

# 漆酚-醛类缩聚物与三氯化镨的配合反应研究



CHEN Qin-hui

陈钦慧, 林金火\*

(福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007)

**摘 要:** 用动态机械热分析、红外光谱、荧光光谱、热重分析等研究漆酚-醛类缩聚物与三氯化镨的反应情况。结果表明,利用热聚合方法合成的漆酚-醛类高聚物 PUX<sub>1</sub> ~ PUX<sub>6</sub>,常温下均能与 PrCl<sub>3</sub> 发生化学反应。高聚物与 PrCl<sub>3</sub> 不是简单的物理掺杂,而是化学反应,形成了新的化学键,氧原子是 Pr<sup>3+</sup> 最好的配体;配合产物具有更好的耐热性,在失重最快处 460 °C 时的失重比其相对应的高聚物减少了 5% ~ 20%。

**关键词:** 漆酚;醛;三氯化镨;配合反应

中图分类号:TQ433;O636

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2006)03-0088-05

## Study on Coordination Reaction of Urushiol-aldehyde Condensated Polymers with Praseodymium Chloride

CHEN Qin-hui, LIN Jin-huo

(College of Chemistry and Material Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

**Abstract:** Coordination reactions of different urushiol-aldehyde condensated polymers (PUX<sub>1</sub>-PUX<sub>6</sub>) with PrCl<sub>3</sub> were studied by DMTA, IR, fluorescence spectrophotometry, TG, etc. Results showed that all these polymers could react with PrCl<sub>3</sub> in different degrees under room temperature. PUX<sub>1</sub>-PUX<sub>6</sub> with PrCl<sub>3</sub> were not blended physically but reacted chemically to form new chemical bonds. Oxygen was the best ligand of Pr<sup>3+</sup>. The coordinated product possessed better heat resistance, having 5% - 20% less weight loss at 460 °C than the corresponding polymer.

**Key words:** urushiol; aldehyde; PrCl<sub>3</sub>; coordination reaction

漆酚能与 PrCl<sub>3</sub> 发生配合反应,生成漆酚镨配合物,漆酚镨配合物对催化引发甲基丙烯酸甲酯等烯类单体的聚合、酯化反应和吸附有害气体等均有特殊的性能<sup>[1-2]</sup>。为了进一步了解漆酚聚合物及其多功能基改性物与 PrCl<sub>3</sub> 的反应情况,作者通过吸附反应的方法分别对漆酚-醛类缩聚物与 PrCl<sub>3</sub> 的配合反应性进行研究,并用动态机械热分析、红外光谱、荧光光谱和热重分析等对产物进行表征,为漆酚制成高分子功能材料提供理论与实验依据。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

漆酚(U)用酒精法从湖北毛坝产的生漆中提取<sup>[3]</sup>,含量为 96%;氧化镨(99%)购自上海跃龙有色金属有限公司;PrCl<sub>3</sub> 的制备、PrCl<sub>3</sub> 乙醇溶液的配制及标定按照文献[4]的方法进行;甲醛、糠醛、硫脲、苯胺、联苯胺等均为化学纯;丙烯酸树脂为工业级,固含量 65%。

### 1.2 试样的制备

在附有搅拌器、温度计和分水器的三口烧瓶中按一定比例加入漆酚、甲醛和氨水溶液,升温加热到 90 °C 反应 1 h 后,迅速升温到 130 °C,脱水 1 h,然后停止加热,降至室温,即得到漆酚缩甲醛聚合物

收稿日期:2005-04-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50473063);福建省自然科学基金资助项目(E0110022)

作者简介:陈钦慧(1975-),女,福建大田人,实验师,硕士,研究方向为天然高分子

\* 通讯作者:林金火,博士生导师,主要从事天然高分子的研究;E-mail: jhlin@fjnu.edu.cn。

(PUF)溶液。漆酚缩糠醛(PUFu)溶液的制备是由漆酚和糠醛以相同的方法得到的,只是脱水时间适当延长至溶液达合适的黏度。漆酚苯胺醛共缩聚物(PUFA)溶液、漆酚联苯胺醛共缩聚物(PUFB)溶液和漆酚硫脲醛共缩聚物(PUFS)溶液分别由漆酚、甲醛和苯胺(或联苯胺,或硫脲,用乙醇溶解)参照 PUF 的制备方法,在热溶液中共聚得到。PUF 和丙烯酸树脂(AR)以同比例机械共混便得到漆酚醛丙烯酸酯共混物(PUFAR)溶液。

