

文章编号: 1000-5013(2013)01-0063-05

腰果酚醛胺聚合物的制备及其性能测试

刘小英, 郑燕玉

(泉州师范学院 化学与生命科学学院, 福建 泉州 362000)

摘要: 采用溶液缩聚法,以碱为催化剂,由腰果酚、甲醛分别与乙二胺、二乙撑三胺、已二胺制备腰果酚醛胺聚合物,并通过元素分析(EA)、红外光谱分析(FT-IR)、凝胶渗透色谱(GPC)和热分析系统(DSC-TG)等对所制备的聚合物进行结构表征与性能测试.结果表明:该缩聚物分子结构中含有一OH, —NH—, —NH₂ 等功能基;同时,腰果酚醛胺聚合物具有优良的固化成膜性、物理机械性能、耐化学介质性能和热稳定性,以及能与环氧树脂进行固化交联和吸附重金属离子的性能.

关键词: 腰果酚; 胺; 腰果酚醛胺聚合物; 缩聚反应; 甲醛

中图分类号: O 636

文献标志码: A

腰果壳液的主成分腰果酚^[1]是一种可再生的天然产物,它兼具酚类化合物和不饱和脂肪烃的性质,其资源丰富,价格低廉,被广泛应用于高分子材料领域^[2-5].腰果酚甲醛聚合物(PC)具有优良理化性能和较高耐热性^[6],但其抗氧化性及耐碱性较差.为了提高PC的综合性能,人们对其进行了改性研究^[7-9].胺类化合物易与甲醛反应,且—NH₂(或—NH—)显碱性和功能性的特点,故本文采用缩聚法制备了腰果酚、甲醛和胺的缩聚物,并研究所制备聚合物的结构和性能.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

腰果酚为市售品;体积分数为37%的甲醛,乙二胺,二乙撑三胺,已二胺,氨水等试剂均为化学纯.

1.2 仪器

Vario EL III型元素分析仪(德国 Elementar 公司);Avatar-360型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司,KBr压片);Waters凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司,RID-2424示差折射检测器,流动相为四氢呋喃,流速1.0 mL·min⁻¹,进样量20 μL);热分析系统仪(德国 Netzsch Gerätebau GmbH 公司,升温速率为10 °C·min⁻¹,N₂气氛,流速为25 mL·min⁻¹,样品质量为4.5~6.0 mg).

1.3 腰果酚甲醛聚合物的制备

参照文献[10]的制备方法,得到质量分数约75%的PC二甲苯溶液.将腰果酚与体积分数为37%甲醛按物质的量比为1:1.1加到附有搅拌器、温度计和分水器的三颈烧瓶中,以二甲苯为溶剂,少量氨水作为催化剂,于80~90 °C中反应50 min;然后,逐滴加入计量的胺类化合物,继续升温,回流脱水至合适的粘度,冷却,即得腰果酚醛乙二胺聚合物(PCE)、腰果酚醛二乙撑三胺聚合物(PCD)和腰果酚醛已二胺聚合物(PCH).

2 结果与讨论

2.1 凝胶渗透色谱分析

腰果酚醛胺聚合物的相对分子质量及其分布的测试结果,如表1所示.由表1可知:腰果酚醛胺聚

收稿日期: 2012-09-02

通信作者: 郑燕玉(1966-),女,教授,主要从事天然高分子的研究. E-mail:yy410529@163.com.

基金项目: 福建省教育厅科研基金资助项目(JA11222);福建省泉州市科技计划资助项目(2011Z21)

合物的数均相对分子质量(\overline{M}_n)比 PC 的高近 1.5 倍,其质均相对分子质量(\overline{M}_w)高于 PC 的 10 倍以上,说明在碱性催化剂作用下,腰果酚、甲醛与胺类化合物的缩聚反应明显改变了 PC 的分子主链结构,并生成了相应的相对分子质量较高的腰果酚醛胺聚合物.此外,腰果酚醛胺聚合物的相对分子质量分布指数($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)比 PC 的大约 10 倍,说明腰果酚、甲醛与胺的缩聚反应进行得较不均一,所生成的缩聚产物的相对分子质量分布较宽.

2.2 红外光谱分析

腰果酚醛胺聚合物的红外光谱(IR)测试结果,如图 1 所示. 由图 1 可得到以下 3 点结论.

