

## 木质素及溴化木质素对合成环氧树脂热性能的影响

丁婷婷, 李倩, 金贞福

(浙江农林大学 工程学院, 浙江 杭州 311300)

**摘要:** 四溴双酚 A 型环氧树脂(tetrabromobisphenol A type epoxy resin, TBEP)广泛应用于电子、航空航天工业, 但因成本高, 大规模应用受到一定的限制。以溴化木质素替代四溴双酚 A 制备阻燃性、耐热性高, 成本低、可再生、环境友好的环氧树脂具有重要意义。以木质素和溴化木质素为原料, 与双酚 A 混合制备环氧树脂, 研究木质素添加量及溴化木质素对环氧树脂热性能的影响。结果表明: 木质素-双酚 A 型环氧树脂 (lignin base bisphenol A type epoxy resin, LBEP)的热稳定性较 TBEP 高; 当添加摩尔分数 10%的木质素时, LBEP 失重起始温度和峰值温度分别比 TBEP 高 4.4 °C 和 68.9 °C, 失重率低 3.8%; 溴化木质素-双酚 A 型环氧树脂(bromided lignin bisphenol A type epoxy, Br-LBEP)较 LBEP 的失重起始温度和峰值温度分别高 112.2 °C 和 93.7 °C, 热失重率低 2.1%。表明 Br-LBEP 热稳定性较 LBEP 高, 以溴化木质素替代四溴双酚 A 制备耐热性环氧树脂具有可行性。图 5 表 2 参 10

**关键词:** 林业工程; 溴化改性木质素; 木质素添加量; 双酚 A; 环氧树脂; 热性能

**中图分类号:** S718.41; TQ323.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0756(2018)03-0562-05

## Effects of lignin and brominated lignin on the thermal properties of epoxy resin

DING Tingting, LI Qian, JIN Zhenfu

(School of Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China)

**Abstract:** Tetrabromobisphenol A epoxy resin is widely used in the electronics and aerospace industries, but application is limited due to high costs. The aim of this study was to determine the effects of lignin and brominated lignin on thermal properties of epoxy resin. Lignin and brominated lignin were mixed with bisphenol A and reacted with epichlorohydrin to produce epoxy resin. Then, thermal properties of the epoxy resin were tested. Results showed that when the lignin content (*M:M*) was 10%, temperatures for mass loss were higher than that of bisphenol A epoxy resin (the initial temperature was 4.4 °C higher and the peak temperature was 68.9 °C higher), and the mass loss was 3.8% lower. Temperatures for mass loss of brominated lignin-bisphenol A epoxy resin (Br-LBEP) were higher than that of LBEP (initial temperature 112.2 °C higher and peak temperature 93.7 °C higher) with the mass loss being 2.1% lower. Thus, brominated lignin improved thermal properties and could be used instead of tetrabromobisphenol A to produce high thermal property epoxy resin. [Ch, 5 fig. 2 tab. 10 ref.]

**Key words:** forest engineering; brominated lignin; lignin content; bisphenol A; epoxy resin; thermal property

环氧树脂(epoxy resin, EP)经过固化后具有优异的黏接强度、介电性能、机械性能、耐腐蚀、热稳定性等性能, 被广泛应用于涂料、胶黏剂、保温隔热、电子电器材料等领域。溴化环氧树脂是近年来发

收稿日期: 2017-03-08; 修回日期: 2017-04-17

基金项目: 浙江省大学生科技创新活动计划(新苗人才计划)项目(2016R412046); 国家自然科学基金资助项目(31670597, 51603189); 中日政府间科技合作联委会联合研究项目(2016YFE0125800); 浙江省林业产品制造产业团队项目(2013TD17); 浙江省青年基金资助项目(LQ14C160004)

作者简介: 丁婷婷, 从事生物质能源与材料研究。E-mail: 1515397176@qq.com。通信作者: 金贞福, 教授, 博士, 从事木材化学、生物质废弃物材料开发和综合利用。E-mail: jinzhenfuzj@126.com

