

聚乙烯醇在强碱性水溶液中与 Fe(III) 离子间的 配位-交联反应*

程传焯

庄锦树 苏英草

(福建师范大学化学系,福州,邮政编码: 350007) (福建师范大学高分子研究所,福州,邮政编码: 350007)

摘 要

在不断搅拌 $1 \times 10^{-4} \text{m}^3$ $\text{pH} > 13$ 的 5% PVA 碱性水溶液中, 缓慢地添加 $1 \times 10^{-4} \text{kgFeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 溶液中即析出红棕色树胶状物。以 XPS、ESR 和 IR 等研究该析出物的组分及其形成过程。推定 PVA 部分羟基在上述条件下发生脱质子反应而提供 L^- 配位体, Fe(III) 盐水解生成初生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的 Fe^{3+} , 它既有空轨道, 又有较强的正电场, 故能吸引 PVA 高分子配位体 L^- 上的氧而形成 $\text{O} \rightarrow \text{Fe}$ 配位键, 从而发生 L^- 与 Fe^{3+} 离子间的交联反应, 生成多核 Fe(III)-PVA 配位聚合物而析出红棕色树胶状物。

关键词 聚乙烯醇、初生氢氧化铁、配位聚合物

关于聚乙烯醇的物理和化学性质, 前人已作了许多研究。但 PVA 价格较便宜, 在市场上又易买到, 所以笔者仍以它为对象, 进一步研究它的化学特性, 以求开发新的应用途径。在此过程中, 发现 PVA 与 12-钼磷酸具有光致变色的特性^[1], 是非银盐体系照像材料将可开发的内容之一; 在一定的 pH 值条件下, PVA 与 Cu^{2+} 离子形成绿色包合物, 用于 Cu^{2+} 含量的分光光度法测定^[2]; 在 $12 \leq \text{pH} < 13$ 的水溶液中, PVA 能与 Cr^{3+} 离子发生配位反应, 便于富集水中的 Cr^{3+} 而回收; 从 PVA 保护疏水性氢氧化铁的研究中提出了一个有别于吸附理论的另一机理^[3]; 本文发现 PVA 在 $\text{pH} > 13$ 的碱性水溶液中能与 Fe(III) 离子间发生配位与交联反应, 从而引起 PVA 改性, 这在保护土壤, 防止水土流失方面具有一定的作用。由此可见, 以 XPS、ESR、IR、磁化率、吸水率、溶胀度和交联点间平均分子量的测定和计算等研究红棕色树胶状物的组分及其形成过程, 显然具有一定的理论和实用意义, 然而目前尚未见到这方面内容的报导。

实 验 部 分

1. 仪器与试剂

仪器: Np-1 型 X-射线光电子能谱仪(沈阳); ER-420 电子自旋共振仪(西德); PE-577 红外光谱仪(美国); 磁化率测定仪(英国进口零件, 中国科学院福建省物质结构研究所自装); 差热分析仪(中国科学院福建省物质结构研究所自装), 误差为 $\pm 100 \mu\text{v}$, 升

* 1991年4月15日收到

温速率 10°C/min, 参比物 Al₂O₃; 760 型电泳仪(福州); JQH-T1800 型氦氖激光器(国产)。

试剂: 聚乙烯醇(PVA)系日本进口分装, 牌号-124, 平均聚合度 2400—2500, 水解度 98—99%; FeCl₃·6H₂O(AR); NaOH(AR)。

2. 试样的制备和测试

(1) 在不断搅拌的 $1 \times 10^{-4} \text{m}^3$ $8 \leq \text{pH} < 13$ 5% PVA 碱性水溶液中, 缓慢地添加 $1 \times 10^{-4} \text{kg}$ FeCl₃·6H₂O, 所得红棕色透明溶液涂布于聚乙烯薄膜上, 在室温下静置一周, 然后放入干燥器中至恒重的包合物固体膜^[3]即为试样(a)。分别进行 XPS、ESR、IR 等分析。

