

部分水解聚丙烯酰胺在铝镁氢氧化物上的吸附^{*}

侯万国 蔡西武 韩书华 孙德军 张春光

(山东大学胶体与界面化学国家教委开放研究实验室 济南 250100)

摘 要 研究了部分水解聚丙烯酰胺(PHPA)在具有永久正电荷的铝镁氢氧化物(AMH)上的吸附,考察了水解度(α)、pH、离子强度和温度等因素的影响.发现水解度增大,吸附量降低,pH增大,水解度低的样品 PHPA1($\alpha=2.4\%$)的吸附量增大,而水解度高的样品 PHPA2($\alpha=10.8\%$)和 PHPA3($\alpha=41.2\%$)的吸附量降低.电解质使 PHPA1 的吸附量降低,而使 PHPA2 的吸附量升高.温度升高,PHPA 的吸附量也升高,说明吸附是吸热过程.对吸附机理进行了探讨.

关键词 吸附,聚丙烯酰胺,铝镁氢氧化物,正电溶胶

聚合物在固体物质上的吸附一直是人们关注的研究领域,已做了大量的研究工作^[1,2],但所研究的吸附剂多是带永久负电荷或不带永久电荷的物质,而对带永久正电荷的吸附剂研究很少.铝镁氢氧化物(简称 AMH)是具有类水镁石结构的新型无机材料^[3,4],带有大量的永久正电荷,在催化^[5]、油田开发^[6]等领域有重要的应用前景.我们曾对 AMH 胶体材料的制备^[7,8]、性能^[4,9]等进行了研究.本文则研究部分水解聚丙烯酰胺(简称 PHPA)在 AMH 上的吸附,考察水解度、pH、离子强度和温度等因素的影响,以探讨带永久正电荷的吸附剂吸附聚合物的特殊性.

1 实验部分

1.1 主要样品

PHPA:大连同德化工厂生产的非水解体,按文献[10]方法提纯和水解,得到三个样品,粘度法^[11]测定分子量(M),双指示剂法^[12]测定水解度(α),编号及性能参数分别为:PHPA1 - $M=4.80 \times 10^5$, $\alpha=2.4\%$; PHPA2 - $M=4.80 \times 10^5$, $\alpha=10.8\%$; PHPA3 - $M=2.49 \times 10^6$, $\alpha=41.2\%$.

AMH 溶胶:按文献[7]方法制备,化学组成为: $Mg_{0.28}Al(OH)_{3.19}Cl_{0.37}$.

1.2 吸附实验

在锥形瓶中分别加 10mL PHPA 溶液和 10mL 浓度为 0.16 mol/L 的 NaCl 溶液,用 NaOH 或 HCl 溶液调节 pH,再加入 20mL pH 相同、浓度为 0.4% 的 AMH 溶胶, pH 可能会发生变化,再调节 pH.体系中 AMH 的浓度为 0.2%, NaCl 的浓度为 0.04 mol/L,算出 PHPA 的初始浓度(C_0),恒温震荡 24h,其间不断调节 pH 以保持恒值,吸附动力学实验证明,在此时间内吸附可达平衡.离心分离,取其清液,按文献[13]测定吸附平衡后 PHPA

^{*} 1997-03-17 收稿, 1997-07-30 修稿;得到山东大学跨世纪人才基金资助

的浓度(C),按下式计算吸附量(A):

$$A = (C_0 - C)V/m$$

式中, V 为吸附体系的体积, m 为 AMH 的质量. 吸附体系中加入 0.04mol/L 的 NaCl 是为提高离心分离效果.

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

实验发现,在所研究的浓度范围内,PHPA在AMH上的吸附等温线可分两个阶段.第一阶段, A 随 C 的增大,先增大,后趋于平衡;第二阶段, A 随 C 又急剧增大.图1和2绘出了几种条件下的吸附等温线.

