

电化学聚合漆酚钴膜配位结构与催化性能研究*

唐洁渊 章文贡

(福建师范大学高分子研究所 福州 350007)

摘 要 电化学方法合成的聚合漆酚(EPU)通过与氯化钴的异丙醇溶液作用,生成聚合漆酚钴配合物膜(EPU- Co^{3+}).采用红外光谱、XPS 光电子能谱、DTA-TG、动态机械热分析(DMTA)以及原子发射光谱(AES)等手段进行表征,确定其配位结构,即每个钴离子与 EPU 中两个链节单元的羟基发生配位而交联,因此玻璃化转变温度和耐热性能均得到提高.实验表明,此配合物膜在室温下的 Na_2SO_3 水体系($\text{pH}=7$)中能催化引发 VAc 的聚合.

关键词 漆酚, 电化学聚合, 配合物, 配位催化, 醋酸乙烯酯

某些高分子金属配合物具有催化活性而作为一种功能高分子膜备受关注^[1].近年来,许多科学工作者对高分子金属配合物作为催化剂的研究都十分重视,因为高分子金属催化剂由于较相应的无机、有机分子催化剂活性高、稳定性好、选择性强、易于回收等许多优点.

电化学聚合作为导电性聚合物的一种重要合成方法,其应用前景十分广阔.但是人们所用的单体几乎均为人工合成的苯胺、吡咯、噻吩等芳环衍生物或杂环衍生物等.天然单体的电化学聚合很少.本文利用电化学方法,使漆酚在侧链上发生氧化聚合成膜.由于电化学聚合漆酚(EPU)分子链上有许多羟基^[2],与金属离子有很强的配位能力^[3].这类配合物结构的特殊性以及在常温下对不饱和单体的加氢反应有一定的选择性而显示其催化活性.探讨了 EPU- Co^{2+} 膜的配位结构以及配合物膜在 Na_2SO_3 的水体系($\text{pH}=7$)对醋酸乙烯酯(VAc)自由基加聚反应的配位催化特性和机理.对高分子过渡金属配合物的理论研究和应用具有重要意义.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

生漆为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,AR 级;无水乙醇、冰乙酸和正己烷为 AR 级;氯化钴、氨水和醋酸铅为 CP 级;其余试剂均为分析纯;水为普通蒸馏水.

1.2 样品制备

1.2.1 电极材料及处理 研究所用的电极材料

为不锈钢片(2 cm × 5 cm),先用砂纸磨,稀盐酸浸泡约 20 min,蒸馏水洗涤后用 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 漆酚的提取与纯化参见文献[4]方法.漆酚得率为 71.3%,纯度为 98.5%,纯化漆酚折射率 $n_D^{25^\circ\text{C}}$ 为 1.5611.漆酚结构见图 1.

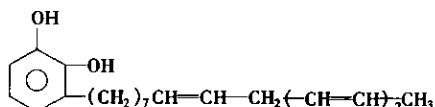


Fig. 1 The structure of urushiol

1.2.3 EPU 的制备 漆酚的电化学聚合采用三电极体系,辅助电极和工作电极均选用不锈钢电极,参考电极为饱和甘汞电极.准确配制浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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 90 mL,再加入适量提纯漆酚,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸调节 pH 到 2.0.得到漆酚电解液的单体浓度为 $0.05 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.控制恒电压为 1.60 V,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,得到 EPU.转化率为 86%.EPU 膜只能部分溶解于氯仿、醋酸、四氢呋喃、正丁醇、苯酚,不溶于乙醚、丙酮、苯.

1.2.4 电化学聚合漆酚钴配合物(EPU- Co^{2+})的制备 将电化学聚合漆酚膜浸入适量氯化钴的异丙醇溶液中.一周后取出晾干得到 EPU- Co^{2+} .