(2) $1 \times 10^{-4} \text{m}^3$ $\text{pH} > 13$ 的 5% PVA 碱性水溶液在搅拌下加入 $1 \times 10^{-4} \text{kg}$ FeCl₃·6H₂O, 溶液中即析出红棕色树胶状物。取出该析出物反复用蒸馏水在 100°C 水浴中溶洗干净, 再以试样(a)的同样操作进行至恒重为试样(b)。除了进行试样(a)同样的分析外, 还分别进行热分析、磁化率、吸水率、溶胀度和交联点间平均分子量的测定和计算。

结果与讨论

1. 红棕色树胶状物的组分

(1) X 射线光电子能谱分析: 试样(a)和(b)的 XPS 测定结果如图 1(a、b)所示。观察试样(a)的 Fe³⁺2P 电子能谱, 看到了 Fe³⁺2P_{3/2} 的电子结合能为 713.9eV, 主要的铁组分是氢氧化铁。试样(b)的 Fe³⁺2P_{3/2} 电子能谱有双峰, 电子结合能分别为 713.9 和 711.6 电子伏, 两峰间隔 2.3eV。比较以上试样的 Fe³⁺2P_{3/2} 电子能谱, 发现试样(b)中有一 Fe³⁺2P_{3/2} 的电子结合能 713.9eV 与试样(a)的相同, 说明它也是铁的氢氧化物, 但另一 Fe³⁺2P_{3/2} 电子结合能 711.6eV 有化学位移。同时又见试样(a)的 O_{1s} 电子结合能为 531.7 eV, 试样(b)中的 O_{1s} 电子结合能分别为 531.7 和 532.6 eV, 即后者有一 O_{1s} 电子结合能较试样(a)的升高 0.9eV。X-射线光电子能谱的化学位移反映分子中原子的电荷分布^[4]。因此, 试样(b)中 Fe³⁺2P 电子结合能降低 2.3eV 及 O_{1s} 电子结合能升高 0.9eV, 表明 PVA 分子有些羟基上氧的孤对电子, 部分转移到氢氧化铁的铁原子上。在配合物的形成过程中, 电子电荷从给体非键轨道转移到受体未完全占有轨道时, 必然显示出相应原子的电子结合能化学位移, 即给体原子的电子结合能升高以及受体原子的电子结合能降低^[4]。由此可知, 试样(b)中有 O → Fe 配位键存在。可以认为, 当 $\text{pH} > 13$ 5% PVA 碱性水溶液添加 FeCl₃·6H₂O 时, 溶液中 Fe(III) 盐水解生成初生氢氧化铁的 Fe³⁺, 能与 PVA 分子羟基上的氧发生配位反应。

(2) 电子自旋共振谱测定: 试样(a)和(b)分别在低温(77K)及室温(293K)的 ESR 测定结果, 见图 2(a、b)。不难看出, 试样(a)未出现电子共振信号。由此推测, 当 $1 \times 10^{-4} \text{m}^3$ $8 \leq \text{pH} < 13$ 的 5% PVA 碱性水溶液添加 $1 \times 10^{-4} \text{kg}$ FeCl₃·6H₂O 时, 由于 Fe(III) 盐水解生成的多核初生氢氧化铁被 PVA 包容后, 其中 Fe³⁺ 与 Fe³⁺ 之间的距离很近, 彼此电子产生的反磁性相互作用较大, 使它们的顺磁性 with 反磁性相互抵消, 则电子自旋磁矩矢量和为零, 故未能出现电子共振信号。然而, 试样(b)在低温及室温都出现

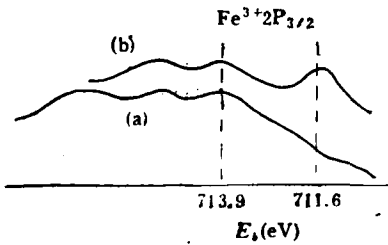


Fig. 1 XPS of Fe(III)

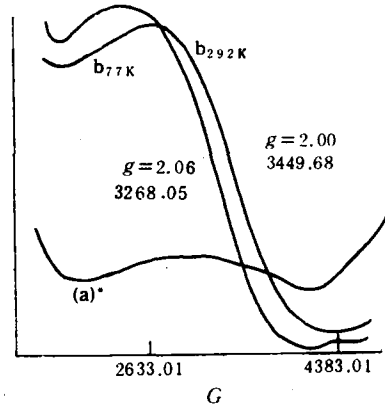


Fig. 2 Spectra of electron spin resonance
* The spectrum of ESR for sample (a) is identical with background, this shape is due to oxidation of cavity wall