将制得的各种聚合物溶液涂布于玻片上,于室温自然晾干,2天后剥下漆膜即得到相应的固体高聚物 PUX<sub>1</sub> ~ PUX<sub>6</sub>。

### 1.3 高聚物与 PrCl<sub>3</sub> 的反应

准确移取 15.00 mL 0.469 2 mol/L 的 PrCl<sub>3</sub> 乙醇溶液于 250 mL 碘量瓶中,将一定质量的 PUX<sub>1</sub> ~ PUX<sub>6</sub> 浸泡在 PrCl<sub>3</sub> 乙醇溶液中,20 h 后测试溶液中剩余 PrCl<sub>3</sub> 的浓度,即可求出各种高聚物与 PrCl<sub>3</sub> 的反应率。取出浸泡过 PrCl<sub>3</sub> 的树脂(PUX<sub>1</sub>Pr ~ PUX<sub>6</sub>Pr)于 80 °C 的烘箱中烘烤 2 h,稍冷后密封保存,置于干燥器中。

### 1.4 测试与仪器

**动态机械热分析:**用 DMTA-IV 动态热机械分析仪进行拉伸实验,测试频率为 1 Hz,升温速率 2 °C/min,试样尺寸:长 1 ~ 2 cm,宽 6.48 mm,厚约 0.1 mm。**红外光谱:**用 AVATAR-360 FT-IR 分光光度计,KBr 压片法进行测试。**荧光光谱:**用日本岛津 RF-540 荧光分光光度计测定,以四氢呋喃作溶剂。**热重分析:**岛津 DT-40 热分析系统,N<sub>2</sub> 气氛,流速 45 mL/min,升温速率 10 °C/min,样品质量 1 ~ 11 mg。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高聚物与 PrCl<sub>3</sub> 的反应情况

各种高聚物与 PrCl<sub>3</sub> 的反应情况见表 1。从表 1 可以看出,6 种高聚物与 PrCl<sub>3</sub> 均能不同程度地发生反应。Pr<sup>3+</sup> 外层电子结构为 4f<sup>0</sup>6s<sup>2</sup>,具有许多空轨道,有接受孤对电子形成配位键的倾向。高聚物中羟基的氧原子和氨基的氮原子均具有未共用的电子对,可提供孤对电子与 Pr<sup>3+</sup> 形成配位键。但是,Pr<sup>3+</sup> 呈惰性气体结构,正电荷高,难极化,外层电子难于激发,属于硬酸<sup>[5]</sup>,与含氧的配位体形成稳定的络合物<sup>[6]</sup>;与较软配位体,形成的络合物不稳定;而与易形成共价配键的较软配位体,如氨等一般不形成络合物。因此,PUX<sub>2</sub>、PUX<sub>4</sub> 和 PUX<sub>5</sub> 中所含有的氨基难于与 Pr<sup>3+</sup> 发生配合反应。而且,PUX<sub>2</sub> 中联苯基的位阻作用阻碍 Pr<sup>3+</sup> 与酚羟基发生配合反应,使得与 PUX<sub>2</sub> 反应的 PrCl<sub>3</sub> 的量较其它漆酚-醛类缩聚物少得多。由于丙烯酸树脂是一种多羟基树脂,PUX<sub>3</sub> 中羟基的含量较高,与其反应的 PrCl<sub>3</sub> 的量也就比其它树脂稍高。总之,以漆酚为主体的聚合树脂中,酚羟基就是 Pr<sup>3+</sup> 最好的配体,其它基团的引入,并不能增强 Pr<sup>3+</sup> 的配位作用。

