

电化学聚合漆酚铜配合物催化引发醋酸乙烯酯聚合的研究*

唐洁渊 章文贡** 高 锋

(福建师范大学高分子研究所 福州 350007)

摘 要 将电化学聚合方法得到的聚合漆酚(EPU)与氯化铜异丙醇溶液作用生成电化学聚合漆酚铜配合物(EPU-Cu²⁺)。采用顺磁共振波谱(ESR)、红外光谱(FT-IR)、XPS光电子能谱、原子发射光谱(AES)、元素分析及AES等手段进行表征,确定该配合物的结构即每个铜离子与EPU分子中二个链节单元的羟基发生配位。配合物中铜含量达8.63%。实验表明,电化学聚合漆酚铜(EPU-Cu²⁺)配合物膜在室温下的Na₂SO₃水体系(pH=7)中能催化引发醋酸乙烯酯(VAc)按自由基加聚反应历程进行聚合。讨论了温度、Na₂SO₃浓度、VAc浓度和EPU-Cu²⁺膜用量对聚合速率、诱导时间的影响,求得聚合速率的表达式 $R_p = 0.07 e^{-2825/RT} [VAc]^{1.54} [Na_2SO_3]^{0.5}$, 实验结果表明,EPU-Cu²⁺配合物膜催化引发醋酸乙烯酯(VAc)聚合的诱导期为122 s,反应24 h后PVAc得率为79%, $\bar{M}_w = 1.26 \times 10^6$, $\bar{M}_n = 2.63 \times 10^5$, 多分散性系数为4.79。

关键词 漆酚, 电化学聚合, 配合物, 配位催化, 醋酸乙烯酯(VAc), 聚合反应

日常使用的催化剂,其中大多数为分子量不大的无机、有机分子催化剂。由于其溶解度较好,这些催化剂进行的反应也多为均相催化反应。均相催化虽然反应速度快,反应装置简单,但是反应过后的均相体系给产物的分离、纯化等造成一定困难。有时在其他性质方面也无法满足科研和生产的特殊要求。针对某些小分子催化剂的缺点和某些特殊化学反应对催化剂的特别要求,发展新型高分子催化剂已经成为科研和生产的迫切需要。最初高分子催化剂研究和发展是在无机、有机小分子催化剂的基础上,通过高分子化过程,使其分子量增加,溶解度减小而得到。在分子化过程中,人们希望得到催化剂能够保持或基本保持其催化性能。目的是在某些均相反应转化成多相反应,简化分离过程或借此提高催化剂的稳定性和易处理性。今天,随着人们对多相反应和高分子反应机理认识的深入,目前高分子催化剂研制,已经不能满足于仅仅追求上述目的^[1,2]。在化学反应中高分子骨架和邻近基团的参与,使有些高分子催化剂表现出许多在分子化之前没有的反应性能或催化活性^[3,4];表现出所谓的无限稀释效应、立体选择效应、邻位协同效应等,使其功能上大大超过小分子催化剂。因此高分子催化剂的不溶性、多孔性、高选择性、化学稳定性、易于回收、再生简单等许多优点使其获得迅速发展和应用^[5]。

利用漆酚电化学聚合得到聚合漆酚(EPU)并进一步合成EUP-Cu²⁺,而且还发现EPU-Cu²⁺配合物膜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^[6]。本文探讨了EPU-Cu²⁺膜在Na₂SO₃的水体系(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,讨论了温度、Na₂SO₃浓度、VAc浓度和EPU-Cu²⁺配合物膜用量对聚合速率及诱导时间的影响,这对高分子催化剂的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: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;VAc(上海化学试剂厂生产);CP;无水乙醇(杭州长征化工厂生产)、异丙醇(福建师范大学附属试剂厂生产)、冰乙酸(福建师范大学附属试剂厂生产)和正己烷(杭州炼油厂生产);AR级;氯化铜(上海试剂一厂生产)、氨水(福建省三明化工厂生产)和醋酸铅(上海试剂四厂生产):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

* 2001-07-17 收稿, 2001-08-18 修稿;福建省自然科学基金资助项目(基金号 E9910016); ** 通讯联系人

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 mol/L 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。依次用去离子水、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 $\eta_D^{25^\circ\text{C}}$ 为 1.5611。

