

苯胺改性漆酚甲醛缩聚物的研究^①



陈钦慧, 林金火*

(福建师范大学 化学系、高分子研究所, 福建 福州 350007)

CHEN Q H

摘 要: 以苯胺改性漆酚甲醛缩聚物, 合成了漆酚和甲醛与苯胺的共缩聚物, 并用 IR(红外光谱)、HPLC(高效液相色谱)、DSC(示差扫描量热分析)、DMTA(动态机械热分析)等手段对产物的结构和理化性能进行表征。结果表明, 苯胺的引入可以改善漆酚缩甲醛涂料的耐碱性能。

关键词: 漆酚甲醛缩聚物; 苯胺

中图分类号: 0636

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2002)04-0063-04

由漆酚与甲醛制备的漆酚缩甲醛清漆^[1]具有优良的理化性能, 并已得到实际应用。但由于漆酚缩甲醛聚合物(PUF)中含有酚羟基—OH, 略显酸性, 作为防腐涂料 PUF 耐碱性较差。苯胺分子中—NH₂的邻对位易与甲醛反应; 且—NH₂的氮原子有一对未共用电子对, 具有接受质子的能力, 显碱性。若以适量的苯胺代替部分漆酚, 用共缩聚的方法制得漆酚和甲醛与苯胺的共缩聚物(PUFA), 将有较好的耐碱性能。本试验就苯胺改性漆酚甲醛缩聚物的制备方法进行研究, 并用 IR、HPLC、DSC、DMTA 和其它物理及化学手段表征产物的结构和性能, 为提高 PUF 的综合性能和降低成本提供理论和实验依据。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

漆酚(简称 U)用酒精法从湖北毛坝产的生漆中提取^[2], 含量为 78%; 苯胺和 36% 甲醛等试剂均为化学纯。

1.2 PUFA 的制备

将 78% 漆酚、苯胺(简称 A)、36% 甲醛按一定比例加到带有搅拌器和温度计的 100 mL 三颈烧瓶中, 90 °C 反应 1 h 后, 加入适量松节油, 并于 140~150 °C 回流脱水至粘度符合要求, 即得到漆酚和苯胺与甲醛的共缩聚物。

1.3 测试与仪器

1.3.1 IR 测试 采用 Perkin-Elmer 677 型 IR 仪测定, KBr 压片法。

1.3.2 HPLC 测试 岛津 LG-6A 高效液相色谱仪, RID-5A 示差折射检测器, HW 色谱工作站; 色谱柱: Perkin-Elmer 1PL GEL 10 μ; 流动相: 四氢呋喃; 流速 1.0 mL/min; 进样量: 50 μL。

1.3.3 动态力学性能 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。

1.3.4 示差扫描量热分析 采用 DF-40 热分析系统进行测定。N₂ 气氛, 升温速率 10 °C/min, 样品用

① 收稿日期: 2002-03-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(A20174005); 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, 硕士研究生, 主要研究方向为天然高分子。

* 通讯联系人

量6~7 mg。

1.3.5 常规物理机械性能 将样品涂在马口铁片上,在110℃的烘箱中烘烤1 h,按涂料检验方法进行测试^[3]。

1.3.6 耐化学介质性能 将样品涂在洁净的玻璃片上,在110℃的烘箱中烘烤1 h,然后分别浸泡在10% H₂SO₄、10% NaOH和15% NaCl溶液中,以膜起皱、变色或龟裂为被腐蚀。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

PUF和PUFA在3 300~3 600 cm⁻¹范围内都出现了一OH的伸缩振动吸收峰 ν_{O-H} ,但PUF中由于漆酚的一OH浓度较大,分子间或分子内的羟基相互缔合形成氢键,出现强的红外吸收峰,从峰的高度上也可以看出PUF的一OH浓度较大。而PUFA由于苯胺基的存在,分子中一OH浓度较低,峰高减小了。同时由于伯胺中N-H伸缩振动在这一区域有一组吸收峰,与一OH吸收峰相互重叠,致使吸收峰变得宽而钝。由此可以认为苯胺参与了漆酚和甲醛的缩聚反应。这与苯胺改性酚醛树脂的反应是相似的。

