

磷钼酸与聚醋酸乙烯固容体的热敏性变色

——乙烯醇醋酸乙烯高分子金属钼(III)配合物的形成*

程传煊

苏英草

(福建师范大学化学系,福州)

(福建师范大学高分子研究所,福州)

摘 要

PMo₁₂-PVAc 固容体是一种不可逆的热敏性变色材料,以 XPS 和 ESR 等探讨它在 100℃ 或 120℃ 时产生的暗红色组分。推断 PVAc 在 PMo₁₂ 的酸性作用下部分醇解形成 VA-VAc 高聚物,继而与 PMo₁₂ 发生氧化还原反应生成蓝色的 Mo(IV, V, VI) 配合物,尚有 Mo(III) 产生,并固定在高聚物支链上,形成了 VA-VAc 高分子金属钼(III)配合物而引起高聚物分子间交联成为暗红色的固化膜。

关键词 热敏变色、VA-VAc 高分子 Mo(III) 配合物、磷钼酸-PVAc

聚乙烯醇(PVA)和重铬酸盐的光致变色早已被发现和应用^[1]。本文将磷钼酸(PMo₁₂)与聚醋酸乙烯(PVAc)组成固容体,发现它在 100℃ 的热反应中由黄变黑。将它试用于人造革上,其热敏性也受底基材料、高聚物中的增塑剂等影响,为使其应用获得理论的指导,特以 XPS、ESR 和化学方法等探讨该固容体在热化学反应中变黑的本质,推断其中产生的暗红色组分就是反应中形成的 VA-VAc 高分子金属钼(III)配合物。

实 验 部 分

以 PVAc 和 90% 乙醇水溶液配成 7% PVAc 乙醇溶液。将 PMo₁₂ 加入上述溶液,以 3:7 的量组成强酸性的黄色溶液(pH ≤ 2)。把该黄色溶液涂布在聚乙烯薄膜上,待溶剂挥发后,在 45℃ 下进行真空干燥至无粘手感,即得热敏性变色固容体材料。取下该材料平铺在玻璃或陶瓷板上,置于 100—120℃ 下进行热反应 2—5 分钟,再用乙醇或丙酮对它反复进行热溶洗,完全除去蓝色组分后就得到暗红色膜。

采用 X 射线光电子能谱 XPS (美国 PHI-560) 和电子自旋共振 ESR (西德 ER-420) 以及分光光度计(上海 730 型)等进行测试。

结 果 和 讨 论

1. PMo₁₂-PVAc 固容体具有热敏变黑的特性

* 1987 年 6 月 21 日收到。

用分光光度计测试该变色材料的透光率得知, 在 400—800nm 和 200—400nm 范围内, 热反应前的透光率分别为 87.5% 和 0.1%。图 1 曲线呈现了在 100℃ 时随着受热时间增长, 它在 400—800nm 范围内的透光率从 87.5% 急速下降; 在 120℃ 时热反应 2 分钟, 就使 200—800nm 范围内的透光率全部降为 0.1%。显然该固体具有热敏变黑的特性。

