

漆酚铝螯合聚合物的合成研究*

胡炳环 林金火

(福建师范大学高分子研究所, 福州, 邮政编码: 350007)

摘 要

本文报道漆酚与无水氯化铝反应合成漆酚铝螯合物的方法, 并通过测定反应过程 HCl 析出量、产物含铝量, 并用红外光谱、质谱, 研究其结构特征。实验表明, 部分螯合的漆酚铝螯合型高聚物涂料, 具有优良的物理机械性能和优异的耐热性能。

关键词 漆酚、漆酚铝螯合物、无水氯化铝、单元结构、热稳定性

生漆是我国重要的特产之一, 素有“涂料之王”的美称, 在我国已有几千年的历史, 应用也十分广泛。前人曾对生漆进行过大量的研究工作^[1-4], 取得了卓有成效的成果。利用生漆制备漆酚金属螯合聚合物是对生漆进行改性研究的重要途径, 近年来取得了新进展^[5-7], 漆酚钛螯合物具有耐强酸、耐强碱、耐高温的优异性能, 漆酚锑(V)螯合物具有优良的阻燃性能, 漆酚铝螯合物具有优良的耐热性能。本文着重报道漆酚铝螯合物的合成方法并对其结构作初步探讨。

实 验 部 分

1. 实验材料:

漆酚, 湖北毛坝产的生漆, 用酒精法提取后的漆酚含量为 95.8%。配制成 50% 漆酚无水乙醇溶液供实验用;

无水三氯化铝 (C.P.), 配制成 0.1 g/ml AlCl_3 无水乙醇溶液备用;

无水乙醇和二甲苯均经除水, 再蒸馏后使用。

2. 实验方法:

(1) 漆酚铝螯合聚合物的合成

在装上分液漏斗、电动搅拌器、回流冷凝器、温度计的 500 ml 三口瓶中, 加入 50% 漆酚乙醇溶液, 从分液漏斗逐滴加入 0.1 g/ml AlCl_3 溶液, 原料配比见表 1, 溶液总数约 300 ml, 用邻苯二酚做对照试验。观察实验看到, 除了空白实验外, 各个实验的反应物温度会逐渐升高, 同时析出 HCl 气体, 反应物从棕褐色逐渐变为暗褐色。在加完 AlCl_3 溶液后, 将三口瓶置于油浴中回流加热, 保持在 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 3—5 小时后, 减压蒸馏蒸去乙醇, 产物为暗褐色粘稠状的漆酚铝螯合聚合物。反应全过程析出的 HCl 气体用标准浓度的

* 1989 年 12 月 2 日收到; 国家自然科学基金资助项目; 叶红同志参加部分工作。

NaOH 溶液吸收,再用标准浓度的盐酸溶液反滴定,计算 HCl 析出量。漆酚与 AlCl_3 摩尔比为 1:0.667 的实验,产物为暗褐色胶状沉淀,经二甲苯洗涤多次后待用。

(2) 漆酚铝螯合聚合物主要性能的测定

将上述制得的漆酚铝螯合聚合物用二甲苯配成 40% 固体含量的漆液并制膜后,按国家涂料检测标准方法^[6],测定其主要物理机械性能,结果列于表 1。

表 1 漆酚与三氯化铝反应的试验结果

编 号		1	2	3	4	5	6	7	8
漆酚:AlCl ₃ (摩尔比)		1:0 (空白)	1:0.05	1:0.10	1:0.15	1:0.20	1:0.25	1:0.667	邻苯二酚: AlCl ₃ 1:0.667
反应物混合后 自然升温(℃)		0	1	2	2	2	3	5	
外 观		棕褐色 液体	暗褐色粘 稠状液体	暗褐色粘 稠状液体	暗褐色粘 稠状液体	暗褐色粘 稠状液体	暗褐色粘 稠状液体	暗褐色 沉淀	灰褐色 沉淀
表干时间,25℃, (小时)		24 不干	<12	<12	<12	<11	<10	—	—
实干时间	25℃, (小时)	24 不干	<18	<18	<16	<15	<14	—	—
	130℃ (小时)	—	4.0	4.0	3.5	3.0	3.0	—	—
光泽度(%)		—	85	79	76	70	68	—	—
柔韧性,直径 (毫米)		—	1	1	1	1	1	—	—
冲击强度 (千克·厘米)		—	50	50	50	45	40	—	—
附着力(级)		—	1	1—2	2	2—3	3	—	—
HCl 析出量 (摩尔)	按 AlCl ₃ 全 反应计算	0	0.016	0.032	0.048	0.064	0.080	0.107	0.107
	实验值	0	0.016 0.015	0.031 0.030	0.047 0.047	0.063 0.062	0.080 0.078	0.106 0.105	0.105 0.104
含铝量* (%)	理论计算值	0	0.43	0.85	1.27	1.68	2.09	5.42	14.29
	实验值	0	0.48 0.40	0.88 0.80	1.27 1.20	1.67 1.60	2.07 2.00	5.46** 5.40	13.97** 13.95

