

电化学聚合漆酚钐配合物的研究*

唐洁渊 章文贡**

(福建师范大学高分子研究所 福州 350007)

摘 要 利用电化学方法合成的聚合漆酚(EPU)与氯化钐的异丙醇溶液作用,得到聚合漆酚钐配合物(EPU-Sm^{3+}).采用红外光谱、紫外-可见光光谱、荧光光谱、XPS光电子能谱、动态机械热分析(DMTA)以及差热-热重(DTA-TG)等手段进行表征,确定其每个钐离子与EPU分子中三个链节单元的羟基发生配位.原子发射光谱(AES)结果确定钐含量达13.18%.配合物的电阻为 $9.6 \times 10^{10} \Omega$ (EPU为 $7.9 \times 10^{10} \Omega$).发现因配位作用而使配合物进一步交联,而难溶于有机溶剂,同时玻璃化转变温度和耐热性能得到提高.

关键词 稀土, 漆酚, 电化学聚合, 配合物

中国生漆资源丰富,是一种历史悠久、性能优异的天然涂料.从天然生漆中提取的漆酚系带有不饱和和直链侧基的邻苯二酚衍生物^[1].前人对漆酚的研究主要是从其结构和性质入手并进行改性,探索改性产物的结构、性质与应用^[2,3].至今对漆酚的研究主要还是局限于涂料方面,为了进一步研究其新衍生物的合成、结构与性质,充分利用宝贵的生漆资源,寻找其更高价值的应用显得日益重要.

电化学聚合作为导电性聚合物的一类重要合成方法,可制备出具有新的功能与特性的材料.电化学聚合与一般的化学合成方法相比,具有装置简单,条件易于控制,聚合膜厚均匀,合成的高分子导电性和机械性能较好等特点.但是所研究的单体几乎均为人工合成的苯胺、噻吩、吡咯等芳香环、杂环或其衍生物,而漆酚作为从天然生漆中提取的单体的电化学聚合研究至今鲜见报道.

根据漆酚的结构特点,以漆酚作为单体,利用电化学方法使其聚合成膜,然后再在酚羟基部位引入金属离子.由于稀土金属离子具有独特的外层电子构型而表现出光、电、磁等特性,将稀土金属引入到电化学聚合漆酚(EPU)中获得相应的漆酚稀土金属配位聚合物,可望合成一类具有特殊功能的新材料.本文报道了电化学聚合漆酚钐(EPU-Sm^{3+})的合成以及对其结构和性质的表征.

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; $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 SmCl_3 、 $\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$ 、 $\text{Sm}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_3$ 、 $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{O})_3$ 均为本所制备;无水乙醇、冰乙酸和正乙烷为AR级;氯化铜、氨水和醋酸铅为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 研究所用的电极材料为不锈钢片($2\text{ cm} \times 5\text{ cm}$),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 分别取已除机械杂质的生漆液2~3 g于两支小试管A、B中,加入3 mL乙醇,搅拌、离心,取其上层清液于另两支试管C、D中,连续4~5次萃取(每次用乙醇2 mL左右),合并萃取液并平均分装于C、D、E、F试管中,加入 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 的乙醇/水饱和溶液至不再产生沉淀,加入新制的 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 至不溶为止,用 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液调pH为6.5~7.0,以 FeCl_3 试纸检验清液中不含漆酚为止.搅拌、离心,弃去清液.依次用无离子水、乙醇和新提纯的乙醚各洗涤沉淀3次,加纯苯掩盖沉淀并移入50 mL的锥形分液漏斗中,逐滴加入冰醋酸使其全部溶解.再以去离子水、饱和 Na_2SO_4 水溶液洗涤至洗出液不浑浊(用以检查溶液中不含 Pb^{2+} 离子),且pH为7.0时为止.加无水 MgSO_4 干燥24 h后减压蒸去苯后即得纯漆酚,充氮气密封于暗色玻璃瓶中待用.提纯的漆酚在一周内使用,以减小因放置

* 2000-12-25 收稿, 2001-03-08 修稿;福建省自然科学基金资助项目(基金号 E9910016); ** 通讯联系人

时间过长而使漆酚被氧化的可能性.漆酚得率为71.3%,纯度为98.5%,纯化漆酚折射率 $n_D^{25^\circ}$ 为1.5611.

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 $1.0\text{ mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ 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 $0.05\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.控制恒电压为1.600 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.

