

含铜-氮配键腰果酚醛缩聚物的特性及表征*



陈 玉, 林金火*

(福建师范大学 高分子研究所, 福建 福州 350007)

CHEN Y

摘 要: 腰果酚醛树脂中含有较活泼的酚羟基, 略显酸性, 易受碱的腐蚀。先由共缩聚法得到以苯胺改性的腰果酚醛缩聚物, 再使之与 CuCl_2 反应, 合成含铜-氮配键腰果酚醛缩聚物。用 IR、动态粘弹谱 (DMTA)、TG 和其他手段对产物的结构和理化性能进行表征。结果表明, 金属铜离子与苯胺分子中氮原子形成配位键, 增大了涂膜内部的交联度, 使分子链间形成更大的网状结构。因此, 含铜-氮配键腰果酚醛涂膜的物理机械性能、热稳定性、耐化学介质尤其是耐碱性能得到很大的改善。

关键词: 腰果壳液; 腰果酚醛缩聚物; 苯胺; 铜-氮配键

中图分类号: TQ63; O636

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2003)03-0061-04

CHARACTERIZATION OF CARDANOL-ALDEHYDE CONDENSATION POLYMER CONTAINING COPPER-NITROGEN COORDINATED BOND

CHEN Yu, LIN Jin-huo

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

Abstract: Cardanol-aldehyde condensation resin (CF) is susceptible to corrosion by alkali because of its slight acidity of phenolic hydroxyls. CF was modified by aniline, followed by reaction with CuCl_2 . The final product of the co-condensation polymer containing copper-nitrogen coordinated bond (CFNCu) has been synthesized and characterized by IR, dynamic mechanical thermogram analysis (DMTA) and other measures. Results show that copper-nitrogen coordinated bond increases the cross-linking of coating film, leading to the remarkable improvements of physico-mechanical properties, thermo-stability and resistance against chemical media, especially alkali.

Key words: cashew nut shell liquid; cardanol-aldehyde condensation polymer; aniline; Cu-N coordinated bond

腰果酚是腰果壳液的主要成分^[1], 其结构类似于生漆的主成分漆酚。由腰果酚与甲醛制备的腰果酚醛缩聚物涂料 (CF) 具有接近生漆的优良理化性能, 尤其是漆膜的硬度和耐热性可与生漆媲美, 且价格低廉, 已得到实际应用^[2]。但腰果酚醛缩聚物分子含有略显酸性的酚羟基 $-\text{OH}$, CF 耐碱性较差, 因而迄今未见由腰果酚制成防腐涂料的报道。近几年来, 为了提高 CF 的综合性能, 人们进行了改性研究^[3-5]。本研究利用苯胺分子易与甲醛反应, 且 $-\text{NH}_2$ 的氮原子有孤对电子, 具有接受质子的能力, 显

* 收稿日期: 2002-11-14

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: 陈玉 (1979-), 女, 福建尤溪人, 硕士研究生, 主要研究方向: 天然高分子。

* 通讯联系人

碱性的特点,以适量的苯胺代替部分的腰果酚,先用共缩聚法制得腰果酚和苯胺与甲醛的共缩聚物(CFN),再使之与 CuCl_2 进一步反应,制成含铜-氮配键腰果酚醛缩聚物(CFNCu),并用 IR、动态粘弹谱(DMTA)、热重分析(TG)和其它手段,对产物的结构和理化性能进行表征。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

腰果壳液和松节油为工业级,37% 甲醛溶液、苯胺和 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等试剂均为化学纯。

1.2 试样的制备

1.2.1 CF 参照文献[1]方法制备。

1.2.2 CFN 将腰果壳液、37% 甲醛和苯胺按一定的比例加到附有搅拌器、温度计、水分分离器和冷凝管的250 mL 三口烧瓶中,在少量催化剂存在下于80~90 °C反应40~50 min 后,以松节油作溶剂,于140~145 °C回流脱水,至一定粘度后降温,加入适量催干剂。

1.2.3 CFNCu 在同1.2.2节的装置中,加入一定质量比的腰果壳液、37% 甲醛和苯胺,80~90 °C反应40~50 min 后,加入适量 CuCl_2 溶液和松节油溶剂,升温回流脱水至一定粘度后降温,在搅拌下加入少量催干剂。

1.3 测试与仪器

1.3.1 红外光谱测试 采用 Perkin-Elmer 667 型 IR 仪器测定, KBr 压片法。

1.3.2 动态机械热分析 用美国流变科学仪器公司生产的 DMTA-IV 型动态热机械分析仪进行测试,频率1.0 Hz,升温速率2.0 °C/min,试样尺寸:长1~2 cm,宽6~7 mm,膜厚约0.1 mm。

