

生物基环氧树脂及固化剂研究现状

黄 文^{1,2}, 江艳华¹, 朱 锦¹, 刘小青¹, 曹迁永²

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201; 2. 南昌大学化学系, 南昌 330031)

摘要:生物基高分子材料以可再生资源为主要原料,它在减少塑料行业对石油资源消耗的同时,也减少了石油化工原料在生产过程中对环境的污染,具有节约石油资源和保护环境的双重功效。桐油和松香是我国两种重要的天然可再生资源,在目前将化工原料逐步转向可再生资源的时代背景下,它们已被广泛应用于高分子材料的合成和改性。生物基热固性树脂是一个意义重大且前景广阔的研究领域,本文就桐油和松香在生物基环氧树脂和固化剂方面的应用进行了系统的综述和展望。

关键词:桐油;松香;生物基环氧树脂;固化剂

当前,人类正面临着节约资源与保护环境的双重压力,环境友好、以再生资源为原料的生物基高分子材料的研究和开发正越来越受到人们的重视。生物基高分子材料以可再生资源为主要原料,在减少塑料行业对石油化工产品消耗的同时,也减少了石油化工原料在生产过程中对环境的污染,具有节约石油资源和保护环境的双重功效,是当前高分子材料的一个重要发展方向,也是实现“节能减排”、发展“绿色经济”和“低碳经济”的重要手段之一,具有重要的实际价值和广阔的发展空间。

桐油和松香是我国两种重要的天然可再生资源,年产数十万吨。在目前将化工原料逐步转向可再生资源的时代背景下,将天然再生资源的开发利用与高分子材料的合成与改性相结合,将有利于它们的工业化推广向多种类、高性能、高附加值发展。本文作者就桐油和松香在制备生物基环氧树脂和固化剂方面的应用进行了系统的综述和展望,以期有助于它们在此领域的进一步健康、长远的发展。

1 桐油基环氧树脂及其固化剂

桐油是我国重要的天然可再生特产资源,我国不仅是世界上最大的桐油生产国,而且是桐油种子资源最丰富的国家,年产桐油量 10 万吨以上,占世界桐油产量的 80%,占世界销售量的 60%以上^[1]。桐油过去主要用于防腐涂料、清漆、脱模油等材料的制备,其主要组成为桐油酸三甘油酯,即十八碳共轭三烯-9, 11, 13-酸三甘油酯。分子式可表示为:

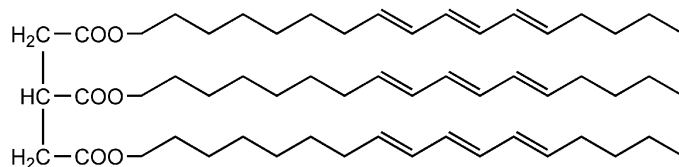


图 1 桐油酸三甘油酯结构示意图

Figure 1 Chemical structure of tung oil

可以看出,桐油分子结构中含有共轭双键、酯键、烯丙基氢等多种活性反应点,易于进行加成、氧化、自由基聚合、水解等多种化学反应,从而为其化学改性提供了可能。

收稿:2011-5-17; 修回:2011-6-16;

基金项目:宁波市自然科学基金(2010A610192)、国家自然科学基金(NSFC51003116);

作者简介:黄文,男,25岁,江西南昌人,硕士研究生,从事天然产物的开发和利用;

* 通讯作者,刘小青,副研究员,硕士生导师,生物基高分子材料:E-mail:liuxq@nimte.ac.cn.

1.1 桐油基环氧固化剂

与其它天然油脂相比,桐油分子中含有多个共轭双键。这些共轭多烯结构很容易与双马来酰亚胺、马来酸酐等进行狄尔斯-阿尔德 (D-A) 加成反应,从而制备得到多种可用于聚合的活性单体。桐油酸酐 (TOA) 就是由桐油酸三甘油酯与顺丁烯二酸酐进行狄尔斯-阿尔德双烯加成反应得到的一种含有环状酸酐基团的化合物^[2,3] (如下图 2 所示)。

