

2002-02-28

Electrochemical Synthesis and Characterization of the Nickel Electropolyurushiol Coordination Polymer

Feng GAO

Guo-cai SHEN

Jie-yuan TANG

Wen-gong ZHANG

Recommended Citation

Feng GAO, Guo-cai SHEN, Jie-yuan TANG, Wen-gong ZHANG. Electrochemical Synthesis and Characterization of the Nickel Electropolyurushiol Coordination Polymer[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002, 8(1): Article 17.

DOI: 10.61558/2993-074X.3283

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss1/17>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2002)01-0093-07

聚合漆酚-镍配合物的电化学合成与性质研究

高 锋,沈国才,唐洁渊,章文贡*

(福建师范大学高分子研究所,福建 福州,350007)

摘要: 探讨了漆酚(EPU)的电化学聚合及其聚合漆酚-镍配合物(EPU-Ni²⁺)的制备.采用X光电子能谱、红外光谱、动态机械热分析(DMTA)、TG-DTA、原子发射光谱(AES)等手段对配合物(EPU-Ni²⁺)进行表征. AES结果表明:镍含量达7.5%.由于存在着Ni²⁺与EPU的配位作用,并引起进一步交联,从而提高了玻璃化转变温度和耐热性能.

关键词: 漆酚;电化学聚合;镍;配合物

中图分类号: TQ 151.5

文献标识码: A

现今,应用电化学聚合合成导电性高分子及新材料^[1~3]已开展得相当深入,涉及的主要单体是苯胺、吡咯、噻吩等含氧、硫等杂环化合物以及胺基、硝基取代苯环衍生物^[4~6]. 研究中我们发现,一类天然生漆主要成分漆酚带有不饱和长侧链的邻苯二酚衍生物,也可以通过电化学聚合方法获得在侧链聚合的新型聚合漆酚(EPU)产物,进一步还可利用聚合漆酚(EPU)苯环上两个-OH邻酚羟基为供电子基团与金属离子络合,获得一系列新型的电化学聚合金属配位聚合物^[7]. 预期有各种光、电、热、磁等特性,极具在传感器和微电极等方面的良好应用前景. 本文报告了漆酚电化学聚合及其镍配合物EPU-Ni²⁺膜的合成,以及采用X光电子能谱、红外光谱、动态机械热分析(DMTA)、TG-DTA和原子发射光谱(AES)等手段对其表征的研究成果.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

生漆:湖北省土产进出口公司第一加工厂产,购自福州市化学漆厂;无水乙醇、冰乙酸和正己烷:AR级;氯化镍、氨水和醋酸铅:CP级;其余试剂均为分析纯;水为蒸馏水.

1.2 样品制备

1.2.1 电极材料及处理

研究用的电极材料为不锈钢片(2 cm × 5 cm),先经砂纸磨,稀盐酸浸泡约20 min,蒸馏水

收稿日期:2001-08-30, 修订日期:2001-10-16

* 通讯联系人

基金项目:福建省自然科学基金(E9910016)资助项目

洗涤后再用 6 号金相砂纸仔细磨成镜面,依次用乙醇、丙酮、蒸馏水洗净,备用。

1.2.2 漆酚的提取与纯化:参见文献[8].

1.2.3 EPU 的制备

漆酚电化学聚合采用三电极体系,分别用 Pt、不锈钢、石墨等工作电极,辅助电极为不锈钢电极,参考电极为饱和甘汞电极.配制浓度为 0.1 mol L^{-1} 的 Na_2SO_4 溶液,取该溶液 9 ml 于烧杯中,加入 81 ml 无水乙醇,配制成乙醇/水混合溶液,再加入适量提纯漆酚,用 1 mol L^{-1} 的硫酸调节 pH 到 2.0.得到漆酚电解液的单体浓度为 $0.05 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$.经电化学聚合 50 min 后,分别经乙醇、蒸馏水浸泡并充分洗涤,晾干后仔细剥离,即得 EPU.

1.2.4 聚合漆酚镍配合物(EPU- Ni^{2+})的制备

将聚合漆酚膜浸入适量氯化镍的异丙醇溶液中.一周后取出充分洗涤晾干,得到 EPU- Ni^{2+} .

