

## 漆酚钕高聚物的合成\*

胡炳环 陈文定

(福建师范大学高分子研究所 福州 350007)

**摘 要** 研究采用漆酚与氯化钕合成制备漆酚钕整合高聚物的方法和工艺条件; IR 和 MS 测定表明该产物存在邻酚基上的 O-Nd 键。DTA 和 TG 分析结果表明它具有比生漆更高的热稳定性, 热分解动力学属一级反应, 平均表观活化能  $1.356 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 磁化率为  $8.60 \times 10^{-6} \text{ c.g.s.}$  有可能作为优良耐热性能的有机高分子磁性材料。

**关键词** 生漆, 漆酚钕, 磁性

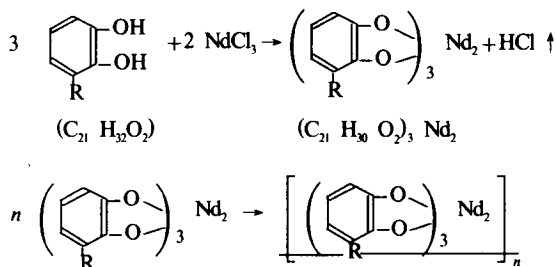
关于漆酚金属螯合高聚物的研究结果得知<sup>[1-4]</sup>, 这一类漆酚化学改性产物如铜、铝、锑、钛、锡、铁、铋等多种金属元素的漆酚螯合高聚物, 不仅保持了生漆的优良性能, 而且还可能具有特殊的功能, 如半导体、阻燃性、耐强酸、耐强碱、耐高温等, 为生漆的开发应用和研究开辟了一条新途径。本文报道用我国具有丰富资源的稀土元素钕与漆酚反应生成漆酚钕高聚物的研究结果, 试验结果表明该产物是结构型的具有磁性的有机高分子耐热材料。

## 1 实验部分

### 1.1 合成制备

**1.1.1 试验材料** 生漆, 湖北省毛坝产生漆。提取漆酚, 配制为 50% 漆酚二甲苯溶液, 待用; 金属钕, 99.00%, 其中 La 0.12%, Ce 0.10%, B 0.13%, C 0.073%, Fe 0.32%。NdCl<sub>3</sub> 乙醇溶液的制备:  $2\text{Nd} + 6\text{HCl} = 2\text{NdCl}_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$  取金属钕, 加入 10% 盐酸让其溶解, 控制溶液的 pH=3。过滤后在氮气保护下蒸发滤液, 控制在 623K 左右, 生成灰蓝色固体 NdCl<sub>3</sub><sup>[5]</sup>, 在干燥器中冷却后加入绝对无水乙醇溶解, 用等离子体光谱测定其准确浓度, 待用。

**1.1.2 化学反应式** 式中 R 是含 0 ~ 3 个双键的 15 碳直链烃基—C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>。



\* 1993-05-24 收稿; 国家自然科学基金资助项目

**1.1.3 合成方法** 在装上分液漏斗、搅拌器、冷凝器和温度计的烧瓶中加入漆酚溶液, 逐渐加入  $\text{NdCl}_3$  溶液, 溶液由棕色变成棕黑色。加热至  $80^\circ\text{C}$  让其回流, 乙醇回流冷却液可从侧管收集起来, 补充二甲苯。升至  $120^\circ\text{C}$  时, 侧管的馏出液开始使 pH 试纸变红,  $140^\circ\text{C}$  时变红明显, 30min 后有大量的  $\text{HCl}$  逸出, 反应器内呈白雾状, 持续约 30min, 这时出现暗棕黑色沉淀, 数量逐渐增多, 约 60min 后回流液不显酸性时, 降温, 过滤。滤饼用二甲苯洗涤(加热至  $100^\circ\text{C}$ )2 次, 再用乙醇洗涤( $80^\circ\text{C}$ )2 次, 在  $100^\circ\text{C}$  烘干, 产物得率为 97%。反应过程用  $\text{NaOH}$  溶液吸收析出的  $\text{HCl}$ , 计算  $\text{HCl}$  量。漆酚与  $\text{NdCl}_3$  按 1:1 和 3:2 (mol) 的配比进行。同时用邻苯二酚做参照试验。

