

引发甲基丙烯酸甲酯聚合的聚丙烯酰胺-氯化铜配合物膜催化剂表征*

庄锦树 苏英草 程传焯

(福建师范大学高分子研究所 福州 350007) (福建师范大学化学系 福州 350007)

摘 要 考察甲基丙烯酸甲酯在室温 Na_2SO_3 水溶液的聚合能力,发现在该溶液添加聚丙烯酰胺 (PAAm)-氯化铜 (CuCl_2) 配合物膜以组成 PAAm- CuCl_2 膜/ Na_2SO_3 催化引发体系是必不可少的。采用 ESR、IR、XPS 和电导率等手段研究该体系催化剂的表面结构。结果表明,膜的单位面积平均含铜量在一定范围内和配位体种类等对催化活性有显著影响,即催化性能与催化剂的表面结构紧密相关。

关键词 配位络合催化反应,金属 (n)-高分子配合物催化剂,甲基丙烯酸甲酯的聚合

高分子催化剂是功能高分子的一个重要分支,其重要性与日俱增^[1-3]。高分子催化剂的类型很多,本文报道催化引发甲基丙烯酸甲酯在室温 Na_2SO_3 水溶液聚合的 PAAm- CuCl_2 配合物固体膜催化剂表征。该体系与有关资料^[4,5]报道的比较,后者为 $\text{Cu}^{2+}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液均相催化体系,PMMA 得率 $\leq 10\%$,其表征报道较少,前者研究的是多相体系,单程得率 $\leq 65\%$,不仅对催化剂进行了表征,且提出催化性能与 PAAm- CuCl_2 膜的表面结构关系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂 氯化铜(分析纯);聚丙烯酰胺 (PAAm),工业品,分子量大于 300 万,含量 90%,水解度 30%;无水亚硫酸钠(分析纯);甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 化学纯,重蒸馏。

仪器 ER-420 电子自旋共振谱仪(西德);PE-577 红外光谱仪(美国);Np-1 型 X 射线光电子能谱仪(沈阳);DDS-11A 型电导率仪(上海)。

1.2 试样制备与测试

试样 (a) PAAm 粉末;试样 (b) 氯化铜粉末;试样 (c) 即 PAAm- CuCl_2 膜催化剂:配制 3% PAAm 水溶液,静置消泡后均匀地倾倒在聚酯薄膜上,于室温下待水分挥发至无手粘感,转入 80°C 真空干燥箱 1h,取出放入 15% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液浸渍 24h,继而以蒸馏水将该膜洗至无溶解的 Cl^- ,在室温干燥 24h,再置于 80°C 真空干燥箱 1h;试样 (d): MMA 在本体系的聚合体 PMMA;试样 (e): 某工厂按自由基聚合法生产的无规结构 PMMA。

以上试样分别进行 ESR、IR 和 XPS 分析。电导率测试的各试样配制及结果列于表 1。

Tab. 1 The relation for electric conductivities or their difference of CuCl_2 aq. soln and CuCl_2 -PAAm aq. soln with concentration of CuCl_2

Samp.	CuCl_2 aq. soln(A)		Aq. soln for PAAm added corresponding same amount of CuCl_2 (B)			Diff. of electric conductivity of (A) and (B)** $\Delta(\text{s/cm}) \times 10^4$
	CuCl_2 mole/ $100\text{ml} \times 10^4$	K^* $\text{s/cm} \times 10^4$	PAAm Chain element mole/ $100\text{ml} \times 10^3$	molar ratio of CuCl_2 and PAAm Chain element	K^* $\text{s/cm} \times 10^4$	
1	1.786	4.53	1.251	1:7.0	2.51	2.00
2	2.144	5.37	1.251	1:5.8	3.15	2.15
3	2.501	6.22	1.251	1:5.0	3.95	2.25
4	3.037	7.59	1.251	1:4.1	5.15	2.4
5	3.573	8.82	1.251	1:3.5	6.38	2.4
6	4.108	9.77	1.251	1:3.0	7.40	2.4
7	6.252	14.77	1.251	1:2.0	12.3	2.4