1.3.3 热重分析 采用 NET2SCH-GERATEBAU GMBH 热分析系统进行测定, He 气氛,升温速率20 °C/min,样品用量3~6 mg。

1.3.4 常规物理机械性能 将样品涂在干净的马口铁片上,自然干燥48 h 后,按涂料检验方法进行测试。

1.3.5 耐化学介质性能 将试样涂布在洁净的玻璃片上,自然表干后于110 °C的烘箱中烘烤1 h,或自然干燥10 d 后,分别浸泡在10% H_2SO_4 、30% H_2SO_4 、10% NaOH、40% NaOH、5% NaCl 和工业酒精等介质中,以膜起皱、变色或龟裂为腐蚀标志。

2 结果与讨论

2.1 表征

2.1.1 红外光谱 CFN 和 CFNCu 试样的特征红外吸收列在表1中。从红外光谱图可以看出,CFN 的 N—H 和 O—H 吸收峰出现在3411~3300 cm^{-1} 范围,而 CFNCu 的 N—H 和 O—H 吸收峰则向低波方向变宽,出现在3422~2740 cm^{-1} 区域,这显然是 CFN 分子中的部分氨基— NH_2 (或亚氨基 $=\text{NH}$) 和酚羟基—OH 与 Cu^{2+} 发生反应的结果。由于 Cu^{2+} 具有空 d 轨道,而— NH_2 或—NH 和—OH 的 N 原子和 O 原子分别具有孤对电子,易形成配位键。与 Cu^{2+} 形成配位键的— NH_2 和—OH 的 N—H 和 O—H 键及 C—N 和 C—O 键的键合力较低,其 N—H、O—H 及 C—N 和 C—O 吸收峰向低波数方向转移。由红外光谱还可以看出,CFNCu 在694 cm^{-1} 和750 cm^{-1} 处有 Cu—O 和 Cu—N 吸收峰。由此初步得出, Cu^{2+} 与 CFN 形成高分子配合物 CFNCu。

表1 CFN 和 CFNCu 的红外光谱

Table 1 IR spectra of CFN and CFNCu

化合物 compounds	红外吸收 IR absorption/ cm^{-1}					
	NH_2^+	NH^+	OH	C—H	Cu—N	Cu—O
CFN	3411s~	3300		1616 m		
CFNCu	3422s~	2740	1616~	1589	750 w	694 w

2.1.2 动态机械热分析 用动力学热分析技术

表征高分子材料,可以了解高分子材料内部的分子运动,揭示高分子材料的微观结构与宏观性能之间的内在联系^[6]。图1和图2分别是 CFN 和 CFNCu 的 DMTA 曲线。由曲线可以看出,CFN 在78 °C时

开始出现玻璃化转变, 该转变过程有个温度区域 (78~ 104 °C); 而 CFNCu 则出现更宽的温度区域(72 ~ 104 °C), 说明 CFNCu 分子链松弛过程较长。此外, 从贮存模量曲线可以看出, CFN 和 CFNCu 的 E' 随温度的变化趋势相近, 约在 120 °C 时 E' 降为最低值, 随着温度的升高, 两者的模量也逐渐升高, 表明材料进一步热固化交联。但在 260 °C 以后 E' 上升平缓, 表明交联聚合反应已基本完全, 此时的 E' 为 30 MPa, 即有较高的刚度。