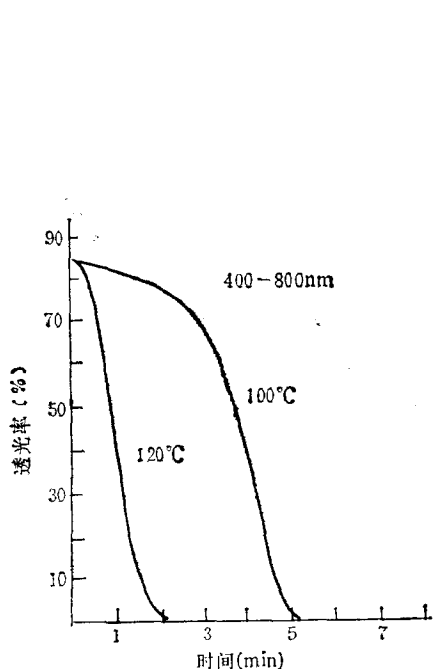


图 1 一定温度下, 薄膜透光率与受热时间的关系曲线

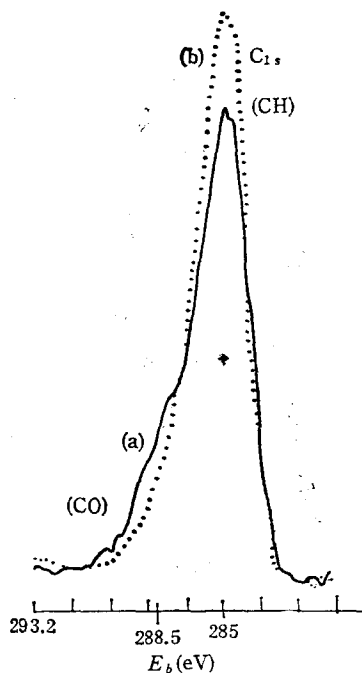


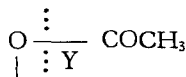
图 2 固体上 C_{1s} 的 XPS 能谱

(a) 热反应前; (b) 热反应后

2. VA-VAc 高分子金属钼 (III) 配合物形成的过程

(1) PVAc 部分醇解羟基化而提供了还原性基团 PVAc 在硫酸、盐酸、高氯酸等作用下均可醇解形成 PVA^[2]。 $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ 分子中的质子较易离解而呈较强的酸性^[3]。由此推断, 固体体内 ($pH < 2$) 的热反应, 首先是 PVAc 发生醇解形成 VA-VAc 高聚物。

XPS 测得的 C_{1s} 能谱示于图 2, 黑色固体在 C_{1s} 能谱左侧位于 $E_b = 288.5$ eV 处的肩峰, 它显出 (CO) 峰的高度降低了。说明 PVAc 的碳氧键减少了, 它表征含乙醇



的 PMo_{12} -PVAc 固体体内 $-(CH_2-CH)_n$ 分子在 Y 处的键发生部分醇解形成 VA-VAc 高聚物。该分子上的羟基在热反应中可与 PMo_{12} 发生氧化还原反应而变色。笔者进行了模拟试验, 将 PVAc 预先进行部分醇解, 再以醇解产物、PVA、可溶性淀粉分别与 PMo_{12} 组成固体, 继而在 100℃ 下进行热反应, 发现三者均出现热敏性变黑的现象。用上述溶剂洗去蓝色组分, 都留下暗红色膜。说明该反应与 PVA、淀粉或 VA-VAc 高聚

物中的羟基有关。

(2) 氧化还原反应 (A) 固容体内的 PMo_{12} 与 PVAc 在 100°C 或 120°C 时的氧化还原反应生成蓝色的 Mo(VI, V, IV) 配合物

对比反应前、后固容体的 XPS 能谱, 发现黑色膜中 Mo 的能谱峰形变宽, 高度变矮, $\text{Mo}3d$ 的成份较复杂, 表明反应后的固容体表层存在 Mo 的多种价态。

表 1 固容体的 XPS 测试结果 (参对 $\text{C}_{1s}285\text{eV}$)

固容体实验值	$\text{Mo}3d_{5/2}$	$\text{Mo}3d_{3/2}$	固容体实验值	$\text{Mo}3d_{5/2}$	$\text{Mo}3d_{3/2}$
热反应前黄色膜	233.0 (+6 价)	236.2	MoO_3 (黄色)	232.6 (+6 价)	235.8
热反应后黑色膜	232.8 (+6 价) 231.5 (+5 价) 230.7 (+4 价)	235.8 234.7	被氢还原后的 黑色产物	232.6 (+6 价) 231.4 (+5 价) 229.4 (+4 价)	235.8 234.6 232.6
文献值 ^[4]			Mo	228.0 (0 价)	231.1

$\text{Mo}3d$ XPS 谱线具有特征双线 ($3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$), 按拟合分析法解得其电子结合能数据均与 MoO_3 在加热下被氢气流还原的资料值^[4]基本一致 (详见附表 1)。其中 Mo(IV) 的电子结合能数据是黑色膜由溶剂除去部分蓝色组分后的 XPS 测试结果, 即在结合能为 230.7eV 处似乎有一峰 (见图 3), 它是 Mo(IV) 氧化态 ($3d_{5/2}$) 电子结合能的表征。

电子自旋共振的谱线见图 4。热反应前的黄色膜在图中未出现特征 ESR 信号, 然反应后的黑色膜却有特征 ESR 信号, 它的 (g) 等于 2.0016 。与 Mo(V) 的检出对照, 得知该 (g) 值是 Mo(V) 存在的特征 ESR 信号。这与上述黑色固容体的 XPS 测试结果一致。

