

1003 - 7713/2000/05 - 0629 - 08

褐藻酸铜配合物膜催化 VAc 自由基聚合

程贤, 苏英草, 关怀民*

(福建师范大学高分子研究所, 福州 350007)

程传焯

(福建师范大学化学系, 福州 350007)

摘要: 以褐藻酸钠膜浸渍在 15% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中 48 h 的方法, 于室温制备了疏水性的褐藻酸铜(II)配位聚合物膜, 并通过 ESR、UV-Vis、IR、XPS 和电导率等手段, 研究此配位催化剂褐藻酸铜(II)配位聚合物膜表面的组成、配位结构和性质, 得知 1 个 Cu^{2+} 是以 dsp^2 杂化空轨道与褐藻酸 2 个链节单元的 2 个羧基氧及其 2 个脱质子带负电荷氧的孤对电子发生配位作用, 形成低自旋构型的褐藻酸铜(II)配位聚合物, 中心 Cu^{2+} 的配位数为 4, 这对于低分子配合物而言, 其空间构型一般是正方形, 但在褐藻酸铜(II)配位聚合物中, 由于褐藻酸分子链的缠绕和卷曲, 使上述的空间构型被扭曲, 甚至有些配位体没有到位, 导致该配位聚合物的中心 Cu^{2+} 存在一些空位中心而具有配位催化活性, 因此 HSO_3^- 能按配位催化机理产生初级自由基, 使醋酸乙烯酯(VAc)按自由基加聚反应历程进行聚合, 这有别于 $\text{CuCl}_2 - \text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 氧化还原引发聚合体系。测定 VAc 在本体系和室温、 $\text{pH} = 7$ 条件下聚合的诱导期为 90 s, 反应时间 24 h。聚醋酸乙烯酯(PVAc)得率 82%, $m_w = 1.02 \times 10^6$, $m_n = 2.27 \times 10^5$, $m_w/m_n = 4.49$ 。

关键词: 褐藻酸铜(II)配位聚合物; 配位催化; 醋酸乙烯酯; 自由基聚合

中图分类号: O636.1 文献标识码: A

1 前言

褐藻酸是自海藻中提取的一种无毒天然高聚物, 在食品方面已有不少用途^[1,2], 它的化学结构(一种连接方式)如图 1 所示, 是由 β -1,4-D-甘露糖醛酸链节和 α -1,4-L-古罗糖醛酸链节不规则连接的线型高聚物, 其分子链含有羧基和羟基, 在一定条件下可作为部分金属离子的配位体。上述结构引起了有些人的兴趣, 前人曾制备了一些配合物, 但对其基础理论研究报道甚少。褐藻酸一价盐是水溶性的, 但与 Cu^{2+} 配位则引起交联而成为疏水性, 这对于环保排除 Cu^{2+} , 防止污染有参考价值。

本文以 ESR、XPS、IR、UV-Vis 和电导率等手段, 研究配位催化剂褐藻酸铜(II)配位聚合物膜表面的组成、配位结构和性质。提出了褐藻酸铜(II)配位聚合物膜/ $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 体系对 VAc 聚合反应的配位催化引发机理, 具有理论和实用意义。

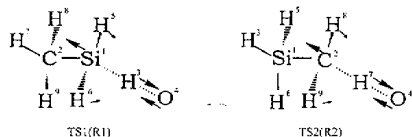


图 1 褐藻酸的化学结构

Fig. 1 The structure of the alginic acid

* 通讯联系人, E-mail: yjtong@pub2.fz.fj.cn

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:褐藻酸钠、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2SO_3 ,AR 级试剂 ;VAc ,工业试剂 ,经减压蒸馏纯化。

仪器 :LC-6A 型高效液相色谱仪 ,THF 为溶剂 ,流速 1 mL/min ;日本 JES- FE3AX 型 ESR 波谱仪 ,X 段 ,微波功率 416 mW ,场调制 100 kHz ,调制幅度 0.3 G ,扫场范围(3362 ± 1000)G ,测定温度 77 K ;日本 408 型 IR 光谱仪 ,薄膜法 , 6004000 cm^{-1} ;英国 VG ESCA MK II 型 XPS 仪 , $\text{AlK}\alpha$ 射线作光源 ,真空室压力为 $4.9 \mu\text{Pa}$,用系统中污染碳作为内标($\text{C}1\text{s } 284.6 \text{ eV}$) ;日本 UV-2201 型 UV-Vis 分光光度计 ,薄膜法 ,200900 nm ;上海 DDS-11G 型电导率仪 ,蒸馏水为溶剂。