## 1.2 产物测定

采用元素分析仪测定产物 C、H、O 含量; 用等离子体光谱(美国 Leeman Plasma Spectr.1)测定钕含量。用 Perkin-Elmer 577 IR 仪和 Finnigan MAT 312 GC/MS/SS 对样品进行了 IR 和 MS 测定。采用 DT-40 热分析系统测试 TG 和 DTA。用 Newport Instrumet LTD C225 磁天平测定产物的磁化率<sup>[6]</sup>。

## 2 结果与讨论

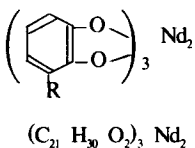
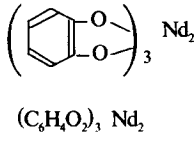
### 2.1 合成制备条件

由于  $\text{NdCl}_3$  不溶于二甲苯, 所以选用绝对无水乙醇配制溶液, 乙醇沸点为  $78.4^\circ\text{C}$ , 为了提高反应温度, 采用二甲苯配制漆酚溶液。漆酚既溶于二甲苯, 又能溶于乙醇, 可使反应物在液相中进行。试验结果表明在  $140^\circ\text{C}$  进行反应比较合适。漆酚与  $\text{NdCl}_3$  按 3:2 和 1:1(mol) 不同配比反应后, 产物分析测定的结果相同(见表 1), 得率也相近, 所以采用 3:2 的配比投料为宜。

### 2.2 元素分析

表 1 中 1 和 2 分别为漆酚与  $\text{NdCl}_3$ (mol) 为 3:2 和 1:1 的产物, 3 和 4 分别为邻苯二酚与  $\text{NdCl}_3$  为 3:2 和 1:1 的产物。从表 1 看出, 试样的 C、H、O、Nd 含量与模拟结构

Tab. 1 Element analysis of samples

| Element (%) | C     | H    | O     | Nd    | Simulated structure                                                                                                                              |
|-------------|-------|------|-------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Found (1)   | 61.06 | 7.20 | 7.89  | 23.70 | <br>$(\text{C}_{21} \text{H}_{30} \text{O}_2)_3 \text{Nd}_2$ |
| (2)         | 61.21 | 7.25 | 8.01  | 23.48 |                                                                                                                                                  |
| Calculated  | 61.44 | 7.31 | 7.80  | 23.44 |                                                                                                                                                  |
| Found (3)   | 35.16 | 1.96 | 15.78 | 46.92 | <br>$(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3 \text{Nd}_2$         |
| (4)         | 35.30 | 2.00 | 15.90 | 46.87 |                                                                                                                                                  |
| Calculated  | 35.27 | 1.96 | 15.67 | 47.10 |                                                                                                                                                  |

(1) Urushiol:  $\text{NdCl}_3=3:2$ ; (2) Urushiol:  $\text{NdCl}_3=1:1$ ; (3) Catechol:  $\text{NdCl}_3=3:2$ ; (4) Catechol:  $\text{NdCl}_3=1:1$

式的计算值相同. 说明漆酚与  $\text{NdCl}_3$  的反应产物, 漆酚与 Nd 是按 3:2 (mol) 结合的, 邻苯二酚亦如此.

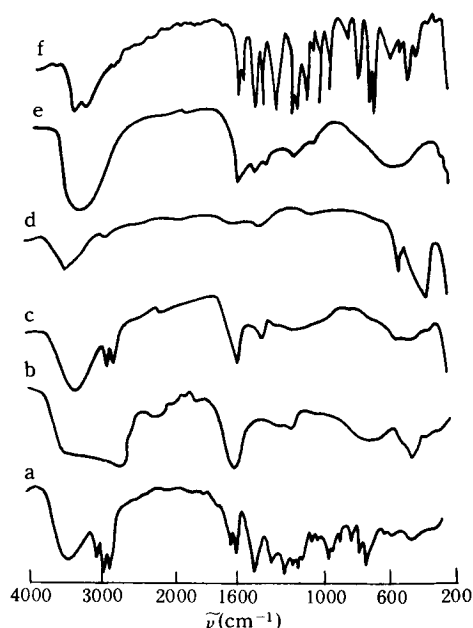


Fig.1 IR Spectra of Samples

a. urushiol; b.  $\text{NdCl}_3$ ; c. urushiol-Nd;  
d.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ; e. catechol-Nd; f. catechol