电子自旋共振信号, Fe^{3+} 微分谱线的 g 值分别等于 2.06 和 2.00。 g 值变化与键的本性有关^[9]。 比较试样(a)与(b)的 ESR 测定结果, 显然, $Fe(III)$ 盐在以上试样制备过程中水解生成氢氧化铁的 Fe^{3+} , 在试样(a)与(b)中所处的环境不同。 根据资料报告, NH_4Y 型分子筛中杂质 Fe^{3+} 的 ESR 谱有一 g 值等于 2.1, 对应的 Fe^{3+} 是与三个骨架氧和三个 OH^- (或 H_2O) 上的氧组成一个八面体环境^[9], 该 g 值与试样 (b) 微分谱线的 g 值等于 2.06 极为接近。 由此推定, 试样(b)中氢氧化铁的有些 Fe^{3+} 与 PVA 部分羟基上的氧也组成一个新的环境, 即有 $O \rightarrow Fe$ 配位键形成。

(3) 红外光谱分析: 在 PVA 与试样(a)以及试样(b)的红外光谱分析中, 这些试样位于指纹区的有关振动频率 (cm^{-1}) 如图 3 所示。 比较它们在该频率区的吸收峰, 发现试样(b)出现二个新的吸收峰, 振动频率分别为 690 与 $580cm^{-1}$, 显然, 它们是氢氧化铁的有些 Fe^{3+} 与 PVA 部分羟基上的氧形成 $Fe^{3+}-O^-$ 键的特征振动频率; 而且 $C-O$ 键振动吸收峰有变形和位移。 这与上述 XPS、ESR 的分析及解析基本一致。

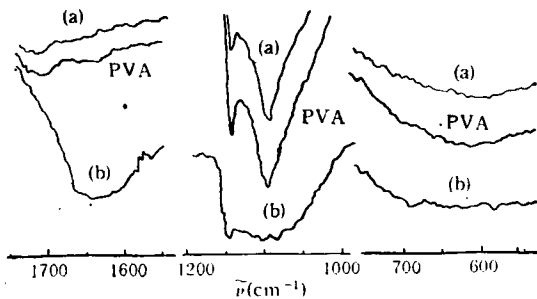


Fig. 3 Infrared spectrum (wave-bands concerned).

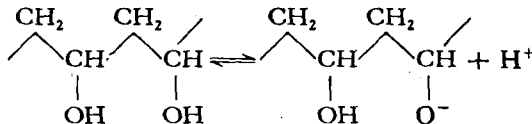
(4) 水溶性试验: 将 PVA 与试样(b)分别放入水中, 前者在 $100^\circ C$ 水浴加热 2h 完全溶解而成为均匀的透明溶液, 后者加热至 4h 也不溶解, 失去了原 PVA 的亲水性, 表征

试样(b)中的 PVA 存在交联结构。从试样(b)不溶于碱,但能溶解在盐酸中,可以认为,该交联结构与 Fe(III) 盐水解生成的氢氧化铁有关。

根据以上的测试和解析, $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ $\text{pH} > 13$ 的 5% PVA 碱性水溶液添加 $1 \times 10^{-4} \text{ kg FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fe(III) 盐水解生成初生多核氢氧化铁,其中有些 Fe^{3+} 与 PVA 部分羟基上的氧发生配位反应而交联,生成多核 Fe(III)-PVA 配位聚合物,即红棕色树胶状物的组分。于是试样(b)的分解温度 256°C 比 PVA 的 213.4°C 明显地升高。