1.3 仪器及测试方法

XPS 采用英国 ES3000 型光电子能谱仪;FT-IR 采用美国 Nicolet-750 型傅利叶变换红外光谱仪;DMTA 采用美国流变科学仪器公司生产 DMTA-IV 型热分析仪,频率:1.0HZ,升温速率: 2.0 min^{-1} ,应变:0.03%,初始静态力:5.0 g;恒电位仪采用延边永恒电化学仪器厂 HPD-1A 型;TG-DTA 采用日本岛津株式会社 DT-40 型热分析系统,升温速度 $= 10 \text{ min}^{-1}$,参比:Pt 坩埚,气氛: N_2 ,流量: $45 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 漆酚的电化学聚合特性

(1) 电极电位对反应的影响

图 1 示出漆酚在铂电极和不锈钢电极上的稳态极化曲线(阳极电流随电极电位变化),扫描由负电位向正电位方向进行.由图可见,当电极电位低于 0.4 V 时,Pt、不锈钢电极上的阳极电流非常小,这表明在此电位下,漆酚的电化学聚合反应可以忽略.但当电极电位高于 0.4 V 时,阳极电流开始上升,并随电位的增加迅速上升,此时电极上生成浅黄色或棕红色直至黑色的产物.采用 Pt 电极和不锈钢电极材料时,可得到聚合膜的最低电位分别为 0.68 V 和 1.20 V(相对于饱和甘汞电极 SCE,下同).

恒电位法合成聚合漆酚时,电化学聚合反应是先由漆酚的氧化反应开始的,故外加电位必须高于其氧化电位.当工作电极分别为不锈

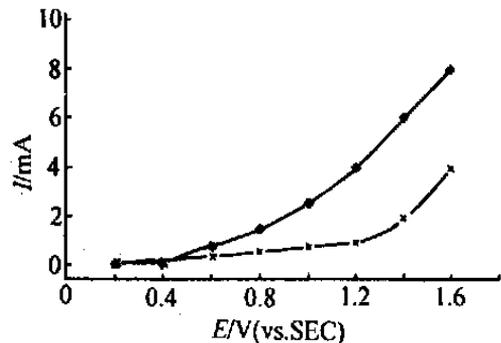


图 1 漆酚在不同电极上的电化学聚合反应的稳态极化曲线

Fig. 1 The steady-state polarized curves of urushiol electrochemical polymerization on different electrodes
— —Pt electrode — —stainless electrode

钢和 Pt 时,较合适的电极电位分别为 0.80 ~ 1.00 V 和 1.40 ~ 1.60 V 之间.根据所得聚合膜的外观与色泽,其最合适的聚合电位为 1.60 V (不锈钢工作电极)或 1.00 V (Pt 丝为工作电极).

(2) 不同酸碱及其 pH 值的影响

漆酚质子呈弱酸性,在电解液中加入 NaOH 溶液,漆酚转变成漆酚钠,颜色变黑.此时通电,电极上无聚合物生成.当分别加入 H_2SO_4 、HCl、 HNO_3 、 $HClO_4$ 等强酸,调节电解液 pH 为酸性时进行聚合,电极上均有聚合膜生成.研究发现以 pH 值为 2 ~ 3 较为理想,此时电极上棕黑色膜较均匀,且厚度适当,易于剥落.pH 值低于 2 时,则易使金属电极在酸性条件下溶蚀.

(3) 支持电解质的影响

若不另加电解质,则因体系电阻太大而不能发生反应.当加入 Na_2SO_4 且浓度达 0.05 mol/L 时,则便可在工作电极上得到聚合膜.若改用 $CuCl_2$ 、 $CuSO_4$ 或 $NiCl_2$ 等作为支持电解质,虽电极上也有明显的聚合物生成,但外观与色泽明显不同.显然,支持电解质的种类与性质对漆酚的电化学聚合也有十分重要的影响.