表 1 高聚物与 PrCl<sub>3</sub> 的反应情况

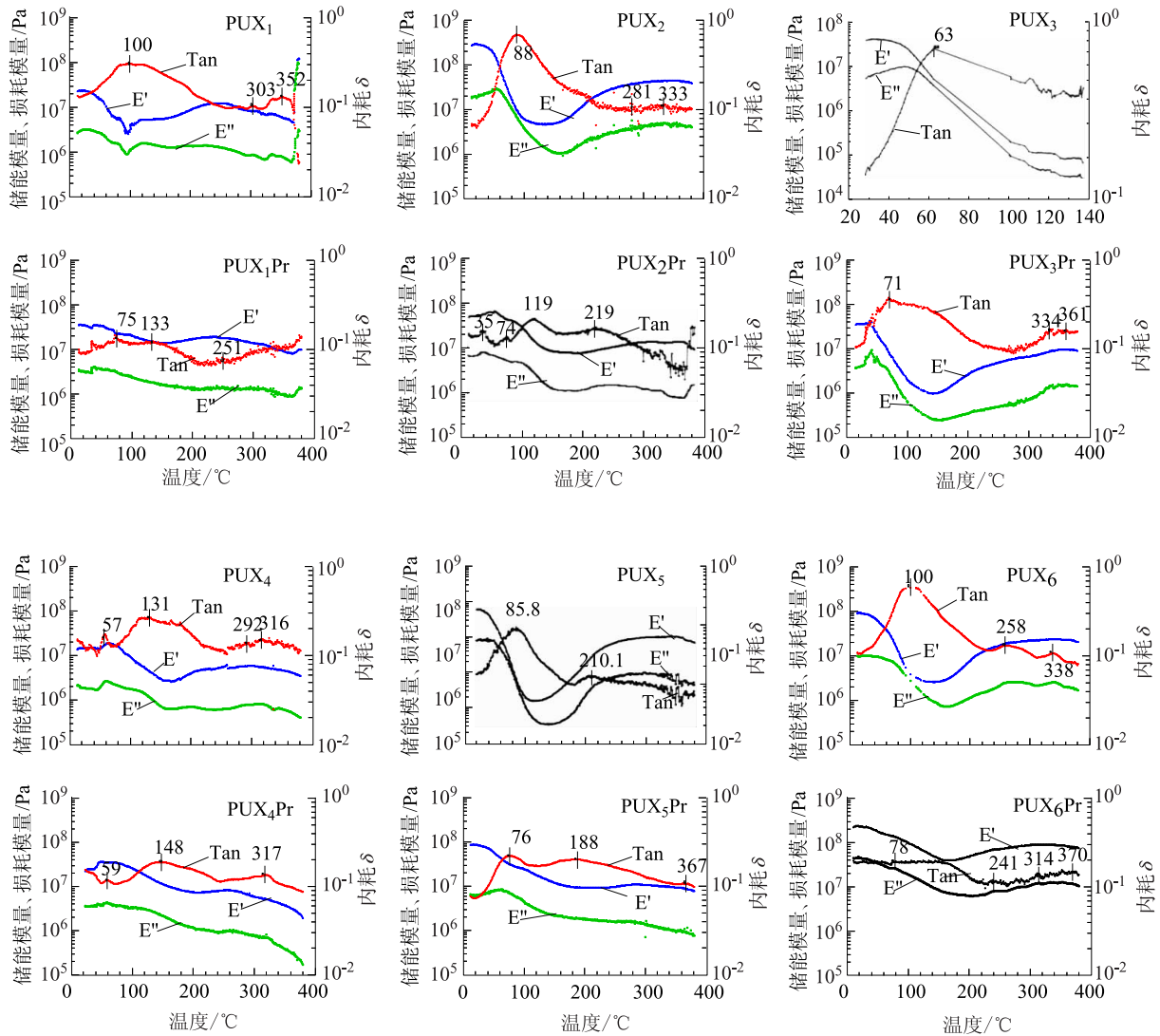
Table 1 Reaction results of different polymers with PrCl<sub>3</sub>