1.3 仪器及测试方法

电化学聚合采用延边永恒电化学仪器厂

* 2000-10-20 收稿, 2000-12-14 修稿;福建省自然科学基金资助项目(基金号 E 9910016)

HPD-1A型;FT-IR采用美国Nicolet-750型傅立叶变换红外光谱仪;XPS采用英国ES3000型光电子能谱仪;DMTA采用美国流变科学仪器公司生产DMTA-IV型热分析仪,频率:1.0 Hz,升温速率:2.0 K/min⁻¹,应变:0.03%,初始静态力:5.0 g;DTA-TG采用日本岛津株式会社DT-40型热分析系统,升温速度 $\beta = 10$ K/min,参比:Pt坩埚,气氛:N₂,流量:45 mL/min;岛津LC-6A型凝胶渗透色谱仪,流速1 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 漆酚的电化学聚合

图2所示为漆酚在铂电极和不锈钢电极上的稳定极化曲线,扫描由负电位向正电位方向进行.图2表明,不管是在Pt电极还是在不锈钢电极上,电极电位低于一定值时,阳极电流非常小,且随电位变化很小.说明在此电位范围内,漆酚的电化学聚合反应可以忽略.但当电极电位高于一定值时,阳极电流开始上升,并随电位的增加迅速上升,此时在电极上便可以看到产物的生成,采用Pt电极和不锈钢电极材料,此时最低电位分别为0.68 V和1.20 V(相对于饱和甘汞电极SCE).

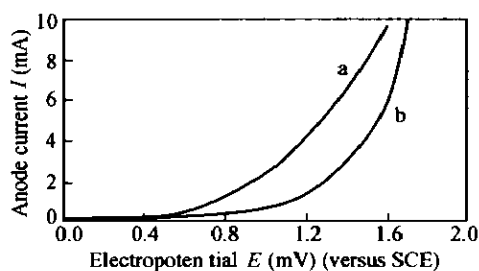


Fig. 2 The reaction of electrochemical polymerization on different electrode

a)Pt electrode; b)Stainless steel electrode

恒电位法合成聚合漆酚时,聚合电位的影响较大,因为控制聚合反应的电位实质上就是控制电极反应的活化能,而电化学聚合反应是先由单体的氧化反应开始的.故外加电位必须高于单体的氧化电位.因而在以恒电位法聚合时,当工作电极为不锈钢时,其较合适的电极电位选在1.40~1.60 V间.根据多次选用不同的电极电位下观察所得膜的外观与色泽,确定其较合适的聚合电位为1.60 V.

2.2 FT-IR

图3表明,配体在3421.1 cm⁻¹处出现强且宽

的 ν_{OH} 吸收峰,配合物吸收峰却位于3436.5 cm⁻¹,强度明显减弱,同时配体在3012.3 cm⁻¹处出现吸收峰配合物却消失.配体面内变形振动 β_{OH} 的吸收峰位于1369.2 cm⁻¹,配合物却向低波数迁移至1355.7 cm⁻¹.这些都说明Co²⁺与配体的羟基结合,使羟基减少的缘故;配体 ν_{CH-CH} (苯环)吸收峰位于1606.4和1594.8 cm⁻¹,配合物却位于1610.3和1588.9 cm⁻¹,而且峰强度减弱,这是Co²⁺与苯环上羟基配位而影响苯环上C=C伸缩振动;配体在1095.4 cm⁻¹处出现 ν_{CH-OH} 伸缩振动吸收峰,配合物出现在1101.2 cm⁻¹,证实了EPU分子某些羟基上氧的孤对电子部分插入Co²⁺空轨道,致使该羟基配位后C—O的 σ 价键合力有所削弱,且还因苯环上 π 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CPU-Co²⁺分子的某些C—O伸缩振动频率朝长波数方向移动.