* Had deducted the conductivity (K) of blank soln (27.5°C , H_2O : $2.98 \times 10^{-6} \text{s/cm}$; PAAm chain element: 1.251×10^{-3} mole/100ml aq. soln- $3.0 \times 10^{-4} \text{s/cm}$);

** According to the Curve of fig.5.

2 结果与讨论

2.1 PAAm- CuCl_2 膜催化剂的活性评价

考察 MMA 在室温水相的聚合能力,发现 350g 水和 10g MMA 中仅添加 PAAm- CuCl_2 膜或 0.1g Na_2SO_3 , 则 MMA 均不聚合,当二者共存时在 2—3min 内溶液就出现浑浊,表明 PAAm- CuCl_2 膜/ Na_2SO_3 是 MMA 聚合的催化引发体系,而金属高分子膜是催化剂。由表 2 数据不难看出,催化剂的单位面积平均含铜量在一定范围内对 MMA 聚合的得率有显著影响。表 3 示出单位面积平均含铜量一定的 PAAm- CuCl_2 膜催化剂活性随聚合反应温度变化的情况,即在 $25-40^\circ\text{C}$ 的温度区域内,上述聚合反应温度愈高, MMA 的转化率愈高,这是由于温度直接影响到反应速度,从而提高了 PMMA 单程得率。因此,当单位面积平均含铜量为某一最佳量和合适的温度时,PMMA 的最高单程得率达 65% 左右。从红外谱图 (d) 与自由基无规聚合的样品 (e) 对比(参看图 1),可见 PAAm- CuCl_2 膜/ Na_2SO_3 体系在室温水相引发 MMA 聚合是按自由基历程进行的。所

Tab. 2 The relation for yield of PMMA with cuprum content of catalyst at 25°C

Film of PAAm- CuCl_2 for catalyst	Average content of Cu^{2+} per unit area(mg/cm^2)			
	1.035	1.048	1.242	1.353
Yield of single process for PMMA(%)	38	47	45	38

Note: (1) The total area of film is same;

(2) Avg. cont. of cuprum was measured by the methods of weight with burn and so on.

Tab. 3 The yield of PMMA for PAAm- CuCl_2 film at different temperature

Temp. of reaction ($^\circ\text{C}$)	25	30	35	40
Avg. cont. of Cuprum for the film (mg/cm^2)	1.039	1.039	1.039	1.039
Yield of single process for PMMA (%)	42.5	50	60	65