(4) 混合溶剂中乙醇/水比例的影响

由于漆酚不溶于水而可溶于甲醇、乙醇、乙醚、苯、二甲苯、丙酮等有机溶剂中,其中水与乙醇又可以任意比例混溶. Na_2SO_4 在水中具有较好的溶解性,故选择乙醇/水作为混合溶剂,以 Na_2SO_4 作支持电解质.实验表明,不加水,只用乙醇作溶剂时,工作电极上得不到聚合物膜.随着含水量逐渐增大,所得聚合物膜厚度增大,颜色变鲜艳.但含水量超过一定程度时,漆酚在混合溶剂中析出,形成乳浊液,致使反应单体浓度降低,最终在工作电极上得到的聚合物膜厚度及色泽反而变差.实验表明,乙醇与水的最佳比例为 9 : 1.

(5) 漆酚浓度对反应的影响

如表 1 所示,在漆酚浓度 0.102 ~ 1.276 g/20 ml 范围内,聚合物膜的厚度随漆酚浓度增加而增加且色泽加深.我们选择漆酚浓度为 0.600 g/20 ml,约合 0.1 mol/L.

表 1 漆酚浓度对聚合物膜的厚度及色泽的影响

Tab. 1 Effect of urushiol concentration on thickness and color of polymer film

Urushiol concentration	0.102 g/20 ml	0.324 g/20 ml	0.628 g/20 ml	1.276 g/20 ml
Thickness	thinner	thin	thick	thicker
Color	buff	yellow	brown	black

(6) 电化学聚合时间对反应的影响

延长电化学聚合时间,获得的电化学聚合膜也相应增厚,据法拉第定律,电化合聚合产物质量正比于电量.由于漆酚系为含不饱和度的同系物混合物,所以电化学聚合反应所消耗的电量与得到的聚合漆酚之间的关系与法拉第定律不完全一致.因为所得到的聚合漆酚电导率不高(在半导体范围内),当电化学聚合进行到一定程度时,电阻的增大阻碍了聚合物膜的进一步增长,因此聚合反应的时间一般控制在 45 min 为宜.

(7) 电化学聚合方式对反应的影响

我们分别采用循环伏安法、恒电位法和恒电流法,在适当条件下,均制得聚合漆酚膜.恒电位法中,最低电位与电极材料的性质有关.对循环伏安法,扫描的上下限分别对应于电解溶液的抗氧化和抗还原能力,在 $-0.20\text{ V} \sim 1.40\text{ V}$ 之间均可获得聚合漆酚膜,扫描速率在 $40\text{ mV/s} \sim 200\text{ mV/s}$ 之间,聚合物膜形态及色泽均无明显的变化.至于恒电流法,电流太高或太低均无法得到聚合物膜,其较佳电流在 $0.50\text{ mA} \sim 2.50\text{ mA}$ 之间.

(8) 电极材料对反应的影响

研究中分别考察了不锈钢、Pt、石墨、Pb、Al、Ni 和 Cu 等 7 种电极对反应进行的影响,发现只有不锈钢、Pt 和石墨上可以得到聚合物膜,而其它电极上均无法得到聚合物膜,如表 2 所示.

表 2 电极材料对聚合反应的影响

Tab. 2 The effect of materials of electrodes on polymerization

Materials of electrode	Stainless steel	Pt	Graphite	Pb	Al	Ni	Cu
Cyclic voltammetry				×	×	×	×
Potentiostant				×	×	×	×
Galvanostant				×	×	×	×

Cyclic voltammetry at 60 mV/s between $0.$ and 2.00 V ; Galvanostant at 0.10 mA ;

Potentiostant at 0.80 V or 1.80 V . :reactable; ×:unreactable.

