

聚乙烯醇纤维金属配合物的合成和表征*

陶庭先** 吴之传 汪学骞 李梅生 张俊华

(安徽工程科技学院生化工程系 芜湖 241000)

摘 要 以聚乙烯醇纤维(PVA)为配体原料,分别与 FeCl_3 、 NiCl_2 、 CuCl_2 和 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 反应,制备了宏观上仍保持原纤维形态的 PVA-Fe(Ⅲ)、PVA-Ni(Ⅱ)、PVA-Cu(Ⅱ)、PVA-Pb(Ⅱ)纤维配合物(用 PVA-M 表示).用红外光谱仪分别对 PVA 和 4 种配合物在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围进行傅立叶变换红外光谱测量,对各 PVA-M 的 FTIR 主要吸收峰做了经验归属,并与 PVA 的相应吸收峰做对比分析,结果表明,与金属离子形成配合物后,PVA 分子中 O—H 氢键缔合状态被破坏,向高波数位移了 $65 \sim 86 \text{ cm}^{-1}$,PVA 中的羟基氧与金属离子发生配位作用.PVA-Fe(Ⅲ)的 XPS 显示,PVA 中 O_{1s} 只出现 532.5 eV 单峰,而 PVA-Fe(Ⅲ)中 O_{1s} 分裂为 531.4 eV 和 532.3 eV 两个峰,且 Fe_{2p} 只有一个峰 710.9 eV ,比 FeCl_3 的结合能值 711.2 eV 下降,说明 OH 氧与 Fe^{3+} 形成配位键.

关键词 聚乙烯醇(PVA),金属配合物,合成,IR,XPS

高分子物质作为配体与金属离子形成的高分子金属配合物,以其在催化、电学、光学等方面表现出的特殊性能而受到极大的关注^[1,2].聚乙烯醇分子中的多羟基可以与多种金属离子配位,形成高分子金属配合物,已有报道聚苯胺-聚乙烯醇共聚物与 Cu^{2+} 配合物具有特殊的电学性质^[3],用聚乙烯醇溶液与 Fe^{3+} 交联配位^[4],与多价态钼形成包合物^[5],与 Cu^{2+} 和 Zr(Ⅳ) 的反应物具有催化作用^[6,7]等.也有报道用液态的聚乙烯醇与钛、铜等过渡金属离子反应物凝固纺丝,容易形成中空,并有利于提高拉伸倍数.这些研究都是以聚乙烯醇溶液为体系.国外学者对聚乙烯醇纤维的研究主要侧重于纤维力学性能^[8,9].本文选用已经成纤的聚乙烯醇纤维(简称 PVA)为配体,与 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的溶液反应,形成 PVA-Fe(Ⅲ)、PVA-Ni(Ⅱ)、PVA-Cu(Ⅱ)、PVA-Pb(Ⅱ)配合物纤维,对配合物纤维进行 IR、XPS 分析,并与原 PVA 比较,找出它们的 IR 和 XPS 变化特征,为高分子金属配合物的制备探索新方法.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PVA 纤维由皖维集团提供; FeCl_3 、 NiCl_2 、 CuCl_2 、 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 等均为分析纯. Perkin-Elmer 983G 型傅立叶红外光谱仪;ESCALAB MKII 光电子能谱

仪(英国 VG 科学仪器公司).

1.2 实验方案

将 5 g PVA 纤维用蒸馏水洗涤数次,放入一定浓度 200 mL 的 FeCl_3 溶液中,调节 pH 值,于恒温振荡器中振荡反应 24 h,取出,用热的蒸馏水抽洗 10 次以上,晾干,再减压干燥,得棕黄色纤维配合物 PVA-Fe(Ⅲ)(用 A 表示).

用相似的方法制得浅黄绿色纤维配合物 PVA-Ni(Ⅱ)(用 B 表示);淡绿色纤维配合物 PVA-Cu(Ⅱ)(用 C 表示)及白色纤维配合物 PVA-Pb(Ⅱ)(用 D 表示).