展起来的一种新型环氧树脂, 具有优异的阻燃性、热稳定性能, 广泛用于绝缘材料、印刷电路板、航空航天等领域<sup>[1]</sup>。目前, 溴化环氧树脂多以四溴双酚 A (tetrabromobisphenol A, TBA) 为原料, 四溴双酚 A 来源于石化工业, 虽然具有优良的阻燃性能, 但环境负荷重, 成本较高, 大规模应用受到限制<sup>[2]</sup>。木质素是自然界能提供可再生芳香族化合物的唯一非石化资源, 木质素结构中的酚、醇羟基等可参与环氧化反应, 羰基可与环氧基团发生交联反应, 大量的苯环刚性基团可使环氧树脂产品具有绝缘性、热稳定性、耐溶剂性、机械性等特性<sup>[3]</sup>, 因此, 以溴化改性木质素替代四溴双酚 A 制备阻燃性、耐热性高, 成本低、可再生、环境友好的环氧树脂, 具有重要的现实意义<sup>[4-8]</sup>。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

木质素购自福建省龙溪永丰茂纸业, 固体, 浅棕色粉末, 纯度约 67.7%; 质量分数 30% 过氧化氢、聚醚胺 D-230 (固化剂) 和异丙醇购自国药集团; 双酚 A (bisphenol A, BPA) 和环氧氯丙烷 (epichlorohydrin, ECH) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 氢氧化钠粉剂购自江苏彤晟化工厂; 甲基硅油购自浙江荣成有机硅材料有限公司。

### 1.2 试验方法

1.2.1 木质素的溴化改性 木质素吸水性较强, 使用前需在 105 °C 下干燥至绝干。称取 10 g 木质素至反应釜中, 加入 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的氢氧化钠水溶液 200.0 mL, 80 °C 下水浴搅拌至完全溶解; 逐滴加入 10 g 液溴和 6.7 mL 过氧化氢水溶液, 80 °C 下反应 120 min。反应结束后, 将混合溶液倒入异丙醇中充分洗涤 3 次, 然后干燥、粉碎, 过 100 目筛, 得到淡黄褐色的溴化改性木质素粉末。

1.2.2 环氧树脂的制备 木质素按摩尔分数 0%, 5%, 10%, 15%, 20% 与双酚 A 混合, 溴化木质素按摩尔分数 10% 与双酚 A 混合, 以质量浓度 30% 的氢氧化钠为催化剂, 在 80 °C 水浴下与环氧氯丙烷反应制得黏稠的木质素/溴化木质素-双酚 A 环氧树脂。将环氧树脂按 10% 摩尔分数与固化剂混合后, 在 80 °C 下真空抽滤 40 min, 以去除多余的环氧氯丙烷、水分以及气泡; 将环氧树脂液体倒入聚四氟乙烯模具中恒温固化、脱模, 即得到固化的环氧树脂, 分别记为双酚 A 型环氧树脂 (BEP)、木质素-双酚 A 型环氧树脂 (LBEP<sub>5</sub>, LBEP<sub>10</sub>, LBEP<sub>15</sub>, LBEP<sub>20</sub>) 和溴化木质素-双酚 A 型环氧树脂 (Br-LBEP<sub>10</sub>)。

1.2.3 分析与测试 ① 红外分析。溴化钾压片法制备样品, 岛津 IRPrestige-21 型傅立叶红外光谱仪作红外分析。测试波数扫描范围为 4 000~500 cm<sup>-1</sup>, 扫描分辨率为 1 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数为 32 次。② 热失重分析。称取 8 mg 样品置于氧化铝 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 坩埚, 在氮气保护下作同步热分析 (TGA-Q 同步热分析仪, 美国), 温度为 40~600 °C, 升温速率为 10 °C·min<sup>-1</sup>。③ 溴的测定。参考 GB/T 9872-1998《氧瓶燃烧法测定橡胶制品中溴和氯的含量》, 用离子检测法 (IC 法) 测定卤素 (溴 Br)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同木质素摩尔分数对双酚 A 型环氧树脂热性能的影响

