

# 萜烯-邻苯二酚树脂的合成及性能研究\*



黄道战, 雷福厚\*, 蓝虹云, 吴 健

(广西民族学院 化学化工系, 广西 南宁 530006)

HUANG D Z

**摘要:** 以  $\text{CuCl}_2$  为催化剂, 松节油、邻苯二酚为原料合成了萜烯-邻苯二酚树脂(简称 TCR), 对产物进行了红外、紫外光谱分析以及分子质量测定, 考察了反应条件对实验结果的影响, 并初步探讨了聚合反应产物的性能。结果表明, 在  $\text{CuCl}_2$  催化剂的作用下, 邻苯二酚与萜烯发生聚合反应, 产物 TCR 的数均分子质量为 536, 它易溶于有机溶剂, 与萜烯酚树脂和萜烯树脂相比, 具有良好的成膜性能; 本实验较佳的反应条件为:  $n$ (萜烯)/ $n$ (邻苯二酚) 为 3:1, 催化剂用量为反应物质量的 4.59%, 温度为 158 °C, 反应时间 24 h。

**关键词:** 松节油; 邻苯二酚; 萜烯-邻苯二酚树脂

中图分类号: O629.61; TQ351.472

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2003)01-0063-04

## STUDY ON SYNTHESIS AND PROPERTY OF TERPENE-CATECHOL RESIN

HUANG Dao-zhan, LEI Fu-hou, LAN Hong-yun, WU Jian

(*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University  
for Nationalities, Nanning 530006, China*)

**Abstract:** Terpene-catechol resin (TCR) was prepared from turpentine and catechol with  $\text{CuCl}_2$  as catalyst. The condition of the reaction was discussed. Structure of the product was analyzed by UV and IR, and average molecular weight of TCR was measured. Results showed that TCR was synthesized by reacting catechol with terpene. Film-forming properties of TCR were superior to those of terpene phenolic resins and terpene resins. Optimum reaction conditions were as follows: reaction time 24 h, temperature 158 °C, terpene: catechol 3:1 (molar ratio), dosage of catalyst 4.59%.

**Key words:** turpentine; catechol; terpene-catechol resin

萜烯树脂、萜烯苯酚聚合树脂具有优越的抗氧化及热稳定性能, 与天然橡胶有良好的相容性, 作为增粘剂在工业上得到广泛应用, 但这两种树脂中反应活性基团少、成膜性能差, 限制了它在涂料等其它领域的使用, 同时这类树脂受到更为廉价的石油树脂冲击。因此, 将功能基化合物引入萜烯树脂得到各种性能的改性萜烯树脂, 已成为当前拓宽松节油深加工利用领域的研究热点<sup>[1~6]</sup>。作者首次以松节油、邻苯二酚为原料, 通过聚合反应合成了萜烯-邻苯二酚树脂(简称 TCR)。TCR 含有邻苯二酚功能基, 化学反应性能增强, 树脂自身或者与其它物质共聚的性能将得到改善, 其产物可用于涂料。本文作

\* 收稿日期: 2002-06-24

基金项目: 广西自然科学基金资助项目(0007001)

作者简介: 黄道战(1968-), 男(壮族), 工程师, 主要从事天然产物开发利用研究。

\* 通讯联系人

者主要研究了萜烯与邻苯二酚的聚合反应条件,初步探讨了聚合产物的物理化学性能及用作涂料的基本性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

松节油(化学纯,汕头市光华化学厂),邻苯二酚(化学纯,上海试剂三厂), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,沈阳市试剂一厂), Nicolet Magna IR 550(II) 红外光谱仪, 916 紫外可见分光光度计(澳大利亚 GBC 公司), WG-11b 精密数字温度温差仪(南京桑力电子设备厂),膜性能测试设备(天津市材料试验机厂)。

### 1.2 萜烯-邻苯二酚树脂(TCR)合成

按一定比例称取邻苯二酚、松节油、 $\text{CuCl}_2$  催化剂置于三颈瓶中,恒温搅拌回流反应,一定时间后停止反应,冷却至室温,加少量溶剂稀释,过滤除去催化剂,滤液用  $80\text{ }^\circ\text{C}$  热水洗涤数次,除去未反应的邻苯二酚及残存催化剂,弃去水相,将剩余有机物常压蒸馏,除去未反应的松节油及残存水分,控制物料加热温度低于  $240\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力为  $95\text{ kPa}$  的条件下减压蒸馏,除去低聚物,趁热倒出,自然冷却,称量并计算产率。产物作红外、紫外光谱测试,数均分子质量测定,以及成膜性能试验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合反应催化剂的选择