试样 samples	高聚物 polymers	高聚物质量/g polymers mass	与高聚物反应的 PrCl <sub>3</sub> 质量/g PrCl <sub>3</sub> mass reacted with polymers	反应百分率/% reaction percentage
PUF	PUX <sub>1</sub>	0.3890	0.0197	5.06
PUFB	PUX <sub>2</sub>	0.3837	0.0060	1.57
PUFAR	PUX <sub>3</sub>	0.5343	0.0305	5.71
PUFS	PUX <sub>4</sub>	0.3760	0.0193	5.14
PUFA	PUX <sub>5</sub>	0.3929	0.0208	5.30
PUFu	PUX <sub>6</sub>	0.3825	0.0193	5.06

### 2.2 动态机械力学分析

图 1 是高聚物 PUX<sub>1</sub> ~ PUX<sub>6</sub> 及其相对应的树脂 PUX<sub>1</sub>Pr ~ PUX<sub>6</sub>Pr 的动态粘弹(DMTA)谱图。在 DMTA 谱图中,tan δ 用于表征消耗于聚合物分子间磨擦的能量——内耗。在交变应力作用下,聚合物

分子链跟不上应力变化的速度,这种形变落后于应力的现象是产生“内耗”的原因所在<sup>[7]</sup>。高聚物与  $\text{PrCl}_3$  反应之后,  $\text{Pr}^{3+}$  与酚羟基形成配位键,在位阻不大的情况下,它们还可以螯合成环,加大了高聚物的刚性,使得树脂的  $\tan \delta$  较高聚物小,这一情况在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  以下更明显。其次,高聚物与  $\text{Pr}^{3+}$  配位后,由于新化合物的生成,  $\tan \delta$  出现了新的转变峰(如  $\text{PUX}_1\text{Pr}$  中  $\tan \delta$  在  $75\text{ }^\circ\text{C}$  的转变峰);原来的转变峰也由于分子链柔性降低向高温方向移动(如  $\text{PUX}_1$  中  $\tan \delta$  在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  的转变峰,在  $\text{PUX}_1\text{Pr}$  中移至  $\tan \delta$   $133\text{ }^\circ\text{C}$ ),这充分表明高聚物与  $\text{PrCl}_3$  不是简单的物理吸附,而是化学反应,形成了新的化学键。



$E'$ . 储能模量 storage modulus;  $E''$ . 损耗模量 dissipation modulus; Tan. 内耗 inner friction

图1 DMTA谱图

Fig. 1 DMTA spectra

### 2.3 红外光谱

高聚物  $\text{PUX}_1 \sim \text{PUX}_6$  中  $-\text{OH}$  与  $\text{PrCl}_3$  反应前 IR:  $3446, 3434, 3441, 3429, 3421, 3429\text{ cm}^{-1}$ ; 反应后的 IR:  $3393, 3422, 3417, 3401, 3409, 3382$ 。结果表明,  $\text{PUX}_1 \sim \text{PUX}_6$  与  $\text{PrCl}_3$  反应之后, 酚羟基的伸缩振动吸收峰向低波数方向移动。这是因为  $\text{PrCl}_3$  与部分漆酚结构单元上的  $-\text{OH}$  功能基发生了化学反应,  $\text{Pr}-\text{O}$  键的生成, 降低了原  $\text{O}-\text{H}$  键的键合力, 致使羟基的吸收峰向低波数方向位移<sup>[8]</sup>。

### 2.4 荧光光谱

含有共轭双键荧光基的物质才有可能发射荧光, 强荧光物质的分子多是平面型并具有一定的刚

性<sup>[9]</sup>。高聚物及其相对应的树脂均含有苯环,具有共轭 $\pi$ 电子平面结构,因此,都能发生荧光。但是取代基团的类型对荧光强度有较大的影响,例如酚羟基中氧原子上的负电荷与苯环的 $\pi$ 键形成了 $p-\pi$ 共轭,加强了共轭电子的流动性,使得苯环的荧光加强。PUX<sub>1</sub>~PUX<sub>6</sub>与PrCl<sub>3</sub>发生配合反应后,酚羟基与Pr<sup>3+</sup>形成化学键,降低了共轭电子的流动性,使得电子的激发变得困难,荧光减弱。当然,由于PUX中共缩聚物X的差异也将造成荧光发射光谱发生变化(如图2所示)。