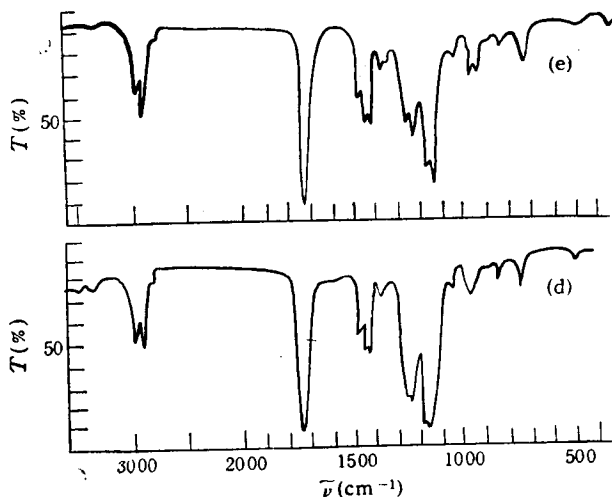


Fig. 1 Infrared spectrum of PMMA

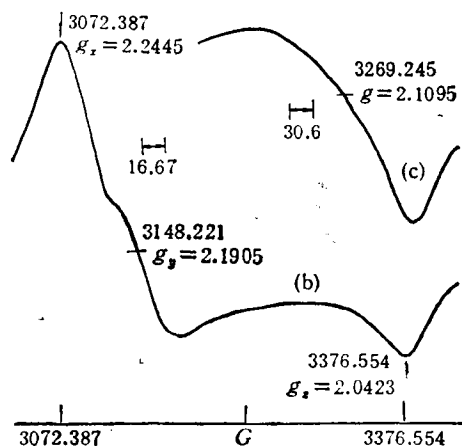


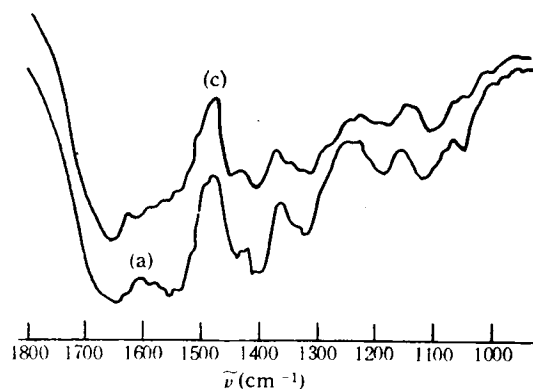
Fig. 2 Spectra of electron spin resonance

以反应一旦在一定面积的 PAAm-CuCl₂ 膜表面上引发, 整个 Na₂SO₃ 水溶液立即变浑, 添加对苯二酚时反应就终止。显然, 这些也是自由基聚合反应的特征。

2.2 PAAm-CuCl₂ 膜催化剂的表面结构

电子自旋共振谱分析: 图 2(c) 中 PAAm-CuCl₂ 膜的电子自旋共振微分谱线上出现了一个 2.1095 的 g 值, 它与试样 (a)、(b) 的比较, 显然, PAAm 没有 ESR 信号, 而氯化铜的 ESR 谱却有三个 g 值, 即 $g_x = 2.2445$, $g_y = 2.1905$ 和 $g_z = 2.0423$ 。因为峰的位置或 g 值变化与化学键的本性有关^[6], 所以该测试结果表明, PAAm 固体膜在 CuCl₂ 水溶液的浸渍过程中, 彼此间发生相互作用形成了新的化学键。

红外光谱分析: 从红外光谱图 3(c) 可以见到 PAAm-CuCl₂ 膜催化剂的特征基团 C=O(酰胺 I)、C—N + NH(酰胺 II)、C—N + NH(酰胺 III) 的伸缩振动峰依次位于 1645 1532 和 1315 cm⁻¹, 而 PAAm 红外光谱图 3(a) 的特征基团酰胺 I、酰胺

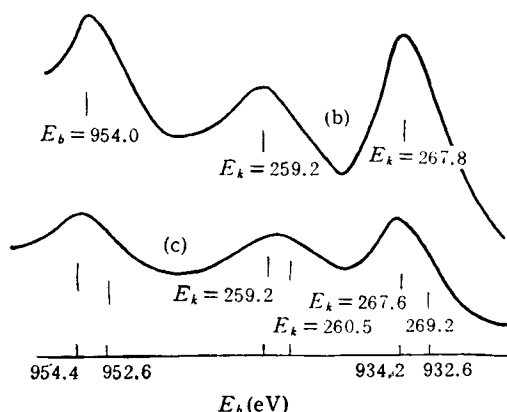
Fig. 3 Infrared spectra of PAAm and Cu^{2+} -PAAm

II、酰胺 III 的伸缩振动频率分别为 1650—1643、1550 和 1323 cm^{-1} 。由于分子内不同官能团与化学键呈现特有吸收谱带^[7],故以上的红外光谱是 Cu^{2+} 离子与 PAAm 分子中 C—N 上的 N 发生配位作用生成 PAAm- CuCl_2 配位聚合物的判据。

X 射线光电子能谱分析: 表 4 列出了 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 PAAm 及 PAAm- CuCl_2 配位聚合物有关原子内层电子结合能。由此可知, PAAm 固体膜在 15% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液的浸渍过程中,既发生吸附作用,又产生配位反应,也就是说, PAAm 分子中 C—N 上 N 的孤对电子,部分转移到一些 Cu^{2+} 上,导致二者发生配位反应形成 $\text{N} \rightarrow \text{Cu}$ 配位键,