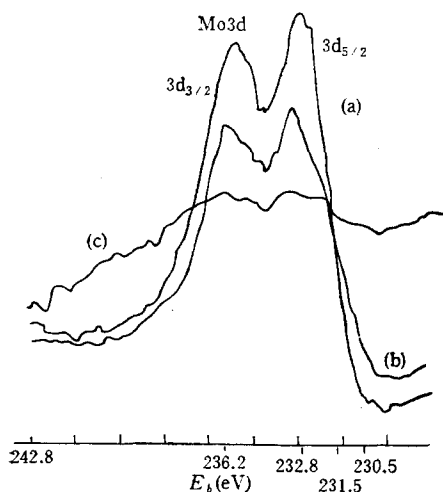


图 3 固容体上 Mo 的 XPS 能谱

(a) 热反应前; (b) 热反应后;
(c) 经溶洗去部分蓝色组分后

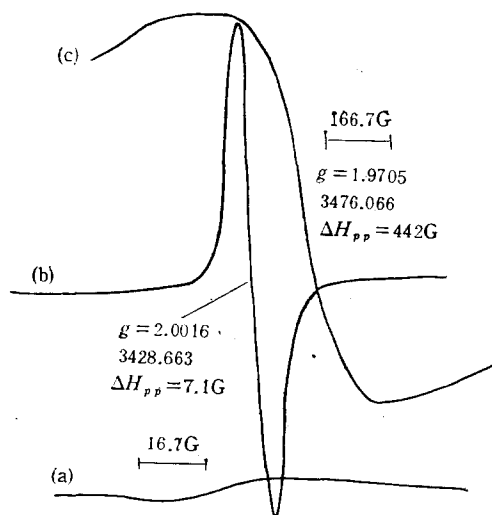


图 4 固容体的 ESR 谱

(a) 反应前; (b) 反应后; (c) 暗红色膜

由上所述, PVAc 的醇解产物 VA-VAc 高聚物, 显然与固容体内的 PMo_{12} 发生氧化还原反应形成 Mo 的混合原子价 (VI, V, IV) 配合物。

(B) 体系在 100°C 或 120°C 的固容体内发生进一步的氧化还原反应, 导致 Mo(III) 配合物的形成。随着反应时间的推移, 固容体的颜色由黄变蓝, 这是形成 Mo(VI, V, IV) 配合物的象征, 最后固容体呈黑色, 表明氧化还原反应尚在进行, 其结果可能形成了另一种低价态钼的配合物。

由于一般轨道未充满电子的顺磁性物质, 如过渡金属有关价态的 Mo、W 等在光电子能谱中, 能发生多重分裂为多重谱线, 同时还常发生一种振起 (shake-up) 或振离 (shake-off) 效应, 在内层电子被逐出时外层电子也随着激发^[1]。这些因素引起黑色膜的能谱峰形出现复杂的情况, 影响了含量不高的低价态 Mo 的检出。由溶剂除去部分蓝色组分后的黑色膜能谱在图 3(c) 中出现了不尖锐变化的峰形, 虽能检出 Mo(IV) 的存在, 但对含量不高的更低价态钼, 因其光电子能谱强度太低, 仍受干扰而不能测出。为了分辨更低价钼(如三价钼)是否存在, 完全除去黑色固容体膜中的蓝色组分是关键。

经溶剂反复溶洗除去蓝色而得的暗红色膜, 它的 XPS 能谱见图 5, 在电子结合能为 $227.5\text{--}230.5\text{eV}$ 范围内示出的谱峰, 似乎是 Mo(III) 存在的表征。

ESR 测得谱线的 (g) 值等于 1.9705, 它与 $(\text{NH}_4)_3[\text{MoCl}_6]$ 配合物的 (g) 值等于 1.9726 相近, 说明图 4(c) 的 (g) 值是 Mo(III) 的特征 ESR 信号, 这证实了膜内 Mo(III) 的存在。