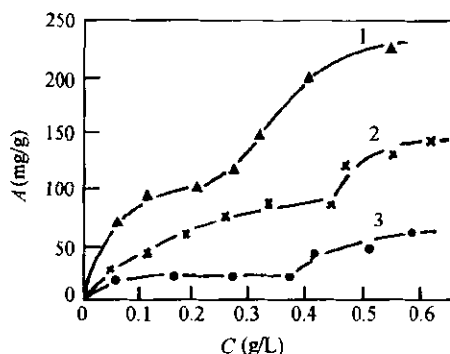


Fig. 1 The adsorption isotherm of PHPA on AMH at 30°C
1 PHPA1, pH11; 2 PHPA1, pH9;
3 PHPA2, pH9

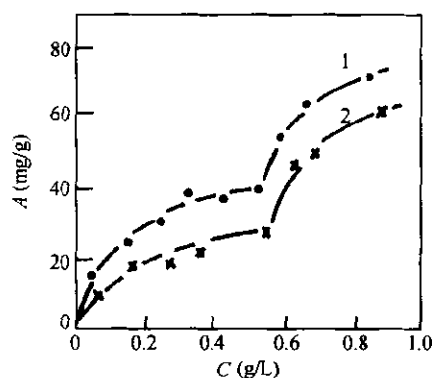


Fig. 2 The adsorption isotherm of PHPA3 on AMH at 30°C
1 pH8; 2 pH9

第一阶段形状类似于 Langmuir 等温线,按 $C/A = 1/(A_0K) + C/A_0$, 式中 A_0 为单分子层饱和吸附量, K 为吸附常数,以 $C/A \sim C$ 绘图,均得到较好的直线,说明第一阶段符合 Langmuir 等温线. AMH 带永久正电荷,反离子是 Cl^- 和 OH^- , 等电点在 11 左右^[7], PHPA 带负电荷, PHPA 可以通过离子交换方式交换出 Cl^- 和 OH^- , 靠静电引力吸附在 AMH 上, 另外, 氢键也是重要的吸附作用力.

第二阶段 A 再次升高的原因还不清楚,可能有两个:其一是发生了多分子层吸附,多分子层吸附的作用力主要是 PHPA 分子间的氢键作用和范德华引力;其二是吸附层发生重排,使 A 增大.一般认为前者的可能性较大.李卓美等^[14]研究聚苯乙烯磺酸盐在高岭土上的吸附时也得到同样结果.

2.2 水解度的影响

由图1可看出, α 增大, A 下降.这与带永久负电荷的海泡石上的吸附结果一致^[15],但下降幅度比海泡石大得多. α 增大, PHPA 分子带的负电荷增多,与 AMH 的静电作用力增强,仅从传统的作用力角度考虑 A 应增大.本文得到的反常结果可用吸附分子形态的变化来解

释. α 增大, PHPA 分子伸展, 无规线团密度降低, 这将引起 A 降低. 另外, 吸附的 PHPA 与溶液中自由分子相比, 会发生一定程度的变形^[15]. α 增大, PHPA 与 AMH 间的静电引力增大, 因这种吸引力较强, 使柔性很好的 PHPA 分子以比较铺展的状态吸附, 每个分子占据的面积较大, 也会使 A 下降, 这也可能是导致 A 下降幅度比在海泡石上大的主要原因.

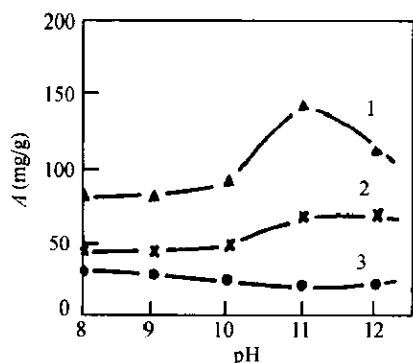


Fig. 3 Effect of pH on the amount of adsorption (30°C)

1 PHPA1, $C_0 = 0.4 \text{ g/L}$; 2 PHPA1, $C_0 = 0.2 \text{ g/L}$;
3 PHPA2, $C_0 = 0.2 \text{ g/L}$

2.3 pH 的影响

图 3 是 pH 对 A 的影响. pH 8~10 范围内, 随 pH 增大, α 很低的 PHPA1 的 A 变化不大或略有升高, 而在 pH 大于 10 后, A 明显增大; α 较高的 PHPA2, 随 pH 增大而降低. AMH 所带的永久电荷密度不随 pH 变化, 但净电荷密度随 pH 增大而减小, 与 PHPA 的静电引力降低, 这不利于吸附. pH 8~10 范围内, PHPA 的分子形态变化不大, 而在 pH 大于 10 后, 由于电解质 (NaOH) 的压缩作用使分子无规线团收缩^[16], 这有利于吸附. pH 的影响是二者综合作用的结果. PHPA1 带的电荷较少, 静电作用的影响相对较小, 分子形态的影响相对较大, 所以 pH 大于 10 后 A 明显增大. PHPA2 带的电荷较多, 静电作用的影响相对较大, 分子形态的影响相对较小, 所以 A 随 pH 而降低, PHPA3 也得到同样结果 (见图 2).