1.2.3 EPU 的制备^[7] 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 mol·L⁻¹ 的 Na_2SO_4 溶液, 取该溶液加入无水乙醇配成 $V(\text{乙醇}):V(\text{水})=1:9$ 的混合溶液, 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 g·mL⁻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, 晾干后剥离得到 EPU。

1.2.4 电化学聚合漆酚铜配合物(EPU-Cu^{2+})的制备 将电化学聚合漆酚膜浸入适量的氯化铜异丙醇溶液中。一周后取出晾干得到 EPU-Cu^{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 HPD-1A 型恒电位仪; ESR 采用德国 Bruker ER-420 型电子顺磁共振谱仪, X-band, 9654.166 kHz; FT-IR 采用美国 Nicolet-750 型傅利叶变换红外光谱仪; XPS 采用英国 ES3000 型光电子能谱仪; 元素分析采用德国 Elementar 公司的 Vario EL III 型元素分析仪测定, 加热温度: 950~1200℃, 载气: 高纯氮; 高效液相色谱采用 LC-6A 型高效液相色谱

仪, THF 为溶剂, 流速 1 mL/min; FT-IR 采用美国 Nicolet-750 型傅利叶变换红外光谱仪。

2 结果和讨论

2.1 EPU-Cu^{2+} 配合物膜结构表征

2.1.1 ESR 图 1 所示, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 EPU-Cu^{2+} 均有明显的共振信号出现。配合物的电子自旋微分谱线上出现一个 g 值为 2.0604, 而 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 g 值为 2.1804, 配体 EPU 不出现共振信号。表明 Cu^{2+} 所处的化学环境已发生变化而导致它们的共振信号和 g 值的完全不同。

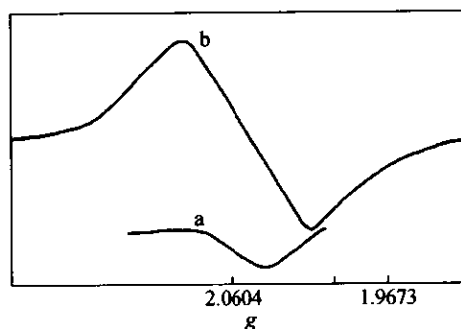


Fig. 1 ESR curve of EPU-Cu^{2+} and $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
a) EPU-Cu^{2+} ; b) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2.1.2 FT-IR 图 2 表明, 配体在 3419.35 cm⁻¹ 处出现强且宽的 ν_{OH} 吸收峰, 而配合物的吸收峰却向高波数移动位于 3423.60 cm⁻¹ 且吸收峰有所减弱。配体的面内变形振动 β_{OH} 吸收峰位于 1384 cm⁻¹, 而配合物却基本消失, 表明 Cu^{2+} 与配体的羟基结合, 使羟基减少; 配体 $\nu_{\text{CH-CH}}$ (苯环) 吸收峰位于 1633.58 cm⁻¹, 配合物却位于 1618.98 cm⁻¹, 这是 Cu^{2+} 与苯环上羟基配位而影响苯环上 C=C 伸缩振动; 配体在 1095.8 cm⁻¹ 出现 $\nu_{\text{C-OH}}$ 伸缩振动吸收峰, 配合物出现在 1104.17 cm⁻¹, 证实了 EPU 分子某些羟基上氧孤对电子部分插入 Cu^{2+} 空轨道, 致使氧的电子云密度有所减弱, 此时苯环上部分 π 电子给予氧, 造成苯环的共轭离域体系扩大使 EPU-Cu^{2+} 分子的某些 C—O 伸缩振动频率朝长波数方向移动; 配体在 723.15 cm⁻¹ 处出现苯环的 1,2,3 取代峰(ν_{3H})的吸收峰, 配合物出现在 753.08 cm⁻¹, 明显向长波数方向移动且吸收峰强度明显增大, 显然由于配位作用形成螯合环与苯环有一定程度的共轭作用, 从而影响了苯环的 1,2,3 取代峰值。