2.2 电化学聚合漆酚-镍配合物性质表征

(1) XPS

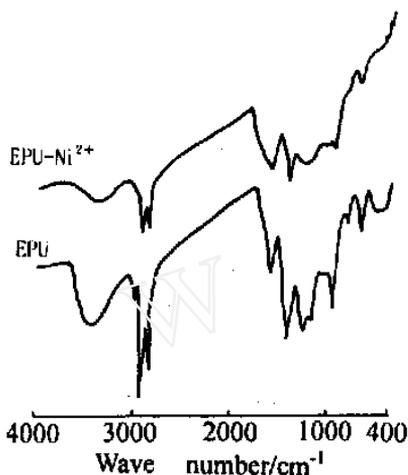
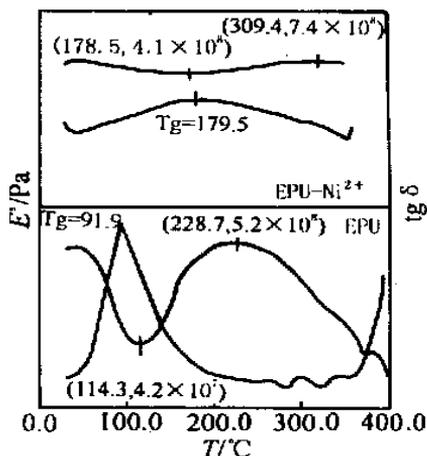
XPS 是表征配合物是否形成的强有力手段.当原子的化学环境发生变化时,就引起电子云密度改变,从而使内层电子结合能发生变化^[9].从表 3 的数据可以看出:EPU- Ni^{2+} 配合物中的氧原子出现两个分别为 531.74 eV 和 532.50 eV 的 $1s$ 电子结合能,表明配合物中有两种不同化学环境的氧原子,一种氧原子的 $1s$ 电子结合能(531.74 eV)与配体相应结合能(531.74 eV)相同,另一种氧原子的 $1s$ 结合能(532.50 eV)发生了化学位移,比前者提高了 0.76 eV ;而配合物中的 Ni 的 $2p_{3/2}$ 结合能为 856.7 eV ;比 NiCl_2 中对应的 Ni 的 $2p_{3/2}$ 结合能 858.1 eV 降低 1.4 eV ,同样也发生了化学位移.由此推定,EPU 在 NiCl_2 的异丙醇溶液浸渍过程中,EPU 中的羟基氧的孤对电子部分转移到某些 Ni^{2+} 的外层空轨道上,使其外层电荷密度增加,内层电子结合能下降,导致 O-Ni 配位键的形成,生成 EPU- Ni^{2+} 配合物.

表 3 EPU、 NiCl_2 和 EPU- Ni^{2+} 的 XPS 数据 (eV)Tab. 3 XPS data of EPU NiCl_2 and EPU- Ni^{2+}

Sample	O1s	Ni $2p_{3/2}$
EPU	531.74	—
NiCl_2	—	858.1
EPU- Ni_2^+	51.74, 532.50	856.7

(2) FT-IR

Ni^{2+} 与配体的羟基结合,使配体羟基减少;未配位前配体 $\text{CH}=\text{CH}$ (苯环)的吸收峰位于 1606.4 和 1594.8 cm^{-1} 处,在 EPU-Ni^{2+} 配合物中,前一吸收峰出现在 1608.3 cm^{-1} ,且峰强度减弱,而后一吸收峰甚至消失,这是 Ni^{2+} 与苯环上羟基配位而影响苯环上 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动;配体于 1095.4 cm^{-1} 处出现的 C-OH 伸缩振动吸收峰,于配合物中出现在 1103.1 cm^{-1} ,这证实了 EPU 分子某些羟基上氧的孤对电子部分转移到 Ni^{2+} 空轨道,致使该羟基配位后 C-O 的共价键合力有所削弱,而且还因苯环上电子偏向氧,导致 C-O 极性共价键合力有所加强,这二种作用结果使 EPU-Ni^{2+} 分子的某些 C-O 伸缩振动频率朝长波数移动。

图 2 EPU 和 EPU-Ni^{2+} 的红外光谱Fig. 2 FT-IR spectra of EPU and EPU-Ni^{2+} 图 3 EPU 和 EPU-Ni^{2+} 的 DMTA 谱图Fig. 3 DMTA curves of EPU and EPU-Ni^{2+}