不同木质素摩尔分数的木质素-双酚 A 型环氧树脂 (LBEP<sub>5</sub>, LBEP<sub>10</sub>, LBEP<sub>15</sub>, LBEP<sub>20</sub>) 和双酚 A 型环氧树脂 (BEP) 的红外吸收光谱特征类似 (图 1), 1 607 cm<sup>-1</sup> 和 1 512 cm<sup>-1</sup> 属于苯环的骨架振动; 1 267 cm<sup>-1</sup> 处出现较强的环氧基环的伸缩振动峰<sup>[9]</sup>; 932 cm<sup>-1</sup> 处为环氧基的 C—C 与 C—O 的耦合振动峰; 1 095 cm<sup>-1</sup> 处为仲醇 C—O—C 键的伸缩振动特征吸收峰; 1 040 cm<sup>-1</sup> 处为芳香核 C—O—C 键的对称伸缩振动特征吸收峰; 827 cm<sup>-1</sup> 处为苯环 C—H 的面外弯曲振动峰<sup>[10]</sup>。推测木质素酚羟基与环氧氯丙烷发生环氧化反应, 可替代部分双酚 A 制备环氧树脂。

木质素是自然界天然大分子中极少同时具有热塑性和玻璃化性质的材料之一, 在其玻璃化温度以上时, 木质素变黏, 产生了黏着力。对木质素和 BPA 作差示扫描量热 (DSC) 分析表明 (图 2), BPA 的玻璃转化温度为 157.2 °C, 木质素的玻璃转化温度为 171.5 °C; 木质素玻璃转化温度高于 BPA, 说明木质素的热稳定性优于 BPA。

双酚 A 型环氧树脂和不同木质素-双酚 A 型环氧树脂的热重 (TGA 和 DTA) 分析数据列于表 1。由表 1 可知: 木质素-双酚 A 型环氧树脂 LBEP 的热失重速率稍低于双酚 A 型环氧树脂 BEP, 但相差不大。

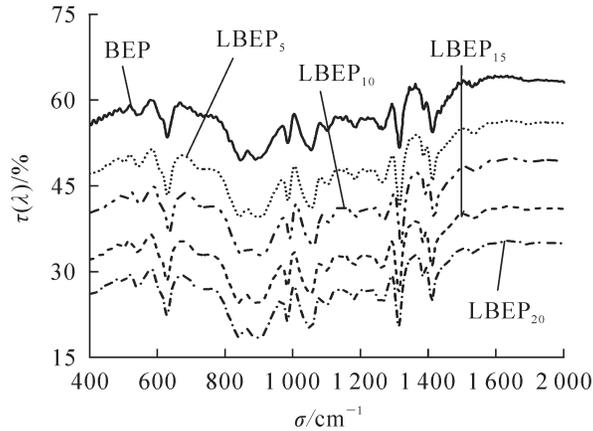


图1 不同摩尔分数木质素的LBEP红外光谱图

Figure 1 Infrared spectra of LBEP with different lignin contents

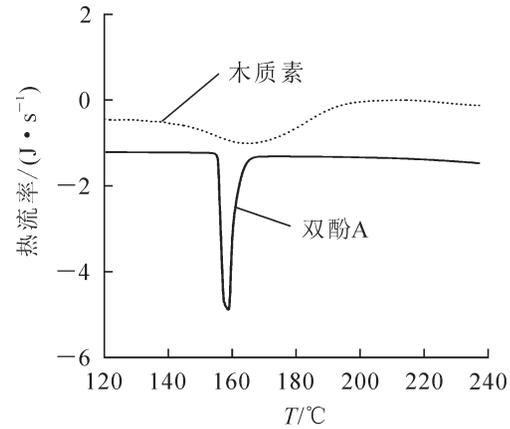


图2 木质素和双酚A的差示扫描量热图

Figure 2 DSC curves of lignin and BPA

600 °C时BEP的失重率为68.7%，LBEP的失重率为64.3%；BEP在282.9 °C出现明显的热分解峰，而LBEP在291.5 °C才出现热分解峰；说明木质素的加入提高了合成树脂的分解温度。同时发现LBEP热失重的起始温度、拐点温度和终止温度均高于BEP，并且随着木质素的增加呈先上升后下降的趋势；当木质素摩尔分数为10%时，拐点温度和终止温度分别为276.4 °C和376.3 °C，分别比BEP高14.9 °C和68.9 °C，失重率也比BEP低3.8%。表明添加木质素可提高木质素-双酚A型环氧树脂的热稳定性。