2.1.3 XPS 由表 1 可知, 配合物中有两种不

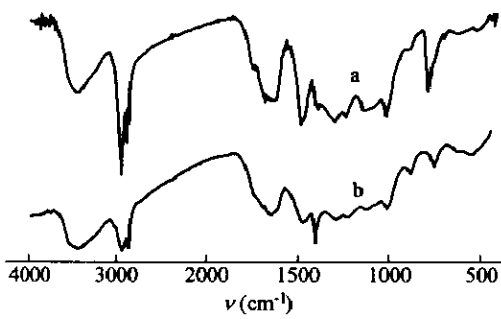


Fig. 2 FT-IR spectra of EPU and EPU-Cu²⁺
a) EPU-Cu²⁺; b) EPU

同化学环境的氧原子,一种氧原子的 1s 电子结合能(E_b)与自由配体相比,从 531.50 eV 向高能端位移至 532.57 eV,化学位移了 1.07 eV,表明配合物中一种氧原子的电子云密度减少,是氧原子上孤对电子向 Cu^{2+} 转移的结果;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 531.50 eV 相同.相反, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中 Cu^{2+} 的 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 的电子结合能分别为 955.6、935.8 eV,与配合物中 Cu^{2+} 相比,其电子结合能分别向低能端位移至 954.1、934.1 eV,分别化学位移了 1.5 和 1.7 eV.由此说明 EPU- Cu^{2+} 配合物的形成.

Table 1 XPS data of EPU, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and EPU- Cu^{2+} (eV)

Complex	O_{1s}	$\text{Cu}_{2p_{1/2}}$	$\text{Cu}_{2p_{3/2}}$
EPU	531.50		
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		955.6	935.8
EPU- Cu^{2+}	531.50, 532.57	954.1	934.1

从图 3 可知, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 EPU- Cu^{2+} 都有明显的“振起”(“Shake-up”峰).其中配合物的 Shake-up 峰($E_k = 259.6$ eV)位于 $\text{Cu}^{2+} 2p_{3/2}$ 主峰的左侧,

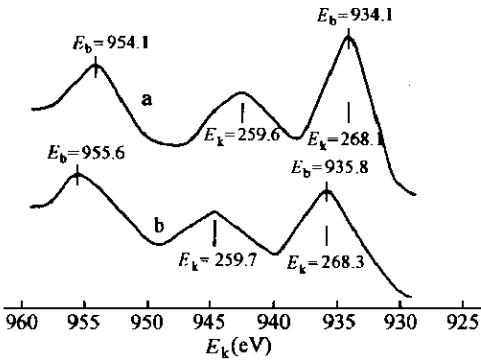


Fig. 3 XPS curve of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and EPU- Cu^{2+}
a) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; b) EPU- Cu^{2+}

说明配合物中 Cu^{2+} 的 3d 有一个未成对电子而导致 Shake-up 效应的产生.结合 ESR 波谱的测试结果得知,配合物是具有单电子的顺磁性物质,推测配合物 Cu^{2+} 是以 sp^3 杂化轨道接受 EPU 分子羟基上氧的电子对部分转移,从而形成外轨型配合物.因此其配位数是 4 或 6.

2.1.4 元素分析 EPU- Cu^{2+} 配合物的元素分析结果列于表 2, Cu^{2+} 含量用 AES 法测定.结果表明测定值与理论值基本一致,结合 FT-IR、XPS 可以确定该配合物组成符合图 4 结构式.

Table 2 Elemental analysis data of complex

Complex	C	H	O	Cu
EPU- Cu^{2+}	71.71 (72.89)	8.14 (8.68)	8.76 (9.26)	8.63 (9.18)

* Calculated in parentheses

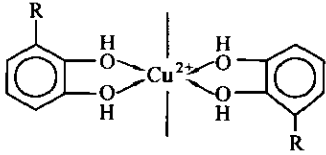


Fig. 4 The structure of EPU- Cu^{2+}

2.2 EPU- Cu^{2+} 配合物膜/ $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 体系引发 VAc 聚合

2.2.1 催化活性验证 通氮保护下,在盛有 300 mL 水和 8.0 g VAc 的烧杯中发现,若只有 EPU- Cu^{2+} 配合物膜单独存在,或只加 0.1 g Na_2SO_3 代替此膜,或仅以 NaOH 代替 Na_2SO_3 ,调节水相 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 pH = 7,水相中有沉淀物析出,24 h 后经过滤、洗涤和烘干, PVAc 得率为 79%,诱导期为 122 s.相对分子量分布如图 5 所示,求出 PVAc 的重均分子量($\bar{M}_w$)和数均分子量($\bar{M}_n$)分别为 1.26×10^6 和 2.63×10^5 ,多分散性系数为 4.79.图 6 所示,配合物膜和 Na_2SO_3 催化聚合得到的 PVAc(图 6a)与已知的工业级 VAc 进行自由基聚合得到的无规结构 PVAc(图 6b)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.

