

漆酚铝螯合高聚物的合成及表征*

徐艳莲 胡炳环 林金火

(福建师范大学高分子研究所 福州 350007)

摘 要 采用漆酚与四氯化铝反应制得兼具螯合物特点和生漆固有性能的漆酚铝螯合高聚物(PUM). 对不同反应条件下制备的高聚物的含铝量进行了测定, 并通过元素分析、红外光谱、电子顺磁共振谱、光电子能谱、质谱、高效液相色谱和热失重分析探讨高聚物的生成过程、结构特征和热性能. 结果表明, 漆酚与四氯化铝首先发生氧化还原反应和配位反应生成螯合物, 然后进一步聚合成为高聚物; 该高聚物中存在漆酚铝螯合物结构单元且具有很好的热稳定性, 其耐热性能比生漆和传统黑推光漆好得多.

关键词 漆酚, 漆酚铝, 高聚物, 热稳定性

生漆是我国特产, 其漆膜性能优越. 自60年代以来用无机或有机金属化合物与生漆的主要成分漆酚反应, 合成铜、铝、钛、锑、钕、铁等金属的漆酚螯合高聚物, 这一类漆酚化学改性产物不仅保持了生漆的优良性能而且还具有特殊的性能, 如半导性、阻燃性、耐强酸、耐强碱(甚至熔融氢氧化钠)、耐高温、磁性、催化性等^[1].

由于不同的金属原子具有不同的电子层结构和性质, 所以漆酚的不同金属螯合高聚物必将具有不同的性质和用途. 铝原子的电子层结构为 $4d^5 5s^1$, 它的外层电子会失去1~6个, 具有变价的特点. 漆酚铝螯合高聚物不但具有漆酚聚合物的基本结构, 而且它又含有螯合物结构, 所以它 will 具有生漆的固有性能和螯合物的特点. 本文报道漆酚与四氯化铝反应合成漆酚铝螯合高聚物的方法及其结构表征.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

生漆, 购自福州市土产公司; 浓盐酸和三氧化铝均为分析纯; 二甲苯, 化学纯.

1.2 合成方法

1.2.1 漆酚(简记U)的提取 按文献[2]方法进行, 得到含量为98.52%的漆酚, 再配制成71.92%的漆酚二甲苯溶液, 备用.

1.2.2 四氯化铝溶液的制备 按文献[3]方法进行.

1.2.3 漆酚铝螯合高聚物(简记PUM)的合成

在装上冷凝管、温度计和搅拌器的250mL三口烧瓶中, 分别加入一定量的漆酚、四氯化铝溶液和溶剂二甲苯(配比见表1), 回流1h后停止反应. 冷却到室温, 产物(黑色)经过滤、蒸馏水和二甲苯洗涤; 再在真空干燥器中干燥, 备用.

1.3 测试方法与仪器

1.3.1 顺磁共振谱 采用西德Bruker公司ER-420型电子顺磁共振谱仪(X波段).

1.3.2 X射线光电子能谱 采用英国VG Scientific公司EFCA-Lab 22nm-XL.

1.3.3 GPC 采用日本岛津公司生产的LC-6A高效液相色谱仪测定.

1.3.4 元素分析 采用意大利1106型元素分析仪测定.

1.3.5 红外光谱 用U.S.A Nicolet Magna 750傅里叶变换红外光谱仪, KBr压片法测定.

1.3.6 质谱 采用Finnigan MAT 312C GC/ms/ss联用仪. 离子源温度160℃, 汽化温度200℃, 电子轰击源的电子能量为70eV, 加速电压为2kV.

1.3.7 热分析 采用日本岛津公司生产DT-40热分析仪测定, 参比物为铂坩埚, 氮气气氛, 流量40mL/min, 升温速率为10℃/min, 样品用量为3.6mg.

2 结果与讨论

2.1 漆酚铝螯合高聚物的合成

首先进行了合成条件选择试验, 如溶剂分别

采用二甲苯和乙醇;反应温度分别为 80℃、102℃、120℃;反应时间分别为 0.5h、1h、2h 的几组试验.试验结果表明以二甲苯为溶剂,温度在 102℃时反应 1h 较佳.采用这些条件对不同的原料配比进行一组试验,结果见表 1.从表 1 看出,当 U 与 MoOCl_4 摩尔比为 1:0.4 时,得率最高,该配比最合适.