1) 与 PC 相比,腰果酚醛胺聚合物在 3 650~3 100 cm^{-1} 处 O—H,N—H 吸收峰向低波数方向移动且变宽;在 1 650~1 500 cm^{-1} 处苯环骨架的 C=C 吸收峰及 1 300~1 100 cm^{-1} 处 C—O 吸收峰明显减弱;在 1 220~1 020 cm^{-1} 处出现较强的 C—N 特征吸收峰^[11],说明反应体系中腰果酚、甲醛与胺在碱催化剂作用下发生了缩聚反应.

2) PC 位于 1 378 cm^{-1} 处 C—H 吸收峰,在腰果酚醛胺聚合物中移至 1 384 cm^{-1} 处. 这是由于产物分子中引入了一 NH—基团,该基团中 N 的电负性较 C 的强,致使相邻的亚甲基、次甲基的面内弯曲振动吸收峰向高波数区移动.

3) PC 分子中不饱和长侧链分别在 990,910,810 cm^{-1} 处的一组 C=C 吸收峰和 722 cm^{-1} 处的 C—H 吸收峰,在腰果酚醛胺聚合物中发生了变化. 这是由于腰果酚基上长侧碳链不饱和键发生聚合交联所引起的. 由此可得出,腰果酚醛胺聚合物是一种带有一 OH,—NH—,—NH₂ 等多基团的聚合物,且其腰酚基上长侧碳链能进一步交联聚合.

2.3 元素分析

腰果酚醛胺聚合物的元素分析结果,如表 2 所示. 由表 2 可知:各聚合物均含有 C,H,N 元素,说明在腰果酚、甲醛与胺类化合物发生缩聚反应,胺分子的引入,使产物结构中含有一 OH,—NH—,—NH₂ 等基团. 由表 2 可知: PCE,PCD 和 PCH 的—NH₂(或—NH—),—OH 质量摩尔浓度分别为 1.5,3.0; 2.7,3.8 和 1.8,3.7 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

2.4 热分析

腰果酚醛胺聚合物的热分析(DSC-TG)结果,如图 2 所示.

图 2(a)中 q 为热流量,从图 2(a)可知: PC 在约 410 $^{\circ}\text{C}$ 处存在一个较宽的放热峰,这是由于 PC 分子中带有不饱和和长侧碳链基($-\text{C}_{15}\text{H}_{25\sim 31}$),受热时易发生不饱和双键的聚合反应,并产生了放热反应^[12];腰果酚醛胺聚合物在 410 $^{\circ}\text{C}$ 处没有出现放热峰,表明该聚合物分子中受脂肪胺基的影响,其长侧碳链基浓度较低,故侧键不饱和键不易交联聚合. 随着温度的升高,与 PC 相似,腰果酚醛胺聚合物在 465 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现了由热分解产生的吸热峰,但 PCE,PCD 与 PCH 的吸热峰有较大的变化,PCE 和 PCD 为单吸热峰,位于约 468 $^{\circ}\text{C}$ 处,且 PCE 的吸热峰对应的温度范围较 PCD 的窄; PCH 为双吸热峰,第一个吸热峰位于 463 $^{\circ}\text{C}$ 处,第二个吸热峰明显后移至 507 $^{\circ}\text{C}$ 处. 对比表明:3 种腰果酚醛胺聚合物的反应热动力学过程具有明显的差异^[13],这与聚合物中脂肪胺单体单元的结构有关.

由图 2(b)可知:腰果酚醛胺聚合物的初始热失重温度较 PC 明显提前,且起始热分解温度(失重率 ω 为 5%)较 PC 的有较大幅度的下降,这主要可能是含氮官能团在较低温度下(小于 300 $^{\circ}\text{C}$)发生了分解反应所引起的;继续受热时,热分解温度在 300~500 $^{\circ}\text{C}$ 内对应的失重率各聚合物明显高于 PC,这主

表 1 腰果酚醛胺聚合物的相对分子质量测试结果
Tab.1 Relative molecular weight and its distribution test data of cardanol aldehyde-amine polymers

聚合物	$\overline{M}_n \times 10^3$	$\overline{M}_w \times 10^3$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PC	2.76	3.36	1.22
PCE	4.43	59.12	13.34
PCD	4.35	56.59	13.01
PCH	4.06	45.94	11.32

