

综 述

聚乙烯醇-碘复合物在水溶液中的形成

杨 琥^{*} 程镭时(南京大学化学化工学院介观化学教育部重点实验室,
高分子科学与工程系,南京 210093)

摘要: 聚乙烯醇(PVA)在碘-碘化钾混合水溶液中能形成蓝色复合物,该复合材料在人们日常生活中已广泛应用。本文综述了在稀溶液条件下聚乙烯醇-碘复合物的形成,并对其复合物形成的可能影响因素,如: PVA 的分子量、链结构的规整度、1,2-羟基结构、支链以及浓度、添加其它物质和反应时间等,进行了系统论述。从聚集模型观点看,在复合物中,碘主要是以线性多聚碘负离子形式存在的,如: I_3^- 和 I_5^- 等;而 PVA 链通过分子间氢键作用形成链间聚集将多聚碘负离子包裹在内而形成复合物。

关键词: 聚乙烯醇(PVA); 聚乙烯醇-碘复合物; 聚集模型

引言

单质碘易于同许多高分子化合物形成蓝色复合物,如: 淀粉、尼龙 66 和聚乙烯醇等。然而从应用角度看,聚乙烯醇-碘复合物最为引人注目。因为一方面, PVA 本身具有水溶性、低毒且可生物降解等特点^[1,2];另一方面,聚乙烯醇-碘复合物在工业上作为制备偏光薄膜的原材料已得到广泛应用^[3]。因此聚乙烯醇-碘复合物结构的研究倍受人们的关注。

而目前工业上制备聚乙烯醇-碘偏光膜的一般工艺是将现有浇铸成的聚乙烯醇薄膜常温下直接浸泡在一定浓度下的碘/碘化钾混合水溶液中,通过碘沉积的方法形成蓝色聚乙烯醇-碘复合物材料。因此,大多数化学工作者对聚乙烯醇-碘复合物结构的研究主要是通过对聚乙烯醇-碘薄膜的直接观察得到的^[3~7]。但在溶液状态下研究聚乙烯醇-碘复合物结构的报道却为数不多。然而,如果能在 PVA 溶液浇铸成膜过程中直接加入单质碘一步制备得到偏光膜,这无论是从工艺技术上,还是从节约成本上,均具有重要意义。因此,在溶液状态下,研究聚乙烯醇-碘复合物的形成及其结构同样具有积极作用。本文正是基于此,综述了前人在水溶液条件下,对聚乙烯醇-碘复合物的形成及其结构的研究。

1 聚乙烯醇-碘复合物的结构模型

聚乙烯醇在碘-碘化钾混合水溶液中形成蓝色复合物早在上世纪 20 年代就为人们所发现^[8,9],之后人们即对其结构及其形成机理展开了许多研究工作。研究发现在聚乙烯醇-碘复合物中,碘主要以线性多聚碘负离子形式存在,如: I_3^- 和 I_5^- 等,这一观点目前已为大多数学者广泛接受。而针对聚乙烯醇在复合物中的可能结构,以及复合物的形成机理,人们提出了许多不同的结构模型。其中最具有代表性的是螺旋模型^[10]和聚集模型^[11],如图 1 所示,这两个模型均在 1965 年分别由不同的研究者提出。

基金项目: 国家自然科学基金(20474026 50633030),教育部留学回国人员科研启动基金;

作者简介: 杨琥(1974—),男,现为南京大学副教授。主要研究方向为高分子溶液表征及高分子凝聚态结构的研究, Email: yanghu@nju.edu.cn.

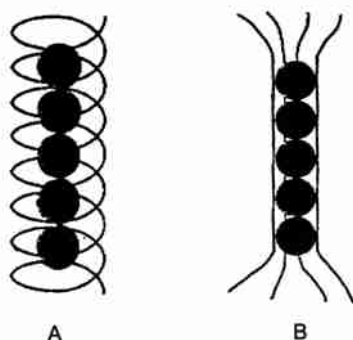
图 1 聚乙烯醇-碘复合物的结构模型^[7]A: 螺旋模型^[10]; B: 聚集模型^[11]

Figure 1 Model of formation of PVA-Iodine complexes A: Helix Model B: Aggregation Model

1.1 螺旋模型

螺旋模型是 Zwick^[10] 根据淀粉-碘复合物的螺旋结构模型提出的,他认为在复合物中聚乙烯醇以单链螺旋结构模式包裹线性多聚碘负离子形式存在,聚乙烯醇单链内部以分子内氢键相互作用,如图 1-A 所示。然而,到目前为止,人们并没有找到有力的实验事实来验证这一结构模型的合理性,尤其在溶液中高分子浓度较高的条件下,聚乙烯醇很难避免分子间氢键的形成而仅以单链螺旋结构形式存在,因此螺旋模型存在着很大的争议。