合成萜烯树脂及改性萜烯树脂的常用催化剂有  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$  等。 $\text{AlCl}_3$  等 Lewis 酸能够与邻苯二酚的邻位双羟基反应生成稳定的配合物,聚合反应较易发生; $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  等质子酸催化活性较高,但易腐蚀设备,副反应复杂。这些催化剂必须水洗分离除去,否则产物中残存的酸性物质会严重影响其使用性能,本研究合成的产物主要用作涂料,对涂料性能的影响较大,它们不是萜烯与邻苯二酚聚合反应的最佳催化剂。经反复试验,作者选取  $\text{CuCl}_2$  作为聚合反应的催化剂,由于  $\text{Cu}^{2+}$  不影响涂料的使用性能,又可促进涂料干燥成膜,可以不必水洗分离,经简单分离后,聚合反应产物可直接用于配制涂料,从而简化合成工艺。

### 2.2 IR 分析

TCR 的 IR 图主要吸收峰分别为:  $3400\text{ cm}^{-1}$  为 O—H 伸缩振动,  $1600$ 、 $1580$  和  $1500\text{ cm}^{-1}$  为苯环骨架振动,  $2850$ 、 $2920$  和  $2960\text{ cm}^{-1}$  为萜烷基上的甲基、亚甲基 C—H 伸缩振动,  $1300\sim 1150\text{ cm}^{-1}$  的一组峰为 C—O—C、C—O 键非对称伸缩振动。松节油的主要成分是萜烯类化合物,分子结构中没有羟基和苯环,表明萜烯与邻苯二酚反应生成了聚合物<sup>[4]</sup>。

### 2.3 UV 分析

以无水乙醇作溶剂,测试 TCR 和松节油的紫外光谱,结果见图 1。TCR 在  $283\text{ nm}$  处有明显的吸收峰,而松节油在此处无吸收峰,  $283\text{ nm}$  处的吸收峰是苯环的特征吸收峰,这进一步表明萜烯与邻苯二酚反应生成了 TCR<sup>[5]</sup>。

### 2.4 TCR 的数均分子质量测定

以苯为溶剂,凝固点降低法测定 TCR 的数均分子质量为  $536$ ,由此推测聚合度以  $4$  为主,说明该聚合物中大部分为四聚体,这进一步证明萜烯与邻苯二酚发生了聚合反应。

### 2.5 TCR 合成机理讨论

催化剂  $\text{CuCl}_2$  与邻苯二酚发生反应产生  $\text{HCl}$ <sup>[7]</sup>, 见右式。

在  $\text{HCl}$  催化作用下,萜烯能够与邻苯二酚发生阳离子聚合反应<sup>[4]</sup>;另外,在非水体系,邻苯二酚能够与  $\text{O}_2$  反应产生邻半醌负离子即酚氧自由基<sup>[8]</sup>,  $\text{Cu(II)}$  化合物可促进酚氧自由基的氧化聚合反应<sup>[9]</sup>,从而引发萜烯与邻苯二酚发生自由基聚合反应。从前述 IR、UV

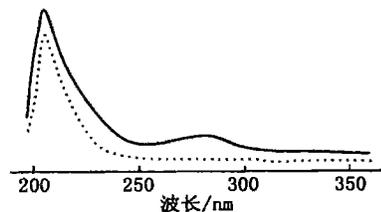
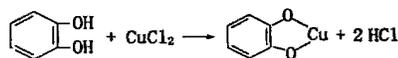


图 1 TCR 和松节油的紫外光谱  
Fig. 1 UV spectra of terpenecatechol resin(TCR) and turpentine  
.....松节油 turpentine; ——TCR



分析结果可知, 在本实验反应体系, 两种聚合反应的反应机理都可能存在, 但由于本实验过程不通氧, 可以认为该聚合反应以阳离子聚合反应机理为主。

## 2.6 催化剂用量对反应结果的影响

萘烯与邻苯二酚的摩尔比为 3:1, 温度 140 °C, 反应时间 24 h, 按催化剂占反应物料的质量分数比加入 CuCl<sub>2</sub> 进行反应, 实验结果列于表 1。由表 1 可知, CuCl<sub>2</sub> 用量较少时, CuCl<sub>2</sub> 与邻苯二酚作用产生的 HCl 量较少, 阳离子聚合反应效率低, 反应产率稍低, 增加 CuCl<sub>2</sub> 用量, 生成的 HCl 量增多, 反应产率有所增加。但催化剂用量达到一定值时, 反应产率反而减少, 因此选取催化剂用量为 4.59 %。