* 用于膜灼烧成 Al_2O_3 并换算为 Al 量; ** 用沉淀物灼烧。

(3) IR 分析

采用 Perkin-Elmer 577 型红外分光光度计测定制得的各试样的红外吸收光谱,见图 1。

(4) MS 分析

采用 Finnigan MAT 312 GC-MS 联用仪,测定漆酚铝螯合聚合物(漆酚与 AlCl_3 摩尔比为 1:0.667),离子源温度为 180 $^{\circ}\text{C}$,汽化温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,电子轰击源的能量为 70

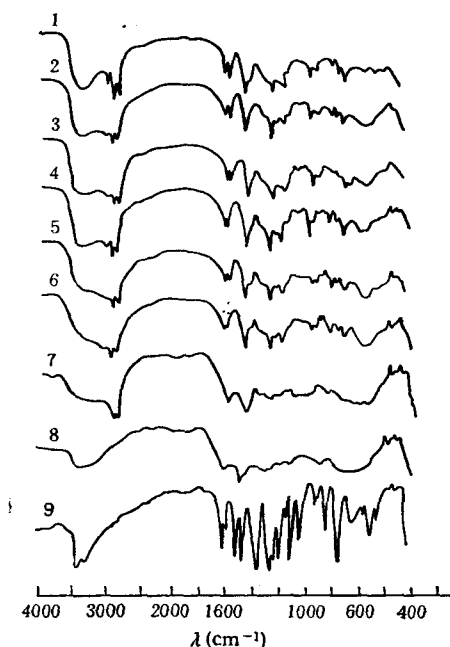


图1 试样红外吸收光谱

(1) 漆酚; (2) 1:0.05; (3) 1:0.10; (4) 1:0.15; (5) 1:0.20;
(6) 1:0.25; (7) 1:0.667; (8) 邻苯二酚铝; (9) 邻苯二酚。

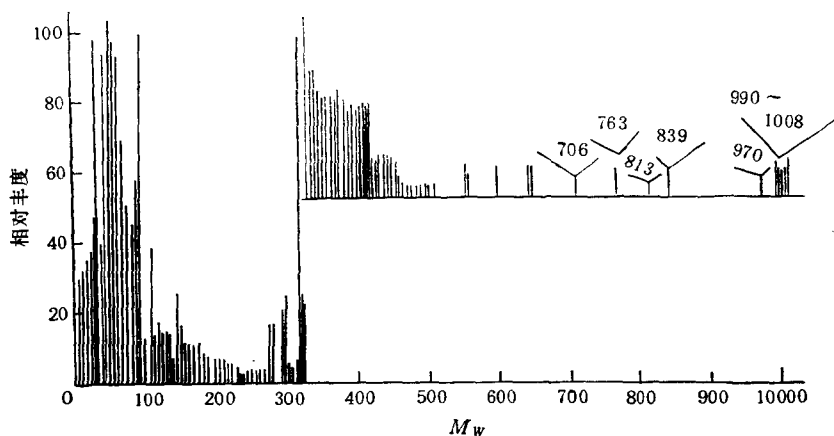


图2 漆酚铝螯合物的质谱

eV, 加速电压为 2 kV, 结果见图 2。

(5) 热谱分析

采用 LCT 型示差精密热天平测定试样的热谱曲线,并以黑推光漆为对照物。测定前样品均在 100℃烘干 60 分钟后研磨成 180 目的粉样,样品重量约 30 毫克,测量量程为 50 毫克,DTA 量程为 ± 50 微伏,自由端铂铑-铂为 10 毫伏,基准物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,升温速度为 5℃/分,走纸速度为 1 毫米/分(黑推光漆为 2 毫米/分),气氛为空气。实验结果见图 3 和表 2。