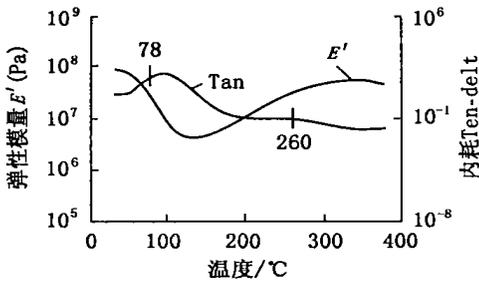


图 1 CFN 动态粘弹谱

Fig. 1 DMTA spectra of CFN

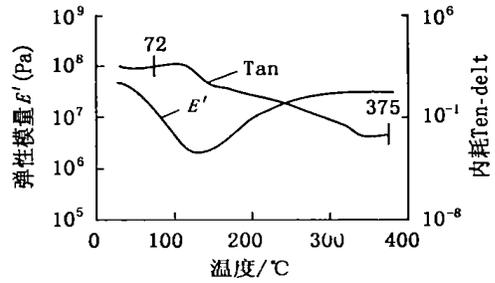


图 2 CFNCu 动态粘弹谱

Fig. 2 DMTA spectra of CFNCu

2. 1. 3 热重分析 CFN 和 CFNCu 试样在 110 °C 的烘箱中烘烤 2 h 后的热重分析结果如图 3 所示。由图 3 可见, CFN 在 41.6~ 396.4 °C 曲线变化较大, 且在 396.4 °C 时, 已失重 39.68%。而 CFNCu 一直升温至 396.0 °C, 曲线变化较平坦, 在 396.0 °C 只失重 7.06%。CFN 在 494.0 °C 的热失重为 90%, 而 CFNCu 热失重 90% 的温度在 562.1 °C, 说明 CFNCu 比 CFN 具有更好的热稳定性。这与 CFNCu 含有 Cu-N 和 Cu-O 配键密切相关。

2. 2 特性

2. 2. 1 物理机械性能 将试样均匀涂在洁净的玻璃片和马口铁片上, 常温干燥 48 h 后, 测其常规物理机械性能, 测试结果见表 2。由表 2 可以看出, CFNCu 涂膜的表干与实干时间均比 CFN 所需时间少, 这说明了 Cu^{2+} 离子参与了反应, 增大了涂膜内部的交联度, 使分子链间相互聚合成更大的网状结构。同样从表 2 还看出, CFNCu 比 CFN 有更强的机械强度, 其物理机械性能大大提高。

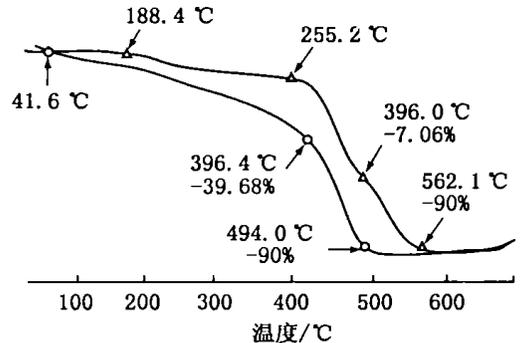


图 3 热重分析谱图

Fig. 3 Thermal gravity analysis of CFN and CFNCu

—○—CFN; —△—CFNCu

表 2 CFN 和 CFNCu 涂膜的常规物理机械性能

Table 2 Physico-mechanical properties of CFN and CFNCu coating films

试样 samples	表干时间/ min surface drying time	实干时间/h hard drying time	光泽度/ % glossiness	柔韧性/ mm flexibility	硬度(摆杆法) hardness(damping)	附着力/ 级 adhesion/ grade
CFN	69	> 18	108	1.5	—	1
CFNCu	35	3	112	1	0.63	1

2. 2. 2 耐化学介质性质 将 CFNCu 均匀涂布在马口铁片上, 自然表干后于 110 °C 烘烤 1 h 或自然干燥 10 d 后, 分别浸入化学介质中, 观察其膜的耐化学介质性能, 结果见表 3。由表 3 可以看出, CFNCu 涂膜具有比 CF 更好的耐酸、碱和盐水的腐蚀性能。此外, CFNCu 涂膜在自干和烘干两种不同条件下的抗化学介质腐蚀性能有所不同, 烘干能增大分子间的交联密度, 因而增强抗腐蚀性能。

表3 CFNCu的耐化学介质性能¹⁾

Table 3 Anticorrosive properties of CFNCu coating film

化学介质 chemical media	质量分数 mass part/ %	测试时间 testing time/ d	CFNCu	CF
硫酸 H ₂ SO ₄	10	30	+	+
硫酸 H ₂ SO ₄	30	30	+	+
氢氧化钠 NaOH	10	7	+	-
氢氧化钠 NaOH	40	5	+	-
氯化钠 NaCl	5	30	+	+
工业酒精 EtOH	95	18	+	+

1) + 表示涂膜未出现起皱、龟裂或腐坏 film without blister, cracking spot or spoil; - 表示涂膜出现起皱、龟裂或腐坏 film with blister, cracking spot or spoil.

