

漆酚镨高聚物的表征与特性



CHEN Q H

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: 用元素分析、红外光谱、X 射线光电子能谱、热重分析等表征在非水溶剂中以热聚合的方式合成漆酚镨高聚物(PUPr), 并研究了 PUPr 和 Na_2SO_3 催化引发单体聚合的特性和机理。结果表明, 漆酚与 PrCl_3 形成配位键后, 其侧链进一步交联成高分子化合物。其中镨原子的配位数仍未达到饱和, 具有进一步接受电子的能力。在亚硫酸钠协同作用下, PUPr 能催化引发甲基丙烯酸丁酯等

带有给电子基团的烯类单体于水介质中在不除氧、无搅拌情况下进行聚合。

关键词: 漆酚; 镨; 甲基丙烯酸丁酯

中图分类号: TQ633

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2006)01-0019-04

Characterization and Properties of Urushiol-praseodymium Polymer

CHEN Qin-hui, LIN Jin-huo

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

Abstract: Urushiol praseodymium polymer (PUPr), prepared by thermo-polymerization in non-aqueous medium was characterized by elemental analysis, IR, XPS, TG, etc, which indicated that the formation of PUPr was attributed to the coordination between urushiol and PrCl_3 followed by cross-linking reaction among the side chains of urushiol. Resulted from the unsaturated coordination of praseodymium, PUPr was reactive for catalyzing the polymerization of olefinic monomers such as butyl α -methacrylate in the presence of sodium sulfite.

Key words: urushiol; praseodymium; butyl α -methacrylate

生漆是我国的一种特产, 长期仅作为涂料使用, 开辟生漆应用新途径和开发新功能材料, 一直是生漆科技界所关注的问题。生漆的主成分漆酚是带有不饱和长碳链基($-\text{C}_{15}\text{H}_{25-31}$)的邻苯二酚。利用漆酚和金属化合物的配合反应, 合成漆酚金属高聚物, 从而制得功能材料, 是近年来的研究热点^[1]。稀土元素因具有特殊的外层电子结构, 而具有独特的性能。无机稀土元素小分子化合物作为均相催化剂虽然反应速度快, 但反应后的均相体系给产物的分离、纯化等造成一定的困难, 发展稀土元素高分子催化剂已成为科研和生产的迫切需要。把稀土元素和生漆的各自特性结合起来, 制备出兼具稀土元素和生漆特性的功能高分子材料, 是很有意义的。本研究利用镨离子在非水溶剂中与酚羟基的配位反应得到漆酚镨配合物(UPr); 然后通过漆酚的不饱和碳链基的热聚合反应, 得到漆酚镨高聚物(PUPr)。该高聚物在 Na_2SO_3 的协同作用下, 具有催化引发甲基丙烯酸丁酯(BMA)及其它烯类单体在室温下聚合的特性。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

漆酚用酒精法从湖北毛坝产的生漆中提取^[2], 用二甲苯配成 78% (质量分数, 下同) 的溶液; 氧化镨(99%) 购自上海跃龙有色金属有限公司; PrCl_3 的制备、 PrCl_3 乙醇溶液的配制及标定按照文献[3]方

收稿日期: 2005-01-11

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, 实验员, 硕士研究生, 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。

法;BMA、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯腈(AN)、醋酸乙酯(VAc)、苯乙烯(St)均为化学纯,按照文献[4]方法精制;其余均为市售分析纯。

1.2 漆酚锆高聚物(PUPr)的制备

在附有搅拌器、温度计和分水器的500 mL三颈烧瓶中加入3:2(摩尔比)的78%的漆酚二甲苯溶液和氯化锆的乙醇溶液,加热脱除乙醇后,升温至130℃回流脱水90 min。室温陈化15 d后,得到UPr二甲苯溶液。将UPr的二甲苯溶液涂布在玻片上,自然晾干后,于110℃烘烤3 h,即得到PUPr固体膜。用10%的HCl、蒸馏水洗涤至对硝酸银溶液无浑浊,烘干,得到PUPr固体催化剂。

1.3 测试与仪器

元素分析:采用氧瓶燃烧法分解样品,以二苯卡巴腓为指示剂,并用电离度很高的汞盐滴定氯离子测氯含量;灼烧法测Pr含量;C、H含量用意大利1106型元素分析仪测定。**红外测试:**采用Perkin-Elmer 677型红外光谱仪,KBr压片法。**电子能谱:**用ESCA Lab 220i-XL型光电子能谱仪,以Al-k_α为激发源。差示扫描量热分析:采用DT-40热分析系统进行测定。N₂气氛,升温速率10℃/min,样品用量6~7 mg。**液相色谱测试:**用WATERS 41100凝胶色谱仪,示差检测器。

