

纳米铜粒子催化乙炔聚合产物的 IR 表征*

陈克正 张志琨 崔作林

(青岛化工学院纳米材料研究所 青岛 266042)

杨大智

(大连理工大学材料工程系 大连 116023)

摘 要 通过 IR 对气相法制得的纳米铜粒子催化乙炔聚合反应产物(固、液态)进行表征. 结果发现, 其固态产物(纳米纤维)分子结构中既有 C—C 共轭双键, 又有饱和基团—CH₃, —CH₂—, 且暴露在空气中易氧化, 其分子结构中存在—C=O 及—OH 基团, 同时也说明其中含共轭双键(—CH=CH—)基团. 液体产物为低聚物, 其中含有相当多的饱和基团及非共轭的—C=C—键, 无羟基和羰基团存在说明不存在氧化现象. 由 TEM 观察发现, 纳米铜粒子既可以位于纤维的端部, 也可以位于纤维的中间.

关键词 纳米铜粒子, 乙炔聚合物, IR 表征

纳米材料由于其独特的小尺寸效应, 表面界面效应, 从而具有比较高的表面活性, 其在许多化学反应中显示出高的活性和选择性^[1~3], 已引起催化界的重视^[4].

我们采用物理法制备的纳米铜粒子做催化剂进行乙炔聚合反应, 结果发现在一定温度下反应生成一种土黄色蓬松棉絮状物, 其微观形态为纤维状(直径为几十~几百 nm, 长度为几百 μm), 并称之为纳米纤维^[5,6]. 本文通过 IR 对反应产物进行表征, 并由 TEM 对纤维状聚合物的形态及纳米铜粒子在聚合物中存在方式进行观察.

1 实验部分

1.1 纤维状乙炔聚合物的制备

将气相法制得的平均粒径为 40nm 纳米铜粒子分散装载在固定于反应器内的不锈钢板上, 然后抽真空至 10^{-2}Pa , 升温至一定温度下通高纯 H₂ 还原纳米铜粒子. 接着通入一定流量的乙炔气体进行反应. 在一定温度下乙炔在纳米铜粒子表面聚合生长得到土黄色蓬松棉絮状且具有一定弹性的聚合物, 纳米铜粒子为聚合物所包埋, 同时在反应器顶部生成少量棕黄色油状液体.

1.2 IR 及 TEM 表征

由 Magna-IR Nicolet-750 型傅利叶红外光谱仪, 采用 KBr 压片法, 在 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 范围内对聚合反应产物进行检测.

通过 JEM-2000EX 型透射电子显微镜 (TEM) 观察聚合产物的微观形状及结构.

2 实验结果与讨论

2.1 微观形态

用透射电子显微镜 (TEM) 观察纳米铜粒子催化乙炔聚合产物的微观形态. 结果表明, 微观形态下聚合物呈纤维状, 纤维的长短、粗细随聚合条件变化. 由图 1 可看出, 聚合物纤维相互交联缠结在一起, 与 Ziegler-Natta 催化剂制备的聚乙炔膜微观形态极其相似^[7].



Fig. 1 TEM image of polymer

2.2 聚合产物 IR 分析

2.2.1 原生态聚合物 IR 分析 通过对纳米铜粒子催化乙炔聚合产物的 IR 谱图(图 2)分析可知(见表 1),聚合得到的产物中既含有不饱和的 C=C 双键又含有饱和的—CH₃、—CH₂—基团, 1621cm⁻¹处峰出现分裂宽化,说明存在共轭 C=C 双键. 1712cm⁻¹处羰基峰的出现说明产物中的 C=C 双键发生氧化,这与 Ziegler-Natta 法制备的聚乙炔的氧化是一致的^[8].

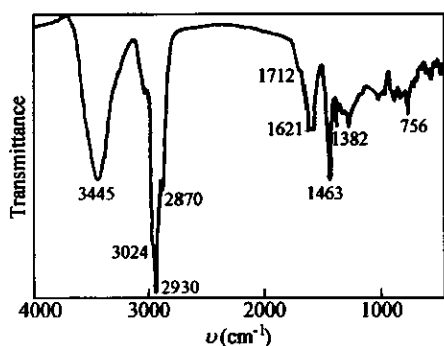


Fig. 2 IR spectrum of as-polymerized product

Table 1 Assignments of the infrared spectra of as-polymerized product

Observed frequency(cm ⁻¹)	Intensity	Assignment
3445	s	O—H stretching
3024	w	C—H stretching in —C=C—
2930	vs	C—H antisymmetric stretching in —CH ₂ —
2870	m	C—H symmetric stretching in —CH ₂ —
1712	w	C=O stretching
1621	bm	C=C stretching
1463	s	C—H deformation in —CH ₂ —
1382	m	C—H deformation in —CH ₃
756	m	$n \geq 2$ in —(CH ₂) _n —

2.2.2 四氯化碳(CCl₄)溶解聚合物的 IR 谱图分析 由表 1 可以看出,与单一聚乙炔相比,纳米铜粒子催化乙炔聚合产物中既含共轭双键又含有饱和基团,分子结构比较复杂.为进一步确定纳米铜粒子-乙炔聚合物的分子结构,采用四氯化碳(A. P. 级)对聚合物进行溶解,发现其很难溶解,仅有少量分子量较小的分子链溶解,分别对溶解部分与未溶解部分进行 IR 分析(图 3).可以看出,未

溶部分与原生态分子组成及结构基本相同,而溶解部分主要成份为聚乙烯结构,因此可以认为纳米铜粒子-乙炔聚合物复合材料是由聚乙烯类的小分子和具有复杂结构的大分子混合组成的.