1.2 聚集模型

几乎在螺旋模型提出的同时,人们又提出了聚集模型来解释聚乙烯醇-碘复合物的结构。他们认为,聚乙烯醇在水溶液中,尤其较高浓度条件下,极易形成分子间氢键而发生高分子链间聚集,当浓度超过特定临界值时,聚乙烯醇由于链间聚集作用极易形成物理凝胶。因此他们认为聚乙烯醇在发生链间聚集过程中,多链聚集体间必然存在很多规则的长短不一的空隙,这时,多聚碘离子进入到这些空隙中而形成复合体。之后,随着人们对聚乙烯醇-碘复合物结构的深入研究,发现聚集模型适用于解释多种因素对其复合物结构的影响,而逐渐为人们所接受。因此本文以下主要从聚集模型出发来解释不同因素对其复合物结构的影响。

2 不同因素对聚乙烯醇-碘复合物结构的影响

2.1 聚乙烯醇链结构的影响

2.1.1 分子量^[12] 聚乙烯醇-碘复合物水溶液在可见光谱图中波长 620nm 处有特征吸收峰,显然吸收峰强度越大,表明形成复合物的量也增大。从图 2 中看到,随着聚合度增加分子量增大,在特征峰位置的吸收强度也增大,这说明分子量升高有利于复合物的形成。从聚集模型的观点看,在浓度一定的条件下,长链分子有利于分子间氢键的形成,加快了高分子链间发生聚集,从而易于复合物的形成。另外,从图 2 中还看到,不同温度条件下制备得到的聚乙烯醇(聚乙烯醇由于其单体乙醇分子结构中双键和羟基在同一碳原子上而不能稳定存在,因此聚乙烯醇通常是通过先聚合得到聚乙烯醇酯,再通过皂化作用间接得到的,这里不同温度条件下聚合是指聚乙烯醇酯的合成条件。),其形成复合物的分子量依赖性也不同,从图上看,聚合温度越低,复合物形成的分子量依赖性越大。而众所周知,在低温条件下聚合有利于得到高规整度的聚乙烯醇产物。由此可见,聚乙烯醇的规整度对复合物的形成也有着很大的影响。

2.1.2 聚乙烯醇链立体规整度的影响^[12~15] 高分子链根据其立体规整度的不同可分为:等规、间规和无规高分子。一般来说,在低温条件下易于聚合得到高间规度的聚乙烯醇样品,而间规聚乙烯醇由于其链结构的特点,极易形成分子链间氢键^[16~18],有利于高分子链间发生聚集。这就是图 2 中在低温条件下制备得到的聚乙烯醇其形成复合物的分子量依赖性更为强烈的原因。那么是不是存在这样的简单关系,间规程度越高,聚乙烯醇-碘复合物越容易形成呢?

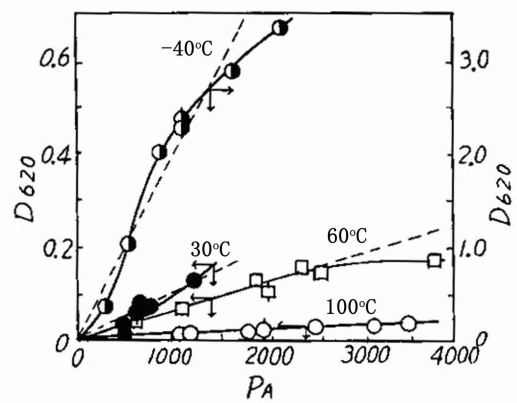


图 2 聚乙烯醇-碘复合物水溶液在可见光谱图中波长 620nm 特征峰吸收强度与在不同温度条件下聚合得到的聚乙烯醇的聚合度关系图

可见光光谱实验中, 聚乙烯醇, 碘和碘化钾的浓度分别是 1. 25g/L, 0.001 and 0.004mol/L。^[12]

Figure 2 Relationship between the absorbance for the PVA-iodine complex and degree of polymerization of PVA with different PVA samples having different polymerization temperature. The concentration of PVA, iodine and KI are 1.25g/L, 0.001 and 0.004mol/L respectively.

表 1 不同条件下聚合得到的不同规整度的聚乙烯醇产物^[13]