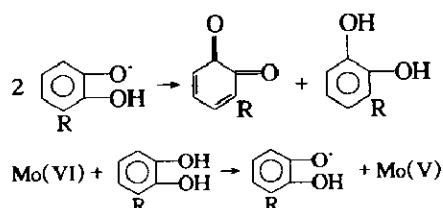
Table 1 Reaction of urushiol with MoOCl_4^a

Item	1	2	3	4
U: MoOCl_4 (mol)	1:0.2	1:0.4	1:0.6	1:0.8
Product obtained wt(g)	1.3	3.1	3.8	3.7
Yield(%)	59.8	73.4	72.0	70.6
Mo(%)	7.13	12.05	12.81	12.31

^a Solvent: xylene; Reaction temperature: 102℃; Reaction time: 1h

2.2 漆酚钼螯合高聚物的生成过程

2.2.1 氧化还原反应 漆酚是带有不饱和长侧链的邻苯二酚,其苯环上的侧链和两个羟基均是使苯环活化的供电子基团,使得在苯环上易进行亲电取代反应,易被氧化成醌.漆酚在六价钼化合物存在的条件下,酚羟基会失去一个电子,生成半醌自由基和五价钼化合物.半醌自由基歧化反应形成漆酚和漆酚醌,其化学反应式如下:



式中 R 为 $-\text{C}_{15}\text{H}_{25-31}$.

PUM 的顺磁共振谱线见图 1.图 1 表明产物出现了特征 ESR 信号,a)谱线的 $g = 1.9357$,与

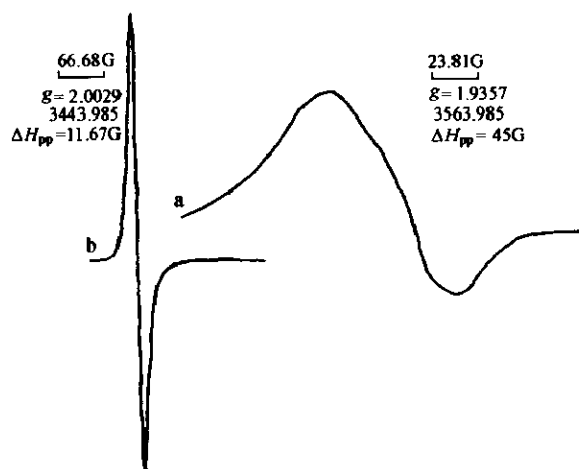


Fig. 1 ESR spectra of PUM

Mo(V) 特征 ESR 信号文献值 $g = 1.931^{[4]}$ 相符,由此可判断漆酚钼螯合物中 Mo 以五价形式存在;b)谱线的 $g = 2.0029$ 与 $g_e = 2.0023$ 相吻合,说明样品中存在自由基.这证明漆酚与 Mo(VI) 发生了氧化还原反应.

2.2.2 配位反应 漆酚醌是很活泼的中间体,其两个氧原子和漆酚羟基上的两个氧原子都具有孤对电子, Mo(V) 的价电子层构型为 $4d^1$,能提供空的价电子轨道,两者容易发生配位反应生成漆酚钼螯合物.

图 2 为本文实验原料 MoO_3 的 XPS 谱图,表 2 为 Mo 不同价态时 3d 电子的电子结合能^[5,6].从图 2 和表 2 可看出,实验结果与资料值相符.从表 2 可知,同一价态 Mo 在不同化合物中的电子结合能非常接近,所以可以采用 Mo 3d 电子的文献值和测定值进行比较来判断反应中是否发生了配位反应.图 3 为产物中 Mo 3d 电子的 XPS 谱图. Mo 3d XPS 谱线具有特征双线($3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$),其电子结合能分别为 230.13eV 和 233.25eV,与 MoO_3 在加热下被氢气流还原的 Mo(V) 资料值相比,分别降低了 1.27eV 和 1.35eV.它反映了给体原子最高填充轨道上的 P 孤对电子向受体原子 Mo(V) 未完全占有轨道(d