2.4 电解质的影响

图 4 是 NaCl 对 PHPA1 和 PHPA2 在 AMH 上吸附量的影响, 可见 PHPA1 的吸附量

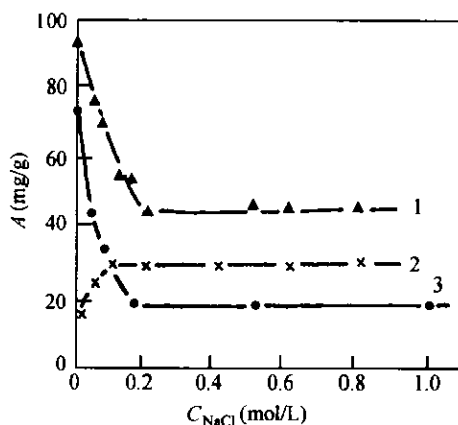


Fig. 4 Effect of NaCl on the amount of adsorption (30°C, pH 9.5)

1 PHPA1, $C_0 = 0.4 \text{ g/L}$; 2 PHPA2, $C_0 = 0.2 \text{ g/L}$;
3 PHPA1, $C_0 = 0.2 \text{ g/L}$

随 NaCl 浓度增大, 先下降, 后趋于恒值, 这个结果与 PHPA 在海泡石上的吸附相反^[15]. PHPA2 的吸附量随 NaCl 浓度增大先升高, 后趋于恒值, 这与 PHPA 在海泡石上的吸附结果一致^[15]. 产生这些相反结果的原因还不十分清楚, 初步分析认为, NaCl 的影响可分两个方面: 一是能压缩 PHPA 的无规线团, 这有利于提高 A ; 二是使吸附力减弱, 这对吸附不利. NaCl 对 PHPA2 分子线团的压缩作用较大, 这对吸附有利. 另外, PHPA2 的吸附力较强, 适当降低有利于吸附分子状态从铺展向线团转换, 这也有利于 A 增大, 所以 NaCl 使 PHPA2 的 A 增高. NaCl 对 PHPA1 的压缩作用较小, 分子形态的影响相对较小. PHPA1 的吸附力不很强, NaCl 使其降低后会明显影响吸附作用, 从而使 A 降低.

以上结果表明, 柔性高聚物与固体吸附剂的吸附力存在一个适当的强度范围, 吸附量

最大. 吸附力太大, 易使吸附分子铺展, 使 A 降低; 吸附力太小, 吸附趋势小, A 也降低.

2.5 温度的影响

图 5 是 PHPA1 在 pH9 和 11、45℃ 时的吸附等温线. 与图 1 比较可知, 温度 (T) 升高,

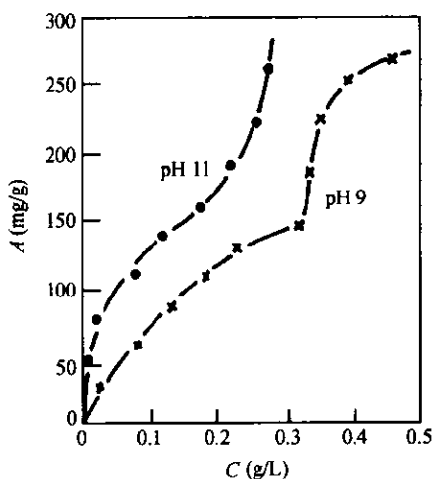


Fig. 5 The adsorption isotherm of PHPA1 on AMH at 45℃

PHPA 在 AMH 上的吸附量增大. A 随 T 升高说明吸附是吸热过程, 其驱动力是熵, 这与许多研究结果相一致^[17].