2.2 褐藻酸钠膜的制备

将 3% 褐藻酸钠水溶液消泡后 ,倒在聚酯薄膜上 ,室温晾干 ,然后置于 80°C 真空干燥箱中干燥得到 0.1 mm 的薄膜。

2.3 褐藻酸铜(II)配位聚合物膜的制备

将褐藻酸钠膜浸渍于 15% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液($\text{pH} = 3$)中 ,48 h 后取出 ,用水洗涤 ,然后用无水 EtOH 脱水并干燥 ,即得到蓝色褐藻酸铜(II)膜。

2.4 VAc 的聚合

在装有 350 mL 蒸馏水 ,0.1 g Na_2SO_3 和 10 g VAc 的反应瓶中投入 0.1 g 褐藻酸铜(II)膜 ,室温和 $\text{pH} = 7$ 条件下 ,90 s 后反应体系出现乳白色混浊 ,即 VAc 聚合反应开始。随着 VAc 聚合反应的进行 ,乳白色沉淀量增多 ,一定时间后 ,将 PVAc 乳白色沉淀过滤、洗涤并干燥。VAc 聚合收率是 82%。

3 结果与讨论

3.1 褐藻酸铜(II)配位聚合物膜/ HSO_3^- /水体系在 $\text{pH} = 7$ 和室温条件下对 VAc 聚合的配位催化引发效果

此配位催化引发效果主要以聚合反应的诱导期、反应时间和产物得率及 PVAc 的相对分子质量来表征 ,即考察 VAc 在该体系 $\text{pH} = 7$ 和室温条件下的反应能力。

准备三个分别盛有 350 g 水和 10 g VAc 的 500 mL 广口瓶 A、B、C。向 A 瓶中加入 0.1 g Na_2SO_3 ,B 瓶中加入 0.1 g 褐藻酸铜(II)配位聚合物膜 ,C 瓶中既加入 0.1 g Na_2SO_3 又加入 0.1 g 褐藻酸铜(II)配位聚合物膜。然后盖住瓶口 ,在室温下静置 30 min ,A、B 二瓶中都没有观察到反应物析出现象 ,即两瓶液相均为无色透明的。而 C 瓶在室温静置 90 s 时 ,液相中的膜表面就呈现乳白色 ,并迅速地从膜表面开始而使整个水相均有乳白色析出物 ,静置反应 24 h 后 ,产物 PVAc 的得率为 82% ,相对分子量分布 $m_w = 1.02 \times 10^6$, $m_n = 2.27 \times 10^5$,多分散性 $m_w/m_n = 4.49$ 。通过反复实验 ,诱导期为 90 s ,在室温反应 24 h 完成。

可见褐藻酸铜(II)配位聚合物膜是 VAc 聚合反应的催化剂 ,而 HSO_3^- 起引发剂作用 ;且该体系对 VAc 聚合反应的配位催化引发效果良好 ,反应条件温和。

3.2 褐藻酸铜(II)配位聚合物膜/ HSO_3^- / H_2O 体系对 VAc 聚合反应的配位催化引发机理

3.2.1 褐藻酸铜(II)配位聚合物膜/ HSO_3^- / H_2O 体系对 VAc 聚合反应是氧化还原引发聚合说法与实验结果比较 根据电极电位 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2SO_3 在水溶液中可以组成氧化还原体

系,以致有可能疏忽了褐藻酸铜(Ⅱ)配位聚合物中 Cu^{2+} 的化学环境与 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的不同,从而将氧化还原引发体系套用于本体系。我们做了对比实验结果如下:在 A、B、C 三只 500 mL 广口瓶中,均分别添加 0.2 g MnCl_2 和 0.1 g Na_2SO_3 ,搅拌溶解均匀后,在 2 min 之内水溶液均呈现浑浊现象。A、B、C 瓶分别于 15、24、36 h 后过滤、洗涤和烘干,PVAc 的得率分别为 63%、90%、93%,说明反应基本完成。