为了进一步证明配合物膜具有催化性能,(1)通氮保护下进行了对比实验,发现 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2SO_3 在水溶液中可以组成氧化还原体系引

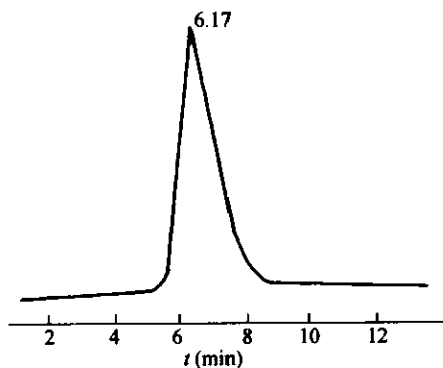


Fig. 5 GPC molecular weight distribution diagram of PVAc

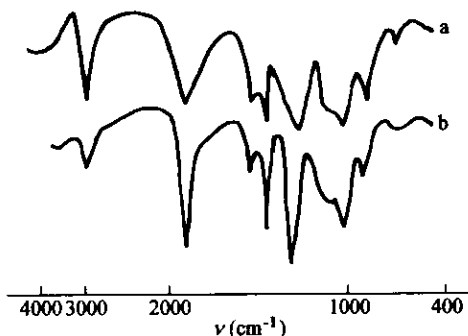


Fig. 6 IR spectra of PVAc

发 VAc 聚合,它与配合物—— Na_2SO_3 催化引发聚合过程有明显的差异.在盛有 300 mL 蒸馏水的圆底烧瓶中,加入 0.1 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 并使之溶解,在搅拌下加入 Na_2SO_3 ,开始时溶液瞬间出现蓝色 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀,此时溶液的 pH 值显酸性,当 pH = 3 时溶液底部有黄色的 $\text{Cu}(\text{OH})$ 出现.若在该体系中预先加入 8.0 g VAc,此时整个溶液呈现浑浊,即产生 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_3$ 氧化还原引发 VAc 聚合,反应 24 h 后 PVAc 得率为 8.3%.但是,若用 EPU- Cu^{2+} 配合物膜代替 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,当加入 Na_2SO_3 且调 pH = 7,此时溶液没有发生变化,而且 pH 值也不发生变化,显示该体系不发生氧化还原反应.当加入 VAc 时,在配合物膜表面出现乳白色沉淀物析出,对滤液进行分析未发现 Cu^{2+} 、 Cu^+ 离子存在,而且 pH 值也不发生变化.(2)在此体系中,只有排除氧化还原机理的实验基础上配位催化机理方能令人信服地成立.因在催化引发聚合过程中,EPU- Cu^{2+} 膜表面上如有活泼的 Cu^+ 存在,遇氧即被氧化为 Cu^{2+} 而产生误导,因此我们采取了严格的隔氧条件,将 EPU- Cu^{2+} 膜在 N_2 气氛中用 Na_2SO_3 处理后,再在 N_2 氛下封管作 ESR 测定(液氮温度)以区分 Cu^{2+} 和 Cu^+ 讯号,实验结果表明,得到的共振信号与图 1(a)的讯号一致.这些说明了配合物膜上 Cu^{2+} 没有发生氧化还原反应,配合膜仅起到催化剂的作用.

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后、多次使用其性质保持不变.同时对水相进行分析,未发现 Cu^{2+} 存在.因此可以排除 Cu^{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- Cu^{2+} 而不是 Cu^{2+} 离子,因此配合物膜在

Na_2SO_3 的水体系(pH = 7)中具有催化活性.

2.2.2 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 7)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^[8].EPU- Cu^{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.