2 结果与讨论

2.1 IR 分析

采用 Perkin-Elmer 983G 型傅立叶变换红外光谱仪,分别取原 PVA 纤维、A、B、C、D 样品,剪切成碎粉末,进行 KBr 压片,波数扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,进行红外光谱测量,如图 1.

各吸收峰的位置和强度均由计算机自动指认,图中主要吸收峰归属指认参考文献[10].将各个物质的主要吸收峰列于表 1.

PVA 及各个配合物的主链上 C—H 的伸缩振动和弯曲振动基本一致.原 PVA 纤维在 3300 cm^{-1} 左右出现很强而宽的吸收峰,这是分子中羟基 O—H 的伸缩振动 $\nu_{\text{O—H}}$ 的特征吸收峰,且为多

* 2004-12-06 收稿,2005-03-30 修稿;国家自然科学基金(基金号 20271001)、安徽省高校自然科学基金(基金号 2004kj034zd)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: tw3@auts.edu.cn

Table 1 IR characterization peaks of PVA and A ~ D

Compounds	$\nu_{\text{O-H}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{C-H}}(\text{cm}^{-1})$	$\delta_{\text{C-H}}(\text{cm}^{-1})$	$\delta_{\text{O-H}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{C-O}}(\text{cm}^{-1})$
PVA	3300 (vs, broad)	2938, 2905 (s)	1427 (m)	1328 (m)	1087 (m)
A	3365 (vs)	2941, 2904 (s)	1429 (m)	1330 (m)	1091 (m)
B	3388 (vs)	2940, 2906 (s)	1423 (m)	1322 (m)	1090 (m)
C	3386 (vs)	2938, 2909 (s)	1423 (m)	1326 (m)	1090 (m)
D	3383 (vs)	2937, 2908 (s)	1424 (m)	1327 (m)	1092 (m)

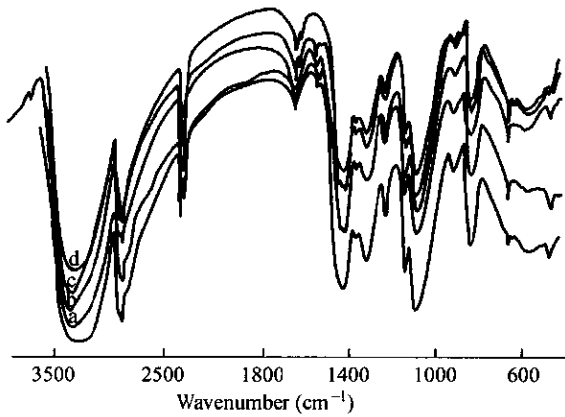


Fig. 1 The IR spectra of PVA, PVA-Fe(Ⅲ)(A), PVA-Ni(Ⅱ)(B), PVA-Cu(Ⅱ)(C) and PVA-Pb(Ⅱ)(D)

聚体分子间氢键缔合伸缩振动.而 A ~ D 中,分别在 3365 cm^{-1} 、3388 cm^{-1} 、3386 cm^{-1} 、3383 cm^{-1} 处出现强吸收峰,且峰形在底端处变窄,似该峰和波数小于尖端位置的宽峰的叠合.与 PVA 的 $\nu_{\text{O-H}}$ 特征频率相比,向高波数位移了 65 ~ 86 cm^{-1} .按红外光谱原理,分子中 O—H 间形成氢键 O—H $\cdots$ O,使氢原子周围力场发生变化,从而使 O—H 的振动的力常数和其相连的 H $\cdots$ O 的力常数均发生改变,导致 O—H 的伸缩振动频率往低波数方向移动,吸收强度增大,谱带变宽,反过来,缔合氢键被破坏,则 O—H 的伸缩振动频率往高波数方向移动,谱带变窄.PVA 分子中 O—H 呈氢键缔合状态,与金属离子形成配合物后,O—H 中氧与金属离子形成配位键,氢键缔合状态被破坏,所以吸收