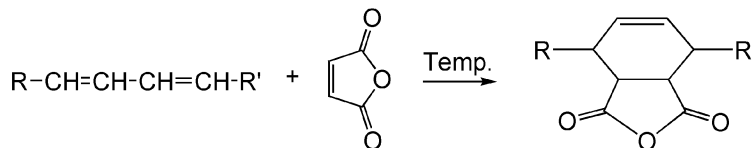


图 2 桐油酸酐合成及其结构示意图

Figure 2 Synthesis of tung oil anhydride

桐油酸酐容易与环氧树脂发生固化反应,同时桐油酸酐本身所含有的柔性脂肪链段可以极大地提高环氧树脂固化物的柔性,增加其韧性,因此它是一种性能优异的环氧树脂固化剂和活性增韧剂^[4,5]。何守俭^[4]等将桐油酸酐固化得到的柔性环氧树脂应用于玻璃钢管的内层,有效地解决了管道的渗漏问题。同时,由于桐油酸酐固化产物具有良好的柔韧性和电绝缘性,可制备少(无)溶剂漆和胶黏剂,用于电机变压器绕组线圈、电机绝缘云母带的制造。但它的缺点是使用期较短,固化产物热变形温度只有 60~70℃。目前,有两种方法来提高 TOA 固化环氧树脂的耐热性:一是将 TOA 与甲基四氢邻苯二甲酸酐 (MeTHPA)、甲基纳迪克酸酐 (MeNA) 等酸酐复配使用;二是对 TOA 进行进一步化学改性,从分子结构上改善其耐热性能。如商士斌^[6]等以桐油、双马来酰亚胺、马来酸酐等合成了桐油酸酐酰亚胺环氧树脂固化剂,结果表明酰亚胺结构的引入可以显著提高固化物的耐热性能。黄坤、夏建陵^[7]等将桐油用过量甲醇在碱催化下进行醇解,然后和丙烯酸进行加成,最后将其与二乙烯三胺、三乙烯四胺等多元胺反应制备得到了胺值在 460 以上的桐油基聚酰胺环氧树脂固化剂 (如图 3),通过此法生产的高胺值产品中几乎不含游离胺,部分产品可取代进口高胺值聚酰胺固化剂。研究表明,由该固化剂固化得到的环氧树脂固化物交联密度高、刚性大,具有耐热温度高、低温性能好、柔软、质轻、吸水率低等一系列优异性能。

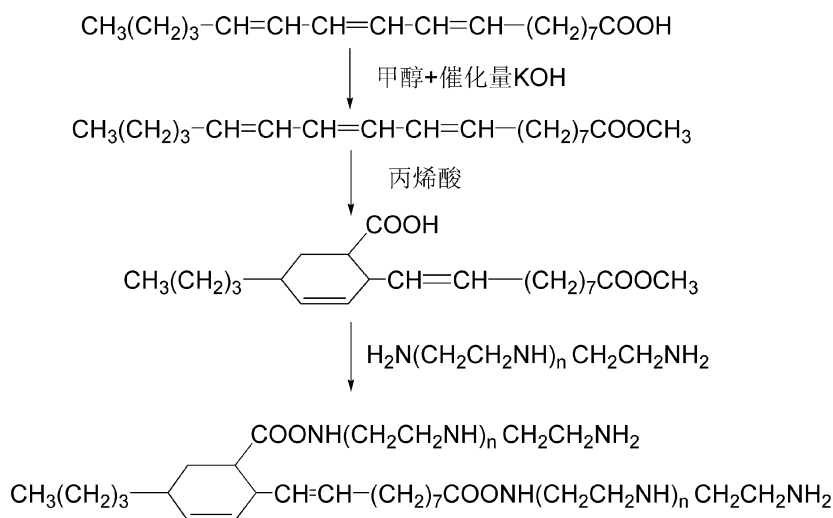


图 3 桐油基聚酰胺环氧固化剂合成路线示意图

Figure 3 Synthesis of tung oil-based polyimide curing agent

由酚类、醛类与脂肪族多元胺缩合反应而成的曼尼其碱也可作为环氧树脂固化剂,但是传统的曼尼其碱固化剂固化环氧树脂后存在附着力差、脆性大等缺点。张鹏等^[8]采用桐油与苯酚进行加成反应,然后将其与乙二胺、甲醛等通过 Mannich 反应合成了如下图 4 所示的桐油改性乙二胺环氧固化剂。结果表

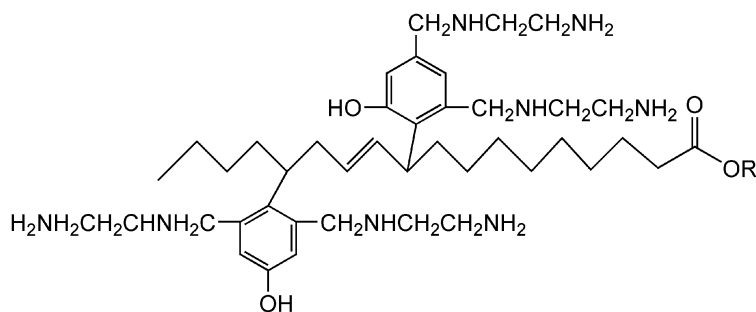


图 4 桐油基曼尼其碱类环氧树脂固化剂

Figure 4 Synthesis of tung oil-based Mannich typed curing agent

明,由此固化剂固化得到的环氧树脂附着力、柔韧性、冲击强度均有很大提高。

1.2 桐油基环氧树脂

通用型环氧树脂由于固化物脆性大、冲击强度及耐热冲击性能差,常常需要和增韧剂配合使用。目前常见的环氧树脂增塑剂都是非反应性增韧剂,它们的加入会严重影响环氧固化物的最终性能,如丁腈橡胶能起到很好的增韧效果,但是它的加入会极大地降低产品的耐热性。桐油酸结构上具有较长的脂肪链段,可赋予环氧树脂极高的柔韧性,是合成可挠性环氧树脂理想的原料之一。聂小安等^[9]采用桐油酸甲酯和马来酸酐加成之后,在氢氧化钠和环氧氯丙烷的作用下制备得到了一种多官能团的桐油基柔性环氧树脂(如下图 5 所示)。该环氧树脂具有通用性、可挠性,作为阻燃电缆专用绕性树脂与电缆成型工艺匹配性极好,作为室温灌封料成分能保持产品持久的柔韧性及较好的电绝缘性。目前该树脂已具备批量化生产能力,并在阻燃电缆、电子电器灌封等行业得到了广泛的应用。