2. 多核 Fe(III)-PVA 配位聚合物的形成过程

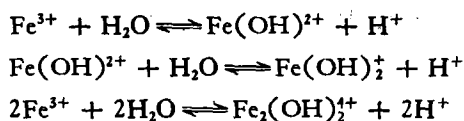
(1) PVA 部分羟基在 $\text{pH} > 13$ 的碱性水溶液中发生脱质子反应而提供 L^- 高分子配位体: 从 $\text{pH} = 6$ 或 12 的 5% PVA 水溶液在 U 形管中的电泳试验,以氩氛激光束照射 PVA 水溶液产生丁铎尔效应的现象,发现前者的 KCl-PVA 水溶液界面在电泳试验前后未变,而后者负极的 KCl-PVA 水溶液界面在电泳试验 26min 后下降约 2.5 cm。由此推定, PVA 在水溶液中存在如下平衡,即



简记 $\text{HL} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$ 。有关资料报道, $K_a = \frac{[\text{L}^-][\text{H}^+]}{[\text{HL}]}$, $\lg K_a = -10.67^{[6]}$ 。当 PVA 水溶液滴加氢氧化钠水溶液时,平衡向右方移动,即 $\text{HL} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}_2\text{O}$, 该反应的平衡常数 K , 就是 L^- 的水解平衡常数 K_b 的倒数,也就是说 $K = \frac{1}{K_b} = \frac{K_a}{K_w} = 2138$ 。

当 PVA 水溶液的 $\text{pH} = 6$ 时, $\frac{[\text{L}^-]}{[\text{HL}]} = 2138 \times 10^{-8} = \frac{1}{4.68 \times 10^4}$, 显然,在这种情况下下的电泳试验,难于观察到 KCl-PVA 水溶液界面在通电前后的变化;然而,当 PVA 水溶液的 $\text{pH} = 12$ 时, $\frac{[\text{L}^-]}{[\text{HL}]} = 2138 \times 0.01 \times 0.9 \approx \frac{19}{1}$; 当 $\text{pH} = 13$ 时, $\frac{[\text{L}^-]}{[\text{HL}]} = 2138 \times 0.1 \times 0.77 \approx \frac{165}{1}$, 该比值已达到了可观的程度。这里的计算仅是以一级电离平衡为基础,实际上 PVA 可能还有二级、三级的电离现象。根据这些计算得知,当 PVA 水溶液的 $\text{pH} \geq 12$ 时,该溶液的电泳试验会明显地出现负极的 KCl-PVA 水溶液界面下降的现象,而且红棕色树胶状物可在 $\text{pH} > 13$ 的 5% PVA 碱性水溶液中添加 Fe(III) 盐的条件下形成。

(2) Fe(III) 盐在 $\text{pH} > 13$ 的 5% PVA 碱性水溶液中水解生成初生多核氢氧化铁: 当水溶液中 Fe^{3+} 的浓度为 $3.7 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 时,根据 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{固}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$ 和 $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1.1 \times 10^{-36}$ 的计算得知, Fe^{3+} 在该溶液中开始产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀和完全沉淀的 pH 值分别为 2.8 和 4.2。而试样(a)是 $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ $8 \leq \text{pH} < 13$ 的 5% PVA 碱性水溶液添加 $1 \times 10^{-4} \text{ kg FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 所形成的包合物红棕色透明溶液,该溶液的 pH 值均在 3 以上。由此可知, $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ $\text{pH} > 13$ 的 5% PVA 碱性水溶液添加 $1 \times 10^{-4} \text{ kg FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时,该溶液中已达到生成初生多核氢氧化铁的条件,即



最后析出红棕色的胶状氢氧化铁 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。由此可见,所生成的氢氧化铁实际上是多核的。

