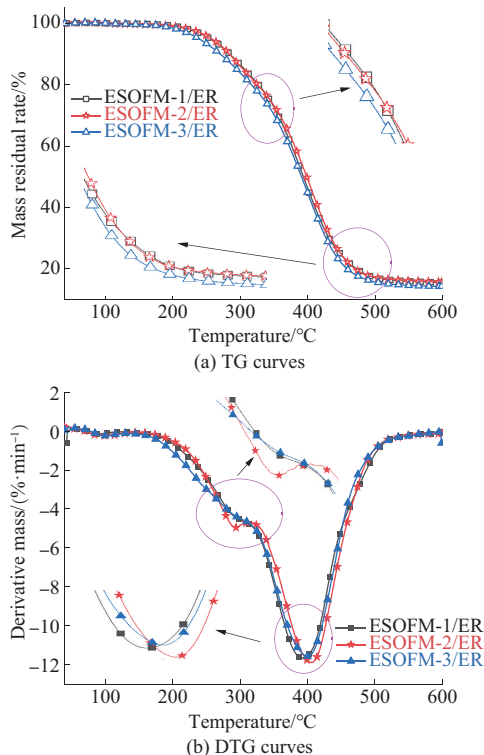


图8 ESOFM/ER聚合物的TG和DTG曲线

Fig. 8 TG and DTG curves of ESOFM/ER polymers

表3 ESOFM/ER聚合物的TG,DSC和DMA数据

Tab. 3 TG, DSC and DMA data of ESOFM/ER polymers

Samples	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	Residual mass/%	$T_g/^\circ\text{C}$	
					DSC	DMA
ESOFM-1/ER	309.3	254.69	392.3	15.63	32.75	36.69
ESOFM-2/ER	246.7	257.06	405.7	15.83	38.11	59.49
ESOFM-3/ER	306.6	237.85	400.6	14.35	45.48	60.41

Notes: T_i is initial decomposition temperature; $T_{5\%}$ is 5% weight loss decomposition temperature; T_p is maximum decomposition temperature; T_g is glass transition temperature.

由图8和表3可以看出,除ESOFM-2/ER以外固化物的 T_i 均高于300 °C,表明其他两个聚合体系均具备良好的热稳定性。聚合体系的 $T_{5\%}$ 和 T_p 相差不大, $T_{5\%}$ 均高于220 °C, T_p 均高于390 °C。从图8b中DTG曲线可知,ESOFM-2/ER存在两个分解峰,293.6 °C时出现第一个分解峰,此时为连接大分子动态酯键受热开始分解,在405.7 °C时出现第二个

分解峰,该峰为大豆油骨架分子发生分解产生。

2.2.4 拉伸性能分析

图9和表4为ESOFM/ER固化体系的应力-应变曲线和拉伸性能具体数据。由表4数据可知,ESOFM/ER固化体系中,随着MNA比例的增加,固化物的拉伸强度从14.87 MPa增强至21.44 MPa,断裂伸长率从125.49%降低至35.83%,拉伸弹性模量从265.73 MPa上升至832.70 MPa,这是由于随着MNA单元引入比例的增加,ER的量也随之增加,故固化物中的刚性基团数量增多,链段之间缠结更为紧密,交联密度更高。综述可知,可通过调节MNA单元的比例来调控所构筑固化物的刚柔特性。

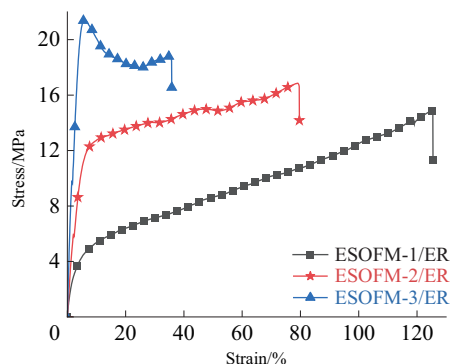


图9 ESOFM/ER聚合物的应力-应变曲线

Fig. 9 Stress-strain curves of ESOFM/ER polymers

表4 ESOFM/ER聚合物的拉伸性能

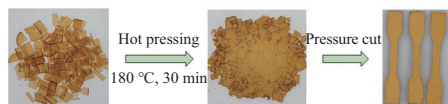
Tab. 4 Tensile properties of ESOFM/ER polymers