Table 1 Different PVA samples with different tacticity

Sample No	Polymerization conditions		DP ^a	Syndiotacticity ^b				Absorbance	
	Solvent	Temp. /°C		<i>r</i>	<i>rr</i>	<i>nr</i>	$\frac{rrr}{nnnn}$	<i>D</i>	$\lambda_{\max}$
S-PVA-1	None	60	2070	57.8	35.6	12.2	3.14	4.89	605
S-PVA-2		−40	2340	63.0	40.4	16.8	5.26	2.00	607
S-PVA-3		−40	2480	61.5	38.0	15.2	5.12	2.35	606
S-PVA-4	Hexane	60	514	58.5	34.4	13.2	4.01	4.47	602
S-PVA-5		30	1160	60.0	35.6	13.9	4.98	3.65	612
S-PVA-6	Heptane	60	590	58.7	34.6	12.5	4.15	5.00	599
S-PVA-7	Octane	−40	2440	62.7	39.2	15.1	6.45	2.82	613
S-PVA-8		60	760	58.4	34.3	13.2	6.32	4.00	599
S-PVA-9	Nonane	30	1490	58.7	34.8	11.7	3.99	4.93	600
S-PVA-10		−40	2160	61.3	38.6	16.6	4.83	1.73	610
S-PVA-11	Acetone	60	1340	55.9	31.8	10.4	2.38	1.01	607
S-PVA-12		30	1350	56.8	32.5	10.6	2.79	1.97	603
S-PVA-13	Methyl ethyl ketone	60	580	56.4	31.2	9.94	2.42	1.67	597
S-PVA-14		30	930	56.6	31.9	11.0	3.01	4.55	602
S-PVA-15	Methyl <i>n</i> -propyl ketone	60	540	55.7	32.0	10.6	2.68	1.45	594
S-PVA-16		30	330	57.4	32.8	11.1	3.01	4.02	600
S-PVA-17	M- <i>i</i> PK ^c	30	550	57.1	32.8	11.2	3.27	4.62	596
S-PVA-18	M- <i>i</i> BK ^d	30	210	56.3	33.0	10.6	3.05	3.10	596
S-PVA-19	Propyl aldehyde	60	90	57.8	33.1	11.1	3.52	0.48	580
S-PVA-20		−40	90	61.6	38.0	14.4	1.52	2.69	594
S-PVA-21	<i>n</i> B-Ald ^e	−40	100	61.0	37.2	14.7	6.10	3.36	593
S-PVA-22		60	40	56.0	31.3	11.0	3.65	0.49	571
S-PVA-23	<i>i</i> -Butyl aldehyde	30	60	58.4	34.1	12.7	3.31	1.65	575
S-PVA-24		−40	80	61.6	38.1	14.2	5.38	3.12	588
S-PVA-25	Heptaldehyde	60	380	58.0	33.8	10.8	3.67	0.92	579
S-PVA-26		−40	170	61.0	37.5	15.7	6.02	3.92	589
S-PVA-27	None ^f	−78	1150	63.8	40.8	—	—	1.19	606
A-PVA-1	Commercial PVA		2550	52.5	28.1	7.8	1.57	0.00	—
A-PVA-2			190	52.9	26.5	7.3	2.58	0.00	—

^a S-PVA from intrinsic viscosity of acetylated PVA using: $[\eta] = 8.91 \times 10^{-3} \text{ DP}^{0.62}$ (benzene, 30 °C). A-PVA from intrinsic viscosity of PVA using: $[\eta] = 7.50 \times 10^{-3} \text{ DP}^{0.64}$ (water, 30 °C); ^b From ¹³C NMR spectra of PVA in DMSO-*d*₆: *r* = *s*-(diad)%, *rr* = *s*-(triad)%, *nr* = *s*-(pentad)%, *nnnn* = isotactic pentad%; ^c Methyl *i*-propyl ketone; ^d Methyl *i*-butyl ketone; ^e η -Butyl aldehyde; ^f Photopolymerized using benzophenone-tetrahydrofuran system.

为了进一步量化描述聚乙烯醇高分子链中间规度与聚乙烯醇复合物形成的关系, Noguchi 等^[13] 合成了一系列具有不同间规程度的聚乙烯醇样品(如表 1 所示), 分别进行研究。发现答案并不是那么简单, 间规程度越高, 高分子链越易形成分子链间氢键, 也越有利于高分子链间发生聚集, 但从图 3 中可以看到, 聚乙烯醇复合物的形成却是随着间规度的增加先升高后降低, 即聚乙烯醇复合物形成的量与聚乙烯醇间规度间存在某一点而达到最大值。