1.4 催化引发性能测试

将一定比例的催化剂、Na₂SO₃、H₂O和单体加入500 mL磨口具塞三角瓶中,摇动均匀。室温静置反应一段时间后测试单体的转化率(发生聚合的单体占原单体的体积分数),考察各种单体在PUPr、Na₂SO₃以及水体系统中的聚合情况。

表1 PUPr的元素分析结果

Table 1 Elemental analysis of PUPr %				
项目 items	Pr	Cl	C	H
实验值 experimental	9.26	6.87	65.99	8.38
理论值 calculated	9.92	7.04	66.69	8.47

2 结果与讨论

2.1 漆酚锆高聚物(PUPr)的表征

2.1.1 元素分析 由PUPr的元素分析结果(表1)数据可知,漆酚锆高聚物分子中Pr、Cl、漆酚基的摩尔比为1:2.94:4.07,即该高聚物中Pr与Cl是以约1:3的关系存在的,且Pr与漆酚基的摩尔比约为1:4。

2.1.2 红外光谱 图1是漆酚和PUPr的红外光谱图。图中漆酚在3448 cm⁻¹处出现的一OH伸缩振动吸收峰ν_{O-H},在PUPr的谱线中减弱并向低波数方向变宽至3180 cm⁻¹处。这是漆酚中部分酚羟基与Pr³⁺相互作用,并引起O—H的σ共价键键合力减弱的结果。同样,漆酚在1350~1100 cm⁻¹范围的一组峰,在PUPr谱线中有很大变化,也是酚羟基与Pr³⁺的结合,使—OH面内振动β_{O-H}和C—O伸缩振动ν_{C-O}起变化的缘故。PUPr谱线中571 cm⁻¹出现了很强的Pr—O键特征吸收峰。此外,在PUPr的IR谱图中,没有出现漆酚在1618 cm⁻¹处特有的似螃蟹脚双峰,而且948、985 cm⁻¹处的ν_{C=C-C=C}吸收峰,3008 cm⁻¹波数处的ν_{=C-H}吸收峰变得非常弱,则是由于在热的作用下,漆酚分子的不饱和侧链基发生了相互聚合交联,使漆酚锆生成了高聚物。

2.1.3 X射线光电子能谱 各种原子、分子轨道的结合能是一定的,但是由于周围化学环境的改变将引起电子结合能偏离原来的数值,使XPS谱峰发生位移。样品经XPS测试可知PrCl₃中锆原子的3d_{5/2}的电子结合能(E_p)为932.6 eV,PU中氧原子1s的电子结合能(E_o)为531.8 eV,PUPr的E_o为531.8和532.1 eV,E_p为931.2 eV。从以上数据不难看出,PUPr中E_p与PrCl₃中的E_p相比降低了1.4 eV,已从红外光谱得知,PUPr中存在着Pr—O键,Pr原子的电子结合能的降低,说明漆酚上O原子的孤对电子部分向Pr³⁺的空轨道转移,Pr³⁺外层的电子云密度增加。因此该Pr—O键是一配位键。由表2还可看出,PU中的E_o为531.8 eV,而PUPr中的E_o分别为531.8和532.1 eV。两种结合能的出现,表明PUPr中有两种不同化学环境的O原子,亦即低结合能的O与PU中的O一样,未与Pr³⁺形成配位键;高结合能的O与Pr³⁺发生配位而给出孤对电子,导致本身结合能升高,由此可见,PUPr中有部分氧原子与

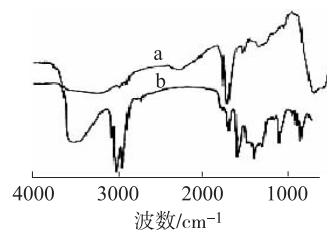


图1 PUPr(a)和漆酚(b)的红外光谱图
Fig. 1 IR spectra of PUPr (a) and urushiol (b)

PrCl_3 中的 Pr^{3+} 形成了配位键。这与红外光谱的测试结果是一致的,都说明 PUPr 是一种高分子配合物。

2.1.4 热重分析 表 2 是试样的热重分析结果。由表 2 可以看出,漆酚与 PrCl_3 反应产物涂膜的耐热性能比生漆高,这也是存在着 $\text{Pr} \leftarrow \text{O}$ 配位键的必然反映。