(3) DMTA

DMTA 可以提供材料的玻璃化转变温度,评价材料耐热性能^[10]。由图 3 可见,配合物玻璃化转变温度 $T_g(179.5)$ 比配体 (91.9) 高,这是由于 Ni^{2+} 与 EPU 配位作用引起进一步交联,随着交联点密度的增加,配合物自由体积减小,分子链活动受到约束程度增加,相邻交联点间平均链长变小的缘故。贮存模量的大小与材料本身结构有关^[11],由于配位作用而使分子间作用力增大,但 Ni^{2+} 与 EPU 上的羟基配位又使分子间氢键作用力有所减弱,这两种作用的净结果使配合物在开始时贮存模量略比配体高,随着温度的逐渐升高,向高弹态过渡时链段运动受到的摩擦阻力逐渐增大,内耗也逐渐增大,贮存模量逐渐下降,此时配体在 114.3 处出现最低值,而配合物在 178.5 处也出现最低值。当温度继续升高,由于 EPU 进一步交联而使贮存模量迅速升高,而配合物的交联密度已基本达到饱和,因此贮存模量升高缓慢。当两者贮存模量均达最高值后,随着温度继续升高,配体和配合物的交联密度均已达到饱和,从发生形变到分子间滑移需要逐渐增加内耗,本身所取得功也要被消耗,因此贮存模量逐渐降低。

由此可见,由于 EPU 与 Ni^{2+} 的配位,使得配合物分子间作用力增大,导致玻璃化转变变化

温度的升高和耐热性能的提高.

(4) TGDTA

图 4 表明, EPU 的 DTA 曲线在 435 处出现吸热峰, TG 曲线相应地在 255 开始失重, 于 255~430 出现缓慢失重现象, 430~480 表现出明显失重, 480 以后 TG 曲线逐渐趋于平稳. 当温度升到 590 时, 累计失重率达 62.5%. EPU-Ni²⁺ 的 DTA 曲线在 450 处出现吸热峰, TG 曲线相应地在 280 开始失重, 于 280~430 出现缓慢失重现象, 430~480 表现出明显失重, 480 以后 TG 曲线逐渐趋于平稳. 温度升到 580 时, 累计失重率达 61.8%. 由此可见, EPU-Ni²⁺ 的分解温度比 EPU 高, 高温失重较少, 热稳定性较好. 这表明 EPU 与 Ni²⁺ 离子存在配位作用, 使聚合物分子间的作用力增大, 耐热性能进一步提高.

(5) EPU-Ni²⁺ 配合物结构

当干燥的 EPU 膜接触到 NiCl₂ 的异丙醇溶液时, 立即在表面与 Ni²⁺ 进行配位反应, 生成 EPU-Ni²⁺ 膜. 实验发现生成的 EPU-Ni²⁺ 膜在水中不溶胀, 水在膜上的浸润能力很小. 结合红外光谱及 XPS 光电子能谱的测试, 结果表明 EPU 分子中亲水的 -OH 与 Ni²⁺ 发生配位, 使 EPU-Ni²⁺ 膜表面变成疏水性. AES 表明, 膜中镍的含量为 7.5%, 而按图 5 结构式计算, Ni²⁺ 的理论含量应为 8.6%. 测定值比理论值低, 这可能是配合物进一步交联引起分子的卷曲和缠绕, 以致 Ni²⁺ 难以渗透到内层而未完全配位的缘故.

3 结 论

利用电化学聚合方法得到聚合漆酚 EPU. 在应用恒电位法聚合时, 其较适宜的聚合电位为 1.60 V (工作电极为不锈钢) 或 1.00 V (工作电极为 Pt 丝). EPU 经与氯化镍的异丙醇溶液作用生成聚合漆酚镍配合物 (EPU-Ni²⁺), 其耐溶剂性能比 EPU 有明显提高. FT-IR、XPS、TGDTA 和 DMTA 分析结果表明, 过渡金属离子 Ni²⁺ 可与电化学合漆酚 (EPU) 形成配合物, 并引起 EPU 进一步交联, 因此 EPU-Ni²⁺ 玻璃化转变温度和耐热性能均得到提高. AES 结果表明: 镍含量达 7.5%.