上述实验 PVAc 的得率虽然比较高,但反应过程中 Mn^{2+} 被氧化成 Mn^{4+} 并混入 PVAc。于是将其改用褐藻酸锰(Ⅱ)配位聚合物膜/ $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 体系,然而该体系对 VAc 没有催化聚合活性。说明在配位聚合物中 Mn^{2+} 的化学环境变了,对 VAc 难于构成氧化还原引发聚合体系,则 VAc 不能进行聚合反应。然而,采用 $\text{CuCl}_2 - \text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 体系,它确实对 VAc 是一个氧化还原引发聚合体系,因为它在含有 10g VAc 的 350 g 水中有红色的 Cu^+ 产生,水相也呈浑浊,但经 48 h,PVAc 的得率小于 5%,而采用褐藻酸铜(Ⅱ)配位聚合物膜/ $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 体系,在同样的条件下,静置 24 h,PVAc 的得率却达到 82%,而且重现性较好。由此可见,将本体系视为氧化还原引发聚合体系难以自圆其说。因为二者的化学行为不同,反映了二者有各自的引发聚合机理。

上述现象不是偶然的,因为根据 XPS 测试,褐藻酸铜(Ⅱ)配位聚合物中 Cu^{2+} 的内层电子状态发生了变化, Cu^{2+} 所处的化学环境与 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的不同,且褐藻酸铜(Ⅱ)配位聚合物成为疏水性。若此 Cu^{2+} 被 Na_2SO_3 还原成 Cu^+ , Cu^+ 不能与褐藻酸分子的羧羟基氧或脱质子氧发生配位作用,那么必使该膜有溶解或溶胀现象,并混入 PVAc,但实验中未出现如此情况。

根据以上的对比实验结果,我们提出了褐藻酸铜(Ⅱ)配位聚合物膜/ $\text{HSO}_3^-/\text{H}_2\text{O}$ 体系对 VAc 聚合反应的配位催化引发机理。

3.2.2 配位催化剂褐藻酸铜(Ⅱ)膜表面活性中心的结构

① ESR 分析:褐藻酸铜(Ⅱ)膜、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和褐藻酸钠膜的 ESR 谱测试结果见图 2。由图 2 显示,褐藻酸钠膜的 g 值为 2.065; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 g 值分别为 $g_x = 2.245$, $g_y = 2.191$ 和 $g_z = 2.042$;而褐藻酸铜(Ⅱ)的 g 值为 2.150。它们间的 g 值差异较明显,因而推测褐藻酸钠在 15% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中浸渍后产生了新的物质。因为电子参与原子或分子中成键时 g 值会产生一定的变化^[3]。

② UV-Vis 光谱分析:由褐藻酸钠和褐藻酸铜(Ⅱ)膜的 UV-Vis 光谱(图略)显示,褐藻酸钠膜的吸收峰处在远紫外光谱区,而褐藻酸铜(Ⅱ)膜的最大吸收峰从远紫外光谱区扩展到近紫外光谱区的 294 nm,并且在 370 nm 处出现 ϵ 较小的低吸收峰。这不仅说明褐藻酸钠在 15% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中浸渍后, Na^+ 离开褐藻酸钠膜并进入了水溶液,而部分 Cu^{2+} 离开水溶液浸入了褐藻酸膜中,同时又说明 Cu^{2+} 与褐藻酸形成配位聚合物,配位聚合物的光谱与其结构有着密切的关系^[3]。

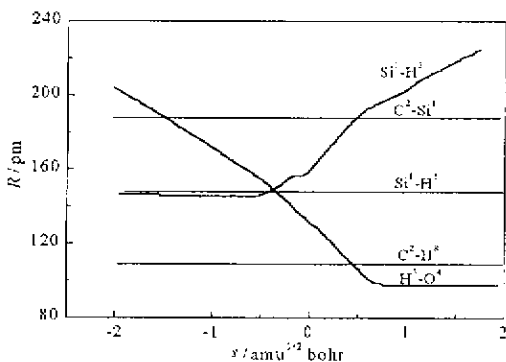


图 2 褐藻酸铜(a)、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b)和褐藻酸钠(c)的 ESR 谱