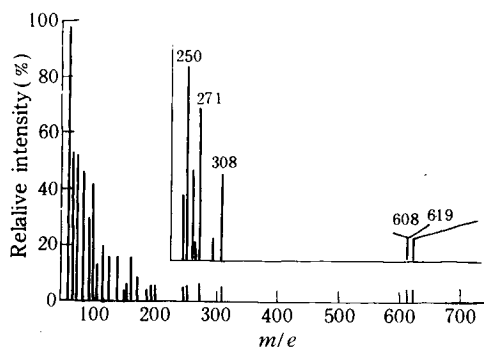


Fig.2 MS of Catechol-Nd

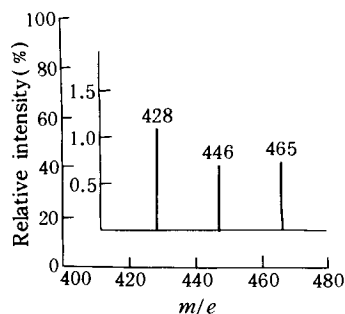


Fig.3 MS of Urushiol-Nd

## 2.3 邻酚氧基上的钕氧键的特征吸收峰

从图 1(b)、(e)、(f) 三者比较看出, (b) 中  $\text{Nd-Cl}$  键的特征吸收出现在  $3560 \sim 2700\text{cm}^{-1}$  处, (f) 中邻苯二羟基的特征吸收主要出现在  $3300 \sim 3440\text{cm}^{-1}$  处, 而在(e)中在  $3500 \sim 3300\text{cm}^{-1}$  处出现强峰, 比在(b)中出现的区域明显窄了, 计算结果比(f)中增强了约一倍; (e) 中在  $500 \sim 650\text{cm}^{-1}$  处出现较宽的吸收. 表明邻苯二酚与  $\text{NdCl}_3$  反应生成了新的基团. (e) 中的这些吸收峰与(d)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的  $\text{Nd} \sim \text{O}$  键的吸收峰  $3500 \sim 3300\text{cm}^{-1}$  和  $370 \sim 540\text{cm}^{-1}$  相吻合, 说明(e)试样中邻苯二酚与钕原子相结合后存在  $\text{Nd} \sim \text{O}$  键, 即存在邻酚氧基上的钕氧键.

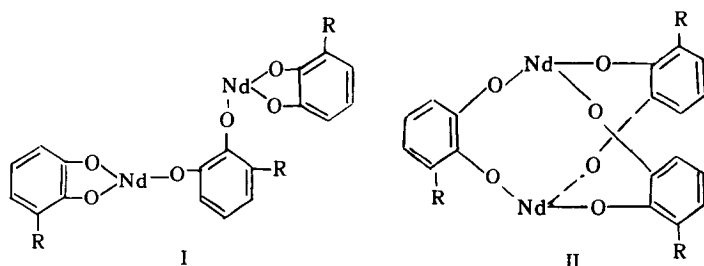
从图 2 看出, 邻苯二酚钕在 608 和 619 处有离子峰, 与  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{Nd}_2$  的分子量 (608 ~ 624) 相同, 说明邻苯二酚与  $\text{NdCl}_3$  的反应产物确实是  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{Nd}_2$ . 从而可以推断出邻酚氧基上的钕氧键的特征吸收峰为  $3500 \sim 3300\text{cm}^{-1}$  和  $500 \sim 650\text{cm}^{-1}$ .