峰往高波数方向发生较大位移,同时分子中仍然有没参与配位的 O—H,所以出现尖峰与宽峰的叠合峰.说明 PVA 中 O—H 与金属离子发生了配位键合.PVA 在 1087 cm^{-1} 处出现 $\nu_{\text{C-O}}$ 特征吸收峰,而形成配合物后,相应的峰出现在 1091 cm^{-1} 、1090 cm^{-1} 、1092 cm^{-1} 、1090 cm^{-1} 处,其位移略有增加.从电子云密度看,PVA 中 C—O 键上存在氢键的缔合,氧原子上孤对电子向氢转移,形成配合物后,虽然氢键被破坏,但氧原子上孤对电子向金属离子转移,所以,配合物和 PVA 中 C—O 键化学环境变化不大,键的力常数变化不大;从成键后的分子结构看,金属离子可同时和几个 O—H 形成配位键,这样,成键后的 O—H 受束缚,键的振动力常数增大,位移向高波数移动,但成键后 O—H 受的束缚与 PVA 中的氢键束缚变化不大,因而 $\nu_{\text{C-O}}$ 特征吸收峰位移变化较小.同样的原因, $\delta_{\text{O-H}}$ 也变化不大.

2.2 PVA-Fe(Ⅲ)的 XPS 分析

用 VG ESCALAB MKII 光电子能谱仪, $\text{MgK}\alpha$ 为发射源,对 A 样品进行 XPS 测试.谱图如图 3,图中还给出了 O 和 Fe 对应峰的局部放大图.能级指派参考文献[11,12].

结果显示, PVA 中 O_{1s} 的结合能为 532.5 $\text{eV}^{[11]}$,而 PVA-Fe(Ⅲ)中 O_{1s} 分裂为 531.4 eV 和 532.3 eV 两个峰. PVA 中各 OH 氧的化学环境相同,所以 XPS 只出现 532.5 eV 单峰.而 PVA-Fe(Ⅲ)中 O_{1s} 出现两个峰,532.3 eV 与 PVA 中 O_{1s} 的

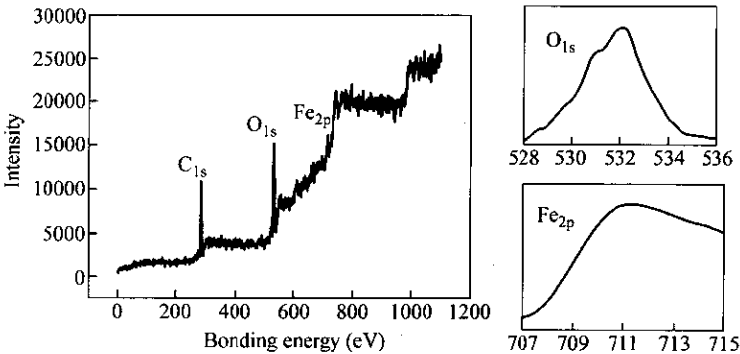


Fig. 2 The XPS spectra of PVA-Fe(Ⅲ)

结合能相当,531.4 eV 为新峰,说明 PVA-Fe(Ⅲ) 中有了新的化学环境的氧产生,可以认为,这是 PVA 分子中部分 OH 氧与 Fe^{3+} 形成配位键,出现新的化学环境的氧.结合 IR 分析,OH 的 $\nu_{\text{O-H}}$ 发生 65 cm^{-1} 位移,即由氢键缔合状态变为与 Fe^{3+} 配位状态,键加强,以及反应前后纤维颜色发生明显变化,都表明 OH 与 Fe^{3+} 的配位,这几者的结果是一致的.531.4 eV 的新峰,与 PVA 的相比,结合能降低,这个氧由原来的氢键缔合状态变为 $\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 的配位状态,而 $\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 配位键中 d 电子反馈作用,导致氧配位后价电子密度反而增加,结合能下降. Fe_{2p} 的结合能为 710.9 eV,只有一个峰,说明只有一个化学环境的 Fe,且不同于 FeCl_3 的结合能值 711.2 eV^[12],这也从另一方面证实 OH 与 Fe^{3+} 的配位,同时也说明反应后的配合物纤维中不带有物理吸附的 FeCl_3 .