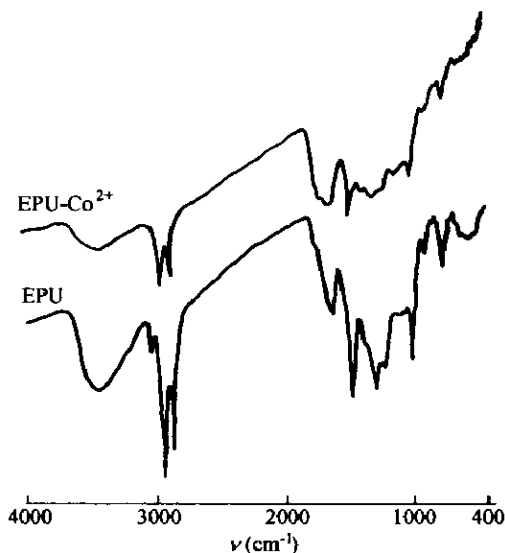


Fig. 3 FT-IR spectra of EPU and EPU-Co²⁺

2.3 XPS

当原子的化学环境发生变化时,引起电子云密度改变,从而使内层电子结合能发生变化.表1表明,配合物中氧原子出现两个1s电子结合能,说明有两种不同化学环境的氧原子,一种氧原子1s电子结合能与配体相比,从531.74 eV向高能端位移至532.70 eV,化学位移了0.96 eV;另一种氧原子的1s电子结合能与自由配体相应的电子结合能相同.相反,CoCl₂中Co²⁺的2p_{3/2}电子结合能为783.2 eV,与EPU-Co²⁺相比其电子结合能向

低能端位移至 781.8 eV, 化学位移 1.4 eV. 推测 EPU 在 CoCl_2 的异丙醇溶液浸渍过程.

Table 1 XPS data of EPU, CoCl_2 and EPU-Co^{2+}

Sample	O_{1s}	$\text{Co}_{2p_{3/2}}$
EPU	531.74	—
CoCl_2	—	783.2
EPU-Co^{2+}	531.74, 532.70	781.8

分子的 $\text{C}=\text{O}$ 基团上氧的孤对电子部分插入 Co^{2+} 的空轨道, 而且 Co^{2+} 有较强吸电子效应, 导致外层电荷密度增加, 内层电子结合能下降. 以上事实说明 Co^{2+} 与 EPU 羟基发生配位反应, 形成配合物.

2.4 EPU- Co^{2+} 配合物膜结构特性

2.4.1 配合物膜的结构 当干燥的 EPU 膜接触到 CoCl_2 的异丙醇溶液时, 即刻在表面与 Co^{2+} 进行配位反应, Co^{2+} 被固定在大分子侧链上. 此时溶液中 Co^{2+} 不断迁移并发生配位反应, 最终形成 EPU-Co^{2+} 膜. 实验发现生成的 EPU-Co^{2+} 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了 EPU 分子中亲水的 $-\text{OH}$ 与 Co^{2+} 发生配位, 使 EPU-Co^{2+} 膜表面变成疏水性. AES 表明, 膜中钴的含量为 8.13%, 而按图 4 结构式计算, Co^{2+} 的理论含量应为 8.62%, 显然测定值比理论值低, 可能是配合物的进一步交联引起分子的卷曲和缠绕, 少量的 Co^{2+} 较难渗透而未配位的缘故, 因此推测 EPU-Co^{2+} 可能存在如图 4 的结构.

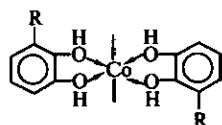


Fig. 4 The structure of EPU-Co^{2+}

2.4.2 DTA-TG 由图 5 可见, EPU 的 TG 曲线相应地在 255℃ 开始失重, 255 ~ 430℃ 出现缓慢失重现象, 在 430 ~ 480℃ 表现出明显的失重, 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 62.49%. EPU-Co^{2+} 的 TG 曲线相应地在 280℃ 开始失重, 在 280 ~ 430℃ 出现缓慢失重现象, 在 430 ~ 480℃ 表现出明显的失重, 480℃ 以后 TG 曲线逐渐趋于平稳. 当温度升到 580℃ 时, 累计失重率达 56.24%. 由此可见, EPU-Co^{2+} 的热稳定

性较好, 耐热性能进一步提高.