1.2.4 EPU- Sm^{3+} 的制备 将电化学聚合漆酚膜浸渍于适量氯化钐的异丙醇溶液中,24 h后取出充分洗涤、晾干得到EPU- Sm^{3+} .

1.3 仪器及测试方法

电阻测试仪采用南通电子仪器厂NF-2511A绝缘电阻测试仪;傅立叶变换红外光谱(FT-IR)采用美国Nicolet-750型傅立叶变换红外光谱仪;紫外-可见光(UV-Vis)采用日本UV-Vis紫外-可见光分光光度计;荧光光谱采用日本岛津KF-54型荧光分光光度计;X射线光电子能谱采用英国ES3000型光电子能谱仪;动态机械热分析(DMTA)采用美国流变科学仪器公司DMTA-IV型热分析仪,频率1.0 Hz,升温速率2.0 K/min,应变0.03%,初始静态力5.0 g;差热-热重(DTA-TG)采用日本岛津株式会社DT-40型热分析系统,升温速度10 K/min, Pt 坩埚参比, N_2 气氛, 流量45 mL/min;电化学聚合采用延边永恒电化学仪器厂HPD-1A型仪器.

2 结果与讨论

2.1 漆酚的电化学聚合

图1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1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0.680 V和1.200 V(相对于饱和甘汞电极SCE),

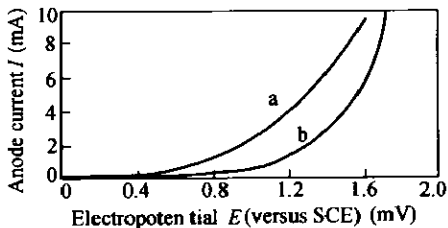


Fig. 1 The reaction of electrochemical polymerization on different electrode
a) Pt electrode; b) Stainless steel electrode

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1.400~1.600 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1.600 V.

2.2 不同溶剂和反应物对 EPU- Sm^{2+} 中钐含量影响

表1的数据为EPU在不同反应物和不同溶剂中反应而得到的配合物的Sm含量,原子发射光谱(AES)分析数据表明EPU在 SmCl_3 的异丙醇溶液中反应得到配合物的Sm含量最高.

Table 1 Sm content of the complex obtained in different solvent and reaction mass (%) *

Reaction mass/Solvent	Sm content	Reaction mass/Solvent	Sm content
$\text{SmCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Isopropanol}$	3.78	$\text{SmCl}_3/\text{Methanol}$	12.68
$\text{SmCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Alcohol}$	2.69	$\text{Sm}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3/\text{Isopropanol}$	12.82
$\text{SmCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Methanol}$	3.15	$\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3/\text{Alcohol}$	10.98
$\text{SmCl}_3/\text{Isopropanol}$	13.18	$\text{Sm}(\text{CH}_3\text{O})_3/\text{Methanol}$	10.52
$\text{SmCl}_3/\text{Alcohol}$	12.94		

* Reaction time: 24 h

2.3 EPU 的表征

2.3.1 FT-IR 从图2可以看出,漆酚和EPU的 ν_{OH} 吸收峰分别为 3417 cm^{-1} 和 3419 cm^{-1} ;漆酚和EPU的 $\nu_{-\text{CH}=\text{CH}-}$ 振动吸收峰分别在 3010 cm^{-1} 和 3008 cm^{-1} 处,谱峰均未发生明显迁移,说明电化学聚合过程中,漆酚中的酚羟基和不饱和长侧碳链中 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基团未发生变化.漆酚在 $1629, 1594\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $\nu_{\text{CH}=\text{CH}}$ (苯环)的双峰是苯核面内骨架振动;而EPU在 $1633, 1596\text{ cm}^{-1}$ 处也

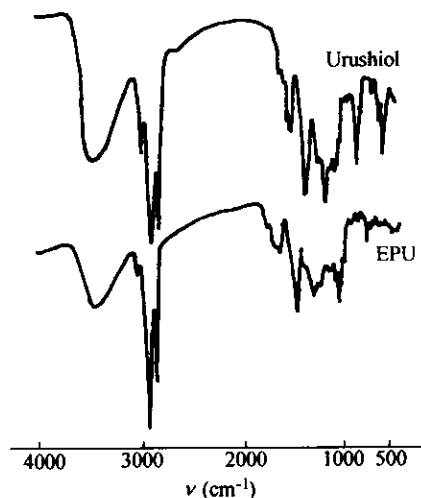


Fig. 2 FT-IR spectra of urushiol and EPU

同样出现,且也未发生明显迁移,说明电化学聚合时并不是漆酚苯环之间形成二聚体、多聚体^[4].漆酚在 945 cm^{-1} 处出现 $\nu_{-(\text{CH}=\text{CH})_2-}$ 的吸收峰,EPU 却出现在 986 cm^{-1} 处,系漆酚侧链上共轭双烯在电化学过程中发生氧化聚合,使 π 键电子离域范围变小,吸收峰向高波数方向迁移.以上的数据表明了电化学聚合漆酚的聚合位置主要在漆酚的长侧碳链基上的不饱和共轭双键处.