## 2.7 反应物料比对反应结果的影响

在温度 140 °C、催化剂用量 4.59 %、反应时间 24 h 的条件下, 萘烯与邻苯二酚的摩尔比为 7:1、5:1 和 3:1, 产物得率分别为 12.44 %、20.45% 和 57.87 %。从结果看出, 随着反应物中邻苯二酚的增多, 反应产率有所增加。这表明增加邻苯二酚的浓度, 有利于聚合反应的进行, 但随着邻苯二酚浓度增加, 反应体系粘度增大, 反而不利于反应的进行。本实验中选择萘烯与邻苯二酚摩尔比为 3:1 较为适宜。

## 2.8 温度对反应结果的影响

在萘烯与邻苯二酚的摩尔比为 3:1、催化剂用量 4.59 %、反应时间 24 h 的条件下, 不同温度对反应结果的影响列于表 2。表 2 表明, 随着温度升高, 产率增加, 在 158 °C 即接近物料的沸腾温度时, 产率达到最大值。这是因为邻苯二酚是一种弱酸, 只有在一定的温度条件下, CuCl<sub>2</sub> 才能与邻苯二酚发生反应产生 HCl, 升高温度有利于聚合反应进行, 但温度升高到一定值, 反应物料回流量增加, 邻苯二酚挥发量增多, 易流挂在反应器壁上局部过热而焦化变黑, 因此反应温度宜控制在物料的沸腾温度以下, 本实验选取的最佳反应温度为 158 °C。

## 2.9 反应时间对反应结果的影响

萘烯与邻苯二酚的摩尔比为 3:1, 催化剂用量 4.59 %, 温度 158 °C 时, 不同反应时间的实验结果列于表 3。当反应时间少于 24 h 时, 随着反应时间延长, 产率逐渐增加, 但反应时间超过 24 h, 产率不但增加反而略有降低, 因此反应时间选择 24 h 为宜。

## 2.10 TCR 的成膜性能

TCR 是一种深褐色凝固物, 软化点为 65 °C。溶解度测定结果表明, 它不溶于水, 可溶于环己烷、溶剂汽油, 易溶于苯、甲苯、二甲苯、乙醇、乙醚、乙酸乙酯, 不溶于稀酸、稀碱溶液。将适量萘烯树脂、萘烯酚树脂、TCR 分别溶于有机溶剂, 涂布于三合板, 进行膜性能测试, TCR 树脂涂膜表面干燥时间为 2 h, 耐冲击力为 15 kg·cm, 硬度为 2 H, 附着力为四级, 萘烯树脂和萘烯酚树脂的涂膜表面干燥时间均小于 0.5 h, 但因树脂分子间结合力小, 稍用力按压, 涂膜即变为粉末, 而 TCR 含有邻苯二酚基团, 树脂分子间结合力增加, 成膜性能大大改善, 可以预测 TCR 能够与其它涂料化合物发生交联或共聚反应, 得到性能良好的涂膜。

表 1 催化剂用量对产品得率的影响

Table 1 Effect of catalyst dosage on yield of products

催化剂用量 / % dosage of catalyst	产物得率 / % yield of products
3.06	33.16
3.80	53.00
4.59	57.87
5.36	51.73

表 2 反应温度对产品得率的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on yield of products

反应温度 / °C reaction temp.	产物得率 / % yield of products
120	31.21
140	57.87
150	61.17
158	68.51

表 3 反应时间对产品得率的影响

Table 3 Effect of reaction times on yield of products

反应时间 / h reaction times	产物得率 / % yield of products
12	45.23
18	50.69
20	62.37
24	68.51
26	59.43

### 3 结论

在  $\text{CuCl}_2$  催化作用下, 邻苯二酚与萜烯发生聚合反应, 产物 TCR 的数均分子质量为 536, 易溶于有机溶剂; 与萜烯树脂和萜烯酚树脂相比, TCR 具有良好的成膜性能。本实验邻苯二酚与萜烯较佳的聚合反应条件为:  $n(\text{萜烯})/n(\text{邻苯二酚})$  为 31, 催化剂用量为反应物质量的 4.59%, 温度 158 °C, 反应时间 24 h。