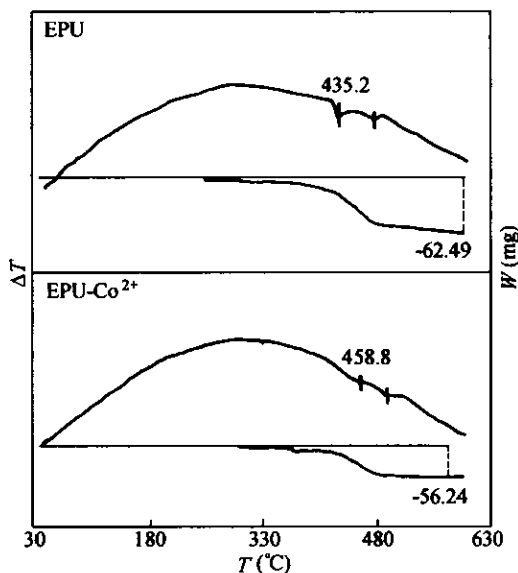


Fig. 5 TG-DTA curve of EPU and EPU-Co^{2+}

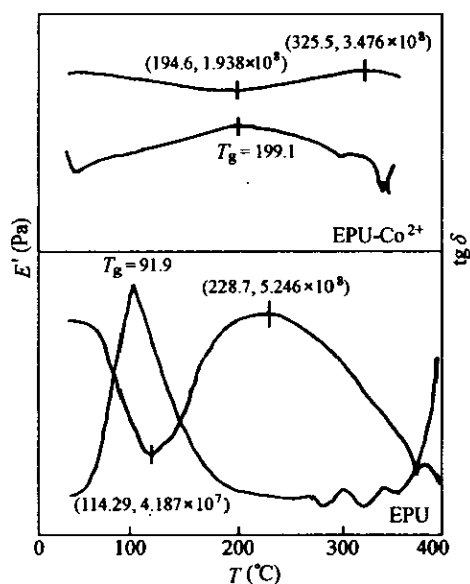


Fig. 6 DMTA curve of EPU and EPU-Co^{2+}

2.4.3 DMTA 由图 6 可见, 配合物玻璃化转变温度 T_g (199.1℃) 比配体 (91.9℃) 高.

由于配位作用而使分子间作用力增大, 但 Co^{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 114.29℃ 处出现最低值,配合物在 194.6℃ 处出现最低值.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,贮存模量逐渐降低.由此可见,由于 EPU 与 Co^{2+} 的配位,导致玻璃化转变温度的升高和耐热性能的提高.

2.4.4 EPU- Co^{2+} 配合物膜/ $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 体系引发 VAc 聚合 催化活性验证:在盛有 300 mL 水和 8 g VAc 的烧杯中发现,若只有 EPU- Co^{2+} 配合物膜单独存在,若只加 0.1 g Na_2SO_3 代替此膜,或仅以 NaOH 代替 Na_2SO_3 ,调节水相 $\text{pH} = 7$,均不能使 VAc 发生聚合反应.但是,当配合物膜和 Na_2SO_3 同时存在,此时水相 $\text{pH} = 7$,经 2 min 56 s 后水相中有沉淀物析出,24 h 后经过滤、洗涤和烘干,PVAc 得率为 78%,相对分子量分布如图 7 所示,求出 PVAc 的重均分子量 ($\overline{M}_w$) 和数均分子量 ($\overline{M}_n$) 分别为 1.13×10^6 和 2.54×10^5 ,多分散性系数为 4.45.图 8 所示,配合物膜和 Na_2SO_3 催化聚合得到的 PVAc(图 8a)与已知的工业级 VAc 进行自由基聚合得到的无规结构 PVAc(图 8b)的 IR 光谱的特征谱带相同,表明其组分和连接方式基本相同,说明本体系聚合产物也是无规结构的 PVAc.因此该体系具有催化活性.