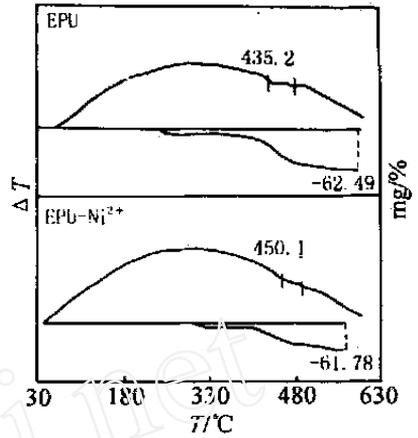


图 4 EPU 和 EPU-Ni²⁺ TGDTA
Fig. 4 TGDTA curves of EPU and EPU-Ni²⁺

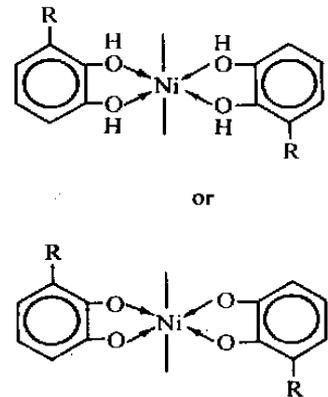


图 5 EPU-Ni²⁺ 的结构
Fig. 5 The Structure of EPU-Ni²⁺

Electrochemical Synthesis and Characterization of the Nickel Electropolyurushiol Coordination Polymer

GAO Feng ,SHEN Guo-cai ,TANG Jie-yuan ,ZHANG Wen-gong

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

Abstract: The nickel electropolyurushiol coordination polymer (EPU-Ni²⁺) was obtained by the reaction between nickel chloride isopropyl alcohol solution with electropolyurushiol (EPU). The electrochemical polymerization of urushiol and the preparation of nickel electropolyurushiol coordination polymer were investigated. The coordination polymer was characterized by XPS, FT-IR, DMTA and AES methods, and its composition and structure were determined. The content of Ni²⁺ reached up to 7.5%. It was shown that there was certain coordination between Ni²⁺ and electropolyurushiol in the coordination polymer, thus cross-links were formed. Therefore the glass transition temperature of the coordination polymer increased and heat resistance was enhanced considerably.

Key words: Urushiol, Electrochemical polymerization, Nickel, Coordination polymer

References:

- [1] Yamazaki N. Electrolytically initiated polymerization. In: *Advances in polymer science*, Vol. 1 [M]. Edited by Cantow H J et al. New York: Springer-Verlag, 1969. 377.
- [2] Silvestri G, Gambino S, Filardo G. Electrochemical production of initiation for polymerrization process. In: *Advances in polymer science*, Vol. 38 [M]. Edited by Cantow H J et al. New York: Springer-Verlag, 1981. 27.
- [3] Guerra G D. Electroinitiated Polymerizations. In: *Comprehensive polymer science*, Vol. 4 [M]. Edited by Allen G, Bevington J C. Oxford: Pergamon Press, 1989. 543.
- [4] Kobayashi T, Yonevama N, Tamura H. Electrochemical reactions concerned with electrochromism of polyaniline film-coated electrodes [J]. *Journal of Electroanal chemistry*, 1984, 177: 218 ~ 291.
- [5] Qian Ren-yuan, Li Yong-fang. Conducting polypyrrole [J]. *Science (Shanghai)*, 1998, 50(3): 18 ~ 20.
- [6] Wu Fei-peng, Zhou Wen-hui, Zhang Yun-long. Electrochemical polymerization of two-dimensional porphyrin-thophene copolymers and their electric properties [J]. *Journal of Functional Polymers*, 1999, 12(1): 79 ~ 82.
- [7] Tang Jie-yuan, Gao Feng, Zhang Weng-gong, Wang Wen. Synthesis and property of polymeric complex of electropolyurushiol (EPU) with Europium [J]. *Journal of Applied Chemistry (in Chinese)*, 2000, 17(3): 325 ~ 327.
- [8] Zhang Weng-gong, Gan Jing-hao. The composition analysis of Chinese raw lacquer- Part One: new method of purification of raw lacquer [J]. *Journal of Fujian Teachers University (Natural Science) (in Chinese)*, 1978 (1): 1 ~ 5.
- [9] Cheng Chun Xuan. *Physical Chemistry of Surface* [M]. Beijing: Scientific Technical Document Press, 1995. 676 ~ 682.
- [10] Guo Mei-li. *Advanced Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (DMTA) and application* [J]. *Mordent Scientific Instruments*, 1996(4): 57 ~ 59.
- [11] He Man-jun, Chen Wei-xiao, Dong Xi-xia. *Polymeric Physics* [M]. Rev Ed. Shanghai: Fudan Univ. Press, 1990. 349 ~ 350.