2.2 高效液相色谱

PUFA的分子质量及其分布的测试结果见表1。从表1可以看出,随着苯胺用量的增加,缩聚物的分子质量降低。

表1 PUFA的分子质量及其分布

Table 1 Molecular mass and their distribution of the polymer of unshiol formaldehyde and aniline

U/A/摩尔比 mol ratio	脱水时间/h dehydration time	重均分子质量/ $\bar{M}_w \times 10^{-5}$ weight-average molecular mass	数均分子质量/ $\bar{M}_n \times 10^{-5}$ number-average molecular mass	粘均分子质量/ $\bar{M}_v \times 10^{-5}$ viscosity-average molecular mass	分布宽度指数 distribution index
I/3	3	4.9	0.8	101.7	15.63
I/2	1.5	24.2	2.7	45.3	12.30
I/1	0.5	31.2	2.6	57.8	14.72
2/1	0.4	34.1	2.3	63.6	12.06
3/1	0.3	56.8	3.1	101.0	15.26

2.3 动态力学性能

图1、图2分别为PUF和PUFA的动态粘弹谱。从内耗与温度关系($\tan \delta - T$)曲线可观察到PUFA在66.4℃出现了新的转变峰,可见苯胺与漆酚、甲醛共缩聚生成了新的化合物。同时由于苯胺中苯环的影响,分子链间的集结和排列更加有序,转变峰向高温方向移动。从储能模量与温度的关系($E' - T$)曲线可以看出,在温度低于200℃的情况下,PUFA的储能模量 E' 较PUF大,这是因为PUFA中由于苯胺的引入,聚合物中苯环浓度增大,刚性也较大。随着 T 的升高,PUF和PUFA的U侧链-R基进一步交联,尤其是PUF,至200℃以后两者的储能模量均达到10 MPa。从以上分析可以得出,PUFA在低于200℃的温度下具有较PUF更大的模量,更好的抗冲击性能。

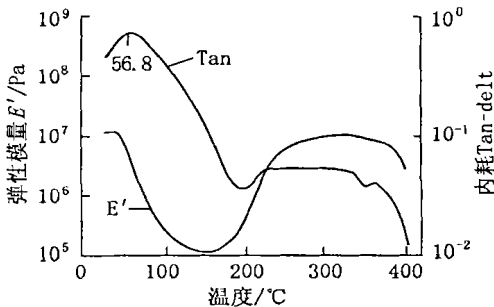


图1 PUF动态粘弹谱

Fig. 1 Dynamic mechanical themogram analysis of PUF

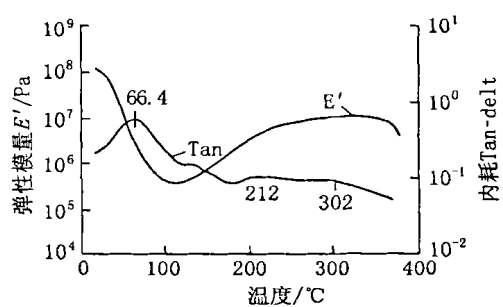


图2 U/A=1/1的PUFA的动态粘弹谱

Fig. 2 Dynamic mechanical themogram analysis of PUFA

2.4 示差扫描量热分析

图 3 是 PUF 和 PUFA 在 110 °C 的烘箱中烘烤 3 h 后的示差扫描量热分析谱图。漆酚是带有不饱和长侧碳链基(-R)的邻苯二酚, 随着温度的升高, -R 基中的不饱和键会进一步交联, 并产生了放热效应^[4], PUF 在 123.3 °C 出现的放热峰即反映了双键的聚合。PUFA 在 123.3 °C 时没有出现放热峰, 表明 PUFA 中受苯胺基的影响, -R 基浓度较低, 不饱和键的浓度也较低, 相互之间不易聚合。聚合物分解时必须吸收热量^[5], 图 3 中显示出 420 °C 以上两种聚合物均吸热分解, 表明 PUFA 和 PUF 均有较好的热稳定性。