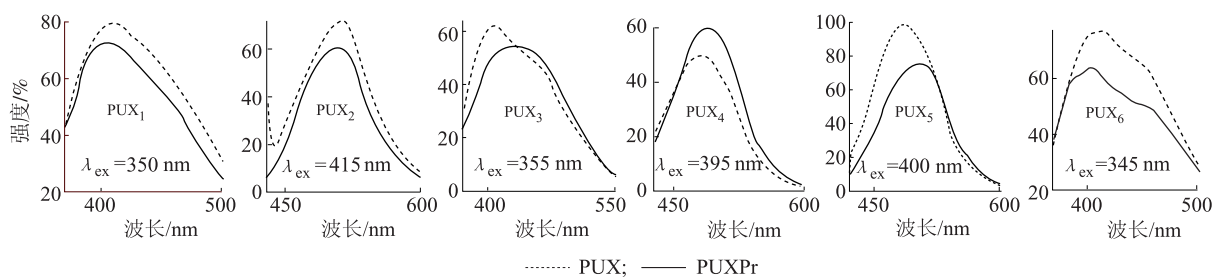


图2 高聚物与PrCl<sub>3</sub>反应前后的荧光光谱

Fig. 2 Fluorescence spectra of PUX<sub>1</sub>-PUX<sub>6</sub> and PUX<sub>1</sub>Pr-PUX<sub>6</sub>Pr

由图2可见,PUX<sub>2</sub>Pr中由于PrCl<sub>3</sub>较少,少量的酚羟基与Pr<sup>3+</sup>配位,虽然使得荧光发射光谱的峰位置有所移动,但由于与未配位的PUX<sub>2</sub>的发射峰相互重叠,位移并不明显。而PUX<sub>3</sub>Pr和PUX<sub>6</sub>Pr荧光发射峰与它们对应的PUX<sub>3</sub>和PUX<sub>6</sub>相比,产生了明显的位移。共混PUX<sub>3</sub>中由于与PrCl<sub>3</sub>反应的羟基浓度高,PUX<sub>3</sub>Pr的荧光发射峰位移最明显。由此可以得出,PUX<sub>1</sub>~PUX<sub>6</sub>中的羟基与Pr<sup>3+</sup>发生了配合作用,并且证实了氧原子是Pr<sup>3+</sup>最好的配体。另外,图2中只有PUX<sub>6</sub>/PUX<sub>6</sub>Pr出现两个发射峰,这是因为糠醛中的共轭双键与苯环大 $\pi$ 键各自有荧光发射光谱峰。不象联苯胺和苯胺中的苯环与漆酚的苯环荧光发射光谱相互重叠。

## 2.5 热分析

PUX<sub>1</sub>~PUX<sub>6</sub>及其相对应的树脂PUX<sub>1</sub>Pr~PUX<sub>6</sub>Pr受热的作用,分子链由于键的断裂而分解,质量随着温度的升高而降低,在失重速率最快处DSC谱线上均对应有一个吸热峰,峰的位置及树脂热重分析结果见表2。表2显示,PUXPr的耐热性均较对应PUX好(尤其在较高的温度时),这进一步证实了PUX与PrCl<sub>3</sub>形成了配位键,使聚合物链之间相互交联成分子质量更大的化合物,分子间作用力的增强使得化合物受热不易降解,因此耐热性提高。PUX<sub>2</sub>Pr由于PrCl<sub>3</sub>含量较少,分子链之间交联程度较低,耐热性能较其它化合物提高得少。