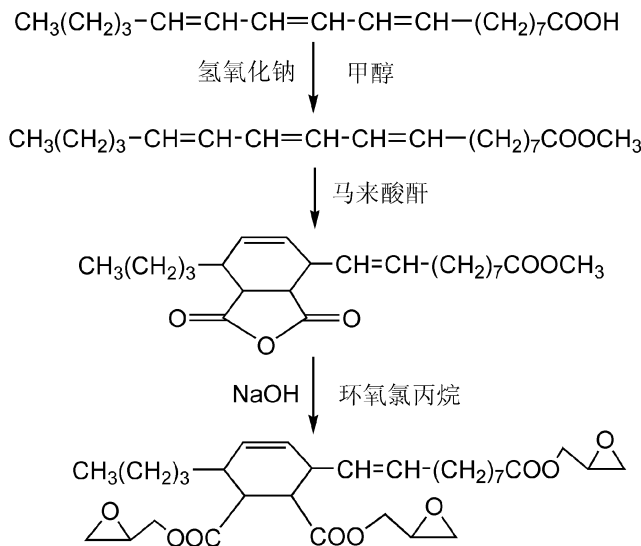


图 5 可挠性桐油基环氧树脂合成路线示意图

Figure 5 Synthesis of flexible epoxy resins from tung oil

酚醛环氧树脂是一类同时具备了酚醛树脂和环氧树脂优点的新型环氧树脂,其固化物同时也存在韧性不足的缺点。桐油结构中高反应活性的共轭双键亦可以用来改性酚醛环氧树脂,从而得到同时含有桐油分子、酚醛树脂及环氧基团 3 种不同结构的新型热固性树脂。张中林等^[10]以桐油、苯酚为原料,在酸性条件下得到桐油苯酚取代物,然后在甲醛作用下将苯酚进行缩合,在此基础上得到了同时具有桐油、酚醛树脂、环氧树脂三者特性的新型树脂(如下图 6 所示)。该树脂分子中桐油中的长链结构明显改善了酚醛树脂脆性大、吸水性高等缺点,并且该新型树脂中的桐油改性酚醛树脂还能形成互穿聚合物网络(IPN),从而极大地提高了酚醛树脂的韧性及耐热性。