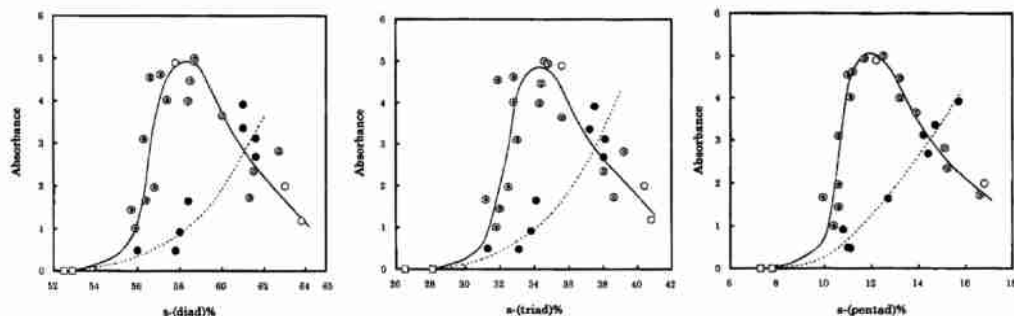


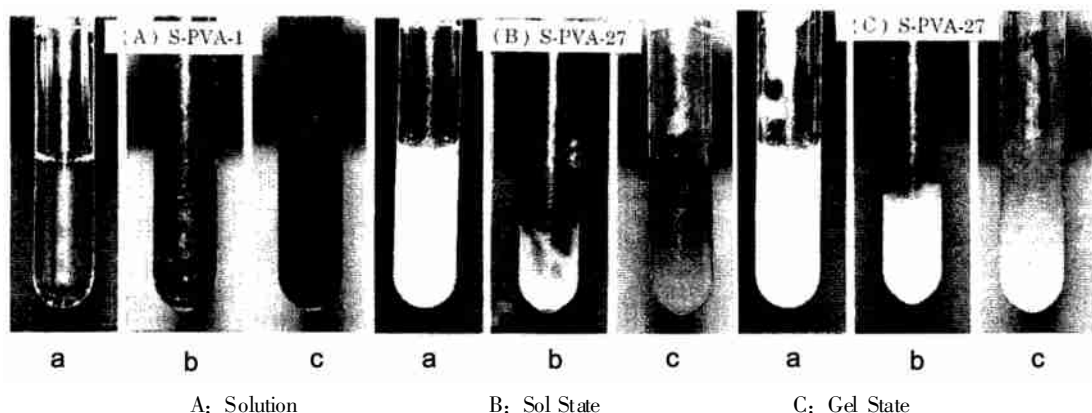
图 3 聚乙烯醇-碘复合物水溶液在可见光光谱图中特征峰吸收强度与聚乙烯醇样品间规程度的关系图
可见光光谱实验中, 聚乙烯醇, 碘和碘化钾的浓度分别是 1.25g/L, 0.001 and 0.004mol/L。

● 在醛中聚合制备的短链聚乙烯醇样品。^[13]

Figure 3 Relationship between the absorbance and the content of the syndiotactic diad, triad and pentad for different PVAs respectively. The concentration of PVA, iodine and KI are 1.25g/L, 0.001 and 0.004mol/L respectively.

● Polymerized in aldehydes which DP is quite low.

Noguchi 等认为, 随着聚乙烯醇间规度的增加, 高分子链由于链间氢键作用易于发生链间聚集, 聚乙烯醇复合物的含量随之增高而达到最大值; 但随着聚乙烯醇间规度的进一步增加, 链间聚集引起聚乙烯醇形成微凝胶, 而凝胶网络内部结构比较紧密, 碘离子由于没有足够的空隙而无法进入凝胶网络内部形成复合物, 从而造成聚乙烯醇复合物的含量下降。为了证明这一点, Noguchi 等做了一个简单的实验, 如图 4 所示, 首先准备三种不同状态的聚乙烯醇水合物: 真溶液(A)、溶胶态(B)和凝胶态(C), 在加入碘-碘化钾水溶液前三种聚乙烯醇水合物为透明或乳白色。加入碘-碘化钾水溶液后, 溶液状态下的聚乙烯醇水合物(A)马上变为蓝色, 指示聚乙烯醇-碘复合物已形成; 而溶胶态聚乙烯醇水合物(B)由于含有大量的聚乙烯醇微凝胶, 加入碘-碘化钾水溶液后颜色没有马上变蓝而是随时间逐渐变化; 而聚乙烯醇凝胶体系(C)加入碘-碘化钾水溶液后 48h 内颜色始终没有变化。这说明在凝胶状态下, 碘很难进入凝胶网络内部和聚乙烯醇形成复合物。从而也证明了聚集模型的可信性。



A: Solution

B: Sol State

C: Gel State

图 4 不同状态下的聚乙烯醇水合物加入碘-碘化钾水溶液前后, 水合物颜色变化情况指示图。

(a) 加入碘-碘化钾水溶液前; (b) 刚刚加入碘-碘化钾水溶液; (c) 加入碘-碘化钾水溶液 48h 后^[13]

Figure 4 The change of the PVA tube color before and after adding an iodine-KI aqueous solution.

(a) Before adding an iodine-KI aqueous solution; (b) just after adding an iodine-KI aqueous solution;

(c) 48h after adding an iodine-KI aqueous solution.

以上介绍的是间规聚乙烯醇的情况,那么等规聚乙烯醇与碘形成复合物的难易程度又是怎样呢? Kikukawa 等^[15]对等规聚乙烯醇-碘复合物进行了研究,发现随着聚乙烯醇链等规程度的增加,聚乙烯醇-碘复合物的形成难度也逐渐增大,与间规聚乙烯醇同碘的相互作用正好相反。这是由于聚乙烯醇链等规程度的增加,有利于形成分子链内氢键,从而减弱了链间聚集作用,不利于形成聚乙烯醇-碘复合物。

2.1.3 1,2-羟基结构^[15] 在聚乙烯醇主链上主要是以 1,3-羟基基团为主,但由于合成方法的不同,主链上还会含有一定数量的 1,2-羟基基团,虽然 1,2-羟基基团在主链上的含量不高,但对聚乙烯醇-碘复合物形成却产生很大的影响。从图 5 中可以看到,当 1,2-羟基基团含量超过 5%后,聚乙烯醇与碘已很难形成复合物。这是由于 1,2-羟基基团极易形成分子内氢键,从而一方面降低了高分子链间发生聚集的能力,另一方面阻碍了聚乙烯醇与碘负离子接近而形成复合物。另外,这也从侧面说明,形成聚乙烯醇-碘复合物还需要在聚乙烯醇主链上拥有一定长度的 1,3-羟基基团序列。