2.3 SEM 观察

用 KYKY AMRAY 扫描电子显微镜观察 PVA 纤维和 PVA-Fe(Ⅲ) 纤维的形貌(放大 3500 倍),如图 3,PVA 在扫描过程中,纤维逐渐裂开,而络合上铁离子后,并未出现裂开现象,可以认为,金属离子同时与不同的聚乙烯醇高分子链上的 OH 进行配位,使不同的聚乙烯醇链间通过化学键相互结合,作用力增强,使得纤维强度增大,这也从另一方面说明了 PVA 与金属离子之间发生了化

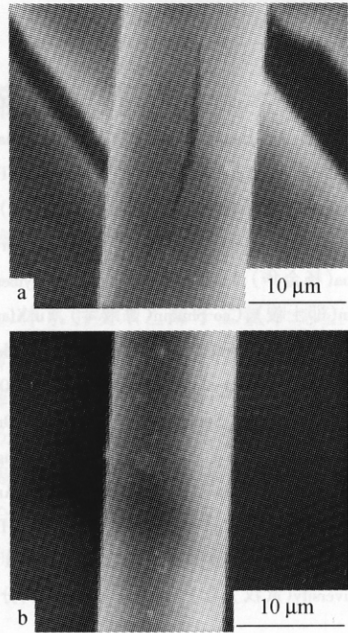


Fig. 3 The SEM photographs of PVA(a) and PVA-Fe(Ⅲ)(b)

学键合.
2.4 金属离子的定性分析

取 PVA-Fe(Ⅲ)、PVA-Cu(Ⅱ) 各 0.5 g,分别放入 50 mL 0.1 mol/L $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中浸泡 30 min,取 PVA-Ni(Ⅱ)、PVA-Pb(Ⅱ) 各 0.5 g,分别放入 50 mL 0.1 mol/L 丁二酮肟和 50 mL 0.1 mol/L Na_2S 溶液中,观察溶液和纤维表面颜色变化,结果列于表 2.

Table 2 Qualitative analysis

Complex	Colour	Ligand	Phenomenon	Limit of detection
PVA-Fe(Ⅲ)	Yellow	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	No Phenomenon	1×10^{-6}
PVA-Cu(Ⅱ)	Grass-green	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	No Phenomenon	6.1×10^{-5}
PVA-Ni(Ⅱ)	Blue-green	$(\text{CH}_3-\text{CH}=\text{N}-\text{OH})_2$	No Phenomenon	3×10^{-6}
PVA-Pb(Ⅱ)	White	Na_2S	No Phenomenon	$< 1 \times 10^{-6}$

表中检测下限为相应试剂对金属离子的最低检出浓度文献值^[13].由此可知,若溶液中有极微量的 Fe^{3+} 或 Cu^{2+} ,或纤维表面有物理吸附的 FeCl_3 或 CuCl_2 ,放入 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中,会出现特征的蓝色或红棕色,有极微量的 Ni^{2+} 会显示红色,有极微量的 Pb^{2+} 会出现黑色.实验结果为配合物纤维放入各溶液中,无论纤维表面还是溶液均未发生任何变化.说明纤维中的金属离子与纤维表面结合牢固,属化学键合,而不是物理吸附.

综上所述,在一定的 pH 值下,聚乙烯醇纤维

直接与 FeCl_3 、 NiCl_2 、 CuCl_2 和 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 水溶液反应,可制备 PVA-Fe(Ⅲ)、PVA-Ni(Ⅱ)、PVA-Cu(Ⅱ)、PVA-Pb(Ⅱ) 纤维配合物.PVA 纤维中的 OH 与金属离子发生配位反应,形成的金属配合物在 FTIR 光谱中 O—H 氢键缔合状态被破坏,向高波数位移了 $65 \sim 86\text{ cm}^{-1}$;而 PVA-Fe(Ⅲ) 的 XPS 显示,形成金属配合物后 O_{1s} 由 532.5 eV 单峰分裂为 531.4 eV 和 532.3 eV 两个峰,且 Fe_{2p} 只有一个峰 710.9 eV,比 FeCl_3 的结合能值 711.2 eV 下降,说明 OH 氧与金属离子形成配位键.