Fig.2 ESR spectra of copper alginate(a), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) and sodium alginate(c)

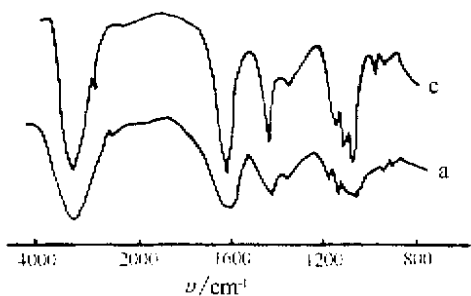


图 3 褐藻酸钠(a)和褐藻酸钠(c)的 IR 光谱
Fig.3 IR spectra of copper alginate (a) and sodium alginate(c)

③ IR 光谱分析和水溶性实验 :褐藻酸钠和褐藻酸钠(II)膜的 IR 光谱见图 3。比较图 3a 与 c 时,不难看出两个试样的主要吸收峰相似,说明它们的基本组成骨架相同,所不同的是其分子中羧基的伸缩振动频率有明显变化。羧基的吸收谱带在图 3c 中位于 $1600/1605\text{ cm}^{-1}$,然在图 3a 却出现于 $1578-1637\text{ cm}^{-1}$ 处,表明羧基的吸收谱带在图 3a 中变宽。根据 ESR 谱和 UV - Vis 光谱的测试结果认为,这是因为褐藻酸分子中的部分羧基 - COOH 脱去质子而成为 -COO^- ,使其

键力常数变大,则 IR 光谱向高波数位移,而它的带负电荷氧与 Cu^{2+} 发生配位作用时,IR 光谱要向低波数漂移,这两种作用的净结果使羧基的吸收谱带在图 3a 仍呈现向高波数方向位移;分子内不同官能团与化学键呈现特有吸收谱带^[4],图 3a 的褐藻酸分子中的羧基向低波数方向位移,这是由于 Cu^{2+} 与部分未脱质子的 - COOH 基团上羟基氧的孤对电子发生配位作用而形成配位键所致。

褐藻酸或其一价盐类是水溶性的,但其膜在 15% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液(pH = 3)中浸渍 48 h 后,经水洗和真空干燥时就不再溶于水了。选取两片这样的膜,一片在室温水溶液中浸渍 24 h 后,取出晾干,再将另一片未曾浸渍过水的膜同时进行真空干燥 24 h 后,二者的重量基本相同,说明褐藻酸既与 Cu^{2+} 发生配位作用,也产生交联反应,使其成为非水溶性。

④ XPS 谱分析 : $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末和褐藻酸钠(II)膜的 $\text{Cu}2\text{p}$ XPS 谱如图 4 所示。图 4 显示出 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{Cu}2\text{p}_{1/2}$ 和 $2\text{p}_{3/2}$ 电子结合能 (E_b) 分别为 954.6 与 934.2 eV;而褐藻酸钠(II)膜的 $\text{Cu}2\text{p}_{1/2}$ 和 $2\text{p}_{3/2}$ 的 E_b 依次为 953.3 与 932.6 eV。对比两试样的 E_b ,发现褐藻酸钠(II)中 Cu(II)的 E_b 向低能量方向分别位移了 1.3 和 1.6 eV,表明水溶液中的 Cu^{2+} 浸入褐藻酸膜之后,其电子云密度明显地增大。因为 XPS 谱的化学位移反映分子中的原子电荷分布变化^[5]。

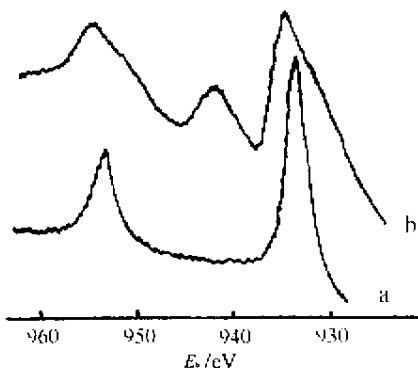


图 4 褐藻酸钠(a)和 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Cu}2\text{p}$ 的 XPS 谱
Fig.4 The $\text{Cu}2\text{p}$ XPS of copper alginate(a) and $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b)