若将暗红色膜放入溴水中就变黄色, 取出用水洗去溴化物和未反应的溴再置于 100°C 下尚可变黑, 用溶洗法除去它的蓝色组分后依然呈现暗红色。如以溴水处理后的黄色膜置于丙酮或乙醇中加热, 冷却后投入适量 SnCl_2 , 该膜和溶液中均有浅蓝色的磷钼蓝出现。这些现象表明与上述暗红色膜的测试结果一致。

由此可知, 固容体内的 PMo_{12} 与 PVAc 在 100°C 或 120°C 时的氧化还原反应, 不仅生成 Mo(VI, V, IV) 配合物, 而且逐步被 VA-VAc 高聚物还原成 Mo(III) 配合物。它的存在与该膜呈现暗红色紧密相关。

(3) 配位与交联 笔者发现热反应前、后的固容体膜的性能差异极大, 后者无手粘感, 在水中无明显的溶胀现象, 只有其中的蓝色组分可被丙酮或乙醇逐渐溶洗下来, 这似乎是它与高聚物分子间仅以氢键相连。经溶洗而得的暗红色膜, 其颜色经久不变, 即使在丙酮或乙醇中浸泡几星期甚至加热几小时的情况下, 膜和溶剂的颜色均无明显变化, 取出该膜待溶剂挥发后称重, 重量也基本不变。说明原不稳定的 Mo(III) 与高聚物分子间形成了较强的化学键, 使 Mo(III) 配合物配位于高分子的 (CO) 基氧而固定在高聚物分子的支链上, 于是引起高分子间的交联成为难溶的固化膜, 因而 Mo(III) 配合物与高聚物彼此难以分离, 致使 Mo(III) 配合物在固容体内能稳定地存在而不被氧化变色。

由图 2 的 XPS 能谱可知, 反应前黄色膜的 C_{1s} 光电子能谱主峰 ($E_b = 285\text{eV}$) 左

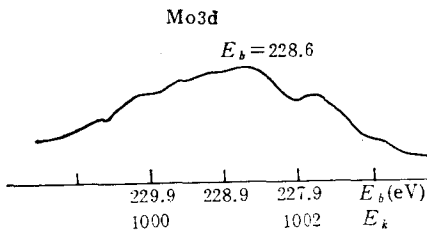


图 5 完全除去蓝色组分后的暗红色膜上 Mo 的 XPS 能谱

侧有一肩峰,它与碳在(CO)环境中有约 3eV 的位移基本一致(即 $E_b = 288.1\text{eV}$)。而反应后经溶剂除去部分蓝色组分的膜和暗红色膜,其 C_{1s} 主峰左侧的肩峰均明显地表现了向电子结合能升高方向发生化学位移的趋势(见图 6,均 $> +0.4\text{eV}$)。它反映了给体原子(CO 中的氧)最高填充轨道上的 P 孤对电子向受体原子 Mo(III) 未完全占有轨道(d 空轨道)的转移,即 $p \rightarrow d$ 给予-接受配位键的形成,因此在给体原子电子结合能升高的同时,受体原子的电子结合能必然降低^[2]。显然 XPS 能谱上(CO)峰的电子结合能值向左位移和 Mo(III) 的电子结合能值向右位移(见图 5),表征了 VA-VAc 高分子金属钼(III)配合物的形成,固化膜呈现的暗红色就是它在宏观上的表现。

