

· 研究简报 ·

以锆盐为交联剂的耐盐型聚乙烯醇 高吸水树脂的合成*

刘德荣 颜 杰 刘习奎 刘兴勇

(四川轻化工学院化学工程系 自贡 643033)

关键词 聚乙烯醇锆盐络合树脂, 耐盐型聚乙烯醇吸水树脂, 磷酸化聚乙烯醇

本研究采用两种方法在聚乙烯醇中引入磷酸根。(1) 聚乙烯醇和磷酸反应, 使之部分磷酸化后再用四价锆盐交联成络合树脂^[1]; (2) 使聚乙烯醇、磷酸、四价锆盐形成络合交联树脂, 由于磷酸根对大多数金属离子“禁锢”较弱, 亲水性又较聚乙烯醇大得多, 因此所得树脂的吸水倍率、速率、耐盐性、均比普通方法合成的聚乙烯醇吸水材料高得多。本研究使用脲素、100% 正磷酸、聚乙烯醇在 DMF 介质中反应, 使聚乙烯醇部分磷酸化, 此法比双氰胺法省去了价格较贵的原料双氰胺^[2], 且反应条件简单。

1 实验

1.1 PVA 的部分磷酸化

表 1 是 PVA 部分磷酸化的反应条件及其影响因素, 结束反应以后, 减压回收 DMF, 在室温下用 70% 乙醇溶液洗涤五次, 以除去未反应的磷酸, 脲素及其副产物, 将产品 (Phos-PVA) 在减压条件下在 70 ℃ 干燥 5h。

Tab.1 Synthesis of partially Phos-PVA*

Urea (mol)	H ₃ PO ₄ (mol)	Temp (℃)	Time (min)	mol% of P in PVA	Urea (mol)	H ₃ PO ₄ (mol)	Temp (℃)	Time (min)	mol% of P in PVA
0.45	0.15	145	40	12.34	0.30	0.15	145	60	29.00
0.38	0.15	145	40	15.00	0.30	0.15	145	70	30.50
0.30	0.15	145	40	18.19	0.30	0.15	150	60	37.75
0.20	0.10	145	40	10.28	0.30	0.15**	145	40	5.30

* PVA used were 0.15mol, ** Was 85% H₃PO₄, The others were 100% H₃PO₄

1.2 Phos-PVA 聚乙烯醇络合树脂的制备

将 1.1 合成的 Phos-PVA 溶解在蒸馏水中, 加入计算量的硝酸, 将磷酸盐转变成磷酸后, 加入计算量的 Zr(NO₃)₄, 反应条件如表 2 所示。随着反应的进行, 溶液逐渐转变为凝胶, 将凝胶撕碎, 在研钵中反复挤压洗涤, 以除去其中的游离酸和未络合的锆盐, 收率由络合树脂的锆含量与所加锆盐锆之比值确定^[3]。

* 1994-12-30 收稿; 1995-12-10 修回

1.3 由游离磷酸、PVA 和锆盐制备络合树脂

将 PVA 溶解在蒸馏水中，加入计算量的 $Zr(NO_3)_4$ ，在搅拌下在 70 ℃ 加入所需 85% 正磷酸，反应条件如表 3 所示。用筛网过滤生成的凝胶^[4]，用去离子水反复洗涤，直至无游离酸为止，将凝胶过滤后在减压下在 70 ℃ 干燥 5h，产物的收率根据锆的元素分析来确定。

Tab.2 Synthesis of Zr(IV)–Phos–PVA complex resin*

No	a (mol%)	Zr(NO ₃) ₄ (mol)	pH	b (g)	DPG (mol%)	No	a (mol%)	Zr(NO ₃) ₄ (mol)	pH	b (g)	DPG (mol%)
1	12.34	0.21	1	18.38	4.68	6	30.50	0.17	1	14.88	49.00
2	15.00	0.21	1	18.38	10.00	7	30.50	0.26	1	22.76	36.00
3	18.19	0.21	1	18.38	16.38	8	30.50	0.41	1	35.57	20.00
4	29.00	0.21	1	18.38	38.00	9	30.50	0.31	1	24.62	34.10
5	30.50	0.21	1	18.38	41.46	10	30.50	0.31	8	0.00	—

* a, b, DPG were mol% of Phos in Phos–PVA, and content of Zr in resin and dissociable phosphoric group respectively. Phos–PVA used were 1.00 mol, Reaction time of No 9 was 15 min, The others were 30min