上述褐藻酸钠(II)中 Cu^{2+} 的电子云密度增大,可以推测必有一电子给体原子存在,并与 Cu^{2+} 之间发生电子电荷转移,于是考察褐藻酸分子中链节单元上的羧羟基氧之 E_b 。从褐藻酸钠和褐藻酸钠(II)膜的 $\text{O}1\text{s}$ XPS 谱(图 5)可见,褐藻酸钠的 $\text{O}1\text{s}$ E_b 为 532.4 eV,而褐藻酸钠(II)的 $\text{O}1\text{s}$ E_b 仅为 531.9 eV,即向低能量方向位移了 0.5 eV,说明褐藻酸分子中链节单元上的羧羟基氧的电子云密度因形成褐藻酸钠(II)而增大了。从表面上看,这似乎难以理解。事实上,电子能谱的化学位移不可能仅存在电子受体而没有电子给予体。

根据 IR 光谱的测试结果可以解释上述的异常现象,因为 Cu^{2+} 既与褐藻酸分子中链节单元上的羧羟基氧配位,也与其脱质子氧配位。而 $-\text{COOH}$ 的羟基脱质子时,氧上的电子云密度增大,引起对原子核的屏蔽效应增大,于是带负电荷氧的 E_b 降低;另一方面,它与 Cu^{2+} 配位时,其 E_b 会升高。所以 Cu^{2+} 与 2 个羧羟基氧及其 2 个脱质子氧配位时,上述脱质子和配位两种作用的净结果使得褐藻酸铜分子中的羧羟基氧的 E_b 稍有降低,这并不违背通常配合物形成的规律,即给体非键轨道到受体未完全占有轨道的电子电荷转移 ($\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$),从而表现出相应原子的化学位移⁵¹。

在 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中,其 3d 轨道未充满电子的 Cu^{2+} 在 XPS 谱的测试过程中会产生 Shake-up 效应,则图 4 的 $\text{Cu}^{2+} 2p_{3/2}$ 主峰 ($E_k = 267.8 \text{ eV}$) 左侧出现 Shake-up 峰 ($E = 259.2 \text{ eV}$),于是使 $\text{Cu}^{2+} 2p$ XPS 谱呈现多峰结构。但褐藻酸铜的 XPS 谱未见到这种振起峰,说明 Cu^{2+} 与褐藻酸分子中链节单元上的羧羟基氧及其脱质子氧配位时, Cu^{2+} 原在 3d 轨道上的一个单电子已激发到 4p,即 Cu^{2+} 是以 dsp^2 杂化空轨道与褐藻酸分子中链节单元上的 2 个羧羟基氧和 2 个其脱质子氧配位,则中心 Cu^{2+} 的配位数是 4。

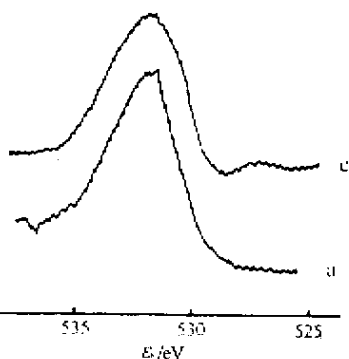


图 6 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (k_1), 褐藻酸钠 + $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (k_2) 水溶液的电导率及其差值 (k_3)

Fig.6 Conductivity curves for $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (k_1) and sodium alginate - $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (k_2) solution, curve for conductivity differences (k_3)

在褐藻酸钠 + $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 这组溶液中,由于褐藻酸钠的加入,褐藻酸铜(II)的生成,未参与配位的 Cu^{2+} 含量减少,因而降低了 Cu^{2+} 在溶液中的迁移速度。

由 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和褐藻酸钠 + $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液电导率差值 (k_3) 随 Cu^{2+} 浓度变化的曲线 (图 6 (k_3)) 显示,当溶液中加入的 Cu^{2+} 浓度为 1.42 mmol/L 时,二组溶液对应的 k_3 为 $1.69 \times 10^2 \text{ s/cm}$;当溶液中加入的 Cu^{2+} 浓度继续增加,二组溶液对应的 k_3 仍为 $1.69 \times 10^2 \text{ s/cm}$ 左右。由图 6 可知,当褐藻酸钠 + $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液中加入的 Cu^{2+} 浓度为 1.42 mmol/L 时,褐藻酸链节单元(褐藻酸钠链节单元的摩尔浓度是 2.84 mmol/L)与 Cu^{2+} 的摩尔比值是 41,即 Cu^{2+} 的配位数是 4,与由 XPS 的推定结果一致。

