

固有阻燃性生物基环氧树脂的研究

李晓丹¹ 刘小清¹ 胡心雨¹ 刘小平¹ 何 瑞¹ 刘宏宇¹ 申 渝² 罗志清³ 唐 伟³

(1.重庆工商大学环境与资源学院,催化与环境新材料重庆市重点实验室,重庆 400067;
2.重庆工商大学智能制造服务国际科技合作基地;3.清远市齐力合成革有限公司,重庆 400067)

摘 要 通过化学反应方法用反应性阻燃剂对环氧树脂进行改性,可以避免阻燃剂迁移至环氧树脂表面,从而保护树脂的力学性能。随着反应性生物基阻燃剂和环氧树脂的迅速发展,高生物质含量的阻燃型生物环氧树脂的生产受到了人们的广泛关注。综述了具有固有阻燃性的生物基环氧树脂的最新进展。

关键词 生物基环氧树脂,阻燃性,热固性复合材料,阻燃剂

中图分类号 TQ311

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0048-03

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.011

Research on bio-based epoxy resin with inherent flame retardancy

Li Xiaodan¹ Liu Xiaoqing¹ Hu Xinyu¹ Liu Xiaoping¹ He Rui¹ Liu Hongyu¹
Shen Yu² Luo Zhiqing³ Tang Wei³

(1.College of Environment and Resources,Chongqing Key Laboratory of Catalysis and
New Environmental Materials,Chongqing Technology and Business University,Chongqing 400067;
2.National Research Base of Intelligent Manufacturing Service,Chongqing Technology and
Business University;3.Qingyuan City Qili Synthetic Leather Co.,Ltd.,Chongqing 400067)

Abstract Although the introduction of flame retardant (FR) additives to epoxy matrices has been a major strategy to induce flame retardancy,negative impact on mechanical properties and migration of FRs to the materials' surface remained unresolved issues.Tailoring epoxy chains with chemical bonded reactive flame retardants to epoxy resins would be the solution to avoid migration of FRs to surface,along with protecting mechanical properties of resin.With the rapid development of reactive bio-based FRs and epoxy resins,production of flame retardant bio-epoxy with high biomass content has attracted much interest.The latest progress in bio-epoxy resins with inherent flame retardancy was reviewed.

Key words bio-based epoxy resin,flame retardancy,thermoset composite,flame retardant

环氧树脂具有多种优异综合性能,例如在恶劣条件下具有较好的机械性能、耐化学性和形状完整性,其中油基双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)树脂约占世界环氧树脂使用量的 90%。DGEBA 主要是通过双酚 A(BPA)与环氧氯丙烷(ECH)在氢氧化钠介质中反应制得的^[1]。尽管其拥有优异的耐化学性、附着力和机械性能,但其制备和使用存在原料不可再生、有毒性和环保性能差等问题^[2-5]。

目前,科研工作者投入大量精力研究可再生资源(例如植物油)的生物基环氧树脂^[6-7],如木质

素^[8]、松香酸^[9]、单宁^[10]、腰果酚^[11]和衣康酸^[12]等代替传统石油基 DGEBA。总体而言,生物基环氧树脂的性能与商用 DGEBA 几乎相同,但二者也同样有着较高的可燃性,这阻碍了它们在交通运输、建筑和电子等行业的应用^[13-17]。目前,可通过两种手段提高阻燃性:第一,研制低燃烧能成炭环氧单体^[10];第二,通过物理共混或化学键合反应将阻燃剂添加到环氧树脂中^[18]。目前,生物基环氧树脂和生物基阻燃剂的研发在同时进行,它们都与全生物基环氧树脂的设计密切相关^[19-23]。以下重点介绍阻

收稿日期:2020-02-04;修回日期:2021-02-27

基金项目:重庆市技术创新与应用发展专项面上项目(cstc2019jscx-msxmX0050);重庆市教委科学技术研究项目(KJQN201900829);催化与功能有机分子重庆市重点实验室开放基金(CQCM-2017-02);重庆工商大学校内项目(1952015)