3 结论

由腰果酚、甲醛、苯胺和 CuCl₂ 为原料合成的含铜-氮配键的腰果酚醛缩聚物, 具有较好的物理机械性能和优良的抗酸、碱和盐等化学介质腐蚀性能。因而可制成价格低廉、性能优良的防腐涂料。

参考文献:

- [1] 广州腰果壳液涂料研制协作组. 腰果酚醛树脂及漆的试验[J]. 涂料工业, 1978, (2): 10.
- [2] 胡炳环, 林金火. 浅色腰果漆的研究[J]. 高分子学报, 1996, (2): 183.
- [3] 林金火, 胡炳环. 由腰果壳合成黑推光漆的研究[J]. 天然产物研究与开发, 1999, 11(1): 52.
- [4] LIN Jin-huo, HU Bing-huan. Study on the cardanol-aldehyde condensation polymer containing boron-nitrogen coordinate bond[J]. Chinese J Polym Sci, 1998, (3): 16.
- [5] 潘国全, 林金火. 腰果酚-苯甲醛缩聚物的合成与特性[J]. 中国生漆, 2001, 20(1): 8-10.
- [6] 汪昆华, 罗传秋, 周 啸. 聚合物近代仪器分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2000.

欢迎订阅 2004 年下列刊物

《粘接》杂志创刊于 1980 年, 是国内外公开发行的胶粘剂研究与应用专业科技期刊, 是中国科技论文统计用刊、万方数据资源系统数字化期刊、美国《化学文摘》来源期刊、《中国学术期刊(光盘版)》入编刊物。

该刊向广大读者及时报道国内外最新粘接理论和研究成果以及实用的粘接维修技术, 辟有研究报告及专论、应用技术、信息及文摘、专利、胶林漫步等栏目, 可用于胶粘剂理论教学及实际粘接维修应用指导。

该刊为双月刊, 大 16 开、64 页, 全年订价 60 元, 邮发代号: 38-40。全国各地邮局均可订阅, 也可向编辑部直接订阅, 可整订, 也可破期订阅。编辑部地址: 441003 湖北省襄樊市春园东路 8 号; 联系电话: 0710-3050188-825; 传真: 0710-3820718; E-mail: zhanjz@263.net; 网址: <http://www.zhanjie.com.cn>

《造纸信息》由中国造纸协会、中国造纸学会、中国制浆造纸研究院主办。主要报道国内外造纸工业及相关行业的信息, 是我国造纸行业覆盖面较广的、唯一公开发行的信息类刊物。主要栏目: 政策法规、行业发展、行业热点·焦点论坛、市场行情、造纸上市公司动态、新建扩建、企业管理、污染治理、新技术·新产品·新工艺、环球纸业、协会学会活动、学术交流等。全国各地邮局发行, 也可向该刊发行部订阅, 邮发代号: 82-881, 月刊, 每月 10 日出版, 大 16 开, 80 页, 10 元/册, 全年 120 元(国外及港、澳、台地区 6 美元/册, 全年 72 美元); 地址: 100020 北京市朝阳区光华路 12 号《造纸信息》编辑部; 电话: (010) 65831256 65810022-2118(编辑部)-2105(广告部)-2120(发行部); 传真: (010) 65817480

《造纸化学品》为中国造纸化学品工业协会会刊, 是国内外公开发行的全面报道造纸用化学品的全国性科技期刊。是《中国学术期刊(光盘版)》的入编刊物。

该刊集学术研究、经营管理、技术信息、市场商情为一体。主要报道造纸用精细化学品的研制、开发、应用及国内外发展动向等。设有专题综述、科学实验、应用技术、经验交流、国内外动态、新产品、新技术、市场与信息、产品介绍、技术成果转让、造纸与化学品商情等栏目。它是沟通造纸和造纸化学品两大行业的经济技术合作的技术信息类期刊。该刊以造纸界、化工界、科研机构、事业单位从事科研、生产的广大科技人员、技术工人、管理干部及大专院校相关专业的师生为服务对象。该刊创刊于 1988 年(刊号 CN 33-1124/TQ, ISSN 1007-2225), 大 16 开本, 从 2004 年开始该刊由季刊改为双月刊出版, 全年订费为 45 元(包括邮费), 自办发行, 欢迎单位和个人订阅。需订阅者将款从邮局汇来, 并注明订阅《造纸化学品》及收件人详细地址。汇款地址: 310014 浙江省杭州市湖墅石灰坝 7 号《造纸化学品》编辑部; 联系人: 陈根荣; 电话(传真): (0571) 88315561; E-mail: paperchemj@mail.hz.zj.cn