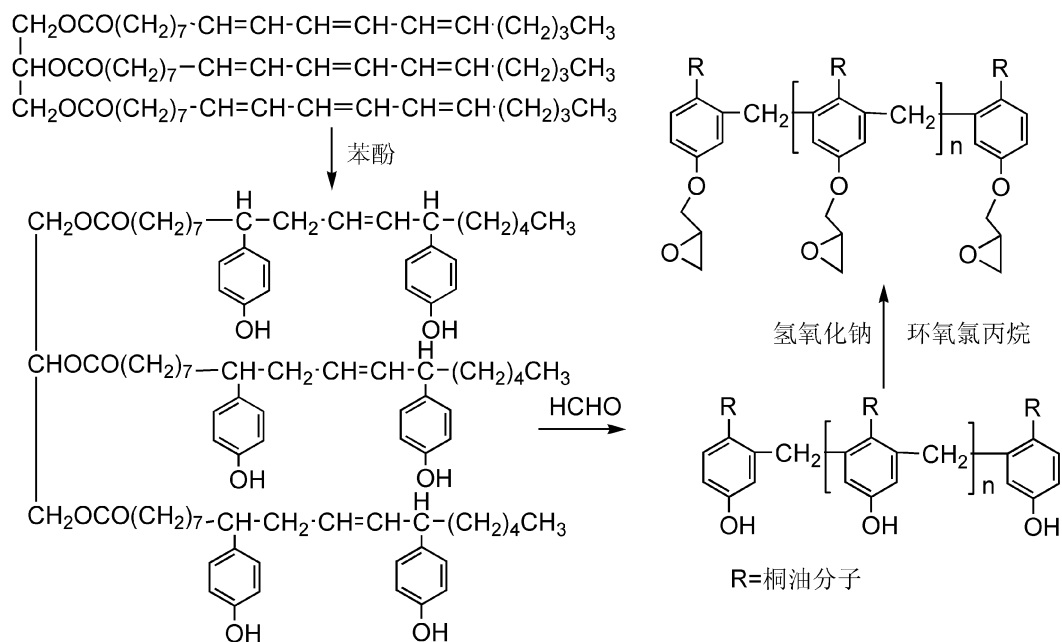


图6 桐油基酚醛环氧树脂合成路线示意图

Figure 6 Synthesis of tung oil modified phenolic epoxy resin

2 松香基环氧树脂及其固化剂

松香是从松树的树干上分泌出的一种微黄至棕红色的脆性、透明的固体天然树脂,是我国另一种重要的天然可再生资源。我国年产松香 60~70 万吨,是世界上最大的松香原产国和出口国,具有世界松香价格的决定权,目前已广泛应用于油漆、肥皂、油墨、胶黏剂和化妆品等领域。它主要由各种异构化的松香酸 $C_{19}H_{29}COOH$ 和少量中性物质组成,其中松香酸是主要成分,约占其总量的 90 % 以上^[11]。随着现代分析技术的进步,现已探明松香酸有九种结构不同的异构体,其中主要的五种异构体:(1)枞酸;(2)新枞酸;(3)左旋海松酸;(4)右旋海松酸;(5)右旋异海松酸(如图 7 所示)^[12]。

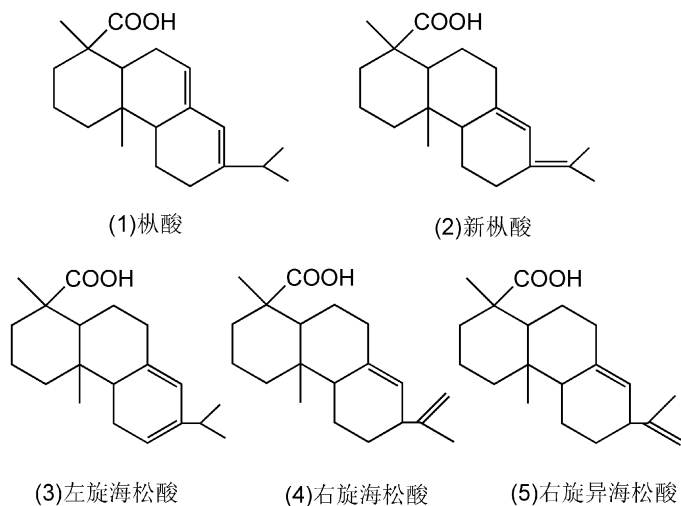


图7 松香酸五种主要的异构体结构式

Figure 7 Five major structures of rosin acids

可以看出,松香酸中含有双键和羧基等活性官能团,方便进行加成、酯化、缩合等多种化学反应,同时其庞大的氢菲环结构具有较高的力学刚性,可与石油基脂肪族或芳香族环状单体媲美,所以松香及其衍

生物已经被作为某些化工原料的替代物应用于高分子合成领域。

2.1 松香基环氧树脂

普通双酚 A 或双酚 F 类环氧树脂因含有芳香族苯环造成耐紫外性能较差,研究和开发高耐候性环氧树脂成为一个重要研究方向。松香酸中含有巨大的氢化菲环结构,具有和脂环族、芳香族相类似的分子刚性,在环氧树脂结构中引入松香的稠环结构可以提高环氧树脂的抗紫外光性能,随着环氧树脂稠环结构数量的增加,相应环氧树脂材料的抗紫外光性能和耐候性能也逐步提高。Maiti 等和 Vandenberg 等利用松香酸中的羧基与环氧氯丙烷反应生成了含单环氧基团的松香基环氧树脂^[13],反应过程如图 8 所示。

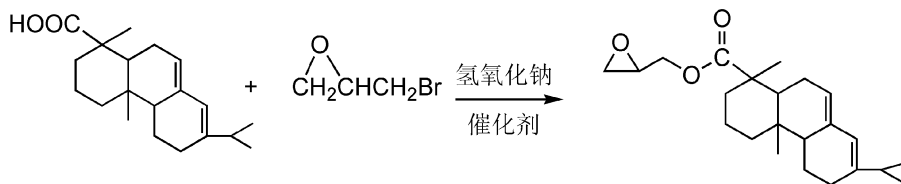


图 8 单官能团松香基环氧树脂的合成路线示意图

Figure 8 Synthesis of one functioned rosin-based epoxy resin

环氧固化物的性能取决于其内分子的交联密度,增加环氧树脂的官能团数量将有利于提高固化物的交联密度。夏建陵等^[14]将松香与丙烯酸经 Diels-Alder 加成反应制成丙烯酸改性松香,该化合物为二元酸,将其进一步与环氧氯丙烷反应得到双官能团的缩水甘油酯型环氧树脂(ARER)。与通用型环氧树脂相比,该类环氧树脂在冲击强度和拉伸强度等方面有所增强。其结构及反应历程分别如图 9 所示:

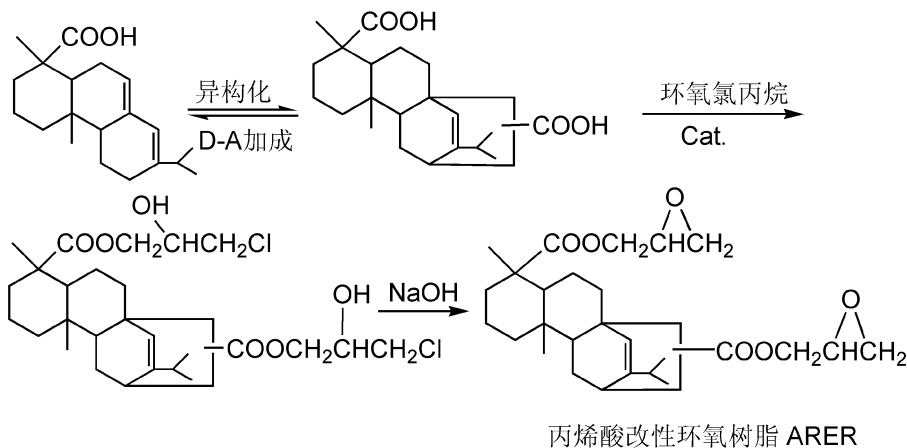


图 9 双官能团松香基环氧树脂的合成路线示意图

Figure 9 Synthesis of double functioned rosin-based epoxy resin

马来海松酸酐(MPA)^[15]是我们熟知的另外一种松香酸衍生物(图 10),由松香酸中具有共轭双键的左旋海松酸与马来酸酐通过 Diels-Alder 加成反应制备得到,合成工艺简单,价格低廉。马来海松酸酐中的氢菲环具有较高的力学刚性和较好的耐候性能,同时分子式中不含有共轭双键,因此弥补了松香本身化学稳定性不高的缺点,是一种重要的化工原料。

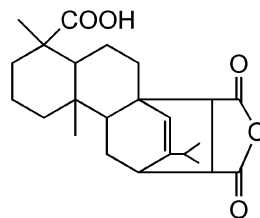


图 10 马来海松酸酐化学结构示意图

Figure 10 The structure of maleopimaric acid anhydrides

孔振武、王定选等利用马来海松酸酐为原料,采用如下图 11 所示的合成路线制备得到了马来海松酸三缩水甘油酯型环氧树脂^[16]。该环氧树脂含有三个环氧基团,常温下即可与聚酰胺等发生固化反应,由于马来海松酸酐稠脂环骨架结构的引入和交联

密度的进一步增加,所得固化产物具有优异的耐热性、力学刚性及紫外光稳定性能,可应用在真空浇注、APG 注射成型的户外型电工绝缘产品中,是一种性能优异的生物基环氧树脂,可以部分替代现有石油基双酚 A 或双酚 F 类环氧树脂。

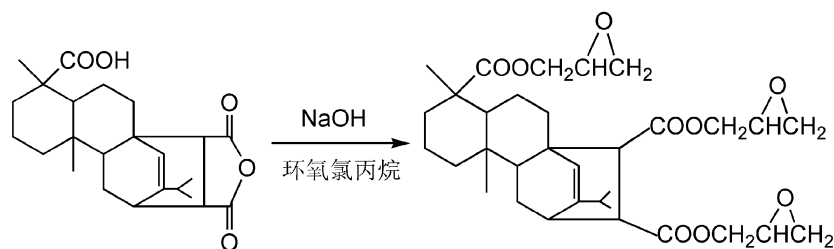


图 11 三官能团松香基环氧树脂的合成路线示意图

Figure 11 Synthesis of three functional rosin-based epoxy resin

聚合松香也是重要的松香改性产品之一。其以二聚松香为主体,含有松香单体、松香烃及松香三聚体等的混合物,由松香中的枞酸型树脂酸通过在光、热或酸性催化剂下发生聚合反应,可能的原因是因为枞酸型树脂酸结构中存在共轭双键,所以能发生聚合反应。聚合松香与松香相比具有色浅、软化点高、不结晶、抗氧化性优良,在有机溶剂中黏度更好,以及酸值低、刚性更大等特点,既可直接使用,又可进一步与多元醇反应酯化成聚合松香酯。黄活阳等^[17]将聚合松香与环氧氯丙烷反应得到的聚合松香基环氧树脂(如图 12),在刚性、抗紫外光性等性能方面明显提高,拓宽了松香基环氧树脂的户外应用范围。