Samples	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tensile modulus/MPa
ESOFM-1/ER	14.87±1.86	125.49±21.30	265.73±16.96
ESOFM-2/ER	16.86±2.13	79.63±23.42	345.19±2.17
ESOFM-3/ER	21.44±0.44	35.83±8.22	832.70±217.13

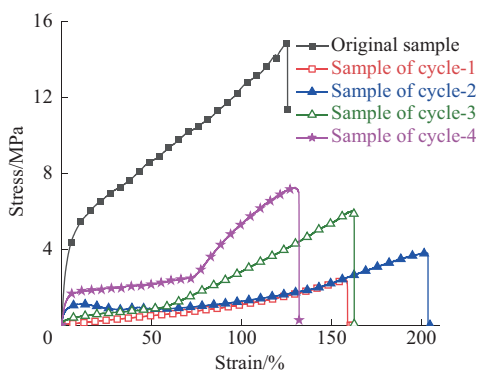
2.2.5 再加工性能分析

为了测试所构筑固化体系的再加工性,采用剪碎后高温热压的方式再加工固化物,并切成哑铃型样条测试其力学性能,图10a为固化物再加工的过程,由图可知,剪碎的材料在高温高压下重新熔融成一体,此过程中在锌催化条件下发生了可逆酯交换反应^[23]。图10b为ESOFM-1/ER热压回收四次后的应力-应变曲线,四次回收后的拉伸强度可达到7.22 MPa,断裂伸长率达到129.03%,图10c为ESOFM-2/ER热压回收一次的应力-应变曲线。由图10c可知,ESOFM-1/ER再加工后的拉伸强度均降低,但随着回收次数增多,拉伸强度增大,断裂伸长率减小,这是由于热压次数增多后固化物中动态酯键活性降低,再加工性能减弱。在材料再加工过

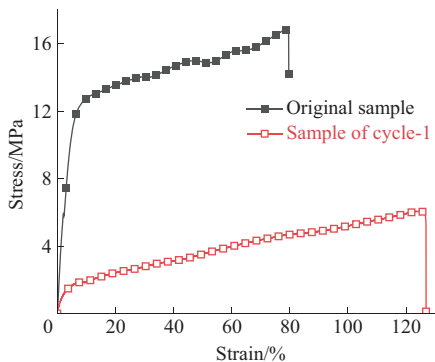
程中,动态酯键发生可逆性变化,机理如图10d所示,高温高压条件下,分子链段中未参加聚合的活性基团能克服空间位阻进一步交联聚合,但由于酯交换反应的不彻底性和其他交联结构的不可逆性,固化物交联结构无法恢复如初,故力学性能有所下降。



(a) Heat processing schematic diagram



(b) Stress-strain curves of reprocessed sample of ESOFM-1/ER polymer



(c) Stress-strain curves of reprocessed sample of ESOFM-2/ER polymer



(d) Mechanism of transesterification reaction during hot pressing process

图10 ESOFM/ER聚合物的再加工性能

Fig. 10 Reprocessing performance of ESOFM/ER polymers

2.2.6 抗菌性能分析

图11为ESOFM/ER聚合物薄膜抗菌性能测试结果。琼脂扩散法抗菌测试的结果如图11a,观察发现对照组E.coli和S.aureus培养基中的薄膜附近均出现小范围无菌落的现象,但同时样品周围出现了白色区域,推测可能为析出的氯化钠所致,因洗脱液干燥后薄膜表面存在氯化钠,会在一定程