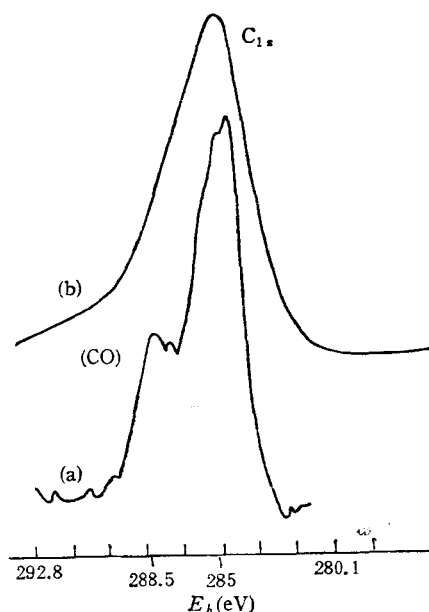


图 6 溶洗后固体上 C_{1s} 的 XPS 能谱 (a) 反应后除去部分蓝色组分的膜;
(b) 暗红色膜

3. VA-VAc 高分子金属钼(III)配合物的形成条件

综上所述,固容体内的磷钼蓝被 VA-VAc 高聚物的羟基进一步还原生成 Mo(III),它具有同族 Cr(III) 类似的配位性质,即 Mo(III) 可配位于 VA-VAc 高聚物的羟基被 PMo_{12} 氧化生成 >C=O 的氧上,因而引起 VA-VAc 高分子间的交联。但实验表明,Mo(VI) 的氧化性不如 Cr(VI) 强。pH = 6 的钼酸铵与 VA-VAc 高聚物组成的固容体在本实验条件下,受热不发生颜色变化,甚至加入 HCl 使呈 pH = 3 的溶液制成固容体后,其颜色也仅由黄变蓝。若 $\text{pH} \leq 2$ 的 PMo_{12} 与 VA-VAc 高聚物(或 PVA)的乙醇(或水)溶液在 100°C 的水浴中迴流 10 分钟,其溶液也均未变黑,唯有它们形成固容体时才能在本实验条件下反应变黑,从而经溶剂处理可得暗红色的固化膜。由此可见,在溶液的酸性($\text{pH} < 2$)较强和固容体状态下才能提高 PMo_{12} 与 VA-VAc 高聚物的氧化还原能力而发生热化学反应变黑。所以 $\text{pH} \leq 2$ 的 PMo_{12} 与 VA-VAc 高聚物乙醇溶液

形成的固容体是生成 VA-VAc 高分子金属钼 (III) 配合物的必要条件,而 PMo_{12} 中的质子起着重要的活化作用^[1],同时还与 Mo 的杂多酸有关。由图 1 可知,随着反应温度的升高和反应时间的增长,所得固容体的黑度就越高,用溶剂除去它的蓝色组分也越难,由此而得固化膜的暗红色愈深,即 VA-VAc 高分子金属钼 (III) 配合物的得率越高,固化膜中的高分子间的交联度也越高,它的耐溶剂性就更强。这说明 VA-VAc 高分子金属钼 (III) 配合物的形成也与反应温度和时间等有关。

参 考 资 料

- [1] 水木荣一等,《光化学の利用》,共立出版,1978, 68.
- [2] 来光作编著,《合成树脂与塑料》,化学工业出版社,1958, 328.
- [3] 胥勃,吴越,化学通报,1985, (4), 34.
- [4] Fleisch, T. H., and Mains, G. J. *J. Chem. Phys.*, 1982, 76(2), 780.
- [5] 黄赛棠编,《电子能谱仪》,中国科学院技术条件及进出口局中国科学院干部进修学院,1984.
- [6] Yamase, T., 等, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 2, 628.

STUDY ON THE THERMAL SENSITIVITY BLACKENING OF THE SOLID SOLUTION COMPOSED OF PHOSPHO- MOLYBDIC ACID WITH POLYVINYLACETATE

——The Formation of Vinylalcohol-Vinylacetate Macromolecular Molybdenum (III) Complex

CHENG Chuanxuan and SU Yingcao

(Fujian Teachers University, Fuzhou)

ABSTRACT

In the solid solution of PMo_{12} -PVAc, a phenomenon of irreversible thermal sensitivity blackening and the formation of deep red component in it which arises from thermal chemical reaction at 100°C or 120°C, was studied by XPS and ESR etc. The process of blackening and the deep red component formation are the result of alcoholysis of PVAc in part to form VA-VAc copolymer first, due to acid effect of phosphomolybdic acid. Afterwards, when oxidation-reduction occurred, the phosphomolybdic acid was reduced to form not only a part of blue Mixed Valence Complex of molybdenum (VI, V, IV) by VA-VAc copolymer, but also was reduced further into Mo(III) in part. The hydroxyl of VA-VAc copolymer was oxidized by phosphomolybdic acid to produce a carbonyl group. This Mo (III) coordinated with the oxygen of the carbonyl group of VA-VAc copolymer to form a deep red component of VA-VAc macromolecular metallic Mo (III) complex, which brought about these polymer molecule to bind together. Therefore, the system of PMo_{12} -PVAc is an irreversible thermal blackening material.

Key words Thermal blackening material, Metallic Mo (III) complex with VA-VAc copolymer, Phosphomolybdic acid with PVAc, Mo (III) complex