作者简介:李晓丹(1985-),女,副教授,博士,主要研究方向为高性能基体树脂、功能复合材料,E-mail:12345ruby@163.com。

燃性生物基环氧树脂的最新进展。

1 固有阻燃性生物基环氧树脂

Miao 等^[24]比较了用甲基六氢邻苯二甲酸酐(MHHPA)固化的生物基双(2-甲氧基-4-(环氧乙烷-2-基甲基)苯基)呋喃-2,5-二羧酸酯(EUFU-EP)与商业 DGEBA 的可燃性,包括点燃时间(TTI)、放热率峰值(pHRR)和放热总量(THR)等参数。结果发现,除了 TTI 值相同外,EUFU-EP 的 pHRR 和 THR 值均较低,表明其阻燃性能较高。这主要是由于 EUFU-EP 中存在芳族结构,其较高的玻璃化转变温度(T_g)导致炭含量较高。尽管 EUFU-EP/MHHPA 的交联密度低于 DGEBA/MHHPA,但由于 EUFU-EP 主链中存在呋喃和芳族结构,使 EUFU-EP/MHHPA 的机械性能得以改善。

Dai 等^[25]研究表明,用 4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)固化的黄豆苷元(DGED)生物基二缩水甘油醚比石油基 DGEBA 活性更高。这是由于 DGED 中含有不饱和双键,在固化过程中,DGED 的黏度增加快于 DGEBA。因此,DGED/DDM 的热机械性能高于 DGEBA/DDM。从可燃性的角度来看,DGED 在燃烧过程中会在表面形成焦炭,保护底层形成热传递,在很小的火焰下 3s 内便自熄。由于没有进行锥形量热法之类的补充火焰测试,考虑到凝聚相对材料阻燃性能的影响,还难以解释该系统的阻燃性。

Wan 等^[26]通过连接两个末端基团环氧化的丁香酚分子来合成生物环氧树脂(DEU-EP),生产出一种具有很高生物基含量(质量分数达 70%)的产物。该产物是用 DDM 固化的。他们使用无模型等转化方法研究了生物环氧树脂的固化动力学机理,并发现主链中添加的丁香酚成分,以及它们的排列方式对 DEU-EP/DDM 的固化过程有很大影响,可提高其机械性能、高温炭化能力和耐燃性。还有报道称,DEU-EP/DDM 树脂在 800℃ 时残留 38% 的炭,几乎是 DGEBA/DDM 残留量的两倍。此外,DEU-EP 的 pHRR(201kW/m²)和 THR(16.3kJ/m²)远低于 DGEBA。实验发现,DEU-EP 在 10s 内自熄,这证明其本身具有阻燃性。然而随着 DEU-EP 聚合物链的自由体积和分子迁移率的增加,在 114℃ 的较高玻璃化温度下,DEU-EP 的储能模量突然下降。后来,他们^[27]进一步研发了丁香酚的双功能环氧树脂(TPEU-EP),独特的全芳族酯骨架赋予其更高的阻燃性。尽管与商业 DGEBA 相比,TPEU-EP 的交联密度较低,但其机械性能增强,这

归因于 TPEU-EP 的芳族结构。

2 阻燃剂骨架改性生物基环氧树脂

2.1 含硅阻燃剂

硅化合物可提高环氧树脂的阻燃性,是由于在冷凝相中形成了残留物,以及在气相中存在自由基^[28-30]。Li 等^[31]将环氧化丁香酚生物环氧树脂(EPEU)与具有不同长度和化学结构的含硅桥连接,发现与商业 DGEBA 相比,所制备的含硅生物环氧树脂的可燃性得到显著改善,其商业极限氧指数值(LOI)达到 31%,较 DGEBA(22.8%)有所提高。这是由于苯基的碳酸化以及 Si—O 向表面迁移,形成了一层烧蚀层,从而避免了氧气和燃料穿透燃烧层。此外,随着硅氧烷链长的增加,所制备的含硅生物环氧树脂的黏度降低,从而减缓了环氧树脂的固化反应。