实验过程还发现,催化前烘干至恒重的配合物膜加入至催化体系中,24 h 后取出充分洗涤并烘干至恒重,其前后重量保持不变且使用前性

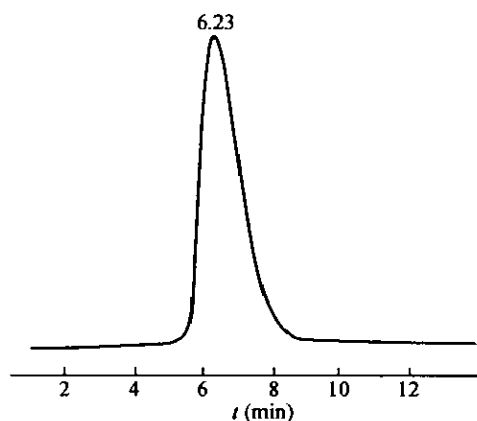


Fig. 7 GPC molecular weight distribution diagram of PVAc

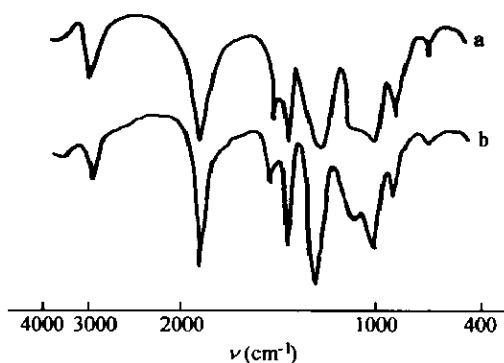


Fig. 8 IR spectra of PVAc

质也不变.同时对水相进行分析,未发现有 Co^{2+} 存在.因此可以排除 Co^{2+} 从膜中析出的可能,证明了在聚合过程中起催化作用的应是 EPU- Co^{2+} 而不是 Co^{2+} 离子,因此配合物膜在 Na_2SO_3 的水体系 ($\text{pH} = 7$) 中具有催化活性.

自由基聚合机理的验证:为了证明 VAc 聚合反应是通过自由基机理进行,研究了 VAc 与顺丁烯二酸酐共聚反应,共聚物组成曲线(见图 9)表明聚合物反应遵守自由基历程.一般来说,自由基聚合反应温度最高(室温 ~ 80℃),正离子聚合最低(0℃ 以下),负离子聚合居中(室温或 0℃ 以下),当体系含有水、醇等活泼氢物质时,可终止离子型聚合,而对自由基无大影响^[5].EPU- Co^{2+} 膜引发 VAc 聚合却是在 Na_2SO_3 水体系中,因此可以排除离子型聚合.若在本体系聚合过程中加入 0.1% 对苯二酚,发现 VAc 聚合反应终止.因为自由基加聚反应的阻聚剂对苯二酚对离子型加聚反应不起阻聚作用,这进一步证明反应是按自由基历程进行.

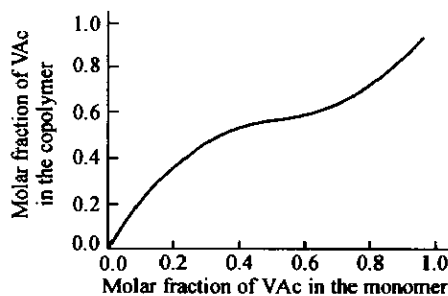
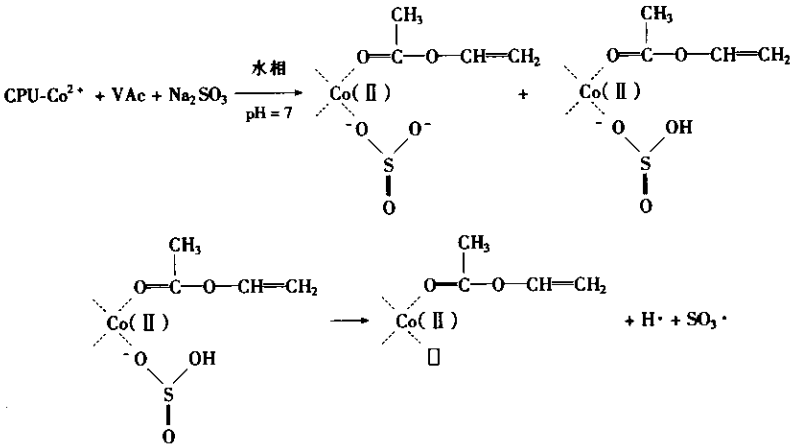
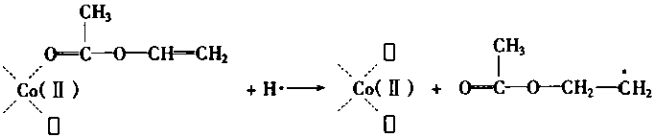