## 2.4 漆酚钕高聚物的结构

2.4.1 单元结构 从图 1(a)、(b)和(c)比较得知, (b) 中在  $3560 \sim 2700\text{cm}^{-1}$  处的强峰,  $1650\text{cm}^{-1}$ 、 $690 \sim 820\text{cm}^{-1}$  处的峰, 在(c)中明显不同; (a) 中在  $3400 \sim 3500\text{cm}^{-1}$  处的邻苯二羟基的  $\gamma_{\text{OH}}$  强峰, 在(c)中移至  $3320 \sim 3420\text{cm}^{-1}$  处, 计算其相对强度, 增强了约一倍, (c) 中在低波数的  $460 \sim 575\text{cm}^{-1}$  处也出现了吸收峰, 与(e)的峰相同或相似, 与

邻酚氧基上的钕氧键的特征峰相符, 由于漆酚中侧链 R 的影响, 有一些位移, 还可以看出(a)中在  $1100 \sim 1350\text{cm}^{-1}$  处的一组峰, 在(c)中  $1155$ 、 $1185$ 、 $1275\text{cm}^{-1}$  峰消失或减弱了, 在  $1140\text{cm}^{-1}$  处出现一个峰, 这是苯环上的  $\beta\text{-OH}$ 、 $\gamma_{\text{O-C}}$  变化所致. 这些吸收峰的变化, 都是漆酚与  $\text{NdCl}_3$  反应, 析出  $\text{HCl}$  后, 酚羟基与钕原子相结合, 生成邻酚氧基上的  $\text{Nd-O}$  键的佐证.

从图 3 试样的质谱图看出, 在 465、446 和 428 处出现离子峰. 465 正好与  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Nd}$  的式量  $454 \sim 468$  相符, 当它的侧链 R 的末端受电子轰击脱掉  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{C}_2\text{H}_5$  时, 质量数就减少 15 和 29, 与 446 和 428 相符. 证明试样分子中存在  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Nd}$  结构片段. 综合以上元素分析、IR 及 MS 分析研究结果, 产物是以  $(\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2)_3\text{Nd}_2$  为单元结构的漆酚钕. 它可能有以下两种结构式:



在 I 式中, 具有螯合单元结构, 与 Nd 相连接的有两个五元环; II 式中两个 Nd 原子与三个漆酚结合形成三个 10 元环.

2.4.2 聚合物 比较图 1(a) 与(c) 看出, (a) 中  $3060\text{cm}^{-1}$ 、 $3008\text{cm}^{-1}$  处的峰在(c) 中消失了, 这是苯环上的不饱和侧链发生氧化聚合、双键逐渐消失引起的<sup>[7]</sup>; (a) 中  $1620 \sim 1592\text{cm}^{-1}$  处的一对峰在(c) 中成为  $1610\text{cm}^{-1}$  单峰, 这是由于生成了二聚体或多聚体, 使苯环的骨架振动起了变化; (a) 中  $982\text{cm}^{-1}$ 、 $945\text{cm}^{-1}$  一组峰在(c) 中消失了, 仅保留  $965\text{cm}^{-1}$  小峰, 这是不饱和侧链氧化聚合引起的; (a) 中在  $730\text{cm}^{-1}$ 、 $775\text{cm}^{-1}$  一组峰在(c) 中减弱了, 这是苯环上的三个活泼氢  $\gamma\text{3H}$  在聚合交联后变化所致. 这些变化表明漆酚钕在合成制备过程, 侧链上的双键, 苯环上的 3 个活泼氢参与交联, 聚合生成高聚物了. 因为每个漆酚钕单体化合物  $(\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2)_3\text{Nd}_2$  含有 3 个 R 和 3 个苯环, 每个 R 中平均有 2 个双键, 每个苯环上有 3 个活泼氢, 在加热时很容易产生聚合交联, 进而生成复杂

结构的体型高聚物. 试验结果它是不熔不溶的. 该高聚物可用  $\left[ \left( \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{R} \right)_3 \text{Nd}_2 \right]_n$  表示.

## 2.5 热谱分析

从图 4 可计算漆酚钕高聚物失重的相应温度, 从表 2 看出, 它的耐热性比生漆和黑推光漆都高得多; 拐点为  $431.2^\circ\text{C}$  和  $495^\circ\text{C}$ , 在  $431.2^\circ\text{C}$  以下曲线比较平直, 工作温度可接近  $431^\circ\text{C}$ . 从图 5 看出, 在  $463.6^\circ\text{C}$  有一个放热峰.