2.5 常规物理机械性能

PUFA 的物理性能见表 2。由表 2 可以看出, 涂膜经 110 °C 烘烤 1 h 后, PUFA 与 PUF 均有优良的物理机械性能。

2.6 耐化学介质性能

表 3 中耐化学介质性能是以天数计算, 它们的数值与膜的厚度有关, 其方法是将 PUFA 在玻璃片上涂布一道后, 于 110 °C 烘烤 1 h, 冷却后浸入化学介质中, 考察膜的耐化学介质性能, 结果见表 3。由表 3 可以看出, 漆酚与苯胺的摩尔比为 2:1 的 PUFA 漆膜仍能保持优良的耐酸性能, 而它的耐碱性却得到明显的改善。这种涂布方法的 PUF 在 10% 的 NaOH 中不到 12 h 即已被破坏, 而加入 1/3 的苯胺后可达到 5 天, 已经大为改善, 虽然 U:A 为 1:3 的 PUFA 达 23 天, 但此时耐酸性却很差, 综合考虑, 作者认为 U:A 为 2:1 是较合适的。

3 结论

用缩聚的方法, 得到了苯胺和漆酚与甲醛的共缩聚物。漆酚与苯胺的摩尔比为 2:1 的共缩聚物既基本保持漆酚醛清漆的优良物理性能, 又改善了它的耐碱性能; 其性能价格比大有提高, 因而有较高的应用价值。

参考文献:

[1] 化工部华北化工设计分院. 涂料工业生产技术经验[M]. 北京: 化学工业出版社, 1960. 10-15.
 [2] 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(1): 1-11.
 [3] 中华人民共和国国家标准. 涂料检验方法(第一册)[S]. 1979.
 [4] ANDERSON H C. Thermal stability of amine-cured epoxide polymers[J]. Polymer, 1966, (7): 193.
 [5] 王世华, 等. 差热分析[M]. 北京: 北京师范大学出版社, 1981. 138-139.

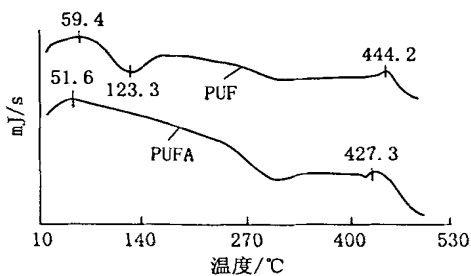


图 3 示差扫描量热分析谱图
 Fig. 3 DSC thermogram of PUF and PUFA

表 2 PUFA 涂膜的物理性能

Table 2 Physical properties of PUFA coating film

UA/摩尔比 mol ratio	光泽度/% glossiness	柔韧性/mm flexibility	附着力/级 adhesion	硬度 hardness/ 铅笔法 pencil
1:0	108	1	1	5H
1:3	108	1	1	6H
1:2	108	1	1	6H
1:1	109	1	1	6H
2:1	109	1	1	6H
3:1	108	1	1	6H

表 3 PUFA 涂膜的耐化学介质性能

Table 3 Resistance against chemical media of PUFA coating film

U:A/摩尔比 mol ratio	耐化学介质性能 resistant properties/d		
	10% H ₂ SO ₄	10 NaOH	15% NaCl
1:3	1d	23d	> 60d
1:2	25d	14d	> 60d
1:1	30d	7d	> 60d
2:1	> 60d	5d	> 60d
3:1	> 60d	1d	> 60d
1:0	> 60d	< 0.5d	> 60d

STUDY ON MODIFICATION OF URUSHIOL FORMALDEHYDE CONDENSATION POLYMER WITH ANILINE

CHEN Qian-hui, LIN Jia-huo

(Chemistry Department and Institute of Polymer Science, Fujian Teachers University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Condensation copolymer of urushiol, aniline and formaldehyde (PUFA) had been synthesized for modifying the properties of urushiol formaldehyde condensation polymer (PUF). Its structure was characterized by IR, HPLC, DSC, DMTA, etc. Physico-chemical properties were also investigated. Results showed that alkali resistance of the coating film of urushiol formaldehyde condensation polymer modified by aniline had increased by 10 times, while the excellent resistance to heat and other chemical media was similar to that of PUF.