2.2 含磷阻燃剂

关于含磷化合物的阻燃效应,已有大量的研究工作,这些工作主要得益于凝聚相的成炭作用^[28,32]。Ménard 等^[20]以嵌入的二缩水甘油基单磷酰间苯三酚为反应型阻燃剂,其由三缩水甘油基间苯三酚(P3EP)中的可再生资源间苯三酚衍生而来。实验发现,嵌入 P3EP 中的磷阻燃剂会降低环氧树脂的热稳定性,但阻燃性能明显提高。

Ma 等^[33]报道了一种含磷生物环氧树脂(EADI),其以衣康酸(IA)和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)为原料,可用作 DGEBA 体系中的生物基阻燃剂。结果表明,DGEBA/EADI 体系的力学性能和热性能与 DGEBA 体系相似,在 LOI、煤焦含量和燃烧时间等方面均显著提高了生物基体系的阻燃性能。

Lligadas 等^[34]合成了两种不同的环氧化单体:10-十一碳烯酰基甘油三酸酯(UDTGE)和 3,4,5-三(10-十一碳酰氧基)苯甲酸甲酯(UDBME)。为提高阻燃性能,分别在环氧树脂结构中加入 10-[2',5'-双(9-环氧乙烷基-壬酰氧基)苯基]-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-Ⅲ)和双(间氨基苯基)甲基氧化膦(BAMPO)作为阻燃剂和固化剂。结果表明,由于 UDBME 的化学结构中含有芳香基团,其玻璃化转变温度高于 UDTGE。然而,加入含磷阻燃剂后,其交联密度降低从而导致玻璃化转变温度降低。从可燃性的角度来看,加入含磷的 DOPO-Ⅲ 和 BAMPO 可以提高 LOI 和炭化残留物。但是,需要进行更准确和可靠的测试才能全面分析

该系统的火焰行为性能。

3 结语

利用可再生资源生产的生物环氧树脂有望成为 DGEBA 的绿色替代品。就机械性和热性能而言,这种树脂具有与商业 DGEBA 相当的性能。然而,生物基环氧树脂的可燃性更高,这一问题可通过嵌入阻燃剂或合成具有高炭产率的生物环氧树脂来解决。

迄今为止,对生物环氧树脂的可燃性的研究不多,一般都认为生物环氧树脂体系的阻燃性较差,需要进一步提高。另一方面,来源于可再生资源的多酚类物质为阻燃性全生物环氧树脂的制备提供了可能,值得深入研究。例如 Qi 等^[35]分别用单宁酸(TA)和组氨酸(His)作为固化剂和促进剂来固化环氧化大豆油(ESO)。ESO 和 TA 之间的固化反应相对较慢,但是添加 His 可以显著地提高固化速率。ESO/TA 树脂的热稳定性好,但是该系统的火焰行为尚待研究。