2.2.3 聚合物的氧化 由聚合物原生态 IR 谱图可以看出在 1712cm⁻¹有一微弱的羰基峰,说明聚合物有轻微氧化,且随在空气中放置时间的增加,1712cm⁻¹处羰基峰强度明显增加且宽化,说明其氧化程度增加(图 4).

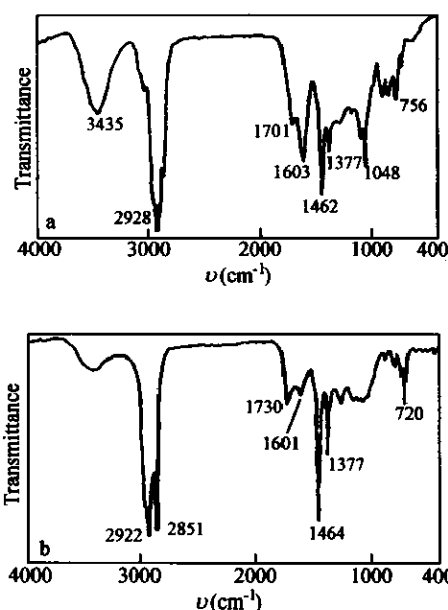


Fig. 3 IR spectra of polymer
a) Insoluble; b) Soluble

这与 Ziegler-Natta 催化剂及稀土络合物催化剂制得的聚乙炔氧化是一致的^[8],在氧化聚乙炔 IR 谱图上 1665cm⁻¹, 1720cm⁻¹, 3450cm⁻¹峰相

应 为 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—C—C—} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{—C—CH—C—} \end{array}$ 及 —(OH)(—OOH)基团特征峰.

由纳米铜粒子-乙炔聚合物复合材料的氧化 IR 谱图可以看出,其 1712cm⁻¹及 1685cm⁻¹及

3434cm⁻¹处的峰对应的为 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{—C—CH—C—} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—C—C—} \end{array}$ 及 —OH(—OOH)基团,说明其氧化机理符合聚乙炔的氧化机理.同时也说明聚合产物中含有共轭双键.

2.2.4 液体聚合产物的 IR 分析 与常规催化乙炔聚合实验对比,反应器上方生成的棕黄色液

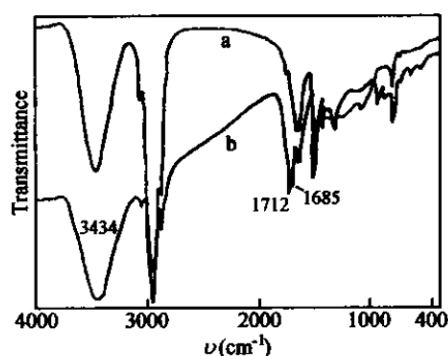


Fig. 4 IR spectra of as-polymerized and oxidized polymer

a) As-polymerized polymer; b) Polymer placed 72h in air

体应为低聚物. 对液体产物进行 IR 分析 (见图 5), 其分析结果见表 2.

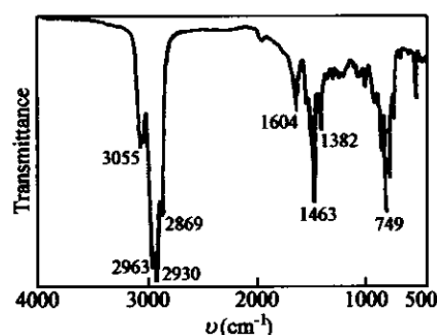


Fig. 5 IR spectrum of liquid product of polymerization

Table 2 Assignment of the IR spectrum of liquid polymer

Observed frequency(cm^{-1})	Intensity	Assignment
3055	s	C—H stretching in —C=CH—
2963	vs	C—H antisymmetric stretching in —CH_3
2930	vs	C—H antisymmetric stretching in $\text{—CH}_2\text{—}$
2869	s	C—H symmetric stretching in $\text{—CH}_2\text{—}$
2856	s	C—H symmetric stretching in —CH_3
1604	m	—C=C— stretching
1463	s	C—H deformation in $\text{—CH}_2\text{—}$
1382	m	C—H deformation in —CH_3
749	m	$n \geq 2$ in $\text{—(CH}_2\text{)}_n\text{—}$

2.3 纳米铜粒子在聚合物中存在方式 由聚合实验发现, 乙炔聚合反应是在纳米铜粒子的表面上进行的, 反应结束后纳米铜粒子被聚合物包埋.