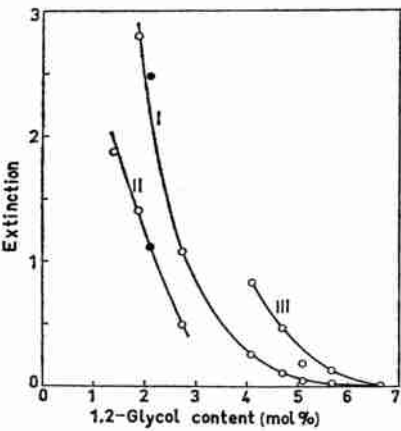


图 5 聚乙烯醇-碘复合物水溶液在可见光谱图中特征峰吸收强度与在不同条件下聚合得到的聚乙烯醇的 1,2-羟基基团含量关系图^[15]

Figure 5 Relationship between the absorbance for the PVA-iodine complex and 1,2-Glycol content of PVA with different PVA samples having different polymerization methods

2.1.4 支链的影响^[19,20] 聚乙烯醇在制备过程中由于链转移反应的原因,会生成部分支链,Imoto 等认为^[19],在反应过程中生成支链的概率很小,因此聚乙烯醇链上仅存在非常有限数目的长支链结构,Kikukawa 等认为^[20],长支链结构对聚乙烯醇-碘复合物的形成影响很小。但短支链结构在聚乙烯醇链上还是存在着相当的数目,而且 Kikukawa 等认为短支链结构的存在有可能会破坏聚乙烯醇-碘复合物的形成,但这一说法还有待进一步的实验支持。

2.2 其它因素对聚乙烯醇-碘复合物形成的影响

对于聚乙烯醇-碘复合物的形成,除了聚乙烯醇链结构本身有很大影响外,一些外部因素同样对其复合物的形成具有重要作用,如:浓度、添加其它物质和反应时间等。

2.2.1 浓度^[19] 从图 6 可以看到,在碘和碘化钾浓度一定时,随着聚乙烯醇浓度的增加,不同规格的聚乙烯醇样品(各样品详细规格请见表 2)在水溶液中与碘形成复合物的量也随之增加。从聚集模型的观点看,高分子浓度增加,发生聚集的能力也增强,导致聚乙烯醇易于与碘形成复合物。另外,从图 6 还可以看到,不同聚乙烯醇样品随浓度的变化程度也是不一样的,这就是由于上述提到的不同高分子链结构会对复合物形成产生影响而造成的。

那么在聚乙烯醇浓度保持一定,聚乙烯醇-碘复合物的形成与碘的浓度关系又是怎样的呢?从图 7 中 I 号曲线可以看到,在碘浓度很低的情况下,复合物不能形成,当碘浓度升高到某一临界值后,随着碘浓度的升高,聚乙烯醇-碘复合物的形成也随之增加,当碘浓度升高到一定值后,聚乙烯醇-碘复合物形成的量不再随碘浓度增加而增加。这是由于在极低浓度下,碘负离子与聚乙烯醇形成的复合物的量太少而不足以被检测到,而随着碘浓度的增加,复合物形成的量也逐渐增加,当碘浓度超过某一临界值后,聚乙

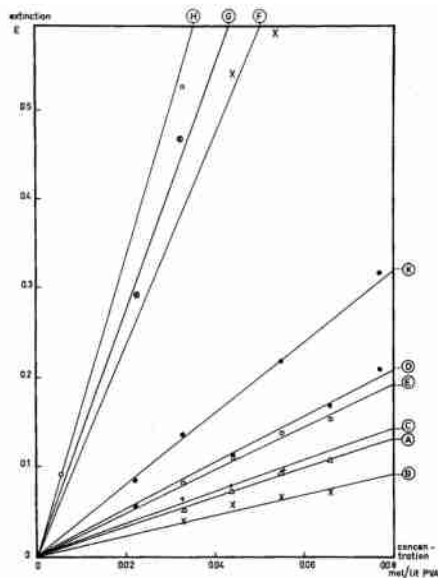


图 6 聚乙烯醇-碘复合物水溶液在可见光光谱图中特征峰吸收强度与不同规格的聚乙烯醇样品的浓度关系图。

碘和碘化钾的浓度分别是 1.6 和 6.4mmol/L。^[10]

Figure 6 Extinctions of PVA-iodine-KI aqueous solution as a function of the concentration of PVA.

The concentration of I₂ and KI are 1.6 and 6.4 mmol/L.