2.2 催化引发性能

2.2.1 PUPr 的催化引发效果 BMA、MMA、St 及 VAc 在 PUPr 和 Na_2SO_3 的协同作用下,聚合一开始,便出现乳白色的浑浊。随着时间的推移,单体相逐渐减少, Na_2SO_3 水溶液的浊度加深,接着在反应器底部有聚合物沉淀析出。各种单体在 PUPr、 Na_2SO_3 和水体系中的聚合结果见表 3(水 350 mL,反应时间 24 h)。

表 2 试样的热重分析

Table 2 Thermal gravimetrical analysis

of PUPr		
失重/% weight loss	PUPr/°C	生漆 ^[5] /°C raw lacquer
5	213	105
10	277	225
15	361	274
20	406	303
25	431	336
30	443	360
35	457	381
40	466	405
45	478	421

表 3 烯类单体 20°C 时的聚合情况

Table 3 Results of polymerization at 20°C

催化剂 catalysts	用量/g dosage	$\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{g}$	单体 ¹⁾ monomers	Pr 质量分数/% ²⁾ Pr mass fraction	诱导时间/min time of inducement	单体转化率/% conversion	溶液状态 state of medium
PUPr	2.00	0.10	BMA	2.01	0	45	浑浊 milkiness
	1.50	0.10	BMA	1.55	0	45	浑浊 milkiness
	1.00	0.10	BMA	1.03	0	30	浑浊 milkiness
	0.50	0.10	BMA	0.52	0	19	浑浊 milkiness
	0.25	0.10	BMA	0.24	0	15	浑浊 milkiness
	0	0.10	BMA	0	30	10	浑浊 milkiness
	PrCl_3	1.50	0.10	BMA	1.55	0	20
1.50		0	BMA	1.55	0	0	澄清 colorless
1.50		0.10	St	1.53	0	30	浑浊 milkiness
1.50		0.10	MMA	1.47	0	63	浑浊 milkiness
1.50		0.10	AN	1.74	0	0	澄清 colorless
1.50		0.10	VAc	1.49	0	-	浑浊 milkiness

1) BMA 甲基丙烯酸丁酯 butyl α -methacrylate; St 苯乙烯 styrene; MMA 甲基丙烯酸甲酯 methyl α -methacrylate; AN 丙烯腈 acrylonitrile; VAc 醋酸乙酯 vinyl acetate; 单体体积均为 10 mL monomers volume are 10 mL; 2) Pr 占单体的质量分数 mass fraction of Pr on monomers

表 3 结果表明,在仅有 Na_2SO_3 而无 PUPr 存在时,BMA 的转化率很低,并且要经过 30 min 的诱导期。仅有 Na_2SO_3 能够引发单体聚合是由于它与空气中的氧构成了氧化还原体系^[6],它们之间发生氧化还原反应而产生氢初级游离基引发单体聚合。仅有 PUPr 而无 Na_2SO_3 存在时,聚合反应不能进行。在 PUPr 和 Na_2SO_3 的协同作用下,反应就能迅速进行,且反应速率随 PUPr 用量的增加而增大。显然,PUPr 对 Na_2SO_3 引发 BMA 聚合反应具有催化作用。反应得到的产物 PBMA 的红外光谱图与无规结构的 PMMA 红外光谱^[7] 极其相似,说明 BMA 在本体系中所形成的聚合物也是无规的。由高效液相色谱测试结果得知,其重均相对分子质量为 4.02×10^4 ,数均相对分子质量为 1.61×10^4 ,分布宽度为 2.50。

由于 PUPr 中漆酚基苯环的刚性及不饱和长碳链相互交联成网状结构,它的中心原子 Pr 未能达到饱和的配位数而具有很强的配位能力。BMA 分子羰基上的氧原子有孤对电子,具有配位体的特性,可以和 PUPr 中锆原子未饱和的空位中心配位,使 BMA 分子和 Na_2SO_3 水解所形成的 HSO_3^- 在 PUPr 表面活化, HSO_3^- 因而产生初级游离氢基,进而引发被 PUPr 表面活化的 BMA 聚合。实验还显示, PrCl_3 和 Na_2SO_3 也能使 BMA 在同样条件下发生聚合反应,但转化率较低。可见,在化学反应中漆酚高分子的参与,使 PUPr 高聚物表现出 Pr^{3+} 在分子化之前所没有的催化引发活性,其功能大大超过小分子催化剂。含有对苯二酚阻聚剂的 St 也能在本体系内发生聚合反应,这是由于对苯二酚同漆酚一样与 Pr^{3+} 发生了配位反应而失去阻聚能力。无疑,PUPr 中的 Pr^{3+} 是催化引发聚合的活性中心。