表1 双酚A型环氧树脂和不同木质素-双酚A型环氧树脂的热分解特征

Table 1 Thermal characteristics of BEP and LBEP<sub>5</sub>, LBEP<sub>10</sub>, LBEP<sub>15</sub>, LBEP<sub>20</sub>

样品	起始温度/°C	拐点温度/°C	终止温度/°C	失重率/%	峰值温度/°C
BEP	256.4	261.5	307.4	89.1	282.9
LBEP <sub>5</sub>	256.1	274.1	310.4	87.4	291.5
LBEP <sub>10</sub>	256.6	276.4	376.3	85.3	290.2
LBEP <sub>15</sub>	255.9	274.7	370.3	86.5	289.6
LBEP <sub>20</sub>	253.0	261.1	312.9	87.5	289.4

## 2.2 溴化改性木质素的结构及热性能分析

由图3可知：木质素中苯环的振动吸收峰出现在1589 cm<sup>-1</sup>和1413 cm<sup>-1</sup>处，而溴化木质素中苯环的吸收峰则出现在1622 cm<sup>-1</sup>和1473 cm<sup>-1</sup>，在位置上发生了红移；并且在1030 cm<sup>-1</sup>处出现溴取代的苯环振动吸收峰；木质素苯环面外弯曲振动出现在834 cm<sup>-1</sup>处，经过溴化改性后，此处的峰消失，但在735 cm<sup>-1</sup>处出现苯环-溴的吸收峰，表明木质素与溴发生溴化反应，其结果提示木质素苯环上引入了溴<sup>[8]</sup>。

制成的溴化木质素样本交由温州亚检检测技术有限公司根据GB/T 9872-1998用离子检测法测定卤素(溴Br)。检测结果显示：溴化木质素中，溴的质量分数为42.0%。

从图4A可知：木质素的失重率为38.2%，而溴化木质素的失重率则仅有10.2%；表明溴化木质素热稳定性较木质素高。图4B反映了木质素和溴化木质素在热失重过程中各个温度点的差别，木质素的失重起始温度、中点温度、拐点温度和峰值温度分别为141.4 °C，185.2 °C，168.9 °C和167.3 °C，终止温度为226.9 °C，而溴化木质素的则分别为253.6 °C，286.0 °C，279.6 °C，261.0 °C和282.5 °C，后者起始温度、中点温度、拐点温度和峰值温度分别较前者高。说明在热稳定性上，溴化木质素明显优于木质素。

## 2.3 溴化木质素-双酚A型环氧树脂热性能的测定

从图5A可看出：Br-LBEP<sub>10</sub>的失重起始温度高于LBEP<sub>10</sub>，失重率也有所降低。对合成树脂做TGA分析可知(图5B)：Br-LBEP<sub>10</sub>失重中点温度、终止温度、峰值温度较LBEP<sub>10</sub>低。从表2可以看出：Br-