表 2 不同规格的聚乙烯醇样品^[10]

Table 2 Different PVA samples

Polycvinyl alcohol products used in this investigation the fiber-forming properties of which were studied previously

Designation	PVA product	Manufacturer	Viscosity (4% soln.), cpoise	Volatiles, %	Ash, % ^a	Degree of polymerization	Ester groups, mole-%	1,2-Glycol groups, mole-%	Iodine value, (mole/l.) ⁻¹	Gelling tendency	Starting vinyl ester
A	Mowiol N 70/96	Hoechst, Germany	20	5.5	2.7	1400	0.2	1.3	1.6	Low	Acetate
B	Polyviol W 28/20	Wacker, Germany	28	5.2	1.3	1900	1.2	1.3	1.1	Low	Acetate
C	Elvanol 75/51	DuPont, U.S.A.	51	5.5	1.2	2400	2.6	1.3	1.8	Low	Acetate
D	Elvanol 72/60	DuPont, U.S.A.	60	4.6	1.2	2750	0.65	1.2	2.6	Low	Acetate
E	Elvanol 71/30	DuPont, U.S.A.	30	4.9	1.3	1800	0.65	1.2	2.4	Low	Acetate
K	PVA-H	Kurashiki, Japan	30	7.9	5.7	1750	0.2	1.2	4.1	Medium	Acetate
F	NH-1030	Norsk Hydro, Norway	15	14.9	0.1	1030	0.2	0.6	11.8	High	Formate
G	NH-1800	Norsk Hydro, Norway	51	5.5	0.05	1800	0.3	0.6	13.8	High	Formate
H	CL-TNO 3500	Own lab preparation	65	11.1	0.6	3500	0.2	0.6	16.8	High	Formate

a After treatment with sulfuric acid.

烯醇链间由于发生聚集而产生的空隙与碘负离子结合的量已达到饱和, 因此聚乙烯醇-碘复合物的形成不再随浓度而增加。

2.2.2 添加其它物质^[10] 另外, 从图 7 中还可以看到, 在图 7 所描述的体系中还加入了相当量的硫酸, 这是由于在聚乙烯醇浓度较低的情况下, 不易发生链间聚集, 而硫酸根离子易于与聚乙烯醇链上羟基结合而促进了高分子链发生聚集作用。因此, 可以看到一些外加物质的加入, 是有利于聚乙烯醇-碘复合物的形成的。除了硫酸以外, 常用添加剂还有硼酸等。从图 7 中可以清楚地看到, 随着硼酸浓度的增加, 聚乙烯醇与碘形成复合物的能力迅速增加, 而碘浓度达到饱和值的数值也随之减小, 这是由于过高的硼酸浓度导致聚乙烯醇发生凝胶化, 而紧密的凝胶网络结构不利于复合物的形成。

2.2.3 反应时间^[21] 聚乙烯醇与碘在水溶液中发生反应形成复合物并不是能瞬间完成的, 与反应时间也有很大的关系, 其反应动力学过程还有待进一步的研究, 但从复合物形成过程的时间依赖性看, 可以定

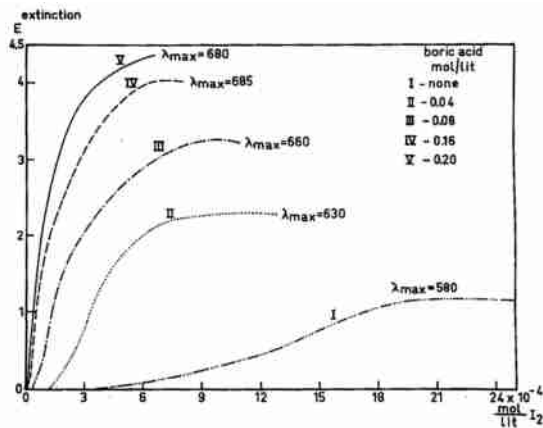


图 7 聚乙烯醇-碘复合物水溶液在可见光光谱图中特征峰吸收强度与不同规格的聚乙烯醇样品的浓度关系图
聚乙烯醇, 碘化钾和硫酸的浓度分别是 2. 7, 7. 2 and 40 mmol/L, PVA 样品为表 2 中所列的 B 号样品。^[10]

Figure 7 Extinctions of PVA-iodine-KI aqueous solution as a function of the concentration of I_2 .

The concentration of PVA-B base, KI and H_2SO_4 are 2. 7, 7. 2 and 40 mmol/L respectively. Sample: PVA-B in Table 2.

性地观察其反应历程。图 8 是聚乙烯醇-碘复合物水溶液在不同反应时间后的可见光光谱图, 图中 350 和 600nm 左右对应的吸收峰分别对应 I_3^- 和 I_5^- 的特征吸收峰。分别比较相同方法制备的聚乙烯醇-碘-碘化钾水溶液随反应时间的变化情况, 可以看到在反应初期 1 h 后, 主要生成的是 I_5^- , 随着反应的进行 240h 后, I_3^- 和 I_5^- 在复合物中的含量均有所增加, 但 I_3^- 的增加量尤为显著, 图 9 中从 I_5^- 和 I_3^- 相对含量随时间变化情况看, 在反应初期复合物中以 I_5^- 形式存在为主, 而在反应后期主要以 I_3^- 为主。但从反应