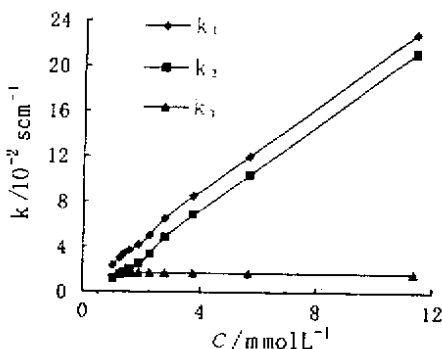


图 5 褐藻酸铜 (a) 和褐藻酸钠 (c) O1s 的 XPS 谱

Fig.5 The O1s XPS of copper alginate (a) and sodium alginate (c)

⑤ 电导率测试:分别对 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和褐藻酸钠 + $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 两组溶液的电导率 (k) 进行测定,测定结果示于图 6 中。由图 6 k_1 、 k_2 显示,随着 Cu^{2+} 浓度的增加,两组溶液的电导率不断增大;在两组溶液中的 Cu^{2+} 浓度相同的条件下,褐藻酸钠 + $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 一组溶液的电导率比相应的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 这组溶液的低,表明

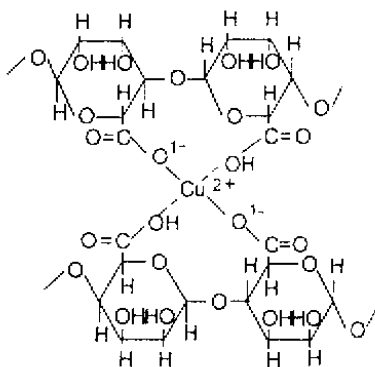


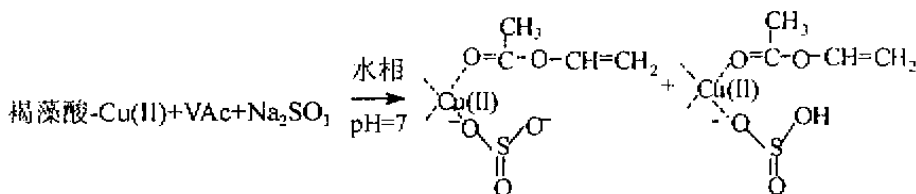
图 7 褐藻酸铜配位聚合物的配位结构

Fig.7 The coordination structure of copper alginate coordination polymer

综上所述,对褐藻酸铜(II)配位聚合物的配位结构可推定如图 7。

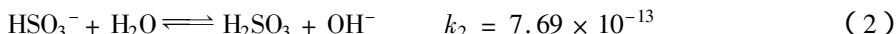
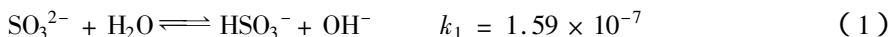
此外,根据 XPS 和电导率测试, Cu^{2+} 虽是以 dsp^2 杂化空轨道与配位体褐藻酸的羧羟基氧和脱质子氧发生配位作用,形成上述的配位结构,但由于褐藻酸是直链高聚物,其分子链必然存在卷曲,使上述的空间构型发生扭曲,甚至有些配位体没有到位,致使褐藻酸铜(II)配位聚合物膜表面的活性中心 Cu^{2+} 存在一些空位中心,从而具有配位催化活性。当水溶液中的 VAc 扩散到褐藻酸铜(II)配位聚合物膜表面疏水区时,配位催化剂褐藻酸铜(II)配位聚合物膜表面中心 Cu^{2+} 的空位中心便分别与 VAc 具有孤对电

子的羧基氧及 HSO_3^- 带负电荷氧的孤对电子发生配位作用而催化活化,即



所以本体系的 VAc 聚合反应要在静置条件下进行,若搅拌水溶液则会破坏此配位催化而不能引发 VAc 聚合或使聚合反应终止;另外,还可看到 VAc 的引发聚合是从膜表面开始的,说明 HSO_3^- 与中心 Cu^{2+} 配位在膜表面产生 H^+ ,从而引发单体自由基而进行聚合。这些也是膜表面配位催化引发 VAc 自由基聚合的特征。