Tab.3 Preparation of complex resin from free Phosphoric acid and PVA and Zr(NO₃)₄

No	H ₃ PO ₄ (mol)	Zr(NO ₃) ₄ (mol)	pH	b (g)	DPG (mol%)	No	H ₃ PO ₄ (mol)	Zr(NO ₃) ₄ (mol)	pH	b (g)	DPG (mol%)
11	0.05	0.11	1	9.02	5.00	14	0.15	0.34	1	27.91	15.00
12	0.11	0.25	1	20.52	11.00	15	0.17	0.38	8	0.00	—
13	0.13	0.29	1	23.88	13.00	16	0.17	0.38	1	31.01	17.00

2 结果

2.1 产物的结构和性质

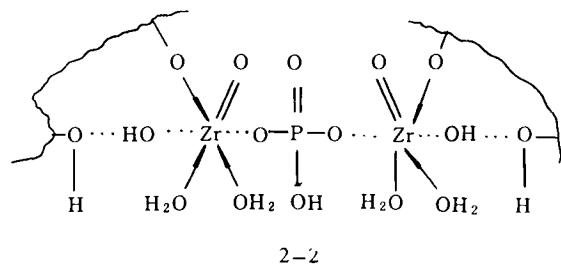
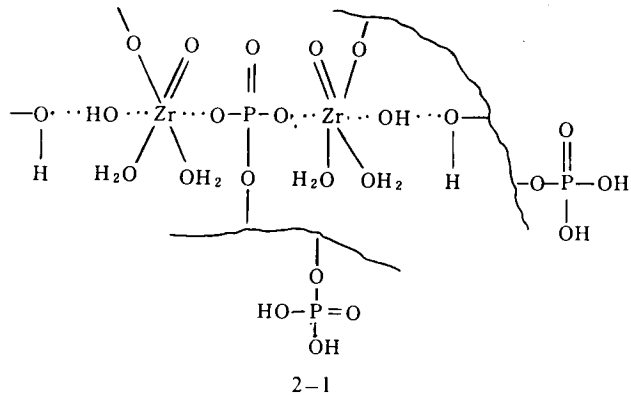
产物的结构是由红外光谱、元素分析以及将它的这些数据 and 模型反应产物比较后确定的。根据锆化学理论，锆盐首先发生水解，生成含氧锆离子 ZrO_2^+ ，这种离子然后和磷酸，聚乙烯醇反应，分别生成结构为 2-1 和 2-2 的产物，这种反应与硫酸和稀含氧氯化锆溶液的反应类似^[5]，因此可将这种反应作为(1)和(2)法的模型反应。络合树脂的红外光谱特征峰表明在 3402 ~ 3500、3500 ~ 3561、2320 cm^{-1} 处呈现三个宽吸收带，分别是由水、PVA、磷酸根的羟基伸缩振动所引起的。根据元素分析推算锆和水的摩尔比恰好是 1:2，即使将样品放在真空干燥器中，在 P_2O_5 存在下，在 70 ℃ 干燥 5h，样品中的水也不损失，这说明水与锆之间通过水的氧原子形成了配位键，这一事实可由已知结构的 H_2SO_4 与 ZrO_2^+ 的反应产物得到进一步的支持，它的结构在 3400 ~ 3465 cm^{-1} 也呈现一个宽吸收带，这是由于配位水的羟基的伸缩振动所引起的。在 1181、1079、1020 cm^{-1} 处的吸收带分别是 $P=O$ 、 $C-O-P$ 、 $O-P-O$ 的伸缩振动引起的，在(2)法中，因无 $C-O-P$ 存在，故在 1079 cm^{-1} 无吸收带出现，在另一模型反应中(磷酸与稀锆溶液反应)在 1181、1020 cm^{-1} 也出现相同吸收带， $Zr-O-P$ 、 $Zr-O-C$ 、 $Zr=O$ 的伸

振动分别在 512 ~ 577、619 ~ 633 以及 850cm⁻¹ 处出现吸收带。

两种方法合成的络合物树脂均为有韧性的白色固体，对水、盐溶液、大多数稀酸十分稳定，不溶于几乎所有的有机溶剂，但对碱不稳定，将这类树脂在 80 ℃ 长期加热也不破坏。