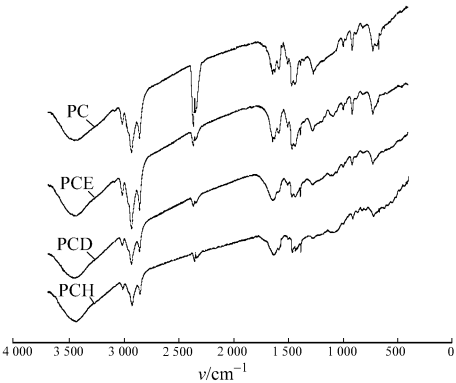


图 1 腰果酚醛胺聚合物的红外光谱图
Fig.1 IR spectra of cardanol aldehyde-amine polymers

表 2 腰果酚醛胺聚合物的元素分析
Tab.2 Elemental analysis of cardanol aldehyde-amine polymers

聚合物	%		
	C	H	N
PCE	82.72	10.38	2.13
PCD	79.77	10.37	3.76
PCH	81.05	10.50	2.53

要因为聚合物中脂肪胺单体单元的耐热性较差. 由此可见,腰果酚醛胺聚合物由于分子链中脂肪胺单体单元的引入,从而降低了苯环在聚合物中的比例,致使聚合物的耐热性较 PC 有所下降.

由图 2(b)还可知:PCE,PCD 的起始热分解温度(失重率 ω 为 5%)分别为 288.8,270.2 $^{\circ}\text{C}$,较 PCH 的起始热分解温度 218.5 $^{\circ}\text{C}$ 有明显的上升;继续升温至 360 $^{\circ}\text{C}$ 时,PCE 较 PCD 热失重率约小 1.5 %,比 PCH 的约小 10%;480 $^{\circ}\text{C}$ 以后,热失重率达到 92%时 PCE,PCD 与 PCH 所需要的温度分别为 551.2,532.7 和 482.3 $^{\circ}\text{C}$. 相对而言,PCE 的耐热性较好,而 PCH 的耐热性较差,这与聚合物中脂肪胺单体单元的结构有关. PCE 中乙二胺单体单元链段较 PCD 中二乙撑三胺单体单元链段短,则 PCE 中苯环的比例较 PCD 的大;而 PCH 中己二胺单体单元链段较 PCD 中二乙撑三胺单体单元链段长,故 PCH 中苯环的比例较 PCD 的小. 热分析结果表明:3 种腰果酚醛胺聚合物均具有较好的热稳定性.

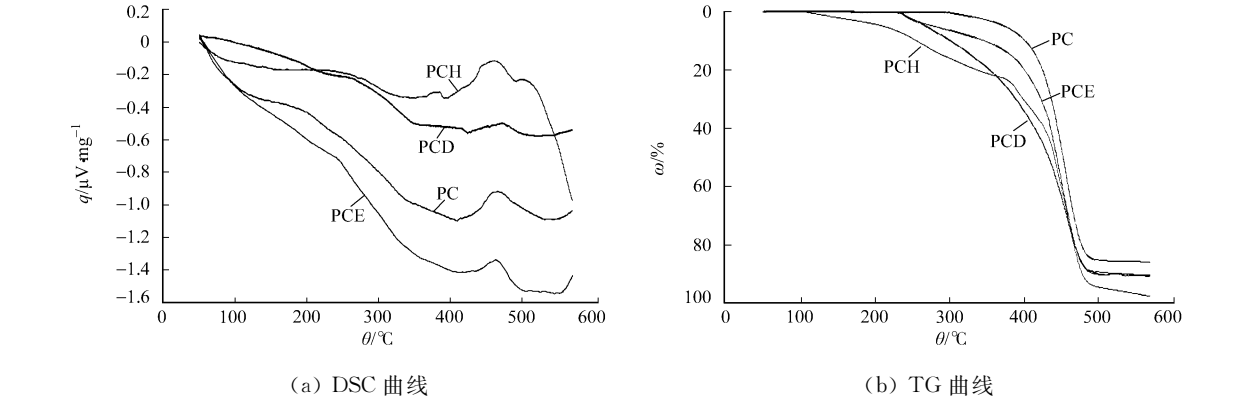


图 2 腰果酚醛胺聚合物的热分析
Fig. 2 Thermal analysis(DSC-TG)of cardanol aldehyde-amine polymers

2.5 理化性能

2.5.1 固化成膜性能 将 3 种腰果酚醛胺聚合物分别涂布于马口铁片,置于烘干箱内烘烤,考察不同温度下各聚合物固化干燥成膜的性能,结果如表 3 所示. 表 3 中: t_s 为表干时间; t_p 为实干时间.