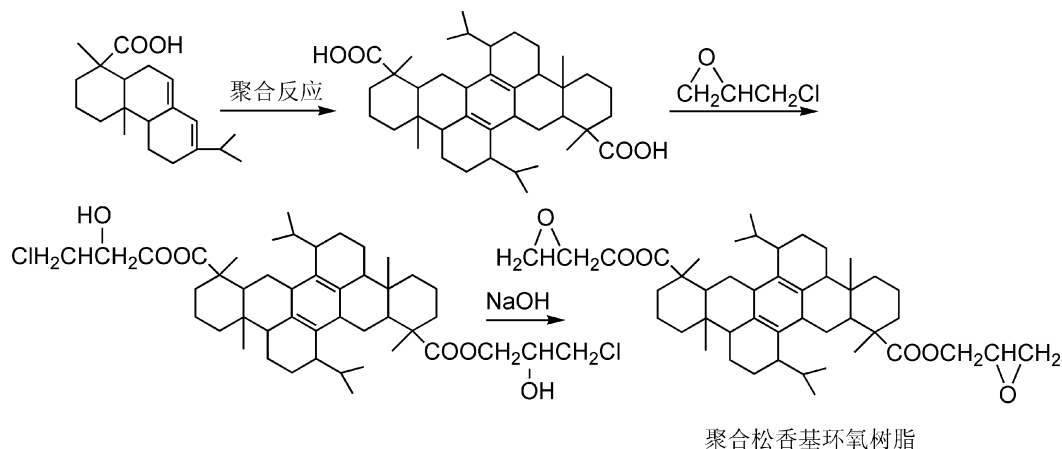


图 12 聚合松香基环氧树脂的合成路线示意图

Figure 12 Synthesis of polymerized rosin epoxy resin

将松香的稠环结构引入环氧树脂结构中,但在其刚性、抗紫外光性能提高的同时,其柔韧性能有所下降。为提高环氧树脂的刚性及抗紫外线功能的同时,也改善环氧树脂的柔性,孔振武等还用马来海松酸酐与二醇的酯化产物合成了一类四官能度柔性的缩水甘油酯型环氧树脂,该化合物具有类似马来海松酸酐型环氧树脂的结构与性能。它的结构如图 13 所示。

2.2 松香基环氧固化剂

松香酸及其衍生物本身就含有可与环氧树脂发生反应的羧基、酸酐等官能团,因此它本身就可以作为环氧树脂固化剂使用。我们在之前的工作中^[18]将马来海松酸酐(MPA)与其结构相类似的石油基环氧固化剂偏苯三酸酐(TMA)固化环氧树脂 DER 662E 对比其性能发现,由 MPA 和 TMA 作为固化剂固化后所得环氧树脂的模量基本相同,但是前者具有略高的玻璃化转变温度。这可能是由于 MPA 和 TMA 在固化环氧树脂 DER 662E 时,具有相同的官能度(都是一个酸酐和一个羧基,官能度为 3),但是 MPA 相对于 TMA 而言,其庞大的氢菲环结构具有更大的空间位阻效应,从而在一定程度上提高了环氧树脂的玻璃化转变温度。

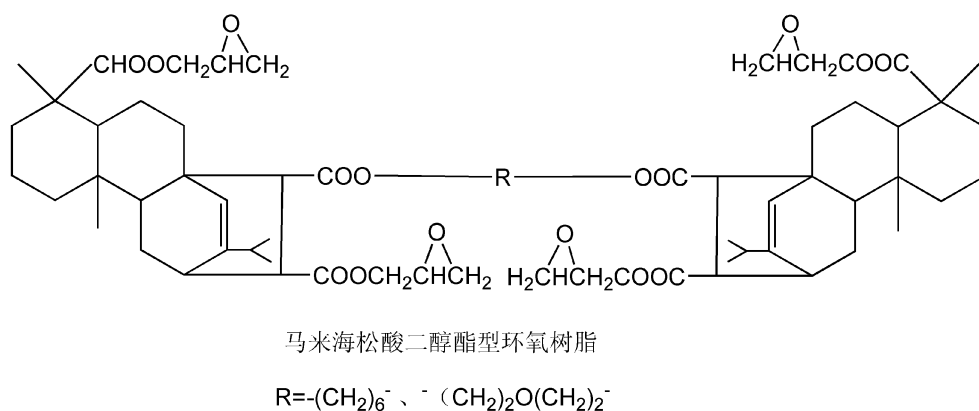


图 13 柔性松香基环氧树脂的合成路线示意图

Figure 13 Synthetic route of rosin-based flexible epoxy resins

表 1 MPA/DER 662E 和 TMA/DER 662E 体系的力学强度、玻璃化转变、热失重温度比较

Table 1 Comparison of mechanical properties, T_g and thermal stability of MPA/DER 662E and TMA/DER 662E system

环氧树脂体系	T_g (°C)	拉伸模量 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	热失重质量 5% 对应温度 $T_{5\%}$ (°C)
TMA/DER 662E	121	2510±21	105±1	378
MPA/DER 662E	127	2450±18	107±2	374

聚酰亚胺以其优异的耐热性能而著称,将酰亚胺结构引入环氧树脂将有利于提高环氧树脂的耐热性能,从而实现其功能化。为提高环氧固化物的热分解温度和玻璃化转变温度, Liu 等^[19] 合成了两种含有松香氢菲环结构的酰亚胺二酸作为环氧树脂的羧酸类固化剂(图 14)。为作对比,以偏苯三酸酐为原料