2.3.2 UV-Vis 由图 3 可知,曲线 a 是漆酚在四氢呋喃中紫外-可见光谱吸收曲线,漆酚的最大吸收波长为 300 nm ,这是苯环的 B 吸收带.在 318 nm 及 442 nm 两处均有一个较小的肩峰.曲线 b 为 EPU 可溶于四氢呋喃部分的紫外-可见光吸收曲线.可见 300 nm 处的吸收峰向低波长方向发生了蓝移位于 292 nm ,波的宽度也大了许多,且 318 nm 及 442 nm 两肩峰均消失,表明了电化学聚合时,苯环侧链上共轭双键发生氧化聚合使苯环 π 电子云密度有一定程度下降,进一步证实聚合部位主要在于漆酚的长侧碳链基上的不饱和双键.

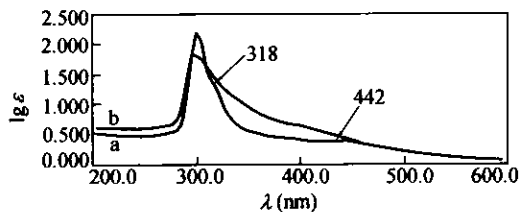


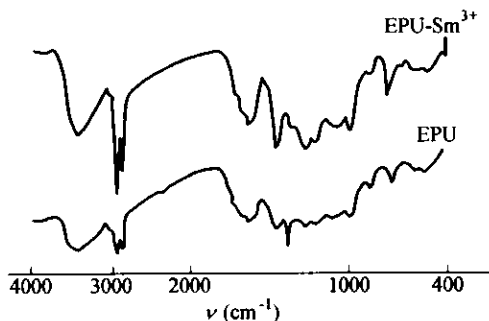
Fig. 3 UV-Vis spectra of urushiol and partial solubility of EPU in the tetrahydrofuran

a) Urushiol; b) Partial solubility EPU

2.3.3 EPU 的溶解性 漆酚可溶于氯仿、醋酸、四氢呋喃、正丁醇、乙醇、苯酚、丙酮、苯、二甲苯、乙醚等有机溶剂,而 EPU 只能在氯仿、醋酸、四氢呋喃、正丁醇、苯酚等溶剂中部分溶解.经液相色谱测试,EPU 可溶部分的重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n)分别为 3.16×10^3 和 3.23×10^3 ,多分散性系数为 1.02. EPU 膜在水中不溶胀,但由于羟基的存在,能被水所润湿.

2.4 EPU- Sm^{3+} 的特征

2.4.1 FT-IR 图 4 表明配体在 3419 cm^{-1} 处出现强且宽的 ν_{OH} 吸收峰,而 EPU- Sm^{3+} 吸收峰却向低波数方向移动位于 3410 cm^{-1} ,同时 EPU 位于 1382 cm^{-1} 的面内变形振动 β_{OH} 吸收峰在 EPU- Sm^{3+} 却消失,表明 Sm^{3+} 与 EPU 的羟基结合而使羟游离基减少;EPU 位于 1633 cm^{-1} 的 $\nu_{\text{CH}=\text{CH}}$ (苯环)吸收峰在 EPU- Sm^{3+} 中却移至 1629 cm^{-1} ,显然 Sm^{3+} 与苯环上酚羟基配位对苯环上 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动有影响;配体 EPU 在 1095 cm^{-1} 出现 $\nu_{\text{C-OH}}$ 伸缩振动吸收峰,配合物 EPU- Sm^{3+} 出现 1069 cm^{-1} ,系 EPU 中部分羟基中氧的孤对电子转移到 Sm^{3+} 空轨道,使该羟基配位后 $\text{C}-\text{O}$ 的 σ 价键有所削弱而造成 EPU- Sm^{3+} 分子的某些 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动增强,而使其吸收峰朝短波数(长波)方向移动;配体 EPU 在 986 cm^{-1} 处出现 $\nu_{-(\text{CH}=\text{CH})_2-}$ 吸收峰,而配合物