参考文献

- [1] Shibata M, Ohkita T. Fully biobased epoxy resin systems composed of a vanillin-derived epoxy resin and renewable phenolic hardeners[J]. *Eur Polym J*, 2017, 92: 165-173.
- [2] Kumar S, Krishnan S, Mohanty S, et al. Synthesis and characterization of petroleum and biobased epoxy resins: a review[J]. *Polym Int*, 2018, 67(7): 815-839.
- [3] Huang Y, Wong C, Zheng J, et al. Bisphenol A (BPA) in China: a review of sources, environmental levels, and potential human health impacts[J]. *Environ Int*, 2012, 42: 91-99.
- [4] Valentino R, D'Esposito V, Ariemma F, et al. Bisphenol A environmental exposure and the detrimental effects on human metabolic health: is it necessary to revise the risk assessment in vulnerable population? [J]. *J Endocrinol Invest*, 2016, 39(3): 259-263.
- [5] Corrales J, Kristofco L A, Steele W B, et al. Global assessment of bisphenol A in the environment: review and analysis of its occurrence and bioaccumulation[J]. *Dose-Response*, 2015, 13(3): 15593258-15598308.
- [6] Das G, Karak N. Vegetable oil-based flame retardant epoxy/clay nanocomposites[J]. *Polym Degrad Stab*, 2009, 94(11): 1948-1954.
- [7] Jin F L, Park S J. Thermomechanical behavior of epoxy resins modified with epoxidized vegetable oils[J]. *Polym Int*, 2008, 57(4): 577-583.
- [8] Malutan T, Nicu R, Popa V I. Lignin modification by epoxidation[J]. *BioResources*, 2008, 3: 1371-13767.
- [9] Atta A M, Mansour R, Abdou M I, et al. Epoxy resins from rosin acids: synthesis and characterization[J]. *Polym Adv Technol*, 2004, 15(9): 514-522.
- [10] Benyahya S, Aouf C, Caillol S, et al. Functionalized green tea tannins as phenolic prepolymers for bio-based epoxy resins[J]. *Ind Crops Prod*, 2014, 53: 296-307.
- [11] Kanehashi S, Yokoyama K, Masuda R, et al. Preparation and characterization of cardanol-based epoxy resin for coating at room temperature curing[J]. *J Appl Polym Sci*, 2013, 130(4): 2468-2478.
- [12] Ma S, Liu X, Jiang Y, et al. Bio-based epoxy resin from itaconic acid and its thermosets cured with anhydride and comonomers[J]. *Green Chem*, 2013, 15(1): 245-254.
- [13] Vahabi H, Saeb M R, Formela K, et al. Flame retardant epoxy/halloysite nanotubes nanocomposite coatings: exploring low-concentration threshold for flammability compared to expandable graphite as superior fire retardant[J]. *Prog Org Coat*, 2018, 119: 8-14.
- [14] Vahabi H, Jouyandeh M, Cochez M, et al. Short-lasting fire in partially and completely cured epoxy coatings containing expandable graphite and halloysite nanotube additives[J]. *Prog Org Coat*, 2018, 123: 160-167.
- [15] Rakotomalala M, Wagner S, Döring M. Recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications[J]. *Materials*, 2010, 3(8): 4300-4327.
- [16] Perret B, Scharrel B, Stöck, et al. Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation[J]. *Eur Polym J*, 2011, 47(5): 1081-1089.
- [17] Wang X, Hu Y, Song L, et al. Flame retardancy and thermal degradation mechanism of epoxy resin composites based on a DOPO substituted organophosphorus oligomer[J]. *Polymer*, 2010, 51: 2435-2445.
- [18] Ménard R, Negrell C, Ferry L, et al. Synthesis of biobased phosphorus-containing flame retardants for epoxy thermosets comparison of additive and reactive approaches[J]. *Polym Degrad Stab*, 2015, 120: 300-312.
- [19] Costes L, Laoutid F, Brohez S, et al. Bio-based flame retardants: when nature meets fire protection[J]. *Mater Sci Eng: R Rep*, 2017, 117: 1-25.
- [20] Ménard R, Negrell C, Fache M, et al. From a bio-based phosphorus-containing epoxy monomer to fully bio-based flame-retardant thermosets[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(87): 70856-70867.
- [21] Mauldin T C, Zammarano M, Gilman J W, et al. Synthesis and characterization of isosorbide-based polyphosphonates as biobased flame-retardants[J]. *Polym Chem*, 2014, 5(17): 5139-5146.
- [22] Marosi G, Szolnoki B, Bocz K, et al. Fire-retardant recyclable and biobased polymer composites, novel fire retardant polymers and composite materials[M]. Elsevier, 2017: 117-146.
- [23] Liang S, Neisius N M, Gaan S. Recent developments in flame retardant polymeric coatings[J]. *Prog Org Coat*, 2013, 76(11): 1642-1665.

(下转第 55 页)