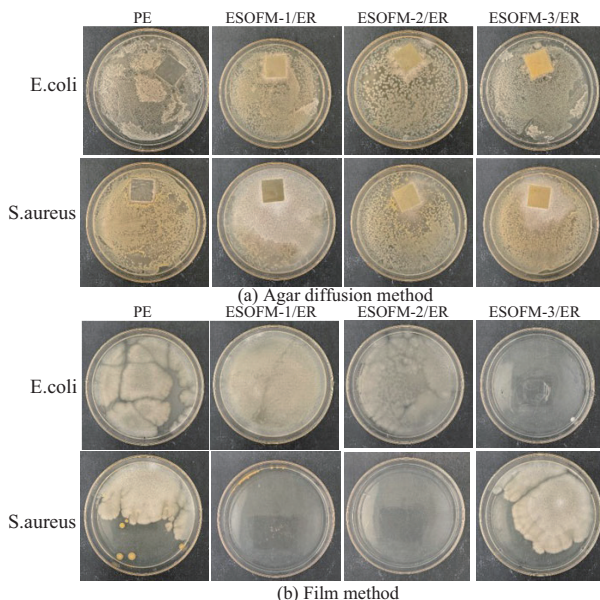


图11 ESOFM/ER聚合物薄膜抗菌性能测试

Fig. 11 Antimicrobial performance test of ESOFM/ER polymer films

度上破坏细菌结构而产生类似抑菌圈的结构。琼脂扩散法抗菌测试表明制备的ESOFM/ER可能存在抗菌效果,但需进一步验证。贴膜法抗菌测试结果如图11b所示,E.coli的培养基中无明显的菌落,含有ESOFM-3/ER聚合物的培养基中无明显菌落,另外两个聚合物的可能存在培养基被污染的情况难以观测其抗菌情况;S.aureus的培养基中PE样品对应的培养基出现明显的菌落,ESOFM-1/ER对应培养基中边缘有较小的菌落,其余两个培养基中无明显菌落,这是由于ESOFM/ER聚合物分子结构中存在 β -氨基醇结构,其具有抑制DNA转录、诱导细胞凋亡的双重效果。首先 β -氨基醇结构可作为结合剂与细菌DNA的小沟区结合,并抑制细菌DNA的正常超螺旋结构形成,干扰细菌的DNA复制和转录过程,使细菌难以合成新的DNA,则细菌不能生长和繁殖,形成的结合物会使得DNA螺旋非正常弯曲,从而抑制蛋白质的合成,干扰细胞周期,使细胞死亡;再者 β -氨基醇结构中氮易造成细菌细胞中氮超标,过量氮引起细菌溶酶体和线粒体损伤,具体表现为溶酶体碱化、线粒体肿胀和线粒体膜电位下降,从而诱导细菌细胞凋亡^[11,27]。此双重作用机制实现 β -氨基醇基团的抗菌功能,同时使得所构筑的环氧聚合物具有一定的抗菌性能。综上所述,ESOFM/ER聚合物对于S. aureus和E.coli均具有一定的抗菌性能,特别对于S. aureus而言具有优良抗菌性能。

2.2.7 耐溶剂性能分析

图12为ESOFM-1/ER在去离子水、乙醇、1 M NaOH溶液、乙酸乙酯、四氢呋喃(THF)、二甲基亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、甲醇、20% H_2SO_4 溶液、1 M HCl溶液中浸泡24, 48 h和60 d后的耐溶剂性分析图。ESOFM-1/ER在 H_2O 、NaOH、 H_2SO_4 和HCl溶液中浸泡后无明显变化;在乙醇和乙酸乙酯溶液中浸泡后样条逐渐变软;在THF、DMSO和DMF溶液中浸泡后变软并伴随溶胀现象;在甲醇溶液中浸泡至48 h左右样条出现变软的情况,浸泡至60 d后样条表面出现细小的气泡,样条部分溶解在溶剂中。综上所述,聚合体系在低浓度的酸碱溶液及弱极性溶剂中具有较好的耐溶剂性。