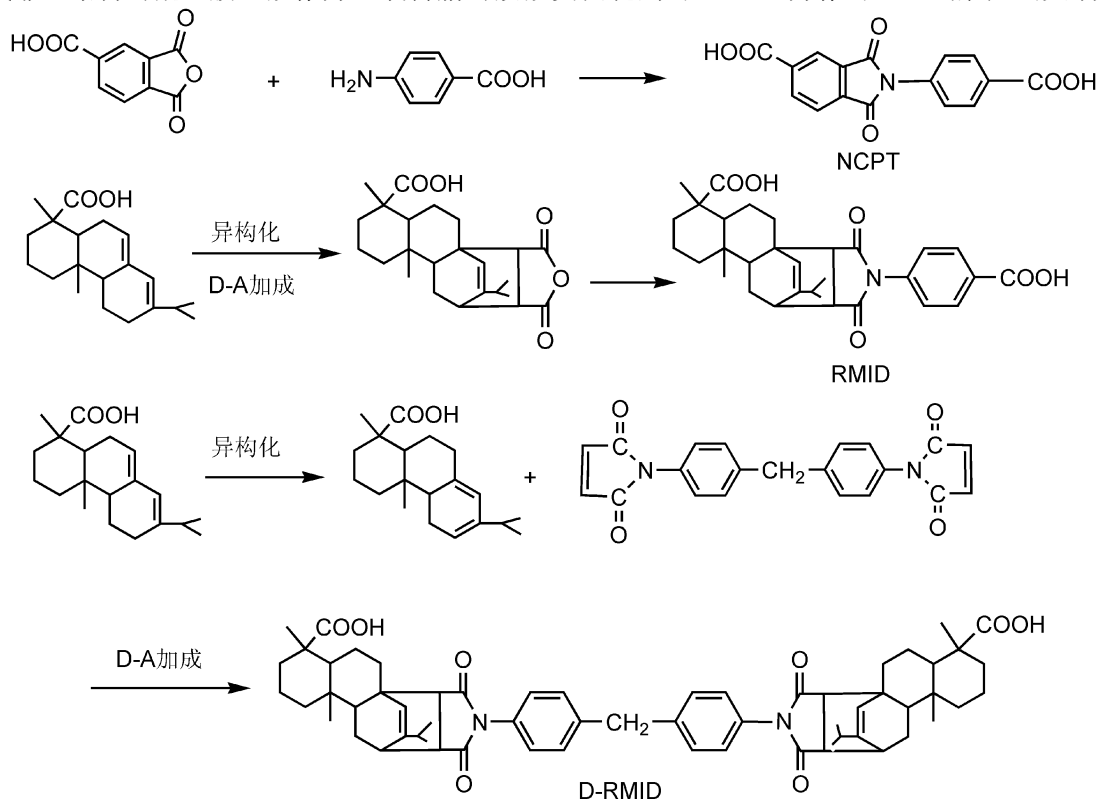


图 14 酸型松香基环氧固化剂合成路线示意图

Figure 14 Synthetic route of rosin-based epoxy resins curing agent

合成出与上两种酰亚胺二酸结构相类似的化合物。研究发现,相对于石油基偏苯三酸酐酰亚胺二酸固化的环氧树脂 DER6224 (NCPT/DER6224),由松香基酰亚胺二酸固化得到的固化物 (RMID/DER6224, D-RMID/DER6224) 玻璃化转变温度提高了 35~45℃,分别达到 141℃ 和 152℃,其拉伸强度和拉伸模量也提高了 20% 以上(图 15)。同时,相对于不含酰亚胺结构的普通环氧树脂固化物而言,酰亚胺结构的引入也极大地提高了他们的热分解温度,其热失重 5% 的温度可达到 350℃ 以上,充分证明了酰亚胺结构在提高环氧树脂固化物热分解温度上的潜力。

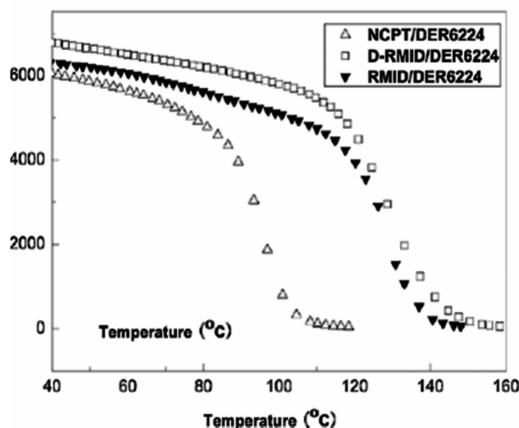


图 15 NCPT/DER6224、RMID/DER6224、D-RMID/DER6224 的 DMA 测试结果^[19]

Figure 15 Dynamic mechanical properties of cured imide-diacid/DER6224 systems

固化剂作为环氧树脂必不可少的成分之一,它本身的化学结构和性能直接影响了环氧树脂固化物的综合使用性能。Wang 和 Liu 等^[20]为了调节松香基固化剂的分子链柔性,从而改善环氧树脂固化物的脆性,以松香酸为原料合成了马来酸酐封端的柔性链型酸酐型环氧固化剂(见图 16),并将该固化剂用于环氧树脂的固化。结果表明,随着两个松香酸酐中间柔性链段的加长,固化物的断裂伸长率也随之而增加。