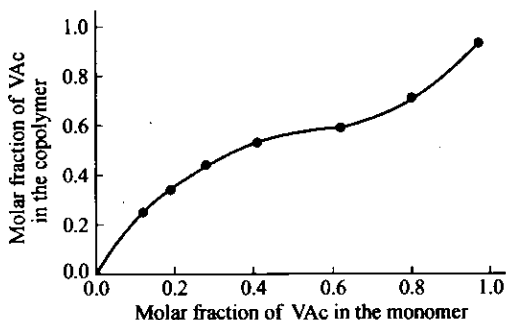
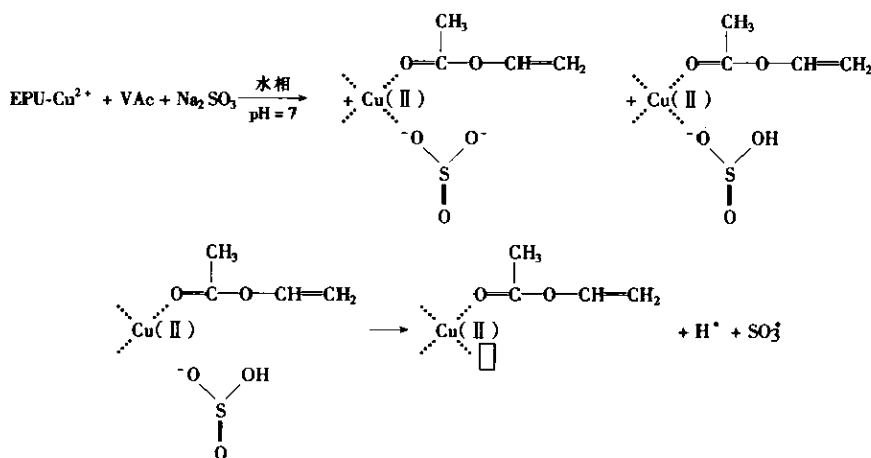
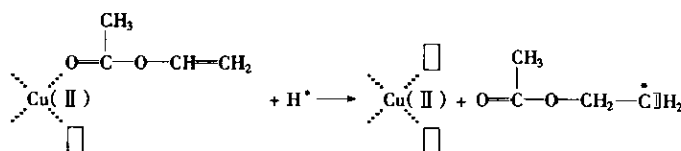


Fig. 7 The curve of copolymer composition of VAc and Maleic anhydride

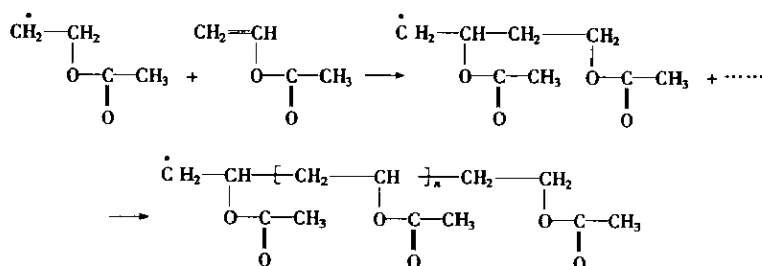
2.2.3 可能的配位催化机理^[9] 在本催化体系中,引发聚合反应初级自由基的来源是 Na_2SO_3 ,由于 pH = 7,此时存在着 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$ 平衡,有利于 HSO_3^- 的生存.实验发现 PVAc 混浊首先在膜表面出现,推测初级自由基可能是在膜表面产生的:



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^[10],即



2.3 聚合条件对聚合速度的影响

2.3.1 EPU-Cu²⁺ 配合物膜重量对聚合速率的影响 实验结果表明,随着 EPU-Cu²⁺ 配合物膜的重量增加,聚合速度基本保持不变.因此聚合速度与 EPU-Cu²⁺ 配合物膜用量无关.

2.3.2 VAc 浓度对聚合速率的影响 实验结果表明,随着 VAc 浓度的增大,其聚合反应速度基本呈线性增大,当 VAc 大于其在水中的溶解度时,聚合速度不再增大,这主要是由于水相中的自由基扩散到单体相的速度较慢所致.

2.3.3 Na₂SO₃ 浓度对聚合速率的影响 实验结果表明,随着 Na₂SO₃ 浓度的增大,其聚合反应速度基本呈线性增大.

2.3.4 温度对聚合速率的影响 图 8 表明,聚合速度随温度的升高而加快.VAc 在 EPU-Cu²⁺ 配合物膜和 Na₂SO₃ 的水体系(pH=7)中的表观聚合速度可表示如下:

$$R_p = K[\text{VAc}]^{1.54}[\text{Na}_2\text{SO}_3]^{0.5}$$

从表观聚合速度表达式中,在不同温度下求得不同的 k 值,根据聚合速率常数 k 与温度 $T(\text{K})$ 的关系遵循 Arrhenius 方程式,从而得到:

$$K = 0.07e^{-E/RT}$$

其中, $E = 2825 \text{ J/mol}$. 由于动力学方程中的频率因子很小,表明在聚合过程中作为催化剂的 EPU-Cu²⁺ 分子链因扭曲而使配位构型发生变形,导致膜表面结构出现缺陷以及络合物中心离子 Cu²⁺ 存在配位体空位,从而构成络合催化的活性中心,而这活性中心在高分子链上被相互隔离,分散排列,不致因相互缔合而失活,因而活性中心较多,并以此作为引发 VAc 聚合.

2.4 聚合条件对诱导时间的影响

2.4.1 EPU-Cu²⁺ 配合物膜重量对诱导时间的影响 实验结果表明,在常温(25℃)下当 EPU-Cu²⁺ 配合物膜不同重量分别加入到相同的催化体系中,其诱导期均为 122 s,因此可以确定催化剂 EPU-Cu²⁺ 对诱导时间无影响.

2.4.2 温度对诱导时间的影响 图 9 表明,当

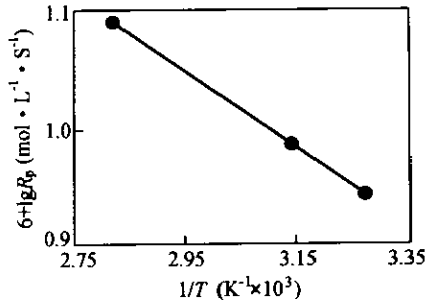


Fig. 8 The effect of temperature on the polymerization rate

催化体系的温度在室温(25℃)时,诱导时间为122 s;温度上升为35℃时,诱导时间为88 s;温度为45℃时,诱导时间为62 s;温度为55℃时,诱导时间为42 s;温度为65℃时,诱导时间为30 s;温度为75℃时,诱导时间为23 s.因此,诱导时间随温度的升高而缩短.

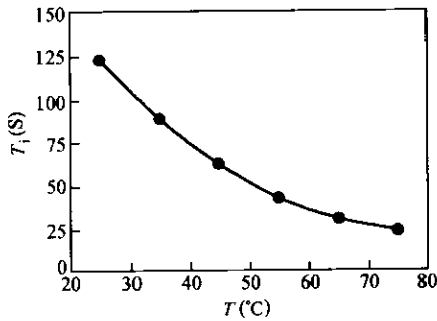


Fig. 9 The effect of temperature on the induction time

2.4.3 VAc 浓度对诱导时间的影响 从图 10 可以看出,曲线 a、b、c、d 为相同的催化体系分别在 25℃、35℃、45℃、55℃ 下诱导时间随 VAc 的摩尔浓度的增大而发生变化的曲线.曲线 a 从开始的 VAc 浓度 $0.485 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $1.94 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,诱导时间从 327 s 急剧下降到 145 s;随着浓度继续增加至 $3.88 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,诱导时间平稳下降至 122 s;当浓度继续增加到开始浓度的 12 倍,其诱导时间下降至 67 s.曲线 b 从开始的 VAc 浓度 $0.485 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $1.94 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,诱导时间从 258 s 急剧下降到 115 s,随着浓度继续增大,诱导时间平稳下降.曲线 c 和曲线 d 随着浓度的增大基本呈现平

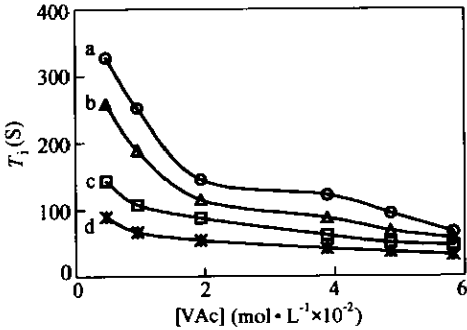


Fig. 10 The effect of concentration of VAc on the induction time at different temperatures

a) 25℃; b) 35℃; c) 45℃; d) 55℃

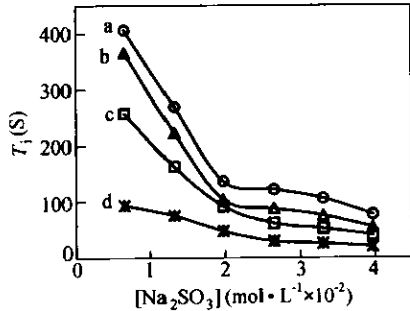


Fig. 11 The effect of concentration of Na_2SO_3 on the induction time at different temperatures

a) 25℃; b) 35℃; c) 45℃; d) 55℃

稳下降.以上数据表明了随着温度的升高,当 VAc 浓度逐渐增大时,诱导时间下降的幅度逐渐减小.