Fig. 4 FT-IR spectra of EPU and EPU- Sm^{3+}

EPU- Sm^{3+} 蓝移至 990 cm^{-1} ,说明 Sm^{3+} 与配体的配位作用时,苯环侧链上的双键或剩余的共轭双烯与稀土离子更容易接近因而产生某种程度的相互作用而使双键 π 电子发生变化,这方面将有待于进一步深入的研究;配体 EPU 位于 723 cm^{-1} 的苯环 1,2,3 取代峰(ν_{3H})的吸收峰,在配合物 EPU- Sm^{3+} 中也蓝移至 754 cm^{-1} ,显然苯环的二个邻酚羟基与 Sm^{3+} 的配位作用使苯环的 π 电子云密度发生变化,也强烈地影响了苯环的 1,2,3 取代峰.

以上事实说明了 Sm^{3+} 与 EPU 的羟基发生配位反应。

2.4.2 荧光光谱 从表 2 可以看出, SmCl_3 在 385、530 nm 波长出现 Sm^{3+} 特征荧光系 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ 、 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ 的跃迁, 在配合物中由于太弱而检测不到, 而 355、370、410 nm 波长荧光在配合物中间低波数迁移至 350、365、405 nm, 表明了 Sm^{3+} 所处的化学环境已发生变化, 推测 Sm^{3+} 与 EPU 发生配位反应^[5,6]。

Table 2 Fluorescence spectra of EPU, SmCl_3 and EPU-Sm^{3+}		
Sample	λ_e (nm)	λ_i (nm)
EPU	350	210(22.0), 245(17.5), 325(52.0), 455(9.0)
SmCl_3	262	265(61.8), 355(53.0), 370(69.0), 385(67.5), 410(33.0), 530(37.0)
EPU-Sm^{3+}	510	350(26.0), 365(28.0), 405(34.8), 470(49.0)

* Relative intensity percentage in parenthese(%);
 λ_e : The finest excitation wavelength; λ_i : Emission wavelength

2.4.3 X 光电子能谱 从表 3 数据可以看出, 配合物 EPU-Sm^{3+} 中 Sm^{3+} 的 $3d_{5/2}$ 电子结合能为 1081.2 eV, 比 SmCl_3 所对应的 Sm^{3+} 的 $3d_{5/2}$ 电子结合能(1083.0 eV)降低了 1.8 eV; 而配合物 EPU-Sm^{3+} 中氧原子出现两个 1s 电子结合能, 表明其有两种不同化学环境的氧原子, 一部分氧原子的 1s 电子结合能 531.8 eV 与自由配体 EPU 相应的电子结合能相同, 另一部分氧原子的 1s 电子结合能为 533.2 eV, 比前者提高了 1.4 eV. 可见, 其分子中一部分的 $-\text{C}-\text{O}-$ 基团中氧的孤对电子部分转移到 Sm^{3+} 的外层空轨道上形成了 $0 \rightarrow \text{Sm}$ 配位键, 使其外层电荷密度增加, 内层电子结合能下降, 这一结论, 从 EPU 在 1095 cm^{-1} 出现 $\nu_{\text{C}-\text{OH}}$ 吸收峰, 配位后 EPU-Sm^{3+} 的 $\nu_{\text{C}-\text{OH}}$ 出现在 1069 cm^{-1} 的另一角度获得证实。

Table 3 The data of XPS spectrum of EPU, SmCl_3 and EPU-Sm^{3+} (eV)			
Sample	EPU	SmCl_3	EPU-Sm^{3+}
O_{1s}	531.8		531.8 533.2
$\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$		1083.0	1081.2

2.5 配合物膜的结构性能

2.5.1 配合物膜的结构 EPU 膜浸入 SmCl_3 异丙醇溶液时, Sm^{3+} 从表面渗入与其酚羟基发生配位反应而被固定在大分子上. 随着 Sm^{3+} 不断迁移并发生配位反应, 发现所得的 EPU-Sm^{3+} 膜在水中不溶胀. 水在膜上的浸润能力很小, 表明了 EPU