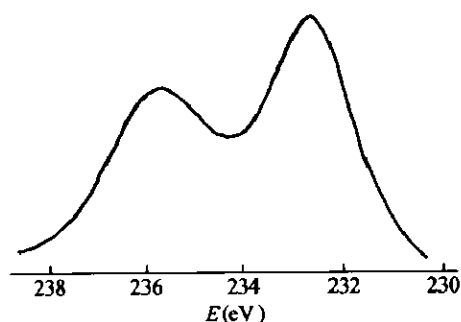


Fig. 2 Mo_{3d} XPS spectrum of MoO_3

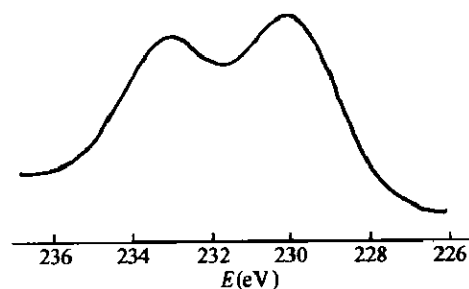


Fig. 3 Mo_{3d} XPS spectrum of PUM

空轨道)的转移,即 $P \rightarrow d$ 给予-接受配位键的形成,致使受体原子的电子结合能降低^[7].图5红外光谱表明,漆酚在 3500cm^{-1} 处的酚羟基吸收峰强且宽,而在漆酚铝的 IR 谱线上明显减弱,并且向低波数方向移动. XPS 和 IR 结果均表明漆酚与四氯化铝化反应时发生了配位反应.

Table 2 Mo_{3d} XPS Data of compounds

Item	Mo 3d _{5/2}	Mo 3d _{3/2}
MoO_3 (Yel.) ^[5]	232.6(+6)	235.8
	232.6(+6)	235.8
"H ₂ MoO ₃ " (black)	231.4(+5)	234.6
	229.4(+4)	232.6
Mo	228.0(0)	231.1
Yellow film before hot reaction ^[6]	233.0(+6)	236.2
	232.8(+6)	235.8
Black film after hot reaction	231.5(+5)	234.7
	230.7(+4)	

Binding energy of electron:eV

2.2.3 聚合反应 生漆在常温下会自然干燥成膜,是由于漆酚在漆酶的催化作用下首先被氧化生成漆酚醌,接着漆酚醌再与共存的漆酚反应生成二聚体或多聚体,最后二聚体或多聚体的侧链进一步交联聚合成为高聚合物.当漆酚与金属化合

物反应生成漆酚金属螯合物后,其侧链上的不饱和和键会交联聚合,漆酚苯环上有三个活性点也易参与交联聚合反应形成结构复杂的高聚合物.在红外光谱上主要表现为侧链上孤立双键 $\nu-\text{CH}=\text{CH}-$ 的特征吸收峰 3008cm^{-1} 、共轭双键 $\gamma-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ 的吸收峰 982cm^{-1} 、 945cm^{-1} 明显减弱甚至消失;苯环上 γ_{H} 的吸收峰 730cm^{-1} 发生变化^[2]. PUM 不溶于乙醇、二甲苯等有机溶剂和水;只有少量溶于四氢呋喃,溶于四氢呋喃的经测定分子量为 2.1×10^3 ;它的绝大部分不溶于四氢呋喃,分子量比 2.1×10^3 大得多,是高聚合物.对 U 和 PUM 的红外光谱(图5)进行比较,PUM 中 $\nu-\text{CH}=\text{CH}-$ 的特征吸收峰 3010cm^{-1} 、共轭双键 $\gamma-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ 的吸收峰 982cm^{-1} 、 945cm^{-1} 基本消失,苯环上 γ_{H} 的吸收峰发生位移出现在 721cm^{-1} 处,这说明漆酚铝螯合物已发生交联聚合成为高聚合物.由此可见,漆酚与四氯化铝之间发生氧化还原、配位反应生成漆酚铝螯合物之后进一步交联聚合成为高聚合物.

2.3 漆酚铝螯合高聚合物的表征

2.3.1 元素分析 表3是 $\text{U}:\text{MoOCl}_4 = 1:0.4$ (mol)时 PUM 的元素分析结果.从表3中可看出,实验测定结果与模拟结构式的计算结果基本吻合.