Fig. 9 The curve of copolymer composition of VAc and maleic anhydride

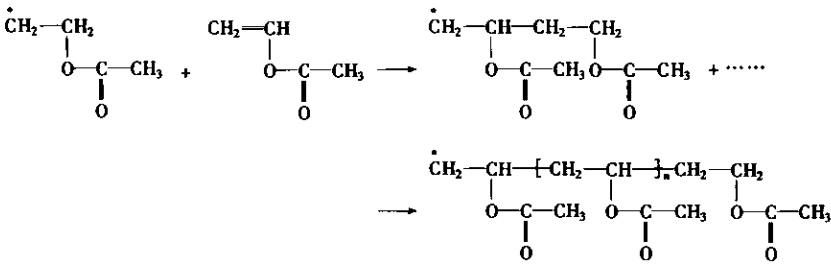
可能的配位催化机理如下：



链的引发：



链的增长：链的增长过程主要是以头尾形式联接的^[6]，即：



在本催化体系中，引发聚合反应初级自由基的来源是 Na_2SO_3 ，由于 $\text{pH} = 7$ ，此时存在着 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$ 平衡，有利于 HSO_3^- 的生

存。实验发现 PVAc 混浊首先在膜表面出现，推测初级自由基可能是在膜表面产生的。

REFERENCES

1 Zhao Ying(赵莹), Yang Limin(杨丽敏), Zhang Li(张莉), Zhou Weijin(周维金), Wu Jinguang(吴瑾光), Bao Chunli(鲍春丽), Wang Dujin(王笃金), Xu Duanfu(徐端夫). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (4): 393 ~ 396

2 Xu Yanlian(徐艳莲), Hu Binghuan(胡炳环), Lin Jinhuo(林金火). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (3): 257 ~ 261

3 Tang Jieyuan(唐洁渊), Gao Feng(高峰), Zhang Wengong(章文贡), Wang Wen(王文). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2000, 17(3): 325 ~ 327

4 Zhang Wengong(章文贡), Gan Jinhao(甘景镐). Journal of Fujian Teachers University(福建师范大学学报:自然科学版), 1978, 1: 1 ~ 4

5 Xia Yan(夏炎). Concise Textbook of Polymer Science(高分子科学简明教程). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1989. 107 ~ 115

6 Pan Zuren(潘祖仁), Sun Jingwu(孙经武). Polymeric Chemistry(高分子化学). Beijing(北京): Chem Industry Press(化学工业出版社), 1980. 131 ~ 144

STUDIES ON THE COORDINATION STRUCTURE OF COBALT ELECTROPOLYURUSHIOL MEMBRANE AND IT'S CATALYTIC FUNCTION

TANG Jieyuan, ZHANG Wengong

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

Abstract The membrane of cobalt electropolyurushiol coordination polymer was obtained by the reaction of cobalt chloride isopropyl alcohol solution with electropolyurushiol. The membrane of coordination polymer was characterized by FT-IR, XPS, DTA-TG, DMTA and AES, and its composition and structure were determined. Each Co^{2+} ion was coordinated with hydroxyls of two units in the EPU molecule, and cross-link was formed further because of producing σ coordination bond, thus hydrophobic membrane of coordination polymer was formed. Therefore its glass transition temperature increased and heat resistance was enhanced considerably. It was found that the coordination polymer membrane activated by Na_2SO_3 can catalyze polymerization of VAc in water phase in room temperature.

Key words Urushiol, Electrochemical polymerization, Coordination polymer, Coordination catalysis, VAc