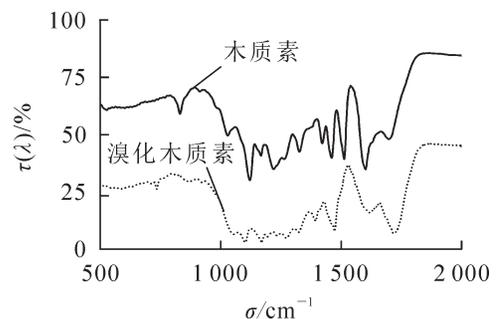


图3 木质素和溴化木质素红外光谱图

Figure 3 Infrared spectra of lignin and Br-lignin

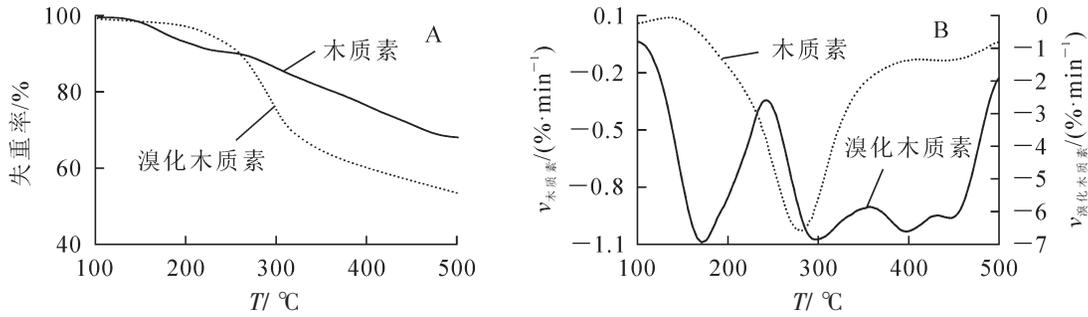


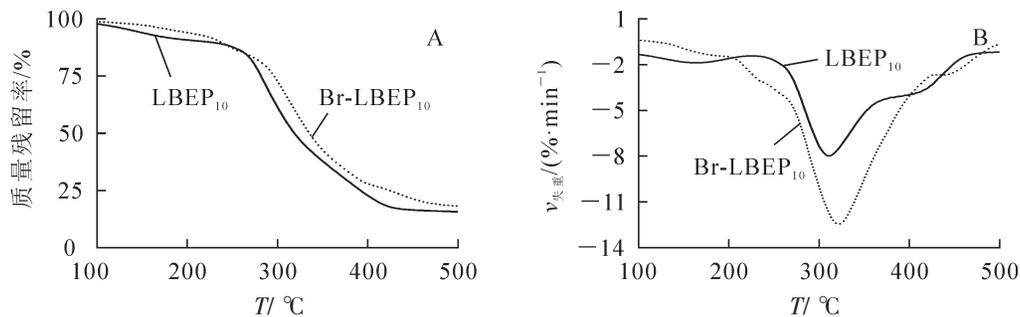
图 4 木质素和溴化木质素的 TGA 和 DTA 图谱

Figure 4 TGA and DTA curves of lignin and Br-lignin

LBEP<sub>10</sub> 开始失重的温度比 LBEP<sub>10</sub> 高 2.0 °C; 失重拐点温度略高, 而终止点以及达到峰值的温度高于 LBEP<sub>10</sub>, 同时失重率降低 2.1%。进一步证明木质素经过溴化改性后, 引入到木质素苯环上的溴提高了环氧树脂的热稳定性, 表明以溴化木质素替代四溴双酚 A 制备耐热性环氧树脂是可行的。

表 2 LBEP<sub>10</sub> 和 Br-LBEP<sub>10</sub> 的 TGA 和 DTA 热分解特征Table 2 Thermal characteristics of LBEP<sub>10</sub> and Br-LBEP<sub>10</sub>

样品	起始温度/°C	拐点温度/°C	终止温度/°C	失重率/%	峰值温度/°C
LBEP <sub>10</sub>	256.6	276.4	376.3	85.3	290.2
Br-LBEP <sub>10</sub>	258.6	277.6	382.5	83.2	307.4

图 5 LBEP<sub>10</sub> 和 Br-LBEP<sub>10</sub> 的 TGA 和 DTA 图谱Figure 5 TGA and DTA curves of LBEP<sub>10</sub> and Br-LBEP<sub>10</sub>

### 3 结论

木质素的热稳定性高于双酚 A, 当添加的木质素摩尔分数为 10% 时, 木质素-双酚 A 型环氧树脂的失重起始温度和峰值比双酚 A 型环氧树脂低, 失重率较双酚 A 型环氧树脂低。因此, 添加木质素对双酚 A 型环氧树脂的热稳定性具有提高和改善作用。

溴化改性木质素后溴质量分数达 42.0%, 溴化木质素失重起始温度和峰值温度均高于木质素, 表明溴化木质素的热稳定性高于木质素。

溴化木质素双酚 A 型环氧树脂的失重起始温度和峰值温度均高于木质素双酚 A 环氧树脂, 热失重率低, 说明溴化木质素双酚 A 型环氧树脂热稳定性高于木质素双酚 A 环氧树脂。