Table 3 Element analysis of PUM

Element	Mo	Cl	C	H	Simulated structure
Found (%)	12.05	2.52	64.82	7.68	
Calculated (%)	12.38	4.58	64.99	7.74	

2.3.2 质谱分析 图4为PUM的MS图.从图4可看出,有质荷比为775左右的离子峰,这与 $(\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2)_2\text{MoOCl}$ 的式量(767~779)相符.当样品受电子轰击脱掉 $-\text{Cl}$ 时质量数减少35,与740峰相符;当脱掉 $-\text{Cl}$ 和 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 时质量数减少64,与710峰相符;当脱掉 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 和 $-\text{CH}_3$ 时质量数减少135,与640峰相符.由此可进一步说明 PUM 中可能

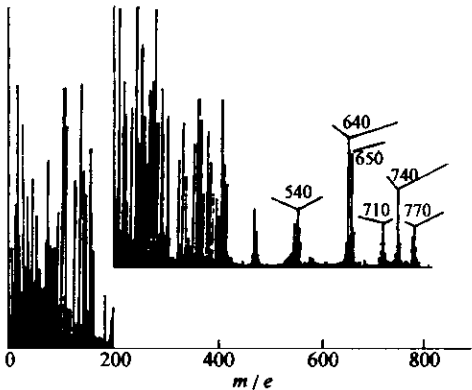
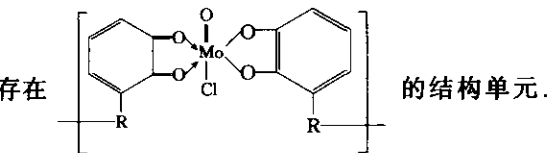


Fig. 4 MS of PUM

2.3.3 红外光谱 从图 5a 与图 5b 的比较看出, 图 5a 中 $3200\sim3500\text{cm}^{-1}$ 的强吸收峰在图 5b 中很明显地减弱, 这是漆酚中邻苯二羟基与 Mo 结合使酚羟基数减少的缘故.

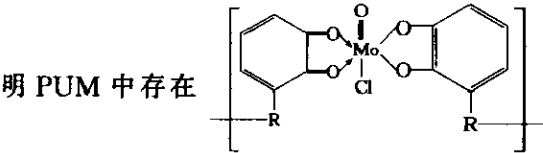
图 5a 中 $1470\sim1430\text{cm}^{-1}$ 峰在图 5b 中移到 1452cm^{-1} , 这是 $\delta\text{CH}_2\text{CH}$ 发生变化所致. 图 5a 中的 1620cm^{-1} , 1592cm^{-1} 一组峰在图 5b 中出现在 1602cm^{-1} 处, 这是苯环的 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 起了变化, 是由于漆酚生成了二聚体或多聚体, 使得苯环骨架振动起变化引起的.

图 5a 中的 $1350\sim1100\text{cm}^{-1}$ 一组峰, 在图 5b 中有很大变化, 这是由于漆酚的羟基与 Mo 结合后, 使原来漆酚中的 $-\text{OH}$ 面内振动 β_{OH} 和 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动起变化的缘故.

侧链上孤立双键 $\nu_{\text{CH}=\text{CH}-}$ 的特征吸收峰 3008cm^{-1} 、共轭双键 $\gamma_{\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-}$ 的吸收峰 982cm^{-1} , 945cm^{-1} 在图 5b 中明显减弱甚至基本消失, 证明漆酚钼螯合物侧链大部分已交联聚合成为高聚物.

图 5a 中 730cm^{-1} 的峰在图 5b 中出现在 721cm^{-1} 处, 证明苯环上的氢受到影响. 图 5b 中

出现了 1710cm^{-1} 、 400cm^{-1} 、 310cm^{-1} 等新峰, 这分别是醌聚合物吸收峰、钼-氧桥键对称伸缩振动吸收峰和钼-氯键拉伸振动吸收峰^[8]. 红外光谱说



明 PUM 中存在

结构单元, 并且已聚合交联成为高聚物.