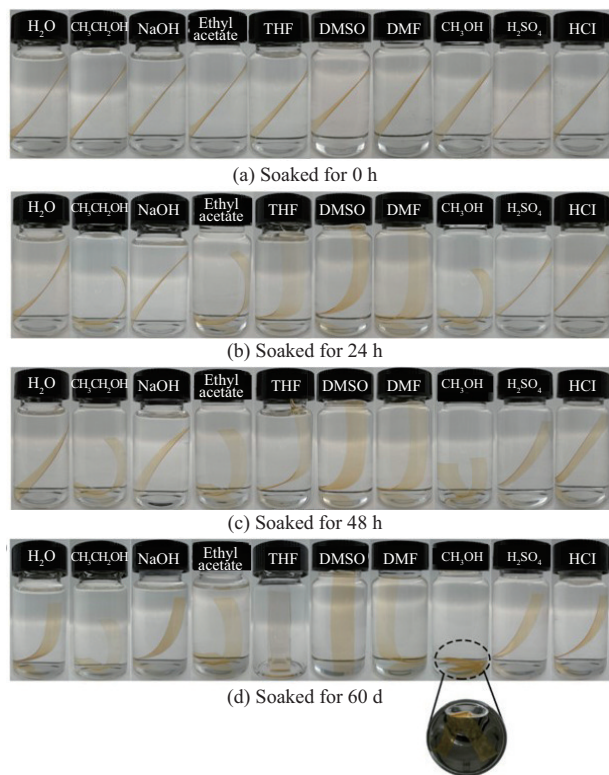


图12 ESOFM-1/ER聚合物的耐溶剂性

Fig. 12 Solvent resistance of ESOFM-1/ER polymer

2.2.8 形状记忆性能分析

固化体系含有动态酯键,其共价网络在受到一定外部热刺激时,会发生可逆的解离和重组,其动态的酯交换反应和自身可塑性使得固化物能在刺激下改变其形状,故具有一定的形状记忆性能。图13为ESOFM-1/ER聚合物形状记忆行为。如图13a、图13d所示,将条状的固化物先放入80 °C烘箱中加热,将其形状改变为折叠状和波浪状并冷却至

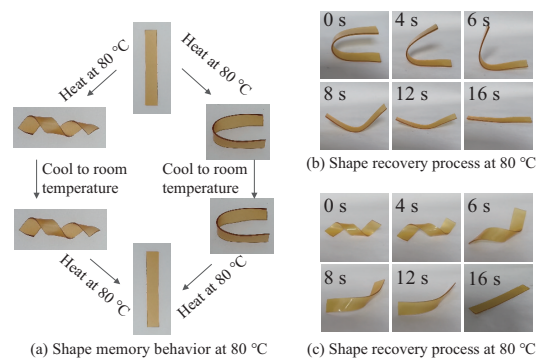


图13 ESOFM-1/ER聚合物形状记忆行为

Fig. 13 Shape memory behavior of ESOFM-1/ER polymer

10 °C,待样条维持一段时间后再次放入80 °C烘箱中,ESOFM-1/ER在不到30 s的时间内样条便恢复至初始形状,表明该含有动态酯键的固化物具有热刺激响应形状记忆功能。图13b、图13c为样条在80 °C烘箱中形状回复的过程。

3 结论

(1)采用ESO为原料,成功制备了含有的 β -氨基醇和动态酯键结构的羧酸类ER固化剂,并且在此基础上制备了一系列大豆油基环氧聚合物。制备的固化物材料具有可调控的刚柔力学性能,ESOFM-3/ER聚合体系的拉伸强度达到21.44 MPa,断裂伸长率达到35.83%。

(2) ESOFM/ER聚合体系抗菌性能测试结果显示制备的聚合物薄膜对*S.aureus*具有优良的抗菌性能。DMA结果表明所构筑的环氧固化物材料的 T_g 均高于30 °C;TG分析证实,聚合物均具有较好的热稳定性, T_d 均高于245 °C。