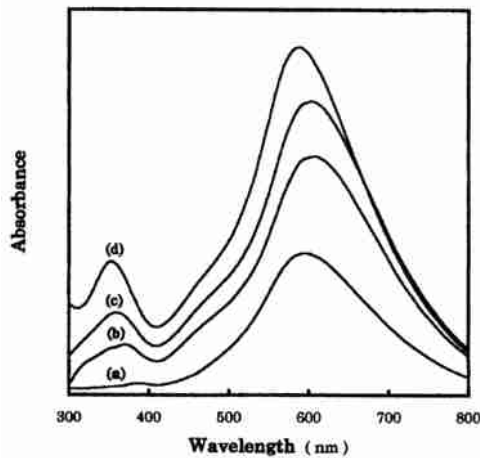


图 8 聚乙烯醇-碘复合物水溶液的可见光光谱图

(a) 溶解法制备聚乙烯醇-碘-碘化钾溶液 1h 后; (b) 混合法制备聚乙烯醇-碘-碘化钾溶液 1h 后;
(c) 混合法制备聚乙烯醇-碘-碘化钾溶液 240h 后; (d) 溶解法制备聚乙烯醇-碘-碘化钾溶液 240h 后。聚乙烯醇, 碘和碘化钾的浓度分别是 1. 25g/L, 0. 001 and 0. 004 mol/L。PVA 样品为表 1 中所列的 S-PVA-1 号样品。^[20]

Figure 8 Absorbance of PVA-iodine-KI aqueous solution as a function of the wavelength

(a) dis method, reaction time; 1 h; (b) mix method, reaction time; 1 h; (c) mix method, reaction time; 240 h;
(d) dis method, reaction time; 240h. The concentration of PVA, iodine and KI are 1. 25g/L, 0. 001 and 0. 004mol/L respectively. Sample: S-PVA-1 in Table 1.

式(1)和(2), 可以清楚地看到, 从反应历程的角度看, 应先生成 I_3^- 后生成 I_5^- , 这似乎和图 8 和 9 中可见光谱实验结果相矛盾, 这是为什么呢? 从聚集模型看, 聚乙烯醇链聚集首先发生在具有长程间规序列的链段, 这必然产生较长的有规空隙, 适合与多聚线性碘负离子如 I_5^- 结合形成复合物; 随着反应的进行,

大量短程间规序列的链段发生聚集,从而产生大量的 I_3^- 复合物。



另外,从图 8 和 9 中还看到,不同方法制备聚乙烯醇-碘-碘化钾水溶液,其反应历程虽然大体上相似,但变化程度却不相同。常规制备聚乙烯醇-碘-碘化钾水溶液的方法有:溶解法和混合法。其中溶解法制备溶液是指以碘和碘化钾混合水溶液作为溶剂直接溶解聚乙烯醇固体样品;而混合法是指分别制备两倍

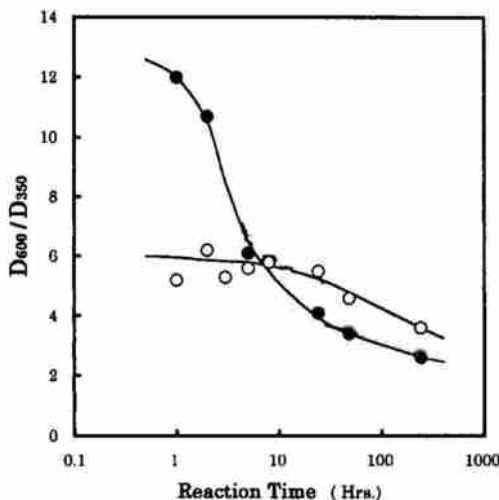


图 9 聚乙烯醇-碘复合物水溶液在可见光光谱图中波长 600nm 和 350nm 处吸收峰强度比随反应时间变化关系图
○混合法制备聚乙烯醇-碘-碘化钾溶液;●溶解法制备聚乙烯醇-碘-碘化钾溶液;聚乙烯醇,碘和碘化钾的浓度分别是 1.25g/L, 0.001 and 0.004 mol/L。PVA 样品为表 1 中所列的 S-PVA-1 号样品。^[21]

Figure 9 The ratio of Absorbance at 600 and 350 nm of PVA-iodine-KI aqueous solution as a function of the reaction time
○: mix method; ●: dis method; The concentration of PVA, iodine and KI are 1.25g/L, 0.001 and 0.004mol/L respectively.
Sample: S-PVA-1 in Table 1.

浓度的碘和碘化钾混合水溶液和聚乙烯醇水溶液,在以相同体积比混合制备得到与溶解法相同浓度的聚乙烯醇混合溶液。可以看到,在反应初期,溶解法制得的混合溶液中 I_5^- 和 I_3^- 相对含量,要远高于混合法;随着反应进行到后期,两种方法制备的溶液形成复合物中的 I_5^- 和 I_3^- 相对含量逐渐趋于一致。这是由于在溶液制备过程中,混合法中聚乙烯醇母液的浓度是溶解法直接制备得到聚乙烯醇溶液浓度的两倍,上文中已提到,浓度对复合物的形成有很大的影响,浓度的升高直接导致高分子链发生聚集的能力增强,从而引起复合物中 I_5^- 和 I_3^- 相对含量的变化。但是,可以设想,如果在计算反应时间前,通过加热完全破坏原已形成的由于分子间氢键引起的聚集作用,那这两种不同方法制得的聚乙烯醇混合溶液形成复合物的反应动力学过程应是完全一致的。