Tab. 4 Election binding energy (eV) of XPS for Cu(II)-PAAm

Samp.	O_{1s}	Cl_{2p}	N_{1s}		$\text{Cu}_{2p}^{1/2}$			
			Master peak	Shoulder peak	Master peak		Shoulder peak	
					$2P_{3/2}$	$2P_{1/2}$	$2P_{3/2}$	$2P_{1/2}$
PAAm	531.6		400.4					
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		199.8			934.2	954.0		
PAAm- CuCl_2	531.6	198.8	400.4	401.8	934.2	954.4	932.6	952.6

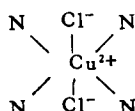
Fig. 4 XPS of CuCl_2 and CuCl_2 -PAAm

从而引起交联反应,生成疏水性的 Cu(II)-PAAm 配位聚合物。

在试样 (b) 中,由于 $3d$ 轨道未充满电子的 Cu^{2+} 在 X 射线光电子能谱测试过程中会产生 Shake-up 效应,则图 4(b) 的 $\text{Cu}^{2+}2p_{3/2}$ 主峰 ($E_K = 267.8\text{eV}$) 左侧出现了伴线峰 ($E_K = 259.2\text{eV}$), 致使 $\text{Cu}^{2+}2p$ 电子能谱呈现多峰结构, 这二峰的距离 $\Delta E_1 = 8.6\text{eV}$ 。对 PAAm-CuCl_2 膜上既有吸附也有配位的二价铜而言, 由上可知, 吸附的二价铜 $3d$ 上仍存在一单电子, 所以会出现受 X 射线激发的 Shake-up 峰, 而配位的 Cu^{2+} 是否也产生伴线峰, 它取决于 Cu^{2+} 与配位体形成外轨或内轨型配合物。 Cu^{2+} 离子最外电子层的结构如下:



倘若 Cu^{2+} 是以外轨型与 PAAm 分子中 C-N 上的 N 发生配位反应, 则在 XPS 测试时也会产生 Shake-up 效应, 即它与吸附的 Cu(II) 一样将在图 4(c) 分别出现一个伴线峰; 如果 Cu^{2+} 与 PAAm 是按内轨型配位, 也就是说, Cu^{2+} 在配位过程中, 其 $3d$ 轨道上的一个未成对电子激发到 $4p$, 从而组成 ds^2p^2 杂化轨道接受 PAAm 中 C-N 上 N 的部分孤对电子, 即 $3d$ 轨道上已经没有了单电子, 则 XPS 测试时不可能引起以上的伴线峰, 在这种情况下图 4(c) $\text{Cu}^{2+}2p$ 电子能谱, 只能示出 Cu(II)-PAAm 配合物膜上吸附 Cu(II) 所产生的一个 Shake-up 峰。观察图 4(c), 得知 PAAm-CuCl_2 膜的 $\text{Cu}^{2+}2p$ 电子能谱上有二个伴线峰, 其中之一是位于图 4(c) $\text{Cu}^{2+}2p_{3/2}$ 主峰 ($E_K = 267.6\text{eV}$) 左侧的 Shake-up 峰 ($E_K = 259.2\text{eV}$), 它与主峰的距离 $\Delta E_{11} = 8.4\text{eV}$; 另一个是出现于图 4(c) $\text{Cu}^{2+}2p_{3/2}$ 肩峰 ($E_K = 269.2\text{eV}$) 左侧的伴线峰 ($E_K = 260.5\text{eV}$), 二峰距离 $\Delta E_{12} = 8.7\text{eV}$, 显然, ΔE_{11} 、 ΔE_{12} 与 ΔE_1 值基本一致。由此可知, 图 4(c) 上既有 Cu(II)-PAAm 配位聚合物的 Cu^{2+} 离子 $3d$ 轨道电子向未被占有空轨道激发而引起的伴线峰, 也有来自 PAAm 膜上未被配位的吸附 Cu(II) 所产生的 Shake-up 峰, 表明 PAAm 固体膜在 CuCl_2 水溶液的浸渍过程中, 有些 Cu^{2+} 离子是以最外电子层能量最低的 s 、 p 等未被占有空轨道接受配位体 PAAm 链节单元 C-N 上 N 的部分孤对电子, 从而形成了外轨型的 Cu(II)-PAAm 配位聚合物。从表 4 数据又得知, 该配合物含有 Cl^- , 而 Cl_{2p} 比 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的 Cl_{2p} 电子结合能减少 1eV , 这是 Cu^{2+} 与 PAAm 分子中的 N 间因配位作用而引起 N 上电子向 Cu^{2+} 部分转移, 导致 Cl 原子核外电子密度增加, 就势必会使配合物内 Cl_{2p} 电子结合能降低。根据 XPS 的测试和解析, 可以认为, Cl^- 离子因静电吸引作用而占据了 Cu^{2+} 离子周围的部分空间, 致使配位于 Cu^{2+} 离子最外电子层未被占有的 s 、 p 等空轨道的配位体发生空间位置变形, 对此配合物的结构可以推测如下:



由于高分子的卷曲和缠绕, Cu^{2+} 与 PAAm 分子中 N 的配位还有不到位的情况, 使 Cu^{2+}

存在空位中心而具有催化活性。

电导率测试: 电导率测试的样品配制和结果列于表 1, 即采用 A、B 二组各 7 只容量

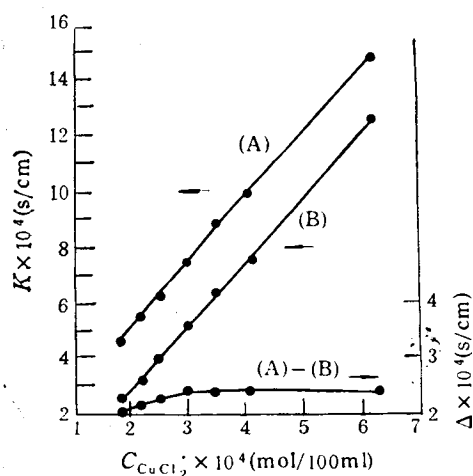


Fig. 5 Variation of electric conductivities (K) or their difference (Δ) of CuCl_2 soln (A) and CuCl_2 -PAAm soln (B) with concentration of CuCl_2 .

瓶盛有 100ml 浓度递增的 CuCl_2 水溶液, 且二组的 Cu^{2+} 离子含量对应相等, B 组尚各自添加相同重量的 PAAm, 在同一室温下测定 A、B 二组各水溶液的电导率, 然后将 CuCl_2 与 PAAm- CuCl_2 水溶液的电导率差值 Δ 对 Cu^{2+} 离子摩尔浓度作图 5。在此曲线上不仅有一清晰的平台, 而且有一明显的转折点, 根据转折点的坐标与表 1 对照, 可以查得一个 Cu^{2+} 离子与 PAAm 链节单元的配位比大约是 1:4, 也就是配位体 PAAm 4 个链节单元上 N 的孤对电子配位于 1 个 Cu^{2+} 离子最外电子层未被占有的 sp^3 4 个空轨道, 这与上述从 PAAm- CuCl_2 膜的 XPS 测试所出现的伴线峰, 推测 PAAm- CuCl_2 配位聚合物中 $\text{N} \rightarrow \text{Cu}$ 配位键形成的配位数是一致的, 证实该配位聚合物中心 Cu^{2+} 离子的

PAAm 链节单元配位数是 4, 则上述对 PAAm- CuCl_2 配位聚合物的空间变形结构推测基本正确。

综上所述, PAAm 能与 CuCl_2 发生相互作用, 尤其是在水溶液中, 当 PAAm 的链节单元摩尔数与 CuCl_2 摩尔数之比为 4:1 时, 它们不仅迅速地发生配位作用形成配位聚合物, 而且反应完全。然而采用 PAAm 膜在 CuCl_2 水溶液浸渍的方法, 尽管它们也能发生配位反应, 但由于 PAAm 是固体膜, Cu^{2+} 渗入膜内的速度缓慢, 而膜内高分子的缠绕卷曲, 要形成具有上述结构的金属高分子配合物较难, 导致在有限的时间内配位反应不完全, 而且主要发生于固体膜表面层的 PAAm 与 CuCl_2 间。为了促进 Cu^{2+} 向膜内渗透, 水溶液中的 CuCl_2 往往是过量的, 所以 X 射线光电子能谱呈现 PAAm 与 CuCl_2 间尚有吸附作用。因此, PAAm- CuCl_2 膜催化剂的表面既有 PAAm- CuCl_2 配位聚合物, 也有吸附的 Cu(II) , Cu(II) 在蒸馏水洗涤膜过程中生成 Cu(OH)_2 难溶化合物 (室温时, $K_{sp} = 5.6 \times 10^{-20}$)。