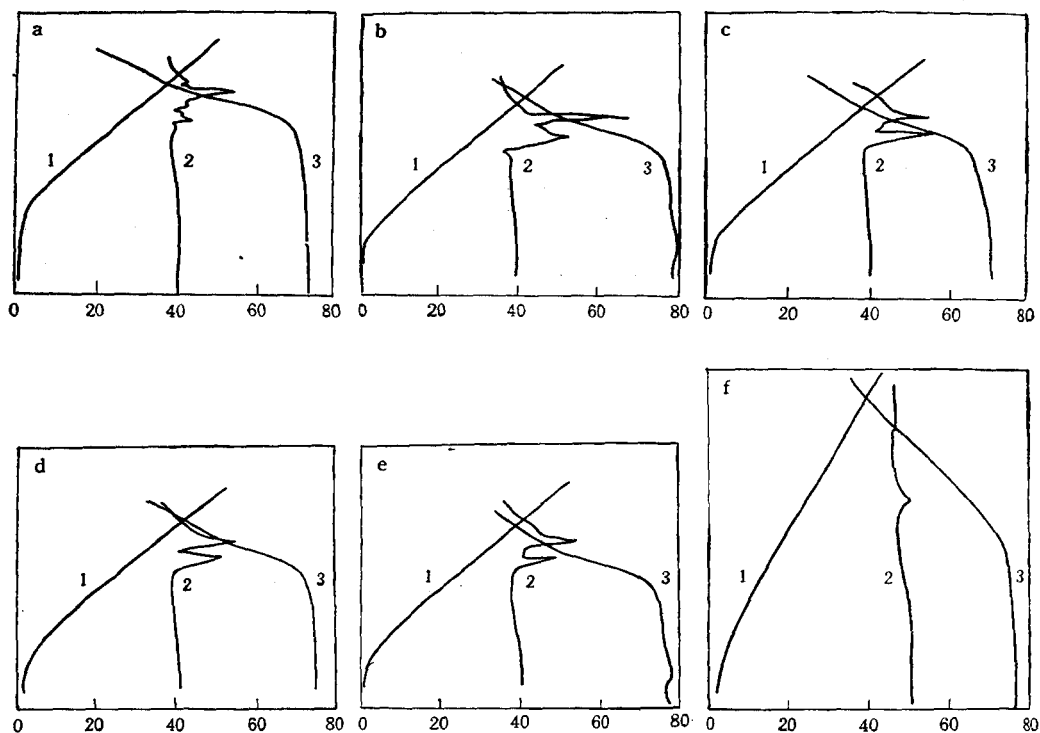


图3 试样热谱曲线

漆酚与三氯化铝的摩尔比为:

(a) 1:0.05; (b) 1:0.10; (c) 1:0.15; (d) 1:0.20; (e) 1:0.25; (f) 黑推光漆.

表2 试样的 DTA 峰和热失重温度

编 号	1	2	3	4	5	6
漆酚:AlCl ₃ (Mol.)	1:0.05	1:0.10	1:0.15	1:0.20	1:0.25	黑推光漆
DTA 峰 (°C) 失重相应温 度(°C)	369	369	369	369	369	342
	403	403	403			
	422	422	422			
	426	426	426			426
	467	467	467	467	467	
失重数(%)						
5	293	299	251	263	279	147
10	358	359	356	350	368	242
15	369	372	373	375	386	270
20	387	395	393	393	397	290
25	403	405	405	405	408	307
30	410	414	416	414	416	323
35	418	426	428	422	426	342
40	425	438	436	431	439	358
45	432	447	442	442	450	368
50	440	459	452	452	467	381
临界工作温度(°C)	358	366	379	379	382	237

结 果 与 讨 论

1. 从表 1 可以看出,漆酚是不会干燥成膜的,当加入 AlCl_3 进行反应后,在一定的反应条件下会干燥成膜,其干燥速度随着加入 AlCl_3 量的增加而加快,而漆膜的光泽度、附着力、耐冲击强度等性能均稍有下降,漆膜的柔韧性都很好。漆酚与 AlCl_3 反应过程,析出的 HCl 气体量正好是加入的 AlCl_3 摩尔数的三倍,说明加入的 AlCl_3 是可达完全反应的。漆酚与 AlCl_3 摩尔比小于 1:0.667 时,过量的漆酚仍留在体系中成为溶液状态。干样含铝量测定结果与加入的 AlCl_3 反应后的铝含量计算结果相同。

2. 从图 1 看出,试样随着含铝量的增加,从图 1(1) 到图 1(7),在 $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ 之间的强吸收峰逐渐减弱,同时 $1350, 1100\text{ cm}^{-1}$ 两个峰也趋于减弱。这是由于 AlCl_3 与漆酚