#### 参考文献:

- [1] 宋湛谦. 21 世纪松香节油产业发展趋势和对策[J]. 林产化工通讯, 2000, 34(1): 16-21.
- [2] 商士斌, 谢晖, 等. 松节油改性聚氨酯涂料的合成研究[J]. 林产化学与工业, 2001, 21(4): 16-20.
- [3] 钱昱辉, 安鑫南. 萜烯-马来酸酐不饱和聚酯树脂的合成及其性能研究[J]. 林产化学与工业, 1996, 16(2): 33-37.
- [4] 袁友珠, 程芝. 萜烯酚树脂性能研究[J]. 林产化学与工业, 1994, 14(1): 1-7.
- [5] 马少妹, 蓝虹云, 雷福厚. 萜烯-对苯二酚树脂的合成[J]. 湖北化工, 2001, 18(3): 10-11.
- [6] 周永红, 李英春. 萜烯低聚物与马来酸酐的加成反应及其制备环氧树脂的研究[J]. 化学研究与应用, 2000, 12(3): 321-323.
- [7] 胡炳环, 林金火, 董智成, 等. 漆酚铜整合高聚物的合成及其特性[J]. 中国生漆, 1995, 14(1): 5-11.
- [8] 王玉琨, 岳廷盛. 含邻酚结构化合物氧化反应中自由基检测[J]. 西安石油化工业学院学报, 1997, 15(5): 49-51.
- [9] 叶立新, 郭明高. 铜-吡啶类络合物模拟漆酶催化漆酚氧化聚合成膜的红外光谱分析[J]. 林产化学与工业, 1994, 14(2): 51-56.

## 欢迎订阅《林产化工通讯》

《林产化工通讯》(双月刊)是国家科委批准面向国内外公开发行的全国林产化工行业唯一的技术类刊物。于 1996 年 7 月入编《中国学术期刊(光盘版)》以来,先后荣获《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》全文收录证书[编号(Q)S207]、《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊证书[编号(Z)S207], 刊号: ISSN 1005-3433; CN 32-1328/S。该刊一直坚持为经济建设服务、为基层服务的办刊宗旨。以刊登新技术、新工艺、新设计、新设备、新材料为主要内容的办刊方针, 突出了技术类期刊的特点, 注重稿件的时效性。辟有研究报道、企业纵横、技改园地、开发探索、技术讲座、国外信息和国内简讯等固定栏目, 以及专利快递、市场行情、开发指南等小栏目。适于松香、松节油、胶粘剂、制浆造纸、木材热解、活性炭、木材水解、栲胶、紫胶、森林资源、香精香料、日用化工、环保、医药、土产、商业、外贸、商检等部门从事科研、生产、教学和管理等相关人士阅读。

订阅办法: 邮局发行, 邮发代号 28-205, 单月 25 日出版。每册定价 4.50 元, 全年 27.00 元。亦可直接向该刊编辑部订阅。编辑部地址: 210042 南京市锁金五村 16 号, 林化所内; 电话: (025) 5482492; 传真: (025) 5413445

## 欢迎订阅《中国松脂企业名录》

由全国林化科技情报中心站、中国林科院林化研究所、中国林产化工网(广西梧州华讯电子商务有限公司)共同汇编的《中国松脂企业名录》现已面市。本名录是目前我国最权威、最新的松脂企业及其产品信息系统查询专业工具书, 收录了我国绝大部分松香、松节油系列产品生产厂家、使用厂家、经销商、相关包装材料供应商、相关机械设备供应商、林业部门和科研机构、院校以及港、台和国外部分企业的资料。

该名录以印刷品、光盘、互联网 3 种方式推出, 是业内人士及商家查找客户和科研咨询服务、产品信息的必备工具; 是进出口企业的商务宝典。凡林产化工网高级会员均可获赠该名录。现尚余少量对外发售, 欢迎订阅(请注明订购品名及数量、邮寄地址)。名录印刷本以 A4 版印刷, 正文 196 页。定价: 110 元/册(含国内邮资)。

编辑部地址: 543002 广西梧州市西堤三路| 号 广西梧州华讯电子商务有限公司; 电话: (0774) 3828311; 传真: (0774) 3832078; E-mail: mag@308308.com; 网址: www.308308.com, 订购方法邮局或信汇均可。

银行汇款: 广西梧州华讯电子商务有限公司 开户行: 农业银行梧州分行河西分理处 帐号: 314101040001908