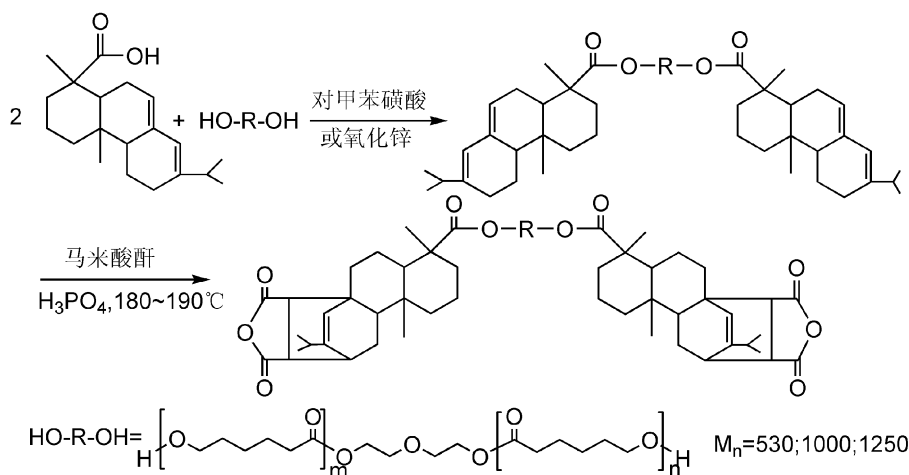


图 16 柔性酸酐型松香基环氧固化剂合成路线示意图

Figure 16 Synthetic route of rosin-based flexible epoxy resins curing agent

综上所述,松香及其衍生物已经广泛应用于环氧树脂和环氧树脂固化剂的合成,我们完全可以通过化学改性来调节其分子结构,从而调节和改善环氧树脂固化物的最终使用性能,满足实际生活中的不同需要。

展望

以可再生植物资源为原料,研究开发新型的生物基热固性树脂,既减少塑料行业对石油资源的依赖,又减少石油基化工原料在生产过程中对环境的污染,具有节约石油资源和保护环境的双重功效。植物资

源合成生物基热固性树脂成本低廉,来源易得,其不同的分子结构可以赋予所合成的树脂特有的性能以适应不同应用领域的性能要求。从“低碳经济”的发展趋势看,生物基热固性树脂的研究具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 黄坤,夏建陵. 化工进展, 2008, 27(10): 1588~1592.
- [2] 刘守贵. 四川化工与腐蚀控制, 2000, 3(5): 21~28.
- [3] 王德中. 环氧树脂生产与应用, 267~268.
- [4] 何守俭, 谢军, 陆印堂. 玻璃钢/复合材料, 1991, (2): 4~11.
- [5] 沈时骏, 鲍素萍, 翟红波, 徐卫兵. 应用化学, 2004, 21(2): 130~134.
- [6] 商士斌, 王丹, 高宏, 王定选. 林产化学与工业, 2006, 26(4): 31~34.
- [7] 黄坤, 夏建陵, 李梅, 丁海洋. 精细化工, 2009, 26(2): 109~114.
- [8] 张鹏, 黄图平. 四川轻化工学院学报, 1997, 10(3): 30~33.
- [9] 聂小安. 林产化工通讯, 2001, 35(1): 14~16.
- [10] 张中林, 邹余筑. 上海化工, 1999, 24 (13): 23~25.
- [11] Coppen J W, Hone G A, Gum N S, et al. Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1995, ch. 1.
- [12] Maiti S, Ray S S, Achintya K. Prog Polym Sci, 1989, 14: 297~338.
- [13] 林贵福, 聂小安. 生物质化学工程, 2009, 43(6): 47~54.
- [14] 夏建陵. 热固性树脂, 2002, 17(6): 1~5.
- [15] 杨东海编译. 松香再加工及利用. 北京: 中国林业出版社, 1984.
- [16] 孔振武, 王定选. 林产化学与工业, 1994, 14: 31~36.
- [17] 黄活阳, 哈成勇, 李因文, 沈敏敏. 林产化学与工业, 2008, 28 (5): 40~44.
- [18] 黄文, 刘小青, 朱锦, 曹迁永. 化学通报, 2011, 74(1): 92~96.
- [19] Liu X Q, Xin W B, Zhang J W. Biores Tech, 2010, 101(7): 2520~2524.
- [20] Wang H H, Liu X Q, Liu B, Zhang J W. Polym Int, 2009, 58(12): 1435~1441.

Research Progress on Bio-based Epoxy and Epoxy Curing Agent

HUANG Wen^{1,2}, JIANG Yan-hua¹, ZHU Jin¹, LIU Xiao-qing¹, CAO Qian-yong²

(1. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;

2. Department of Chemistry, NanChang University, NanChang 330031, China)

Abstract: Bio-based polymers derived from renewable resource. It has considerable economical and environmental value. Both tung oil and rosin are important renewable resources in our country. In the times of converting biomass into chemical raw materials due to the environmental pollution and diminishing petroleum oil reserves, they have been widely used in polymeric materials synthesis and modification. The research on bio-based thermosetting resin has considerable value and bright future. In this paper, the research status of tung oil and rosin being used to synthesize bio-based epoxy or curing agents was reviewed.

Key words: Tung oil; Rosin; Bio-based epoxy; Epoxy curing agent