Key words: urushiol formaldehyde condensate; aniline

《林产化学与工业》征稿简约

1 《林产化学与工业》由中国林学会林产化学化工分会、中国林业科学研究院林产化学工业研究所主办,中国金龙松香集团公司、福建省三林松香进出口有限公司协办,是供国内外有关科技工作者和专家阅读的专业学术刊物。其宗旨是反映我国林产化学化工科学技术成就、报道学术研究成果、评述国际国内发展动向、促进学术交流。

2 本刊报道范围是可再生的木质、非木质森林资源化学与加工利用。即木材化学和制浆、萜类化学和松香、松节油,木质原料热解及活性炭、植物原料水解及其产物,单宁(植物多酚)、生漆、精油、林产油脂,林产药物,树皮、树叶中活性物质和其他成分,树木寄生产物(紫胶、五倍子、白蜡等)以及其它森林资源的化学和加工利用;现代生物技术及其在林产化学与工业中的应用;林化工业的三废处理及林化工业原料基地、经济管理和发展规划的调查研究论证等。

3 来稿文责自负,不得双投。署名次序按对文章贡献大小排列。如作者不是同一单位,可分别在姓名右上角标注 1、2 等,并在作者单位前分别标上相应的序号,全部接排,单位之间用分号“;”隔开。

4 凡属试验研究报告的稿件,需经作者所在单位推荐,注意科技保密和尊重他人的科技成果。

5 来稿如不符上述要求,本刊编辑部即退请作者修改后,再行投稿。稿件如不便使用,在 3 个月内负责退还作者;对录用的稿件,本刊参照中科院有关文件精神酌量收取发表费(版面费);论文一经刊登,按篇酌付稿酬,并赠送当期刊物 1 份,单行本 5 份。

6 为适应我国信息化建设需要,扩大作者学术交流,本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”,以及“万方数据”(Chinainfo)系统科技期刊群和“中文科技期刊数据库”,其作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意将文章编入上述数据库,请在来稿时声明,本刊将做适当处理。

7 来稿具体要求

7.1 基本要求

论文内容充实,论点明确,文字精练,数据可靠。题目应简洁、明确地反映研究成果的实质及特点,字数不超过 20 字。研究论文、综述文章(包括中、英文摘要、图、表、参考文献)一般不超过 5 000 字,研究简报限 1~2 个印刷页。关键词 3~5 个。稿件一式 2 份。

7.2 书写顺序

题目、作者姓名、单位、地址、邮政编码、中文摘要、关键词、中图分类号;英文题目、作者姓名(汉语拼音,姓在前全大写,名字中间加“-”,外国人姓在前全大写,名缩写,不加缩写号)、单位、地址、外文摘要、关键词;正文、致谢、参考文献。

7.3 摘要

论文摘要的基本要素包括研究的目的、方法、结果和结论。应具有独立性和自明性,即不阅读全文,就能获得必要的信息。中文摘要以 200~300 字为宜。本刊被国际上多种大型数据库收录,英文摘要的质量显得尤为重要。要求内容具体,语句通顺,取消不必要的字句,长度一般不超过 150 words。

7.4 正文层次标注

层次标题应简短明确,各层次一律用阿拉伯数字连续编号,不同层次的数字之间用下圆点“.”相隔,最末数字后面不加标点,如:“1”;“2.1”;“3.1.2”,一律左顶格,后空 1 字距。

7.5 外文、外文字母、计量单位及符号

论文中的外文均要求打字或正体书写,外文字母及符号须用铅笔注明文种、正斜体、黑白体、上、下角和大、小写(物理量的符号一律用斜体,单位符号和词头一律用正体字母表示),动植物名称在中文摘要和正文中第一次出现时,须加注拉丁文学名。计量单位及符号必须以“中华人民共和国国家标准”为准,不得再使用已废除的单位,如:克分子、克分子浓度(M)、当量浓度(N)、毫米汞柱(mmHg)、达因(dyn)、千克力(kgf)、标准大气压(atm)、卡(cal)等。

(下转 70 页)