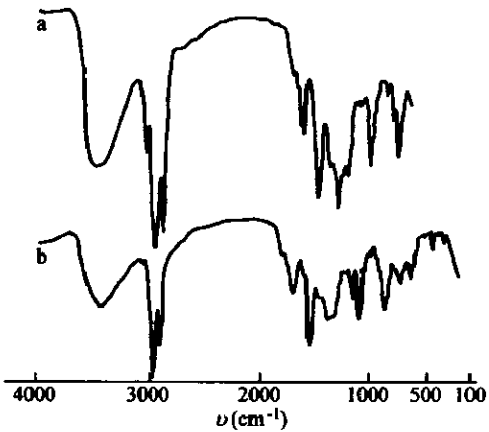


Fig. 5 IR spectra of U and PUM
a) U; b) PUM

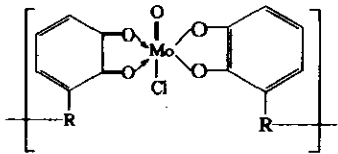
Table 4 Thermal analysis of samples

Loss (wt%)	5	10	15	20	25	30	35	40	45
No. 1, T(℃) ^a	221	330	387	427	440	449	460	558	597
No. 2, T(℃)	105	225	274	303	336	360	381	405	421
No. 3, T(℃)	147	242	270	290	307	323	342	358	368

^a Sample No. 1: PUM; sample No. 2: Chinese lacquer^[9]; sample No. 3: black selfpolished lacquer^[9]

2.3.4 热分析 从表 4 可看出, PUM 试样的耐热性能比生漆和黑推光漆都好, 拐点为 427°C 和 460°C . 这与产物具有螯合物结构特征紧密相关.

综上所述, 漆酚与四氯化钼反应生成不溶不熔的黑色漆酚钼螯合高聚物沉淀. 表征结果表明漆酚与四氯化钼反应首先发生氧化还原反应和配位反应生成螯合物, 然后进一步聚合成为高聚物. 该高聚物中存在以下结构单元:



热失重分析表明该高聚物具有很好的热稳定性, 其耐热性能比生漆和传统黑推光漆好得多.

REFERENCES

- 1 Lin Jinhua(林金火). Journal of Chinese Lacquer(中国生漆), 1992, 11(3): 23~25
- 2 Hu Binghuan(胡炳环), Chen Wending(陈文定), Lin Jinhua(林金火), Gan Jinghao(甘景镐). The Journal of Fujian Teachers University, Natural Science(福建师范大学学报, 自然科学版), 1987, 3(1): 1~12
- 3 Cotton F Albert. Advanced Inorganic Chemistry, 5th ed. New York: Wiley, 1988. 824~834
- 4 Yamase T. Journal of the Chemical Society Dalton Transactions, 1978(2): 283~285
- 5 Fleisch T H, Mains G J. Journal of Chemical Physics, 1982, 76(2): 780~786
- 6 Cheng Chuanxuan(程传焯), Su Yingcao(苏英草). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1989, (4): 391~396
- 7 Cheng Chuanxuan(程传焯). Physical Chemistry of Surface(表面物理化学). Beijing: Technology Literature Press, 1995. 667~682
- 8 Lozano R, Roman J, Ragel V. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 1989, 19(2): 125~135
- 9 Hu Binghuan(胡炳环), Chen Wending(陈文定). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (3): 278~283

STUDY ON URUSHIOL-MOLYBDENUM CHELATE POLYMER

XU Yanlian, HU Binghuan, LIN Jinhua

(Institute of Polymer Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract By reaction of urushiol and MoOCl_4 , the urushiol-molybdenum chelate polymer was prepared which possessed properties of lacquer and chelate. This reaction forms non-dissolving, non-melting and black precipitates of urushiol-molybdenum chelate polymer. The Mo percentage by weight of polymer prepared by different reaction condition was measured. The reaction mechanism, structural characteristics and properties of the polymer were also investigated. The polymer has been characterized by ESR, XPS, GPC, IR, MS, TG and elementary analysis. The results have confirmed that the redox reaction, coordination reaction and then polymerization occur in the process of formation of the polymer. The moiety of $(\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2)_2\text{MoOCl}$ exists in the polymer. ESR analysis showed the atom Mo in the polymer exists in 5-valence. TG analysis shows that the polymer exhibits good resistance to heat.

Key words Urushiol, Urushiol-molybdenum Polymer, Heat-stability