REFERENCES

- 1 Hao Feng, Liu W D, Wang C S, Vaia R A. *Polymer*, 2002, 43: 775 ~ 780
- 2 Lei Fuhou(雷福厚), Huang Zaiyin(黄在银), Shi Xiaohong(石晓红). *Chin Appl Chem(应用化学)*, 2001, 18(11): 881 ~ 884
- 3 Murugesan R, Subramanian E. *Materials Chemistry & Physics*, 2003, 77(3): 860 ~ 867
- 4 Cheng Chuanxuan(程传煊), Zhuang Jinshu(庄锦树), Su Yingcao(苏英草). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1993, (2): 144 ~ 149
- 5 Cheng Xiansu(程贤睦), Su Yingcao(苏英草), Guan Huaimin(关怀民). *Journal of Molecular Science(分子科学学报)*, 2000, 6(2): 118 ~ 124
- 6 Yang Jinhua(杨金华), Liu Bailong(刘白玲). *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1997, 13(5): 40 ~ 45
- 7 Shao Shijun(邵士俊), Cao Shuqin(曹淑琴), Yu Xianda(俞贤达). *Journal of Molecular Catalysis(分子催化)*, 1995, 9(2): 91 ~ 95
- 8 Suthiwarapirak P, Matsumoto T, Kanda T. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2004, 16(5): 433 ~ 443
- 9 Zhang J, Li Victor C. *Cement & Concrete Research*, 2002, 32(3): 415 ~ 423
- 10 Williams D H, Fleming I. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry(有机化学中的光谱方法)*, 5th. Translated by Wang Jianbo(王剑波), Shi Weifeng(施卫峰), Tang Huitong(唐恢同). Beijing(北京): Beijing University Press(北京大学出版社), 2001. 23 ~ 42
- 11 Stoyanov P, Akhter S, White J M. *Surf and Interface Anal*, 1990, 15(9): 509 ~ 515
- 12 Wang Jianqi(王建祺), Wu Wenhui(吴文辉), Feng Daming(冯大明). *Introduction of Electronic Energy Spectrum(XPS/XAES/UPS)(电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论)*. Beijing(北京): National Defense Industry Press(国防工业出版社), 1992. 513 ~ 519
- 13 Wuhan University(武汉大学). *Analysis Chemistry(分析化学)*. Beijing(北京): High Education Press(高等教育出版社), 2000. 20 ~ 50

SYNTHESIS AND SPECTRA OF COMPLEXES INVOLVING POLYVINYL ALCOHOL FIBER LIGANDS

TAO Tingxian, WU Zhichuan, WANG Xueqian, LI Meisheng, ZHANG Junhua

(Department of Biochemistry Engineering, Anhui University of Technology and Science, Wuhu 241000)

Abstract By reactions of FeCl_3 , NiCl_2 , CuCl_2 and $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ with polyvinyl alcohol fiber, the complexes of (A) PVA-Fe(III), (B) PVA-Ni(II), (C) PVA-Cu(II), and (D) PVA-Pb(II) have been synthesized. The complexes still keep the shape of fiber. They were characterized by IR and XPS measurements. The IR band $\nu_{\text{O-H}}$ shifts to higher wavenumber by 65 ~ 86 cm^{-1} , from 3300 cm^{-1} (PVA) to 3365 cm^{-1} (A), 3388 cm^{-1} (B), 3386 cm^{-1} (C) and 3383 cm^{-1} (D), respectively. And band $\nu_{\text{C=O}}$ shifts to higher wavenumber by 3 ~ 5 cm^{-1} : from 1087 cm^{-1} (PVA) to 1091 cm^{-1} (A), 1090 cm^{-1} (B), 1092 cm^{-1} (C) and 1090 cm^{-1} (D), respectively. The binding energy of O_{1s} and Fe_{2p} was changed during the formation of the PVA-Fe(III) complex. XPS studies indicated that the single peak of O_{1s} in PVA splitted into double peaks for O_{1s} in PVA-Fe(III); and the Fe_{2p} peak shifted from 711.2 eV to 710.9 eV. All these results implied the bonding of OH oxygen with metal ion in the complexes.

Key words Polyvinyl alcohol fiber ligand, Metal complex, IR, XPS