REFERENCES

- 1 Seto T, Rueh R J. Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption. New York: Marcel Dekker, Inc., 1980
- 2 Somasundaran P, Xiang Y. Adv Colloid and Interface Sci, 1994, 53:33~49
- 3 Constantino V R L, Pinnavaia T J. Inorg Chem, 1995, 34(4):883~892
- 4 Xia Chunyou(夏春友), Hou Wanguo(侯万国), Sun Dejun(孙德军), et al. J Inorg Chem(无机化学学报), 1996, 12(4):368~371
- 5 Guo Jun(郭军), Jiao Qingze(矫庆泽), Shen Jianping(沈剑平), et al. Acta Chimica Sinica(化学学报), 1996, 54(4):357~362
- 6 Zhang Chunguang(张春光), Hou Wanguo(侯万国), Sun Dejun(孙德军), et al. Drilling Fluid and Completion Fluid(钻井液与完井液), 1993, 10(3):1~19
- 7 Hou Wanguo(侯万国), Zhang Chunguang(张春光), Sun Dejun(孙德军), et al. Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 1995, 16(8):1292~1294
- 8 Han Shuhua(韩书华), Zhang Chunguang(张春光), Hou Wanguo(侯万国), et al. Colloid and Polym Sci, 1996, 274(9):860~865
- 9 Hou Wanguo(侯万国), Yu Yaoqin(于耀芹), Zhang Chunguang(张春光), et al. Chinese J Applied Chem(应用化学), 1996, 13(2):33~36
- 10 Wang Guoting(王果庭), Du Delin(杜德林), Zhang Chunguang(张春光). Oilfield Chem(油田化学), 1985, 2(2):87~95; 1986, 3(2):83~87
- 11 Zeng Lirong(曾利容), Lu Rong(陆荣). Chinese Chem Bull(化学通报), 1986, (12):29~31
- 12 Zeng Lirong(曾利容), Yao Kejun(姚克俊). Oilfield Chem(油田化学), 1986, 3(2):98~102
- 13 Scoggins M W, Miller J W. Soc Petrol Eng J, 1979, 6:151~154

- 14 Li Zhuomei(李卓美), Ye Qiming(叶启明), Yang Jingpeng(杨景鹏). *Polymer Communications*(高分子通讯), 1983, (3): 184~189
- 15 Zhang Chunguang(张春光), Hou Wanguo(侯万国), Wang Guoting(王果庭). *Acta Chimica Sinica*(化学学报), 1988, 46(9): 933~936
- 16 Lu Fusui(路福绥), Hou Wanguo(侯万国), Wang Guoting(王果庭). *Drilling Fluid and Completion Fluid*(钻井液与完井液), 1994, 11(5): 16~17
- 17 Gu Tiren(顾惕人). *J. Anhui Univ*(安徽大学学报), 1987, (1): 77~80

ADSORPTION OF PARTIAL HYDROLYZED POLYACRYLAMIDE ON ALUMINUM-MAGNESIUM HYDROXIDE

HOU Wanguo, CAI Xiwu, HAN Shuhua, SUN Dejun, ZHANG Chunguang

(Key Laboratory for Colloid and Interface Chemistry of State Education Commission,

Shandong University, Jinan 250100)

Abstract The adsorption of partial hydrolyzed polyacrylamide (PHPA) on aluminum-magnesium hydroxide (AMH) possessing permanent positive charges and effects of degree of hydrolysis(α), pH, ionic strength and temperature have been studied. The presence of multilayer adsorption of PHPA on AMH is found, and the amount of adsorption (A) decreases with increasing α of PHPA. With increasing pH the A of PHPA with lower α such as sample PHPA1 ($\alpha = 2.4\%$) increases and however the A of PHPA with higher α such as samples PHPA2 ($\alpha = 10.8\%$) and PHPA3 ($\alpha = 41.2\%$) decrease. The presence of NaCl may reduce the A of PHPA1 but may raise the A of PHPA2. The increase of temperature may raise the A of PHPA, which indicates that the adsorption processes studied are endothermic. The mechanism of adsorption has been discussed in the paper. According to the experimental results, it is inferred that the adsorptive force between flexible polymer moleculars and adsorbent has a optimum range in which the amount of adsorption is maximum. When the adsorptive force is too strong, the amount of adsorption will be lower because the adsorbed flexible moleculars may be spread. Of course, when the adsorptive force is too weak, the amount of adsorption will be lower also.

Key words Adsorption, Polyacrylamide, Aluminum-magnesium hydroxide, Positive sol