2.3 PAAm- CuCl_2 膜催化剂的活性中心

PAAm 的分子量虽大于 300 万, 但它却是在室温下水溶性很好的高聚物之一。 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 也是易溶于水的。可是, 当 PAAm 固体膜投入 $\text{pH} = 3$ 的 CuCl_2 水溶液里浸渍 24 h 之后, 取出以蒸馏水反复洗至膜上无可溶性 Cl^- 离子时, 在室温下待溶剂挥发再置于 80°C 真空干燥箱至恒重, 继而又放入水中浸泡 24 h, 取出重复上述干燥操作至恒重。上述两者的重量未变, 表明该配位聚合物失去了原 PAAm 的亲水性, 证实 Cu^{2+} 与 PAAm 配位时发生了交联反应, 从而形成以 Cu^{2+} 为催化活性中心的 PAAm- CuCl_2 配合物膜。另外也发现 Cu^{2+} 可与褐藻酸、壳聚糖、PVA 等形成疏水性配合物膜, 而这四

种膜对引发 MMA 聚合的催化活性却有较明显差异,说明催化剂活性不仅与膜的单位面积平均含 Cu^{2+} 量在一定范围内有关,高分子的配位,会改变 Cu^{2+} 的电荷分布,防止 Cu^{2+} 水解和缔合,致使 Cu^{2+} 的催化活性中心增加及其稳定性提高。由 Cu^{2+} -PVA 膜对引发 MMA 聚合的得率仅 50% 左右看出,不同高分子配位也会影响 Cu^{2+} 的催化活性。

参 考 文 献

- [1] Mathur N K. *Polymer as Aids in Organic Chemistry*. Academic Press, New York: 1980
- [2] Zupan M, Sket B & Johar Y. *J Macromol Sci Chem*, 1982, **A17** (5):759
- [3] 陈义镛编著. 功能高分子. 科学技术出版社,上海: 1988,12
- [4] Maeng Ki Suck, Song Hae Young, Hwang Myeong Chun, Hwang Taek Sung, *Nonmunjip-Ch'ungnam Taehakkyo Kongop Koyuk Yon'guso*, Korean, 1985, 8(1): 91
- [5] Maeng Ki Suck, Song Hae Young, Kwon O Senug, Hwang Myeong Chun, Hwang Taek Sung, *Nonmunjip-Ch'ungnam Taehakkyo Kongop Koyuk Yon'guso*, Korean, 1983, 6 (2B): 168
- [6] 游效曾编著. 结构分析导论. 科学出版社,北京: 1980,520
- [7] 夏笃祯,陈肇熙编译. 高聚物结构分析. 化学工业出版社,北京: 1984,103

CHARACTERIZATION OF PAAM- CuCl_2 FILM AS A CATALYST FOR MMA POLYMERIZATION

ZHUANG Jinshu, SU Yingcao

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

CHENG Chuanxuan

(*Department of Chemistry, Fujian Normal University, Fuzhou 350007*)

Abstract It is necessary that adding PAAM- CuCl_2 film to Na_2SO_3 aqueous solution form PAAM- CuCl_2 film/ Na_2SO_3 catalytic initial system in polymerization of MMA at room temperature. Surface structure of the catalyst is examined by ESR, XPS and Electrical Conductivity methods. These results show that the copper mean content in unit area of PAAM- CuCl_2 film and ligand types prominently affect the catalytic activity, namely the catalytic activity is related to the surface structure of the catalyst.

Key words Complex catalysis, Metal (*n*)-polymer complex catalyst, Methyl methacrylate