### 4 参考文献

- [1] KUBO S, URAKI Y, SANO Y. Thermomechanical analysis of isolated lignins [J]. *Holzforschung*, 1996, **50**(2): 144 – 150.
- [2] 于清跃, 朱新宝. 木质素环氧树脂研究进展[J]. 广东化工, 2015, **42**(5): 170 – 171, 166.  
YU Qingyue, ZHU Xinbao. Advances in synthesis of epoxy resin with lignin [J]. *Guangdong Chem*, 2015, **42**(5): 170 – 171, 166.
- [3] 方雷, 石光, 李国明. 环氧树脂的阻燃性研究进展[J]. 化工新型材料, 2005, **33**(7): 53 – 55.

- FANG Lei, SHI Guang, LI Guoming. The progress on flame retardancy of epoxy resins [J]. *New Chem Mater*, 2005, **33**(7): 53 – 55.
- [4] 林玮, 程贤甦. 高沸醇木质素环氧树脂的合成与性能研究[J]. *纤维素科学与技术*, 2007, **15**(2): 8 – 16.  
LIN Wei, CHENG Xiansu. Study on synthesis and properties of HBS lignin epoxy resin [J]. *J Cellul Sci Technol*, 2007, **15**(2): 8 – 16.
- [5] 胡春平, 方桂珍, 王献玲, 等. 麦草碱木质素基环氧树脂的合成[J]. *东北林业大学学报*, 2007, **35**(4): 53 – 55.  
HU Chunping, FANG Guizhen, WANG Xianling, *et al.* Synthesis of straw alkaline lignin-based epoxy resin [J]. *J Northeast For Univ*, 2007, **35**(4): 53 – 55.
- [6] THOMAS R, DING Yumei, HE Yuelong, *et al.* Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGE-BA based epoxy resintoughened with a liquid rubber [J]. *Polymer*, 2008, **49**(1): 278 – 294.
- [7] NAKAMURA Y, SAWADA T, KUNO K, *et al.* Resinification of woody lignin and its characteristic on safety and biodegradation [J]. *J Chem Eng Jpn*, **34**(10): 1309 – 1312.
- [8] SILVERSTEIN R M, WEBSTER F X, KIEMLE D J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds* [M]. New York: John Wiley & Sons, 1996: 482.
- [9] NONAKA Y, TOMITA B, HATANO Y. Synthesis of lignin/epoxy resin in aqueous systems and their properties [J]. *Holzforchung*, 1997, **51**(2): 183 – 187.
- [10] 南京林业大学. 木材化学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1990: 211.

## 2017年浙江农林大学科研成果丰硕

浙江农林大学加强对科研成果奖励申报工作的组织, 制定完善科研成果培育奖励办法, 创新服务模式, 拓宽申报渠道。2017年, 全校科研奖励成果丰硕, 共获各类奖励38项(含参与), 总量同比增长31%, 其中省部级及以上奖励数量较2016年实现翻番, 其中周国模教授主持完成的《竹林生态系统碳汇监测与增汇减排关键技术及应用》荣获国家科学技术进步奖二等奖。6项成果获浙江省科学技术奖, 其中动物科技学院杨彩梅副教授参与完成的《畜禽抗生素减量和养分减排的新型微生态制剂技术研究产业化》获浙江省科学技术进步奖一等奖; 经济管理学院沈月琴教授主持完成《中国南方集体林区森林碳汇供给潜力及政策工具研究》, 林业与生物技术学院童再康教授主持完成的《楠木等5种珍贵树种种质资源保育与创新利用》, 工程学院钱俊教授主持完成的《人工林杉木和竹材高值化加工关键技术》及信息工程学院孔汶汶博士参与完成的《名优绿茶生产加工关键技术创新与成套设备研发》获浙江省科学技术进步奖二等奖; 理学院周国泉教授等参与完成的《复杂结构光场的调控机理及其相关应用技术》获浙江省自然科学奖三等奖。

此外, 浙江农林大学还获中国林学会、中国产学研合作促进会、中国商业联合会等行业学会奖励共16项, 获奖数量稳步上升。

科技处 沈晓婷