2.2.2 聚合条件对催化引发作用的影响 由表 3 还可看出,BMA 单体的转化率随着 PUPr 用量的增加而增大。这是因为在反应进行时,每个 PUPr/ Na_2SO_3 体系组成一个活性中心,因此随着 PUPr 用量的增

加,活性点增多,反应速率加快,转化率就较高。反应生成的PBMA是一种粘度较大的白色胶状物,一旦达到一定转化率,溶液的粘度限制了BMA分子运动,因此当PUPr用量 >1.50 g后,24 h时的转化率不再变化。其次,聚合速率随着单体用量的增加而增大。体系中的单体用量增加,扩散到水相中的单体浓度就增大,聚合速率也相应较大。但当BMA的量大于其在水中的溶解度时,聚合速率不再增大。

按 Na_2SO_3 0.10 g, BMA 10.0 mL, PUPr 1.50 g, H_2O 350 mL 投料, PUPr 催化速率较快,如图2所示,即使在室温下和较短的时间内,单体就能达到较高的转化率;并且聚合速率随温度的升高而加快,温度从 20°C 升高至 60°C ,反应6 h时的转化率增加近4倍。

2.2.3 PUPr对单体的选择性 由表3还可以看出,在PUPr和 Na_2SO_3 引发体系中, MMA、St、VAc与BMA一样均可在水介质中不除氧无搅拌的条件下进行聚合。但是引发体系对AN却不起作用,可见PUPr催化剂对单体具有选择性。各种单体聚合速率并不一样, $\text{MMA} > \text{BMA} > \text{St}$,这是由于这些单体分子的供电子取代基产生共轭效应和超共轭效应及空间位阻效应综合作用的结果。VAc由于在水中溶解度较大,不易测定其转化率,但能观察到有少量白色PVAc聚合物沉淀出现。由于AN乙烯基带有吸电子基—CN,没有给电子基团,不能与 Pr^{3+} 配位而活化,因而不能进行聚合反应。

2.2.4 PUPr的重复使用性 将用过的PUPr用乙醇浸泡,洗净其表面单体和低聚物后,依次用稀酸和蒸馏水洗涤,然后放置于 110°C 烘箱中烘烤2 h。按图2的投料考察PUPr的重复使用性,结果见表4。由表4可见,PUPr重复使用7次后,相对于第一次的催化引发活性还在67%。这正是高分子催化剂所具备的许多小分子催化剂无可企及的优点。

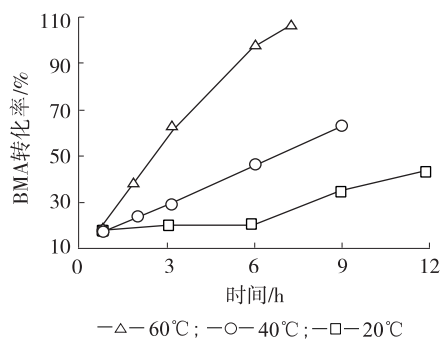


图2 温度对BMA转化率的影响

Fig. 2 Effect of temp. on the conversion of BMA

表4 PUPr的重复使用性

Table 4 Reusability of PUPr

使用次数 times of use	转化率/% conversion	相对于第一次的活性/% activities compared with that of the first time
1	45	100
2	41	91
3	38	84
4	34	75
5	30	67
6	30	67
7	30	67

3 结论

3.1 由漆酚和 PrCl_3 合成了漆酚镨高分子聚合物(PUPr),PUPr因其分子结构中镨未达到饱和的配位数而具有很强的配位能力。因此由PUPr和 Na_2SO_3 组成的体系可以在水相中无搅拌、不除氧的情况下引发带有供电基团的不饱和单体进行聚合。

3.2 PUPr具有催化引发活性高、可重复使用和产品易分离纯化的优点。

参考文献:

- [1]何天白,胡汉杰. 功能高分子与新技术[M]. 北京:化学工业出版社,2001. 193.
- [2]胡炳环,陈文定,林金火. 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):1-11.
- [3]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.
- [4]欧国荣,张德震. 高分子科学与工程实验[M]. 上海:华东理工大学出版社,1997. 279.
- [5]徐艳莲,胡炳环,林金火. 漆酚钼螯合高聚物的合成及表征[J]. 高分子学报,2003,(3):257-260.
- [6]林金火,陈文定. 含硼氮配键漆酚高分子铜(II)——配合物的特性及其表征[J]. 功能高分子学报,1997,10(4):571-575.
- [7]夏笃韦,张肇煦. 高聚物结构分析[M]. 北京:科学出版社,1980. 522.