展 望

综上所述,本文分别从高分子本身链结构因素和外部条件两方面,根据聚集模型系统地介绍了聚乙烯醇-碘复合物在溶液中的形成。但是,文中所看到的实验事实,均是从聚乙烯醇稀溶液中得到的,这对于指导工业实际应用仍然存在很大的距离,亚浓溶液乃至浓溶液条件下聚乙烯醇-碘复合物在溶液中是如何形成的呢?另外,从分子角度看聚乙烯醇-碘复合物的结构及相互作用又是怎样的呢?最近, Yang 等^[22~24]在浓溶液条件下,制备了聚乙烯醇-碘复合物水凝胶,并通过流变、核磁及 X 光衍射等方法对聚乙烯醇-碘复合物结构在凝胶状态下,进行了研究。发现在该凝胶中聚乙烯醇-碘复合结构以物理凝胶点形式存在^[22];固体核磁结果表明,在形成的聚乙烯醇-碘复合结构中聚乙烯醇高分子链以反式构象为主,这预示着聚乙烯醇在复合结构中主要以伸直链形式存在,实验上进一步支持了聚集模型对复合结构的描

述^[23]; 而 X 光衍射结果进一步表明聚乙烯醇-碘复合物中可能还存在着更为复杂的有序结构^[24]。然而, 这些问题还有待进一步的研究。

致谢: 该课题得到国家自然科学基金(基金号 20474026 和 50633030)资助。

参考文献:

- [1] Sakurada I. Polyvinyl Alcohol Fibers. New York: Marcel Dekker, 1985.
- [2] Chiellini E, Corti A, Antone SD, et al. Prog Polym Sci, 2003, 28: 963.
- [3] Yosomiya T, Suzuki Y, Yosomiya R. Angew Makromol Chemie, 1995, 230: 171.
- [4] Miyasaka K. Adv in Polym Sci, 1993, 108: 91.
- [5] Takamiya H, Tanahashi Y, Matsuyama T, et al. J Appl Polym Sci, 1993, 50 (10): 1807.
- [6] Oishi Y, Yamamoto H, Miyasaka K. Polym J, 1987, 19(11): 1261.
- [7] 谷冈明彦. 维纶通讯, 1997, 17(3): 44.
- [8] Hemmen WO, Hachnel W. Ber Dtsch Chem Ges, 1927, 60: 1658.
- [9] Staudinger H, Frey K, Starck W. Ber Dtsch Chem Ges, 1927, 60: 1782.
- [10] Zwick M M. J Appl Polym Sci, 1965, 9: 2393.
- [11] Tebelev L G, Mikuř skii G F, Kordagina Y P, et al. Vysokomol Soyed, 1965, 7(1): 123.
- [12] Imai K, Matsumoto M. J Polm Sci, 1961, 55: 335.
- [13] Noguchi H, Jodai H, Ito Y, et al. Polym Inter, 1997, 42: 315.
- [14] Noguchi H, Jodai H, Yamaura K, et al. Polym Inter, 1998, 47: 428.
- [15] Kikukawa K, Nozakura S, Murahashi S. Polym J, 1971, 2(2): 212.
- [16] Horii F, Hu SH, Ito T, et al. Polymer, 1992, 33(11): 2299.
- [17] Masuda K, Horii F. Macromolecules, 1998, 31: 5810.
- [18] Masuda K, Kaji H, Horii F. Polym J, 2001, 33(2): 190.
- [19] Imoto S, Ukida J, Kominami T. Ibid, 1957, 25: 101.
- [20] Kikukawa K, Nozakura S, Murahashi S. Polym J, 1972, 3(1): 52.
- [21] Noguchi H, Jodai H, Matsuzawa S. J Polym Sci: Polym Phys, 1997, 35: 1701.
- [22] Yang H, Watanabe H, Horii H. Polymer Preprints Japan, 2005, 54(1): 1250.
- [23] Yang H, Horii F. Polymer Preprints Japan, 2005, 54(2): 3522.
- [24] Yang H, Luo Q, Horii F. Polymer Preprints Japan, 2006, 55(1): 858.

Formation of Poly(vinyl alcohol)-iodine Complexes in Solution

YANG Hu, CHENG Rong-shi

(Key Laboratory for Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education, Department of Polymer Science & Engineering,
School of Chem. & Chem. Eng., Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: PVA-iodine complexes could be formed in KI-iodine aqueous solution, which materials have been already applied widely in daily life. In this paper, the formation of PVA-iodine complexes in dilute aqueous solution has been reviewed. The effects of the degree of polymerization, stereo-regularity, 1, 2 glycol content, concentration of PVA, additional reagents and reaction time on the color development due to PVA-iodine complexes have been studied. From the viewpoint of aggregation mode, the structure of iodine in the complexes is linear polyiodine ions such as I_3^- and I_5^- , whereas PVA chains are readily to aggregate by intermolecular hydrogen bonding, and each polyiodine is surrounded by some parallelly-oriented PVA chains to form complexes.

Key words: Poly(vinyl alcohol) (PVA); PVA-iodine complexes; Aggregation model