表 3 不同温度下腰果酚醛胺聚合物固化干燥成膜性能

Tab. 3 Film forming ability of cardanol aldehyde-amine polymers at different temperatures

涂膜性能	PCE			PCD			PCH		
	110 $^{\circ}\text{C}$	130 $^{\circ}\text{C}$	150 $^{\circ}\text{C}$	110 $^{\circ}\text{C}$	130 $^{\circ}\text{C}$	150 $^{\circ}\text{C}$	110 $^{\circ}\text{C}$	130 $^{\circ}\text{C}$	150 $^{\circ}\text{C}$
外观色泽	褐色,透明	褐色,透明	褐色,透明	褐色,透明	褐色,透明	褐色,透明	褐色,透明	褐色,透明	褐色,透明
t_s/min	>60	43	26	>70	52	32	>90	75	45
t_p/h	>5.0	3.0	1.0	>10.0	6.0	1.2	>12.0	8.0	1.8

由表 3 可见:烘烤可促进聚合物固化干燥成膜,温度升高,干燥时间随之缩短;与 PC 相似,在烘烤条件下,腰果酚醛胺聚合物分子结构中酚羟基、亚胺基和活性羟甲基等,以及其腰果酚基上不饱和和长侧碳链,在热作用下进一步发生交联聚合反应,形成不溶的网状体型结构^[14],故聚合物易固化成膜.

由表 3 还可知:在相同烘烤温度下,各聚合物的干燥成膜时间长短不一,即它们的干燥成膜性大小为 PCE>PCD>PCH. 这是由于 PCE 中乙二胺单体单元链段较 PCD 的二乙撑三胺单体单元链段短,致使 PCE 的空间位阻较 PCD 的小,则固化成膜时 PCE 的交联密度较 PCD 的大;而 PCH 中己二胺单体单元链段较 PCD 的二乙撑三胺单体单元链段长,使其空间位阻较 PCD 的大,固化成膜时 PCH 的交联密度较 PCD 的小.

此外,对比文献[6]可知:腰果酚醛胺聚合物的固化成膜性能较 PC 的好,这可能是热固化条件下,腰果酚醛胺聚合物中亚胺基在一定程度上起到网络结点的作用,从而增大了该聚合物涂膜的交联密度.

2.5.2 物理机械性能 腰果酚醛胺聚合物涂布在马口铁片上,于 150 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中热固化 2 h,按涂料检测方法^[15]测试涂膜的常规物理机械性能,结果如表 4 所示. 表 4 中: E 为抗冲击强度.

从表 4 可知:PCE,PCD 和 PCH 等涂膜均具有较好的物理机械性能;但 PCE 涂膜的硬度较大,PCH 的硬度较小,抗冲击强度则反之. 此外,与 PC 涂膜^[6]相比,腰果酚醛胺聚合物涂膜附着力、柔韧性基本不变,抗冲击强度降低,而硬度明显改善. 这些结果均与聚合物涂膜的交联密度有关.

2.5.3 耐化学介质性能 将在 150 ℃烘箱中热固化 2 h 的腰果酚醛胺聚合物涂膜,分别浸泡在不同的化学介质中,于 7 d 后观察涂膜的腐蚀情况,结果如表 5 所示.

从表 5 可知:腰果酚醛胺聚合物涂膜在各种酸、碱、盐及有机溶剂中均不会溶解,即涂膜具有优良的耐化学介质性能.与 PC 涂膜相比,腰果酚醛胺聚合物涂膜中亚胺基的引入,且固化时交联密度的增大,致使该聚合物涂膜的耐化学介质腐蚀性能(尤其耐碱性)得到很大改善.