Tab.4 Elementary analysis of complex resin

No	Calculated (%)				Measured (%)			
	C	H	P	Zr	C	H	P	Zr
5	26.72	5.13	10.77	10.15	26.00	5.10	10.40	10.22
6	27.73	5.16	11.18	8.43	27.58	5.15	11.10	8.66
12	37.08	6.89	2.39	14.09	37.08	6.87	2.27	14.60
13	34.85	6.59	2.70	15.89	34.45	6.50	2.48	15.99



2.2 影响抗盐性的主要因素

研究表明，影响抗盐性的主要因素是可解离磷酸根含量、交联密度及水中含盐量。图 1(图中 a, a', a'' 分别为在去离子水, 0.5% 及 1%NaCl 溶液中, 交联密度为 10%) 是部分磷酸化的 PVA 络合交联树脂中, 可解离的磷酸根含量(DPG)与抗盐性的关系, 当交联密度一定时, 抗盐性随可解离的磷酸根含量增加而增加, 图 2(图中 a', b' 为在去离子水中, a, b 在 1%NaCl 水溶液中, 可解离磷酸根量分别是 49.00% 及 11.00%) 是交联密度与抗盐性的关系, PVA 的交联是通过锆离子来实现的, 因此交联密度能够通过分析锆的含量来确定, 交联密度为零时, PVA 不可能形成凝胶, 故吸水倍率极

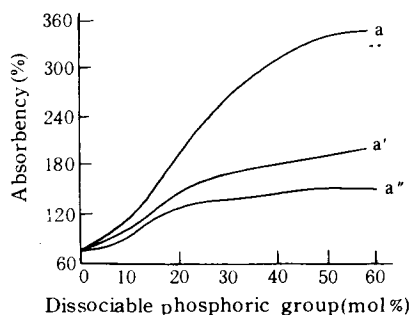


Fig.1 Relation of content of DPG with antisalticy

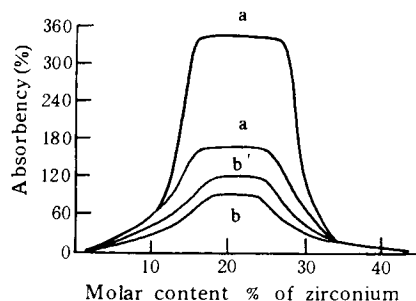


Fig.2 Relation of crosslink density with antisalticy

低, 随着交联密度增加抗盐性也增加, 不过, 含可解离磷酸根多的比少的增加的幅度大得多, 当交联密度为 8 ~ 12% 时, 抗盐性达最大. 若交联密度继续增加, 此时无论可解离磷酸根含量有多大, 抗盐性均迅速下降, 这是由于含水网结构的体积迅速减少的缘故.

参 考 文 献

- [1] Kaku Uehara, Kazuhiko Hosokawa. *Kobunshi Ronbushu*, 1982, 39(2): 87
- [2] Akio Kurose, Hirofusa Shirai. *Kobunshi Ronbushu*, 1980, 37(10): 657
- [3] 史慧明, 李玲颖. 稀有元素化学分析. 北京: 人民教育出版社, 1962 年
- [4] 周新禧. 超强吸水剂, 化学工业出版社, 1988 年
- [5] Blumenthal W B. *J Chem Education*, 1962, 39(12): 602

SYNTHESIS OF POLYVINYL ALCOHOL CONTAINING PHOSPHORIC GROUP WITH HIGH ABSORBENCY FOR SALT LIQUOR USING Zr(IV) AS CROSS-LINKING AGENT

LIU Derong, YAN Jie, LIU Xikui, LIU Xingyong

(Department of Chemical Engineering, Sichuan Institute of
Light Industry and Chemical Technology, Zigong 643033)

Abstract Two synthetic methods of polyvinyl alcohol with high absorbency for salt liquor were described: (1) Make partially phosphorylated polyvinyl alcohol crosslinking using Zr(IV) salt as crosslinking agents. (2) Make polyvinyl alcohol, free phosphoric acid and Zr(IV) salt forming crosslinking complex resin. The absorbency of synthesized complex resin for 1% NaCl liquors is above 100 times by both (1) and (2). It is fairly stable in water, salt solutions, great major dilute solutions of acid, and non-aqueous solvents. A structure of this complex resin was proposed on the basis of chemical analysis, IR spectra and the theory of zirconium chemistry and making it compare with those of model reaction.

Key words Polyvinyl alcohol Zr(IV) complex resins, Antisalticy polyvinyl alcohol, Phosphorylated polyvinyl alcohol