(3) ESOFM/ER聚合物具有优异的形状记忆性能,在80 °C下1 min实现形状回复;ESOFM-1/ER聚合物可再加工4次,回收后的拉伸强度可达到7.22 MPa,断裂伸长率达到129.03%;此外,聚合体系在低浓度的酸碱溶液及弱极性溶剂中具有较好的耐溶剂性。研究为开发新型可持续提供了新思路,在涂料、医药和胶黏剂等领域具有广阔应用前景。

参考文献

- [1] VIDIL T, TOURNILHAC F, MUSSO S, et al. Control of reactions and network structures of epoxy thermosets[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 62:126–179.
- [2] LIU Y L, YU Z, WANG B B, et al. Closed-loop chemical recycling of thermosetting polymers and their applications: A review[J]. Green Chemistry, 2022, 24(15):5 691–5 708.
- [3] ZHANG Z P, RONG M Z, ZHANG M Q. Polymer engineering based on reversible covalent chemistry: A promising innovative pathway towards new materials and new functionalities[J]. Prog-

- ress in Polymer Science, 2018, 80:39–93.
- [4] LI B R, CAO P F, SAITO T, et al. Intrinsically self-healing polymers: From mechanistic insight to current challenges[J]. Chemical Reviews, 2023, 123(2):701–735.
- [5] KOSUGE T, AOKI D, OTSUKA H. Network reorganization in cross-linked polymer/silica composites based on exchangeable dynamic covalent carbon-carbon bonds[J]. Polymer, 2019, 177: 10–18.
- [6] ZOU W K, DONG J T, LUO Y W, et al. Dynamic covalent polymer networks: From old chemistry to modern day innovations [J]. Advanced Materials, 2017, 29(14). DOI: 10.1002/adma. 201606100.
- [7] 孙军艳, 许瑶菲, 杨松伟, 等. 基于动态共价键自修复环氧树脂研究进展[J]. 广州化学, 2023, 48(6):13–19, 79.
SUN Junyan, XU Yaofei, YANG Songwei, et al. Progress of self-healing epoxy resins based on dynamic covalent bonds[J]. Guangzhou Chemistry, 2023, 48(6):13–19, 79.
- [8] ALTUNA F I, HOPPE C E, WILLIAMS R J J. Epoxy vitrimers with a covalently bonded tertiary amine as catalyst of the transesterification reaction[J]. European Polymer Journal, 2019, 113: 297–304.
- [9] 谢辉, 向书永, 朱才镇, 等. 抗菌高分子材料研究进展及应对策略[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(2):149–156.
XIE Hui, XIANG Shuyong, ZHU Caizhen, et al. Progress and countermeasures of antibacterial polymer materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(2):149–156.
- [10] 朱欣怡, 丁圣刚, 聂旋, 等. 抗菌阳离子聚合物的研究进展[J]. 功能高分子学报, 2023, 36(3):221–239.
ZHU Xinyi, DING Shenggang, NIE Xuan, et al. Progress of antibacterial polycation[J]. Journal of Functional Polymers, 2023, 36(3):221–239.
- [11] 冯浩洋, 胡婧媛, 金丹丹, 等. 具有可控降解与抗菌功能的生物基环氧树脂合成[J]. 高分子学报, 2022, 53(9):1 083–1 094.
FENG Haoyang, HU Jingyuan, JIN Dandan, et al. Bio-based epoxy resin: Controllable degradation, chemical recovery and antimicrobial property[J]. Acta Polymerica Sinica, 2022, 53(9):1 083–1 094.
- [12] SUN L J, YANG S S, QIAN X R, et al. High-efficacy and long term antibacterial cellulose material: Anchored guanidine polymer via double “click chemistry” [J]. Cellulose, 2020, 27(15): 8 799–8 812.
- [13] WANG S, MA S Q, LI Q, et al. Robust, fire-safe, monomer-recovery, highly malleable thermosets from renewable biore-sources[J]. Macromolecules, 2018, 51(20):8 001–8 012.
- [14] 李娟, 蔡益波, 李佳. 生物质环氧树脂固化剂的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2018, 27(11):58–62.