根据图 6, 作出不同升温速度的  $\lg[-\ln(1-c)/T^2]$  对  $1/T$  的关系图(图 7) 和  $\ln\ln[1/(1-c)]$  对  $1/T$  的关系图(图 8), 均有较好的线性关系, 说明它的热分解动力学

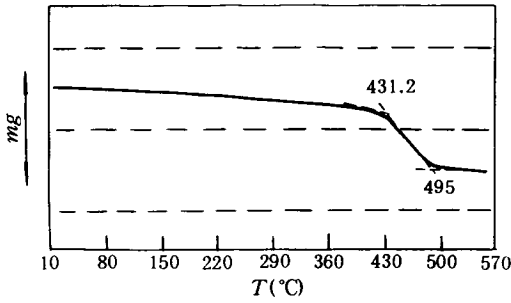


Fig.4 TG curve of urushiol-Nd polymers at  $N_2$

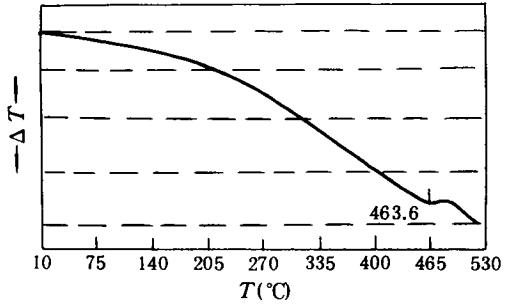


Fig.5 DTA curve of urushiol-Nd polymers

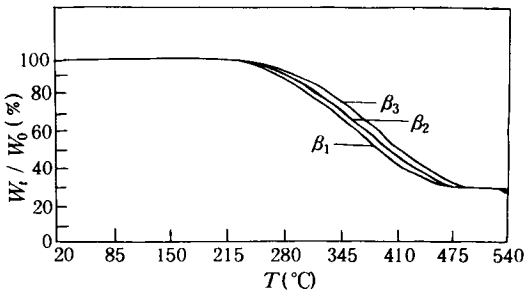


Fig.6 TG curves of urushiol-Nd polymers at  $O_2$

(Heating rate:  $\beta_1$ ,  $3^\circ C/min$ ;

$\beta_2$ ,  $5^\circ C/min$ ;  $\beta_3$ ,  $7^\circ C/min$ )

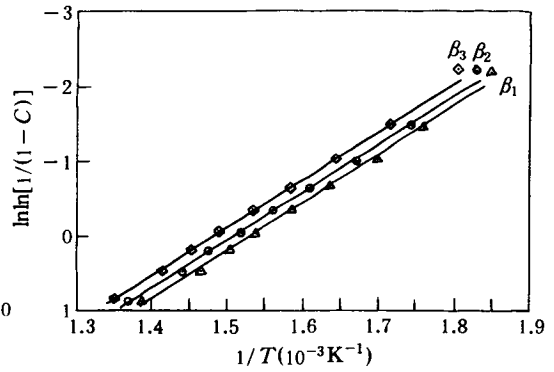


Fig.7 Plots of  $lg[-\ln(1-c)/T^2]$  vs.  $1/T$

for urushiol-Nd

( $\beta_1$ ,  $3^\circ C/min$ ;  $\beta_2$ ,  $5^\circ C/min$ ;  $\beta_3$ ,  $7^\circ C/min$ )