表 5 涂膜的耐化学介质性能
Tab. 5 Anticorrosive properties of coating films

化学介质	PCE	PCD	PCH	PC	化学介质	PCE	PCD	PCH	PC
20% H ₂ SO ₄	+	+	+	+	10% NaCl	+	+	+	+
85% H ₂ SO ₄	+	+	+	+	10% Na ₂ SO ₄	+	+	+	+
30% HCl ₄	+	+	+	+	乙醇	+	+	+	+
30% H ₃ PO ₄	+	+	+	+	乙酸乙酯	+	+	+	+
80% H ₃ PO ₄	+	+	+	+	丙酮	+	+	+	+
10% NaOH	+	+	+	—	正己烷	+	+	+	+
50% NaOH	+	+	+	—	冷水	+	+	+	+
15% Na ₂ CO ₃	+	+	+	—					

①: “+”表示涂膜未出现起皱、龟裂或腐坏; “—”表示涂膜出现起皱、龟裂或腐坏

2.6 与环氧树脂的固化性能

腰果酚醛胺聚合物含有氧原子、氮原子及活泼氢原子,相当于曼尼期碱类环氧树脂固化剂^[16],它易与环氧树脂(ER)进行固化反应.考察 3 种不同质量分数(ω)的腰果酚醛胺聚合物对 ER 的固化性能,结果如表 6 所示.表 6 中: t_c 为固化时间.

从表 6 可知:随着腰果酚醛胺聚合物含量的增加,反应体系中活泼氢原子数目也增多,各聚合物与 ER 固化反应越快,故固化时间也相应缩短;腰果酚醛胺聚合物用量相同条件下,3 种腰果酚醛胺聚合物对 ER 的固化能力为:PCE>PCD>PCH,这是各腰果酚醛胺聚合物的分子结构不同所致.结果表明:腰果酚醛胺聚合物对 ER 具有良好的固化性能.

2.7 对重金属离子的吸附性能

腰果酚醛胺聚合物带有一OH,—NH—,—NH₂等功能基的配位能力较强,它们的 N 原子和 O 原子具有孤电子对,而重金属离子具有空的 d 轨道,两者易形成配位键,可应用于废水中重金属离子的吸附.另外,不同的重金属离子具有不同的结构,腰果酚醛胺聚合物对它们的配位活性不同,吸附性能也不同.分别进行 3 种腰果酚醛胺聚合物涂膜对 Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺等重金属离子的吸附试验,结果如表 7 所示.

表 7 中:Q 为吸附容量.

由表 7 可见:聚合物涂膜对各重金属离子的吸附容量不同,其吸附选择性大小为 Cu²⁺>Pb²⁺>Cd²⁺,这与重金属离子结构及配位活性有关. Cu²⁺ 的离子半径小,它与—NH₂(或—NH—),—OH 等形成的络合物较稳定;Pb²⁺, Cd²⁺离子半径大且 Pb²⁺<Cd²⁺,它们与—NH₂(或—NH—),—OH 形成的络合物较不稳定.同一重金属离子,3 种聚合物涂膜对其吸附容量也不同,对 Cu²⁺来说,吸附容量大小为 PCE<PCD<PCH;对 Pb²⁺, Cd²⁺来说,吸附容量大小为 PCE>PCD>PCH,这可能是聚合物的分子结构不同和涂膜的交联密度不同所引起的综合结果.由此可见,腰果酚醛胺聚合物对 Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺等重金属离子均具有较好的吸附性能.

表 4 涂膜的常规物理机械性能
Tab. 4 Physcio-mechanical properties
of coating films

涂膜性能	PCE	PCD	PCH
附着力/级	1~2	1~2	1~2
柔韧性/mm	1	1	1
硬度(铅笔法)	2H	H	HB
E/kg·cm	20	25	35

表 6 腰果酚醛胺聚合物对 ER 的固化性能

Tab. 6 Curing properties of cardanol
aldehyde-amine polymers with epoxy resin

$\omega/\%$	t_c/h		
	PCE	PCD	PCH
20	>27	>47	>66
40	12	20.9	41.9
50	8.8	15.3	30.8
60	8.4	14.6	17.6
70	8.2	14.2	16.8

表 7 腰果酚醛胺聚合物对重金属离子的吸附性能

Tab. 7 Adsorption properties of cardanol
aldehyde-amine polymers for heavy metal ions

吸附质	Q/mmol·g ⁻¹		
	PCE	PCD	PCH
Cu ²⁺	0.36	0.37	0.41
Pb ²⁺	0.34	0.22	0.21
Cd ²⁺	0.17	0.13	0.12

3 结束语

胺类化合物与腰果酚、甲醛在碱性条件下易进行缩聚反应,所得产物是一种带有一OH, —NH—, —NH₂ 等多功能基团的聚合物. 该聚合物具有优良的干燥成膜性、物理机械性能、耐化学介质性能和耐热性,同时具有固化环氧树脂和吸附重金属离子等性能.