LI Juan, CAI Yibo, LI Jia. Research progress in the biomass curing agents for epoxy resins[J]. China Adhesives, 2018, 27(11): 58–62.
- [15] 张祥凯, 王智敏, 谢建强. 生物质环氧树脂固化剂的研究进展 [J]. 中国塑料, 2022, 36(2):111–124.
ZHANG Xiangkai, WANG Zhimin, XIE Jianqiang. Research progress in biomass curing agents for epoxy resins[J]. China Plas-tics, 2022, 36(2):111–124.
- [16] WAZARKAR K, SABNIS A. Cardanol based anhydride curing agent for epoxy coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 118:9–21.
- [17] PAN H, SUN G, ZHAO T. Synthesis and characterization of aminated lignin[J]. International Journal of Biological Macromol-ecules, 2013, 59:221–226.
- [18] JAILLET F, DESROCHES M, AUVERGNE R, et al. New biobased carboxylic acid hardeners for epoxy resins[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2013, 115(6):698–708.
- [19] LI R, ZHANG P, LIU T, et al. Use of hempseed-oil-derived poly-acid and rosin-derived anhydride acid as cocuring agents for epoxy materials[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(3):4 016–4 025.
- [20] MUSTATA F, TUDORACHI N. Thermosets based on castor oil modified with Diels – Alder adduct of levopimaric acid and digly-cidyl ether of bisphenol A. The kinetic analysis of the curing reac-tions and thermal behavior of the cured products[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 97:263–273.
- [21] LING J S, AHMED MOHAMMED I, GHAZALI A, et al. Novel poly(alkyd-urethane)s from vegetable oils: Synthesis and proper-ties[J]. Industrial Crops and Products, 2014, 52:74–84.
- [22] PAN X, SENGUPTA P, WEBSTER D C. High biobased content epoxy-anhydride thermosets from epoxidized sucrose esters of fatty acids[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(6):2 416–2 428.
- [23] 郑波, 颜春, 祝颖丹, 等. 生物基可降解环氧树脂及其可回收碳纤维复合材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2024, 52(1):8–12, 17.
ZHENG Bo, YAN Chun, ZHU Yingdan, et al. Research progress on bio-based degradable epoxy resins and their recyclable carbon fiber composites[J]. New Chemical Materials, 2024, 52(1): 8 – 12, 17.
- [24] 张凯波, 朱润栋, 王雨涵, 等. 大豆油基环氧固化剂的制备及应用[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2017, 39(6):652–656, 667.
ZHANG Kaibo, ZHU Rundong, WANG Yuhan, et al. Preparation and application of soybean oil based epoxy curing agent[J]. Journal of Hubei University (Natural Science), 2017, 39(6):652–656, 667.
- [25] ZHANG H, YANG L T, LI Y T, et al. Preparation and properties of soybean oil-based curing agents for epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(17). DOI: 10.1002/app. 44754.
- [26] 赵成山, 杨丽庭, 傅利玉, 等. 二乙醇胺开环环氧大豆油制备大豆多元醇及其性能表征[J]. 精细化工中间体, 2009, 39(4): 34–38.
ZHAO Chengshan, YANG Liting, FU Liyu, et al. Synthesis and characterization of soy-polyols by ring opening of ESO with diethanolamine[J]. Fine Chemical Intermediates, 2009, 39(4): 34–38.
- [27] VAIDERGORN M M, CARNEIRO Z A, LOPES C D, et al. β -amino alcohols and their respective 2-phenyl-N-alkyl aziridines as potential DNA minor groove binders[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2018, 157:657–664.