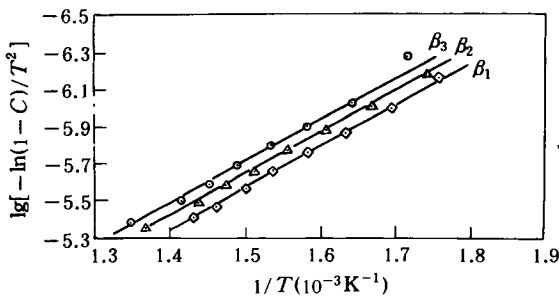


Fig.8 Plots of  $\ln[-\ln(1-c)/T^2]$  vs.  $1/T$

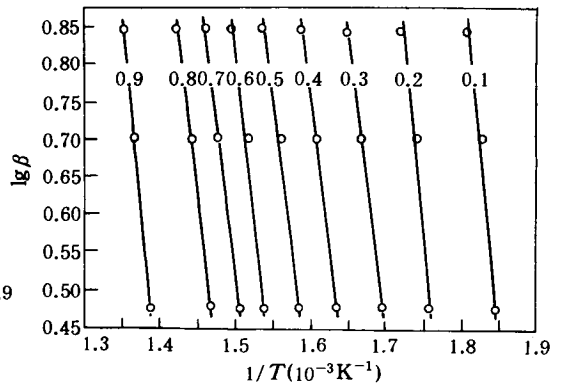


Fig.9 Plots of  $lg \beta$  vs.  $1/T$

属一级反应。

按照 Ozawa-(I) 法<sup>[8]</sup>, 作不同转化率的  $lg \beta$  对  $1/T$  的关系图(图 9), 从直线的斜

Tab. 2 Thermal analysis of samples

| Loss wt. %                    | 5   | 10  | 15  | 20  | 25  | 30  | 35  | 40  | 45  | 50  |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Samp.1, $T^{\circ}\text{C}$ * | 177 | 324 | 395 | 426 | 441 | 448 | 461 | 469 | 481 | 528 |
| Samp.2, $T^{\circ}\text{C}$   | 105 | 225 | 274 | 303 | 336 | 360 | 381 | 405 | 421 | 446 |
| Samp.3, $T^{\circ}\text{C}$   | 147 | 242 | 270 | 290 | 307 | 323 | 342 | 358 | 368 | 381 |

\* Samp.1: Urushiol-Nd; Samp.2: Chinese lacquer[3]; Samp.3: Black selfpolished lacquer[4].

率求出平均表观活化能为  $1.369 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 用 Reich 法<sup>[9]</sup> 计算出平均表观活化能为  $1.356 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 大致相同.

## 2.6 磁化率

在 285.5K 测试平均为  $8.6058 \times 10^{-6} \text{ c. g. s.}$ , 具有磁性.

漆酚钕高聚物有希望作为优良耐热性能的有机高分子磁性材料.

## 参 考 文 献

- [1] 胡炳环, 陈文定, 林金火等. 福建师范大学学报, 自然科学版, 1987, 增刊, 3: 1
- [2] Hu B H, Chen W D, Lin J H. *Chinese Journal of Polymer Science*, 1993, 11 (3): 198
- [3] Huang J S, Hu B H, Chen W D. *Science Publishers Amsterdam*, 1990, 6(3): 25
- [4] 胡炳环, 林金火. 高分子学报, 1991, 3: 286
- [5] 陈 智. 过渡元素化学. 北京: 原子能出版社, 1990, 161
- [6] 游效曾. 结构分析导论, 北京: 科学出版社, 1980, 344
- [7] 甘景镐, 甘纯玑, 胡炳环. 天然高分子化学. 北京: 高等教育出版社, 1993, 136
- [8] 谢大荣, 吴南屏, 高乃奎. 高分子材料科学与工程, 1986, (1): 31
- [9] 刘振海. 热力学导论. 北京: 化学工业出版社, 1991

## SYNTHESIS OF URUSHIOL-NEODYMIUM POLYMER

HU Binghuan, CHEN Wending

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

**Abstract** The synthetic method, technical conditions, structural characteristic and properties of urushiol neodymium chelate polymer which was obtained by reaction of urushiol with neodymium chloride, have been studied. Element, IR and MS analysis showed the presence of the group Nd—O of  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Nd}$  in the polymer. DTA and TG analysis show that the reaction product exhibited good resistance to heat. The result of heat decomposition kinetic experiment shows that it is a first order reaction and the apparent activation energy is  $1.356 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , magnetic susceptibility is  $8.6058 \times 10^{-6} \text{ c. g. s.}$  Urushiol-neodymium polymer may be used as magnetic organometal polymer with good heat resistance property.

**Key words** Chinese lacquer, Urushiol-Neodymium, Magnetic