中的两个羟基发生化学反应,使羟基逐渐减少并生成漆酚铝螯合物 $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right)_n \text{Al}_2$ 的

缘故。这样,也使漆酚中 OH 的面内变形振动 β_{OH} 和 C—O 伸缩振动起变化。

比较图 1(8) 与图 1(9) 看出,图 1(8) 中 $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收明显减弱,说明邻苯二酚的羟基参与了反应;而且看出,在图 1(8) 中在 $580\text{--}660\text{ cm}^{-1}$ 区域出现了吸收带。据文献记载^[9], Al_2O_3 的强吸收带在 $580\text{--}830\text{ cm}^{-1}$, 即 Al—O 键吸收在 $580\text{--}830\text{ cm}^{-1}$ 区域,说明邻苯二酚铝中存在 Al—O 键的红外吸收,分子中存在 Al—O 键。邻苯

二酚与铝结合形成铝氧键,只能是 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{Al—}$ 或 $\begin{array}{c} \text{O—Al} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{O—Al} \end{array}$ 两种形式,所以

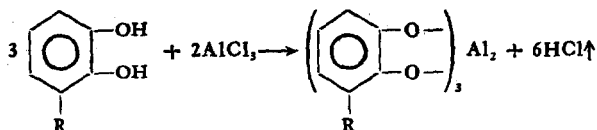
形式出现的 Al—O 键特征吸收是在 $580\text{--}660\text{ cm}^{-1}$ 之间。比较图 1(2)—(7) 与图 1(1) 看出,图 1(2)—(6) 在 600 cm^{-1} 附近出现吸收峰,而且随着含铝量的增加依次逐渐增强。含铝量最多的图 1(7) 在 $580\text{--}660\text{ cm}^{-1}$ 区域出现吸收带,而且比图 1(2)—(6) 的强,与图 1(8) 的吸收峰相同。说明漆酚与 AlCl_3 反应后,与邻苯二酚和 AlCl_3 反应相似,产物中有 Al—O 键生成, Al—O 键是在苯环上的

两个羟基上生成的,漆酚铝中存在 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{Al—}$ 或 $\begin{array}{c} \text{O—Al} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{O—Al} \end{array}$ 形式的结构。上

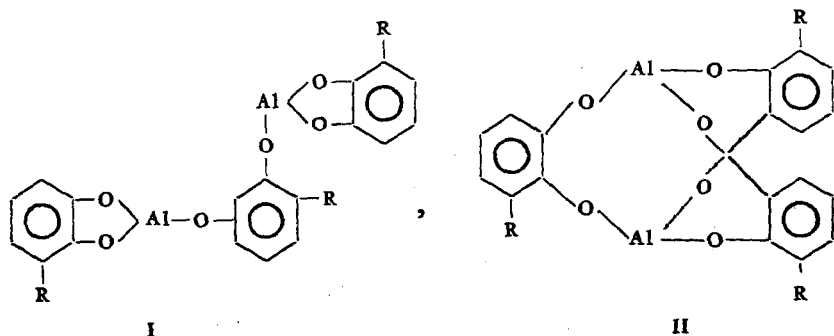
述变化证明在该反应过程中,生成了新的化合物漆酚铝。

从图 1(2)—(7) 与图 1(1) 比较看出,图 1(2) 到图 1(7), 3008 cm^{-1} 、 3060 cm^{-1} 一组吸收峰减弱、最后消失了,说明苯环上饱和侧链已聚合,部分双键逐步消失了;图 1(7) $1592\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ 的蟹脚状双峰逐渐靠近,最后变成单峰,说明苯环的骨架振动起了变化,证明生成了漆酚二聚体或多聚体; 982 cm^{-1} 、 945 cm^{-1} 、 925 cm^{-1} 、 910 cm^{-1} 一组峰明显减弱,甚至消失了,而 992 cm^{-1} 、 970 cm^{-1} 肩峰逐渐出现,这些变化是不饱和侧链发生氧化聚合引起的。说明漆酚铝中的漆酚侧链的不饱和键减少或消失了,已聚合成二聚体或多聚体了。这和反应过程有温度升高现象,有 HCl 气体析出等现象是相一致的。

综上所述,反应式应是:



式中 $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{R} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right)_3 \text{Al}_2$ 可能有以下两种结构式:



其中R是饱和的或含有1—3个双键的15碳直链,容易产生聚合交联。I式单体相互之间会通过不饱和侧链R和苯环上的活性点进行聚合交联,成为聚合物。因为每个单体化合物中有三个侧链R、三个苯环,每个苯环上有几个活性点,所以,聚合交联后很容易生成不熔不溶的复杂结构的体型聚合物;II式也可能产生与I式类似的聚合交联反应,生成复杂的体型结构聚合物。