参考文献:

- [1] AKINHANMI T F, ATASIE V N, AKINTOKUN P O. Chemical composition and physicochemical properties of cashew nut oil and cashew nut shell liquid[J]. Journal of Agricultural, Food, and Environmental Sciences, 2008, 2 (1): 1-10.
- [2] ZENG Fan-hui, LI Ming, JIANG Qi-bin, et al. Application of cardanol epoxy hardener in anti-corrosion coatings for locomotive car[J]. Paint & Coatings Industry, 2008, 38(5): 37-39.
- [3] VARGHESE L A, THACHIL E T. Effect of composition on adhesive blends consisting of neoprene and phenol-cardanol-formaldehyde copolymer[J]. International Journal of Polymeric Materials, 2007, 56(1): 79-91.
- [4] WANG Jun, HU Feng-lian, LI Cui-qin, et al. Synthesis of dendritic polyether surfactants for demulsification[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 73(3): 349-354.
- [5] 杨玮, 殷荣忠, 杨小云, 等. 腰果酚/腰果壳油改性酚醛树脂的合成及其应用研究[J]. 热固性树脂, 2010, 25(5): 21-26.
- [6] 胡炳环, 林金火, 陈文定. 浅色腰果漆的研究[J]. 高分子学报, 1996(2): 183-188.
- [7] 邓丰, 白卫斌, 林金火. 有机硅改性腰果酚醛聚合物涂料的制备与性能研究[J]. 福建师范大学学报: 自然科学版, 2008, 24(6): 56-60.
- [8] 陈玉, 林金火. 含铜-氮配键腰果酚醛缩聚物的特性及表征[J]. 林产化学与工业, 2003, 23(3): 61-64.
- [9] 金保宏, 王柏臣, 陈平, 等. BMI 改性腰果壳油-酚醛树脂的耐热性能[J]. 合成树脂及塑料, 2010, 27(2): 55-58.
- [10] 胡应模, 郭明高. 环氧树脂改性腰果酚醛清漆[J]. 中国生漆, 1995, 14: 28-33.
- [11] 胡皆汉, 郑学仿. 实用红外光谱学[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 286.
- [12] 张程夕, 凌鸿, 顾宜. 腰果酚型苯并腰果酚型苯并噁嗪的固化特性[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(5): 92-95.
- [13] 张大斌, 周元康, 杨绿, 等. 共混法制备酚醛树脂基纳米坡缕石复合材料及其摩擦学性能[J]. 润滑与密封, 2010, 35 (2): 52-55.
- [14] 林金火, 徐艳莲, 陈钦慧, 等. 漆酚醛缩聚物/丙烯酸树脂 IPN 涂料的制备及性能[J]. 应用化学, 2005, 22(3): 255-258.
- [15] 中华化工标准化研究所. 化学工业标准汇编[M]. 北京: 中国标准出版社, 2003: 46-50.
- [16] 宋道理, 谢跃辉. 腰果壳油改性环氧树脂固化剂[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(7): 65-66.

Preparation and Performance Test of Cardanol Aldehyde-Amine Polymers

LIU Xiao-ying, ZHENG Yan-yu

(College of Chemistry and Life Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China)

Abstract: Cardanol aldehyde-amine polymers were prepared by solution poly-condensation of cardanol, formaldehyde and 1,2-ethanediamine, diethylenetriamine, 1,6-hexanediamine using base as catalyst. The structures of the prepared polymers were characterized by EA, FT-IR, GPC and DSC-TG, and the performances of these polymers were also investigated. The results indicated that the condensation polymers had functional groups such as —OH, —NH— and —NH₂ in their structures. Furthermore, the cardanol aldehyde-amine polymers had excellent film forming ability, physico-mechanical properties, resistance against chemical media and thermo-stability. The polymers could also cure with epoxy resin (ER) and adsorb heavy metal ions.

Keywords: cardanol; amine; cardanol aldehyde-amine polymer; poly-condensation; formaldehyde