2.4.4 Na_2SO_3 浓度对诱导时间的影响 从图 11 可以看出,曲线 a、b、c、d 为相同的催化体系分别在 25℃、35℃、45℃、55℃ 下诱导时间随 Na_2SO_3 摩尔浓度的增大而发生变化的曲线.从开始 Na_2SO_3 摩尔浓度 $0.66 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $1.98 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,曲线 a、b、c 的诱导时间均急剧下降;随着 Na_2SO_3 摩尔浓度继续增大,曲线基本呈现平稳下降状态;曲线 d 从开始随着 Na_2SO_3 摩尔浓度的增大,基本呈现平稳状态.以上数据表明了随着温度的升高,当 Na_2SO_3 摩尔浓度逐渐增大时,诱导时间下降的幅度也是逐渐减小.

REFERENCES

- 1 Cai Mingzhong(蔡明中), Yao Fang(姚芳), Zhou Aug(周军), Hu Ronghua(胡荣华). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2000, 17(3): 252 ~ 255
- 2 Ma Huixuan(马会宣), Hu Daodao(胡道道), Fang Yu(房喻). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 2000, 13(3): 301 ~ 305
- 3 Hassan R M, Wahdan M H. Eur Poly J, 1988, 24: 281 ~ 283
- 4 Hassan R M, Ei-Shatoury S A. Eur Polym J, 1988, 24: 1173 ~ 1175
- 5 Zhao Wenyuan(赵文元), Wang Yijun(王亦军). Functional Polymeric Material Chemistry(功能高分子材料化学). Beijing(北京): Chem Industry Press(化学工业出版社), 2000. 34 ~ 61
- 6 Tang Jieyuan(唐洁渊), Zhang Wengong(章文贡), Shen Guocai(沈国才), Gao Feng(高锋). Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 2001, 22(2): 119 ~ 123
- 7 Tang Jieyuan(唐洁渊), Zhang Wengong(章文贡). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (3): 372 ~ 377
- 8 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
- 9 Cheng Chuanxuan(程传煊). Physical Chemistry of Surface(表面物理化学). Beijing(北京): Science Technology Document Press(科学技术文献出版社), 1995. 672 ~ 676
- 10 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

STUDY ON CATALYZED POLYMERIZATION OF VAc BY COPPER ELECTROPOLYURUSHIOL

TANG Jieyuan, ZHANG Wengong, GAO Feng

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

Abstract The electroconductive polymer with new function and characteristic can be synthesized by the electrochemical polymerization. This new functional material can be widely used in catalyst, electrochemical sensor and electroanalysis etc. So the film of EPU-Cu²⁺ coordination polymer was obtained by the reaction between CuCl₂ in isopropyl alcohol solution and EPU. The EPU-Cu²⁺ film was characterized by ESR, FT-IR, XPS, elemental analysis and AES, and the composition and structure of the film were determined. Each Cu²⁺ ion is coordinated by hydroxyl from two units in EPU molecule. The Cu²⁺ content in the coordination polymer is 8.63%. The experiments indicated that, the EPU-Cu²⁺ film activated by Na₂SO₃ can catalyze polymerization of VAc in water phase at room temperature. The effects of temperature, concentration of Na₂SO₃ and VAc, weight of copper electropolyurushiol complex membrane on the polymerization rate and induction time were investigated. The polymerization rate equation can be expressed as: $R_p = 0.07 e^{-2825/RT} [VAc]^{1.54} [Na_2SO_3]^{0.5}$. The experimental results indicate: the induction period for polymerization is 122 s, the yield of VAc is equal to about 79% after 24 h, and $\bar{M}_w$, $\bar{M}_n$ and $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ of PVAc is 1.26×10^6 , 2.63×10^5 and 4.79, respectively.

Key words Urushiol, Electrochemical polymerization, Complex, Coordination catalysis, Vinyl acetate, Polymerization