当漆酚与无水氯化铝以1:0.667(mol)进行反应时,反应产物是漆酚铝螯合聚合物。

反应沉淀产物含铝量测定结果是5.43%,这与单元结构 $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{R} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right)_3 \text{Al}_2$ 和它的聚合物

的理论计算量5.42%一致。质谱分析结果在990—1008处出现一组谱线,主峰在1008,证

明该试样确实存在分子量为990—1008的分子碎片。结构式 $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{R} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right)_3 \text{Al}_2$ 的分子量

为990—1008,平均值为996,其聚合物结构相当复杂,但结构单元的分子量为990—1008,平均为996和实验测定值相符。从图2还可以看到,在970处出现谱线,这是由于在该测试条件下,漆酚铝螯合物分子中的侧链R脱去 $\text{—C}_2\text{H}_5$ 后,其分子碎片正好为970的缘故;图中839和813谱线是由于漆酚铝脱去两个 $\text{—C}_6\text{H}_5$ 和脱去两个 $\text{—C}_6\text{H}_{13}$ 、一个

$\text{—C}_2\text{H}_5$ 的缘故。质谱分析结果证明漆酚铝螯合聚合物是以 $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{R} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right)_3 \text{Al}_2$ 为结构单

元的。该聚合物具有不熔不溶的特点。因为它不溶于有机溶剂,无法进行涂膜,不能作为

涂料使用,可以加压成型,制成板、条或加工成器件。对作为符合涂料施工来说,它必须溶于有机溶剂,故要控制反应条件,使其部分螯合而能溶于有机溶剂,即成为可溶于二甲苯等溶剂的部分螯合的漆酚铝螯合型聚合物涂料,编号 2—6 的试验正是为这个目的而进行的。试验结果表明这类涂料具有优良的常规物理机械性能和优异的耐热性能。

3. 从表 2 试样热谱分析结果知道,随着反应过程加入 AlCl_3 量的增加,试样在相同失重百分数时的相应温度升高,临界工作温度也升高,而且试样 2—6 号全部都比黑推光漆高得多。还可看出,漆酚铝螯合型高聚物涂料的 DTA 特征峰也比黑推光漆高出很多。

参 考 文 献

- [1] 甘景镇,生漆的化学,科学出版社,1984 年。
- [2] 甘景镇,生漆化学文摘汇编,福建省科学技术情报研究所,1981 年。
- [3] 胡炳环,福建师范大学学报,自然科学版,增刊,1987,3,57—100。
- [4] 武大科技(生漆科研专辑),1978 年。
- [5] 胡炳环、陈文定、林金火、甘景镇,福建师范大学学报,自然科学版,增刊,1987,3,1—46。
- [6] Hu Binghuan, Chen Wending, Lin Jinhua, Zhao Fang and Gan Jinghao, *Acta Oceanologica Sinica*, 1990, 9, (1), 97—107。
- [7] Huang Jingsui, Hu Binghuan, Chen Wending, C-MRS International '90 Proceedings, Science Publishers Amsterdam, The Netherlands, Nov. 6. 1990, 3, 25—28。
- [8] 中华人民共和国国家标准,涂料检验方法,第一册,技术标准出版社,1979。
- [9] Richard A. Nyquist and Ronald O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, United Kingdom Edition Published by Academic Press, INC. (London) LTD. 1971, 200。

SYNTHESIS OF URUSHIOL-ALUMINIUM CHELATE POLYMERS

HU Binghuan and LIN Jinhua

(Institute of Polymer Science, Fujian Teachers University, Fuzhou, Post code: 350007)

ABSTRACT

Urushiol-aluminium chelate polymers were synthesized by reaction of urushiol and aluminium chloride. Polymers with different aluminium content were obtained through different urushiol- AlCl_3 molar ratios. IR spectra showed that new peaks appeared at $580\text{--}660\text{ cm}^{-1}$, and peak at $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ greatly weakened. We can conclude new compound was formed after reaction. The weakness and disappearance of double bond absorption indicated the urushiol-aluminium chelate converted to polymer during reaction. MS results showed urushiol and AlCl_3 formed chelate compound initially. Coatings made from these chelate polymers possessing excellent physico-mechanical properties and good heat-stability.

Key words Urushiol, Urushiol-aluminium chelate, Aluminium chloride, Unit structure, Heat-stability