(3) 配位与交联: 由于上述 PVA 部分羟基脱质子氧既有孤电子对,又带负电荷,使 L^- 具有高分子配位体的特性。而 $\text{pH} > 13$ 的 5% PVA 碱性水溶液所添加的 Fe^{3+} , 它的价电子层结构为 $3d^5 4s^0 4p^0$, 即有五重简并的 $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道, 所占有 5 个电子是半充填的, 这样的电子分布为高自旋, 而 $4s, 4p$ 和 $4d$ 均是空轨道; 此外, Fe^{3+} 离子半径为 0.06nm, 具有较强的正电场。显然, Fe^{3+} 离子是一个很好的配合物形成体。从试样(b)的磁化率测定而计算的有效磁矩 $(\mu_{\text{eff}}) = 3.82\text{BM}$, 则 $n = 2.95 \approx 3$ 。由此推定, 当 Fe^{3+} 离子加入 $\text{pH} > 13$ 的 5% PVA 碱性水溶液时, 由于溶液中的 PVA 高分子配位体 L^- 上的氧分别沿 $\pm x$ 和 $\pm y$ 的方向向 Fe^{3+} 离子接近, 则 $d_{x^2-y^2}$ 首当其冲, 排斥最大, 能量最高, 其它的依次为 $d_{xy}, d_{z^2}, d_{yz}, d_{zx}$, 在这种情况下, 引起了原有的五重简并 d 轨道分裂成 4 组, 电子分布也从原来的高自旋变成低自旋。于是 PVA 分子部分羟基脱质子氧的孤电子对, 部分可以填入 $3d, 4s$ 或 $4p$ 轨道上, 即填入任一 dsp^2 杂化轨道中, 形成具有部分离子键性质的配位键, 从而发生 L^- 与 Fe^{3+} 离子间的交联反应, 生成介于内轨型和外轨型之间的多核 $\text{Fe}(\text{III})$ -PVA 配位聚合物。

3. 红棕色树胶状物的得率、吸水率、溶胀度与交联点间平均分子量

(1) 红棕色树胶状物得率: 它与水溶液的 PVA 浓度关系见表 1, 与 5% PVA 碱性

Tab. 1 Relation for yield of reddish brown resinoid substance with conc. of PVA

Samp.	PVA aq. soln		NaOH (kg)	$\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (kg)	Separated resinoid (kg)	Per PVA (wt. %)
	(kg/m ³)	(m ³)				
b	50	1×10^{-4}	2.5×10^{-4}	1×10^{-4}	2.2×10^{-4}	4.4
b ₁	40	1×10^{-4}	2.5×10^{-4}	1×10^{-4}	1.6×10^{-4}	4
b ₂	30	1×10^{-4}	2.5×10^{-4}	1×10^{-4}	8×10^{-5}	2.7
b ₃	20	1×10^{-4}	2.5×10^{-4}	1×10^{-4}	2×10^{-5}	1
b ₄	0	1×10^{-4}	2.5×10^{-4}	1×10^{-4}	Precipitate	/

Tab. 2 Relation for yield of reddish brown resinoid substance with pH of PVA basic aq. soln

Samp.	5% PVA aq. soln		$\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (kg)	Separated resinoid (kg)	Per PVA (wt. %)
	(m ³)	pH			
c ₁	1×10^{-4}	3	1×10^{-4}	0	
c ₂	1×10^{-4}	6	1×10^{-4}	0	
a ₁	1×10^{-4}	8	1×10^{-4}	0	
a ₂	1×10^{-4}	12	1×10^{-4}	0	
b	1×10^{-4}	>13	1×10^{-4}	2.2×10^{-4}	4.4

* The derivation of $\text{pH} \leq 0.3$

水溶液的 pH 值关系见表 2。从表 1 和表 2 可知, 红棕色树胶状物的得率随 PVA 浓度变大而增加, 但与水溶液的 pH 值关系不如前者明显, 只是到 pH > 13 时才有红棕色树胶状物析出。如果 pH > 13 水溶液中 PVA 的聚合度为 500 或 800, 即使添加 Fe³⁺ 也不出现红棕色树胶状物, 说明红棕色树胶状物的析出尚与 PVA 的聚合度有关, 即 PVA 的聚合度不宜太小。

(2) 红棕色树胶状物的吸水率、溶胀度和交联点间平均分子量: 将表 3 恒重的红棕色树胶状物投入蒸馏水达溶胀平衡后, 测定各试样溶胀平衡后的重量 W_s 和溶胀前的干重 W_d 等数据, 然后按下列公式计算:

$$\text{红棕色树胶状物中水的体积分数 } H = \frac{(W_s - W_d)}{\left[(W_s - W_d) + \frac{W_d}{1300} \right]} \quad (7), \text{ 式中 } 1300 \text{ kg/m}^3$$