中亲水的羟基与 Sm^{3+} 发生了配位, 显然在 EPU-Sm^{3+} 生成过程中随着 Sm^{3+} 不断渗透迁移到 EPU 内部并发生配位时, 大分子进一步交换产生越来越大的空间位阻, 使 Sm^{3+} 的渗入和迁移越来越困难, 因而总有小部分酚羟基无法与 Sm^{3+} 形成配位. 根据 EPU-Sm^{3+} 的 FT-IR 和 XPS 结果, 推测 EPU-Sm^{3+} 最有可能形成如图 5 的结构, 按此计算, 其理论含 Sm^{3+} 量为 13.84%. AES 结果表明, EPU-Sm^{3+} 膜中钐的含量为 13.18%, 也就不难理解了。

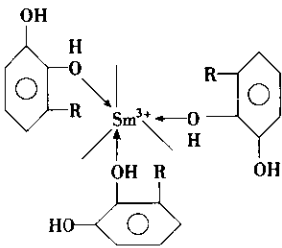


Fig.5 The structure of EPU-Sm^{3+}

2.5.2 溶解性实验 将 EPU 和 EPU-Sm^{3+} 分别浸泡于有机溶剂 24 h, 结果表明 EPU 在氯仿、醋酸、四氢呋喃、正丁醇和苯酚等溶剂中部分溶解. 由于 EPU 与 Sm^{3+} 的配位作用, 使 EPU-Sm^{3+} 进一步交联, 导致配合物更难溶于这些有机溶剂。

2.5.3 EPU 和 EPU-Sm^{3+} 膜的电阻 取相同厚度和面积的 EPU 和 EPU-Sm^{3+} 膜, 电阻测试的数据分别为 7.9×10^{10} 、 $9.6 \times 10^{10} \Omega$. 表明 EPU-Sm^{3+} 膜的电阻比 EPU 的大, 但都在同一数量级. 考虑到 Sm^{3+} 与 EPU 的羟基发生配位后, 使共轭离域范围扩大, 理应使 EPU-Sm^{3+} 膜电阻减小. 但是, 由于配位键的形成, 导致配合物进一步交联, 由于空间位阻增大, 致使 Sm^{3+} 配位结构单元分散在镶嵌在大分子中, 难于接近而对宏观导电的贡献减少^[7], 使 EPU-Sm^{3+} 膜电阻变大. 两种影响因素在本研究条件下后者起主要作用, 因此 EPU-Sm^{3+} 配合物电阻反而增大。

2.5.4 DMTA DMTA 可以提供材料的玻璃化转变温度, 以及对材料的耐热性能评价^[8]. 由图 6 可见, 配合物的玻璃化转变温度 T_g (123.6°C) 比 EPU(91.9°C) 高, 这是由于 Sm^{3+} 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。

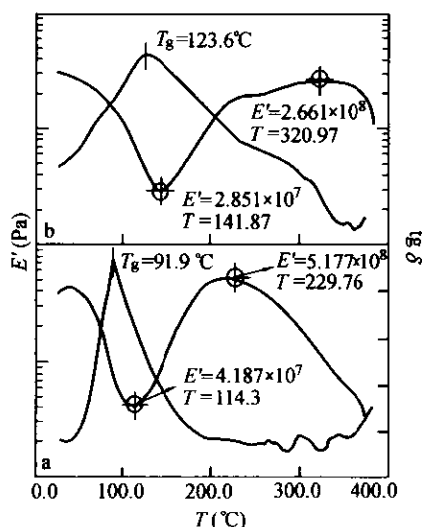


Fig. 6 DMTA curve of EPU and EPU-Sm³⁺
a) EPU; b) EPU-Sm³⁺

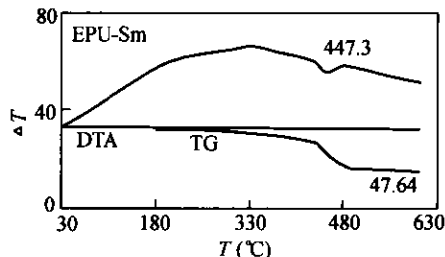
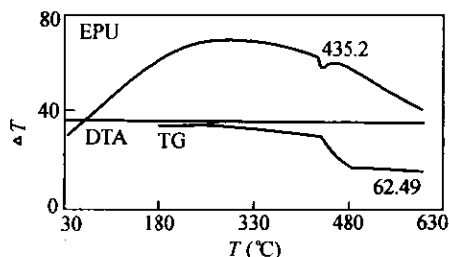