表2 TG/DSC分析

Table 2 Results of TG/DSC analysis

树脂 resins	树脂质量/mg resin mass	吸热峰/℃ endothermic peak	不同温度下的失重 loss weight at different temp./%					
			190 ℃	280 ℃	370 ℃	460 ℃	550 ℃	640 ℃
PUX <sub>1</sub>	4.26	476.0	0	1.55	10.88	61.92	77.46	79.01
PUX <sub>1</sub> Pr	8.05	452.8	3.55	5.91	13.01	46.43	61.51	62.10
PUX <sub>2</sub>	8.70	429.6	2.76	10.12	21.77	55.80	74.19	76.95
PUX <sub>2</sub> Pr	6.90	459.9	1.66	7.10	23.27	50.47	68.58	70.64
PUX <sub>3</sub>	3.24	425.9	0	0	9.83	75.01	84.18	86.80
PUX <sub>3</sub> Pr	1.70	424.0	0	1.72	11.59	66.10	74.69	77.69
PUX <sub>4</sub>	10.4	478.3	0	10.59	21.88	61.04	75.51	76.92
PUX <sub>4</sub> Pr	5.28	461.2	4.09	7.24	21.46	51.06	65.81	66.44
PUX <sub>5</sub>	3.60	476.3	3.22	12.44	24.41	64.48	78.30	79.68
PUX <sub>5</sub> Pr	6.60	434.9	3.65	9.01	16.19	45.48	59.16	64.49
PUX <sub>6</sub>	4.32	442.0	3.25	14.21	28.01	60.49	70.63	75.91
PUX <sub>6</sub> Pr	5.46	417.3	2.84	5.28	12.18	40.99	53.35	54.79

## 3 结论

利用热聚合的方法合成了漆酚-醛类高聚物,高聚物与PrCl<sub>3</sub>的乙醇溶液在常温下发生反应得到

PUX<sub>1</sub>Pr ~ PUX<sub>6</sub>Pr 树脂。反应后,树脂具有更好的耐热性能,在 460 ℃ 处的热失重比相应的高聚物减少了 5 % ~ 20 %。DMTA、IR 和荧光光谱分析显示高聚物 PUX<sub>1</sub> ~ PUX<sub>6</sub> 中羟基与 PrCl<sub>3</sub> 形成了配位键。

#### 参考文献:

- [1] 陈钦慧,林金火. PrCl<sub>3</sub> 催化漆酚干燥成膜的研究[J]. 分子科学学报,2004,20(2):58-62.
- [2] 肖雪清,陈钦慧,林金火. 漆酚锆聚合物对酯化反应的催化性能[J]. 稀土,2004,25(2):26-28.
- [3] 胡炳环,陈文定,林金火,等. 新型漆酚-金属螯合高聚物的研究 I ——漆酚钛螯合物的合成[J]. 福建师范大学学报:自然科学版,1987,3(增刊):1-12.
- [4] 陈彦玲,曲雅焕,王晓菊. 氨基酸氯化稀土配合物的制备[J]. 高师理科学刊,1998,18(3):45-48.
- [5] 武汉大学化学系等. 稀土元素分析化学[M]. 北京:科学出版社,1981:46.
- [6] 北京师范大学等. 无机化学:下册[M]. 北京:高等教育出版社,1992:915.
- [7] 林金火,胡炳环. 漆酚缩醛铁黑推光漆形成机理的研究[J]. 高分子材料科学与工程,1998,14(5):114-116.
- [8] 吴培熙,张留城. 聚合物共混改性[M]. 北京:中国轻工业出版社,1996:68.
- [9] 汪昆华,罗传秋,周 啸. 聚合物近代仪器分析:第2册[M]. 北京:清华大学出版社,2000:22.

## 本刊信息

### 中国科技论文统计源期刊 (中国科技核心期刊) 收录证书

CERTIFICATE OF SOURCE JOURNAL  
FOR CHINESE SCIENTIFIC AND TECHNICAL PAPERS AND CITATIONS

林产化学与工业

经过多项学术指标综合评定及同行专家  
评议推荐,贵刊被收录为“中国科技论文统  
计源期刊”(中国科技核心期刊)。

特颁发此证书。



中国科学技术信息研究所  
Institute of Scientific and Technical Information of China  
北京复兴路15号 100038 <http://cstpcd.istic.ac.cn>

2006年4月

证书编号: T017 2006  
有效期至: 2008年12月