3.2.3 VAc 的自由基加聚反应历程 ① 本体系聚合产物 PVAc 与已知样品比较:分别测试了某工厂已知按自由基聚合生产的 PVAc 和本体系聚合产物 PVAc 的 IR 光谱(图 8d^[6]、e),并对它们进行比较,得知二者的 IR 光谱中峰形和峰位相同,说明它们的分子结构组成是一样的。并可推测,本体系聚合所得的 PVAc,其分子中的链段单元主要也是以头尾相接的,那么 VAc 在本体系可能也是按自由基加聚反应历程进行聚合的。若在本体系中添加了 0.1% 对苯二酚,发现 VAc 的聚合反应就终止,这是 VAc 在本体系按自由基加聚反应历程进行聚合的一个旁据^[7]。② Na_2SO_3 的作用: Na_2SO_3 是 VAc 产生加聚反应的初级自由基来源,起引发剂作用。对 0.1 g 无水 Na_2SO_3 在 350 g 水中的 pH 进行检测,其结果 pH 为 7,说明 Na_2SO_3 在该溶液中发生以下的二级水解反应:



根据以上的水解平衡常数式进行计算,当 0.1 g Na_2SO_3 在 350 g 水中发生一级水解的 pH 计算值约 9.3;二级水解的 pH 计算值为 6.9,此时算得水溶液中的 $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 4.11 \times 10^{-5}$

mmol/L, $[SO_3^{2-}] = 2.27 \text{ mmol/L}$, $[HSO_3^-] = 4.38 \text{ mmol/L}$, 即当 $\text{pH} = 7$ 时, Na_2SO_3 在水溶液中主要是以 HSO_3^- 形式存在, 并以 HSO_3^- 起引发剂作用。然而, 若用 NaOH 使该溶液的 pH 值从 7 提高至 8, 也由计算得知 $[H_2SO_3] = 2.77 \text{ mmol/L}$, $[SO_3^{2-}] = 2.27 \text{ mmol/L}$, $[HSO_3^-] = 0.36 \text{ mmol/L}$, 可见 HSO_3^- 的浓度随 pH 的升高降低了。显然, 在本体系中的 SO_3^- 、 HSO_3^- 和 H_2SO_3 的相对浓度取决于介质水相的 pH 值。由此可知, VAc 聚合反应的有效引发物种是 Na_2SO_3 水解产物 HSO_3^- 所产生的初级自由基。

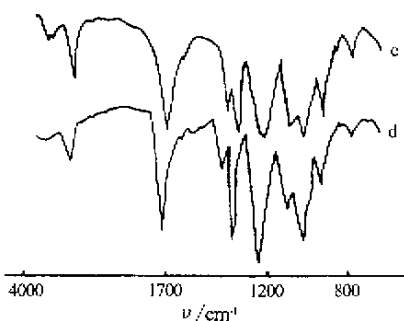
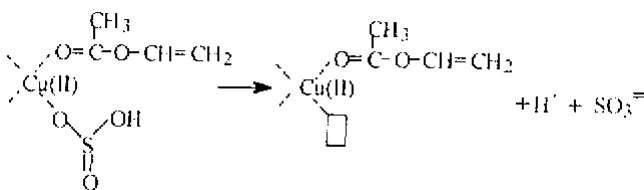


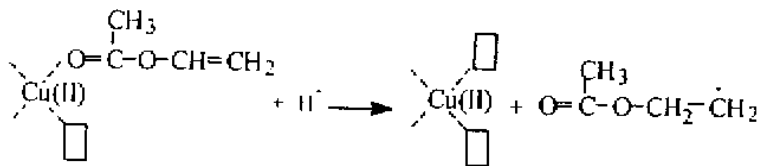
图 8 PVAc 的 IR 光谱
Fig.8 IR spectra of PVAc
d. the PVAc made from a factory
e. the PVAc obtained by this system

由上所述, 可以对褐藻酸铜(II)配位聚合物膜/ HSO_3^- /水体系配位催化引发 VAc 按自由基加聚反应的历程示意如下:

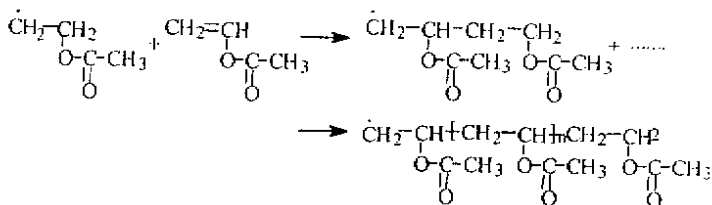
初级自由基的形成:



链的引发: 自由基反应历程的氢加成是发生在双键中含氢较少的碳原子上^[8], 则



链的增长: 在链增长反应中, 结构单元间的结合可能存在“头-尾”和“头-头”或“尾-尾”两种形式, 但经实验证明, 主要以头尾形式连接^[7], 即



因此, 褐藻酸铜(II)配位聚合物膜是一种使 VAc 按自由基聚合的固相配位催化剂。

参 考 文 献

[1] Hassan R M, Wahdan M H, Hassan A. *Eur. Polym. J.*, 1988, **24**(3): 281
 [2] Hassan R M, El-shatoury S A, Mousa M A, Hassan A. *Eur. Polym. J.*, 1988, **24**(12): 1173
 [3] You Xiaozeng(游效曾). Introduction on Structural Analysis(结构分析导论), Science Press(科学出版社), Bei-

jing(北京), 1980 : 212 , 522

- [4] Xia Duy(夏笃), Zhang Zhaoxi(张肇熙). Structural Analysis of Polyme(聚合物结构分析), Chem. Industry Press(化学工业出版社), Beijing(北京), 1984 : 103
- [5] Huang Saitang(黄赛棠). Electron Spectrometer(电子能谱仪), Cardres Advanced Studies College of Academic Sinica Press(中国科学院干部进修学院出版社), Beijing(北京), 1984 : 103
- [6] Wang Kunhua(汪昆华), Luo Chanqiu(罗传秋), Zhou Xiac(周啸). Modern Instrumental Anal. of Polym.(聚合物控仪器分析). Qing Hua University Press(清华大学出版社), Beijing(北京), 1991 : 31
- [7] Pan Zure(潘祖仁), Sun Jingwu(孙经武). Polym. Chem.(高分子化学), Chemistry Industry Press(化学工业出版社), Beijing(北京), 1980 : 28 , 31
- [8] Su Qixu(苏企洵). Organic Chem.(有机化学), Higher Education Press(高等教育出版社), Beijing(北京), 1959 : 41

VAc Free – Radical Polymerization Catalyzed by Copper Alginate Complex Film

Cheng Xiansu , Su Yingcao , Guan Huaimin *

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

Cheng Chuanxuan

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

Abstract A hydrophobic $\text{Cu}(\text{II})$ -alginate coordination polymer film was prepared by soaking sodium alginate film into 15% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution at room temperature over 24 h. The composition, structure and property of $\text{Cu}(\text{II})$ -alginate as coordination catalyst were studied by ESR, UV-Vis, IR, XPS and electric conductivity methods. It was shown that low spin $\text{Cu}(\text{II})$ complex was formed as a result of the acceptance of dsp^2 hybrid orbitals with nonpair electrons transferred from oxygen atoms of two carbonyl hydroxyl groups and negative charge oxygen atoms of two deprotonated carbonyl hydroxyl groups of two alginate chains. The coordination number of center $\text{Cu}(\text{II})$ in $\text{Cu}(\text{II})$ -alginate is four. It can be concluded that the vacant site and catalysis active resulted from the distorted tetragonal configuration that was caused by wine and crimp of alginate molecular chain. HSO_3^- could produce primary free-radical hydrogen by coordination catalysis mechanism, and VAc conducted polymerization by free-radical mechanism, which is different from that of polymerization initiated by $\text{CuCl}_2 - \text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ oxidation-reduction system. The induction period for VAc polymerization is 90 s and yield is 82%, m_w , m_n and m_w/m_n of PVAc obtained is 1.02×10^6 , 2.27×10^5 and 4.49, respectively.

Key words $\text{Cu}(\text{II})$ -alginate coordination polymer, Coordination catalysis, VAc, Free-radical polymerization

* To whom correspondence should be addressed.