为 PVA 的密度。

$$\text{平衡重量吸水率 } S\% = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100\%.$$

聚合物平衡摩尔吸水率 $M = \frac{(W_s - W_d)/18}{W_d/44.1}$ (mol 水 / mol PVA 链节单元), 式中 18 为 H₂O 的分子量, 44.1 为 PVA 的链节单元分子量。

$$\text{红棕色树胶状物溶胀度 } Q = \left(\frac{W_s - W_d}{d_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{W_d}{d_{\text{PVA}}} \right) / \frac{W_d}{d_{\text{PVA}}}.$$

红棕色树胶状物交联点间平均分子量 M_c 与溶胀度的关系式为:

Tab. 3 Measuring result of water absorption, swellability, avg. mol. wt. between bind point for resinoid substance

Resinoid	Water abs. (M) mol H ₂ O (mol chain elem)	Water abs. of wt(S) (%)	Volume fraction of H ₂ O cont. (H)	Avg. mol. wt. BET bind point (Mc)	Swellability (Q)
b	4.40	182	0.70	1060	3.37
b ₁	7.04	288	0.79	2875	4.74
b ₂	7.46	325	0.81	3724	5.19
b ₃	13.48	550	0.98	13007	8.14

$$\frac{Q^{5/3} - Q/2}{M_c \bar{v} / 1000 V_1} = \left(\frac{1}{2} - \chi \right) + \frac{1}{3Q} + \frac{1}{4Q^2} \quad (8)$$

\bar{v} 称聚合物的偏比体积, $\bar{v}_{\text{PVA}} = 7.88 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$; V_1 (溶剂的摩尔体积) = $1.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$; χ 为 Flory-Huggins 聚合物-溶剂作用参数, $\chi_{(\text{PVA}-\text{H}_2\text{O})} = 0.494^{[9]}$ 。从表 3 不难看出, 红棕色树胶状物的吸水率、重量吸水率、含水体积分数、溶胀度、交联点间平均分子量等都随添加 Fe³⁺ 时的 PVA 浓度降低而增加。

参 考 文 献

[1] 程传焯、苏英草、无机化学学报, 1991, 2, 208

- [2] 程传焯、苏英草、分析化学, 1991, 19(1), 55
[3] 程传焯、苏英草、物理化学学报, 1991, 7(3), 375
[4] 黄赛棠编著, 电子能谱仪, 中国科学院干部进修学院出版, 1984, 103
[5] 游效曾编著, 结构分析导论, 北京科学出版社, 第一版, 北京, 1980, 522, 533
[6] Nobumasa Hojo, Hirofusa Shirai and Sadao Hayashi, *J. Polym. Sci., Part C*, 1974, 47, 299
[7] Kojima Y., Fuyuhata K. and Miyasaka K., *Journal of Appl. Polym. Sci.*, 1983, 28, 2401
[8] Hollinger G., Kuniak L. and Marchessault R. H., *Biopolymer*, 1974, 13, 879
[9] Nikolaos Peppas A. and Edward Merrill W., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 1763

THE COORDINATION CROSS-LINKAGE REACTION BETWEEN PVA IN STRONG BASIC AQUEOUS SOLUTION WITH Fe(III) ION

CHENG Chuanxuan

(Department of Chemistry, Fujian Normal University, Fuzhou, Post code: 350007)

ZHUANG Jinshu, SU Yingcao

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

ABSTRACT

The reddish brown resinoid substance was separated out, when 1×10^{-4} kg of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was added slowly to $1 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ of 5% PVA basic ($\text{pH} > 13$) aqueous solution with stirring. Its composition and forming process was studied by XPS, IR and ESR, etc. It follows that the deprotonic reaction of hydroxide group for PVA had taken place in above solution, and the coordination group for deprotonic oxygen of PVA had produced more. These ligands interact with some Fe^{3+} of ferric hydroxide while the ferric hydroxide in new emergence is forming, causing the formation of Fe (III)-PVA coordination polymer—the composition of the reddish brown resinoid substance.

Key words Polyvinyl alcohol, Ferric hydroxide, Coordination Polymer