

## 宁波材料所在生物基环氧树脂研究方面取得新进展

文章来源：宁波材料技术与工程研究所

发布时间：2013-09-26

【字号：小 中 大】

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，也减少了石油基原料生产过程中对环境的污染，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“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。目前，有关生物基塑料的研究主要局限于淀粉塑料、纤维素基材料、PLA、PHBV等一些天然高分子或热塑性材料，对于生物基热固性树脂特别是生物基环氧树脂的研究相对较少。并且占全球环氧树脂市场90%左右的双酚A环氧，其原料双酚A被证明具有很强的生理毒性，目前已被多个国家禁用于人体接触的领域。因此，以可再生的生物基原料合成无双酚A结构的环氧树脂，不管从能源、环境还是从解决双酚A的生理毒性问题方面考虑，都具有重大意义。

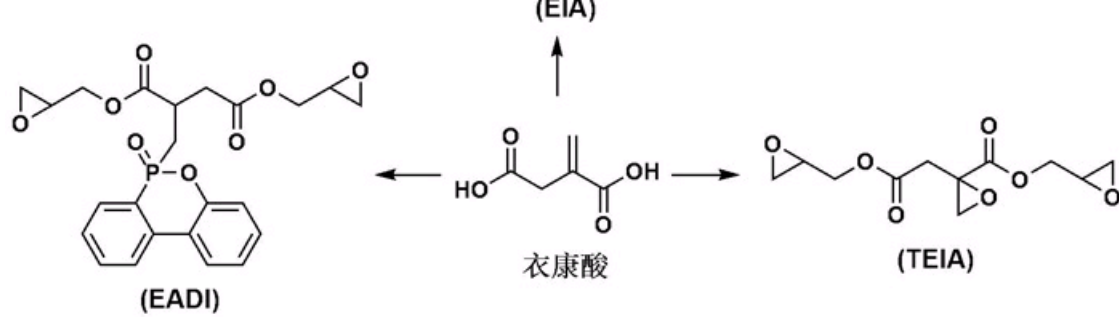
衣康酸，又名亚甲基丁二酸，是一种重要的生物基原料，可由生物发酵技术制备得到，由于它广阔的应用前景和较低的价格，已被美国能源部评选为最具发展潜力的12种生物基平台化合物之一。最近，中科院宁波材料技术与工程研究所生物基高分子材料团队在刘小青研究员和朱锦研究员的带领下，以衣康酸起始原料，合成制备了一种含双键的衣康酸基环氧树脂(EIA)。该环氧树脂环氧值高(大于0.62)，经固化后各项性指标到达或优于现有结构相似的石油基环氧树脂，并且由于双键的存在，可以引入双键单体使其性能得到进一步调节，同时由于合成过程简单，价格低廉，具有很好的应用前景。有关研究结果发表在英国皇家化学会旗下期刊*Green Chemistry* (IF=6.82) (*Green Chem.*, 2013, 15, 245 - 254., Paper) 上。该项技术已申请国家发明专利3项(201110245232.X; 201210196485.7; 201210196521.X)。

考虑到衣康酸分子结构中含有碳碳双键，生物基高分子材料团队就设想通过双键的一些反应在衣康酸环氧的结构中引入一些功能性结构，考虑到容易燃烧是高分子材料的一个通病，因此将阻燃性好、又能与碳碳双键反应的DOPO引入到了衣康酸环氧结构中，得到了含磷衣康酸基环氧树脂(EADI)。EADI固化物表现出优异的自阻燃性(UL-94 V0级别)，其他性能也与双酚A环氧相当。同时用EADI改性双酚A环氧，也具有非常好的阻燃效果。EADI在作为自阻燃环氧树脂、活性阻燃剂方面具有一定的应用潜力。该项技术已申请国家发明专利2项(201310035530.5, 201310034348.8)。

考虑到EIA是一种低聚物，双键又是固化过程中利用的，生物基高分子材料团队就设想合成一种把双键也变成环氧基团的环氧单体，粘度可能会更低，环氧值会更高。通过这样的设想，设计合成了高环氧值(1.16)，低粘度(0.92 Pa·s, 25℃)和固化活性高的环氧树脂(TEIA)。由于高环氧值，以TEIA为基体容易得到高性能的材料，同时材料性能也可以得到大幅度调节。由于低粘度和高活性，TEIA体系在某些领域就会表现出比双酚A环氧更加优异的加工性能。TEIA作为高性能环氧树脂应用方面具有一定的潜力。相关结果发表于国际期刊*ChemSusChem* (IF=7.475) (*ChemSusChem*, 2013, 10.1002/cssc.201300749, Paper) 上。该项技术已申请国家发明专利1项(201310042243.7)。

可见，衣康酸在替代双酚A合成环氧树脂方面，具有巨大的潜力和发展空间。

该项工作得到了国家“973”项目(2010CB631100)、国家自然科学基金(51203176, 51003116)、中国博士后基金(2013M540504)、浙江省博士后基金(Bsh1201011)，宁波市自然科学基金(2012A610095)和材料所所长基金的支持。



EIA, EADI和TEIA的结构示意图

打印本页

关闭本页