Fig. 7 TG-DTA curve of EPU and EPU-Sm³⁺

时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,本身所取的功也要被消耗,因此贮存模量逐渐降低。

由此可见,由于 EPU 与 Sm³⁺ 存在配位作用,使得配合物分子间作用力增大,导致其玻璃化转变温度和耐热性能都有显著提高。

2.5.5 DTA-TG 由图 7 可见,EPU 的 DTA 曲线在 435.2°C 时发生了吸热反应.TG 曲线相应地在 280°C 左右开始失重,420°C 后出现明显失重,

贮存模量的大小与材料本身的结构有关^[9],由于配位作用,而使 EPU 分子间作用力增大,但 Sm³⁺ 与 EPU 上的羟基配位又使分子间氢键作用力有所减弱,两种作用的综合结果使配合物在开始升温时贮存模量略比配体低.随着温度的升高,配合物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.当 T_g = 141.8°C 时,贮存模量降为最低值 E'_g = 2.851 × 10⁷ Pa.而配体向高弹态过渡时,贮存模量也逐渐下降,当 T_g = 114.3°C 时,贮存模量降为最低值 E'_g = 4.187 × 10⁷ Pa,此时 E'_g > E'_g;随着温度的升高,由于配体进一步发生热聚合而交联,而配合物的交联密度较大,从而导致配体的贮存模量升高幅度比配合物大.当 T_g = 229.8°C 时,配体的贮存模量升为最高值,当 T_g = 320.9°C 时配合物的贮存模量升到最高值.随着温度继续升高,此

480°C 以后 TG 曲线逐渐趋于平稳.当温度升到 580°C 时累计失重达 62.49%.EPU-Sm³⁺ 的 DTA 曲线在 447.3°C 时发生了吸热反应.TG 曲线相应地在 300°C 左右开始失重,430°C 后出现明显失重,500°C 以后 TG 曲线逐渐趋于平稳,当温度升到 580°C 时累计失重达 47.64%.由此可见,EPU-Sm³⁺ 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 Sm³⁺ 离子存在配位作用,使配合物分子间作用力增大,耐热性能提高。

REFERENCES

- 1 Gan Jinghao(甘景镐), Gan Chunji(甘纯玘), Hu Binghuan(胡炳环). Natural Polymer Chemistry. Hebei(河北): Higher Educational Press(高等教育出版社), 1993. 142 ~ 150
- 2 Lin Jinhua(林金火), Chen Wending(陈文定). Journal of Fujian Teachers University(福建师范大学学报), 1997, 13(1): 65 ~ 69
- 3 Xu Yanlian(徐艳莲), Hu Binghuan(胡炳环), Lin Jinhua(林金火). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (3): 257 ~ 261
- 4 Yu Zhongyuan(余仲元), Li Yongfu(李勇富), Guo Minggao(郭明高). Chinese Lacquer(中国生漆), 1989, 8(3): 1 ~ 4
- 5 Morawetz H. Science, 1979, 203: 405 ~ 410
- 6 Lu Hong(吕泓), Fang Shibei(方世璧), Jiang Yingyan(江英彦). Chinese Journal of Polymer Science(高分子科学), 1987, 5(3): 234 ~ 239
- 7 Smith J Michael, Carlos Silva J R. Solid State Ionics, 1992, 58: 269 ~ 273

8 Guo Meili. Modern Scientific Instrument, 1996, 4: 57 ~ 59

9 He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). Polymer Physic(高分子物理). Shanghai(上海): Fudan University Press(复旦大学出版社), 1990. 349 ~ 351

STUDY ON COORDINATION POLYMER OF SAMARIUM ELECTROPOLYURUSHIOL

TANG Jieyuan, ZHANG Wengong

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

Abstract The samarium electropolyurushiol coordination polymer was obtained from samarium chloride and electropolyurushiol in isopropyl alcohol solution. The coordination polymer was characterized by FT-IR, Fluorescence spectrum, XPS, DMTA, DTA-TG and AES, and its composition and structure were determined. Each Sm^{3+} ion is coordinated by hydroxyls from three units in EPU molecule. It showed that there is a certain coordination between Sm^{3+} and EPU in the coordination polymer, thus crosslinking was formed. Therefore the polymer with Sm^{3+} content as high as 13.18% is insoluble in the organic solvents. Its electric resistance is $9.6 \times 10^{10} \Omega$ (that of EPU was $7.9 \times 10^{10} \Omega$). Its glass transition temperature and heat resistance are considerably greater than those of EPU.

Key words Rare earths, Urushiol, Electrochemical polymerization, Coordination polymer