利用 TEM 观察发现, 纳米铜粒子可以不同方式存在于聚合物纤维中间 (见图 6a, 6b), 且其存在

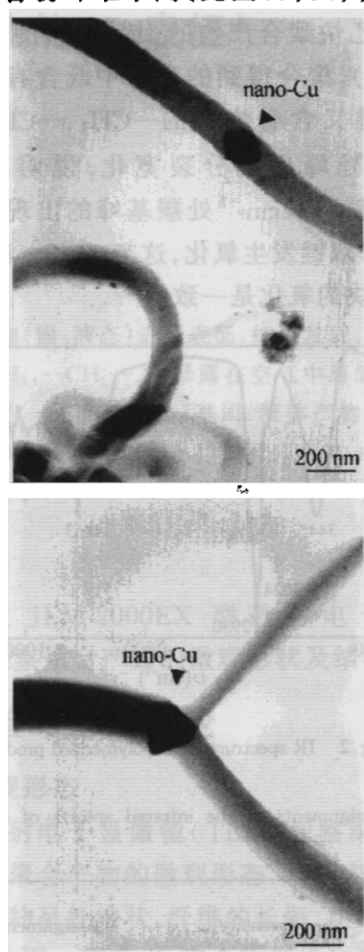


Fig. 6 Existence of nano-Cu particles in the polymer

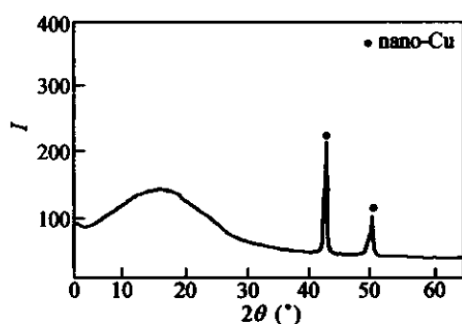


Fig. 7 XRD spectrum of the polymer

方式不是任意的而是有一定的取向, 因此可以推测乙炔可能只在纳米铜粒子的某些晶面上或某些活性点上聚合生长. 这也可由聚合物的 XRD 谱图 (见图 7) 分析得到证实. 由图 7 可以看出, 聚合物中的纳米铜粒子保留完好的金属铜的衍射峰, 而在低角度区出现高聚物的漫射峰.

致谢 本文的 IR 及 TEM 实验得到青岛化工学院测试中心杨泽福研究员和候耀勇教授的大力帮助,并且材料系王彦妮硕士及殷晓东同学也参加了本文的部分工作,在此一并表示感谢。

REFERENCES

- 1 Itoh H, Hosaka H, Ono T. *Applied Catalysis*, 1988, 40: 53~58
- 2 Chen Kezheng, Zhang Zhikun, Cui Zuolin, Yang Dazhi. *J Mater Sci & Technol*, 1997, 13(3): 215~218
- 3 Chen Kezheng, Zhang Zhikun, Cui Zuolin, Zuo Donghua, Yang Dazhi. *Nanostructured Materials*, 1997, 8(2): 205~213
- 4 Min Enze(闵恩泽). *Investigation and Development of Industrial Catalysts(工业催化剂的研制与开发)*. Beijing: Chinese Petroleum and Chemical Press, 1997. 155~157
- 5 Wang Yanni(王彦妮), Zhang Zhikun(张志琨), Cui Zuolin(崔作林). *Chinese J Catalysis(催化学报)*, 1995, 16(4): 304~307
- 6 Zhang Zhikun(张志琨), Cui Zuolin(崔作林), Chen Kezheng(陈克正), Wang Yanni(王彦妮), Ning Yingpei(宁英沛). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 1995, 40(20): 1852~1854
- 7 Ito T, Shirakawa H, Ikeda S. *J Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1974, 12: 11~20
- 8 Gibson H W, Pochan J M. *Macromolecules*, 1982, 15: 242~247

IR CHARACTERIZATION OF PRODUCTS OF ACETYLENE POLYMERIZATION OVER NANO-Cu PARTICLES

CHEN Kezheng, ZHANG Zhikun, CUI Zuolin

(*Institute of Nanostructured Materials, Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042*)

YANG Dazhi

(*Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023*)

Abstract It was discovered that nano-Cu particles possessed high activity in acetylene polymerization. The composite which consisted of nano-Cu and acetylene-polymer was a kind of microfiber. According to the IR analysis, the molecular structure of nanometer fiber contained both conjugate —C=C— and saturated $\text{—CH}_2\text{—}$, —CH_3 groups. Nanometer fibers were easily oxidized in air, and there existed —C=O and —OH groups in the molecular structure, which was consistent with the mechanism of traditional polyacetylene oxidation. Acetylene could grow orientedly on certain crystal surface or active sites of nano-Cu particles. Nano-Cu particles could be located at both ends and the middle of fibers based on TEM observations.

Key words Nano-Cu particles, Polymer of acetylene, IR Characterization