

高岭土对聚苯乙烯磺酸钠的吸附作用 (I) ——温度和氯化钠的影响*

李卓美 叶启明 杨景鹏

(中山大学高分子研究所)

摘 要

研究在 30℃、45℃ 及 60℃ 下和不同的 NaCl 浓度下, 高岭土对聚苯乙烯磺酸钠 (PSSNa) 的吸附。结果表明, 在不加 NaCl 情况, 吸附量不随温度改变, 吸附热等于零, 存在多层吸附, 吸附等温线与 PSSNa 的 η_{sp}/c -C 曲线存在一定对应关系。加入 NaCl 后, 吸附热仍等于零, 但吸附量大大提高, 不存在多层吸附, 随着 PSSNa 浓度增加, 吸附量反而稍有下降。吸附前后高岭土晶格参数不变。认为高岭土对 PSSNa 的吸附是物理吸附, 多层吸附的存在和 NaCl 提高吸附量均与 PSSNa 的侧基带有苯环和聚阴离子卷曲有关。

许多聚电解质已广泛用于钻井泥浆稳定剂, 它们在水介质中被粘土吸附的量直接影响其稳定效果。因此研究粘土对聚电解质吸附的规律具有重要的意义。作为泥浆稳定剂的聚电解质, 主要含有如下几种亲水性的官能团: $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3^-$, 它们在吸附过程中起着主导作用。粘土对前四种官能团吸附的研究, 文献早有报道^[1-10], 而关于 $-\text{SO}_3^-$ 的吸附则报导极少, 已知的有高岭土对木质素磺酸钠的吸附^[11]。但是, 近年来应用含有 $-\text{SO}_3^-$ 基的泥浆稳定剂日益增多, 它们一般具有抗高温耐盐的特殊性能, 甚至在饱和盐水中性能更佳^[12]。本工作以聚苯乙烯磺酸钠作为模型化合物, 研究不同温度下和 NaCl 存在下, 高岭土对它的吸附。并对吸附机理进行了讨论。

实 验 部 分

试样

聚苯乙烯磺酸钠(PSSNa) 聚苯乙烯在浓硫酸中磺化得固体聚苯乙烯磺酸^[13], 用渗析法纯化, 水溶液浓度用电导滴定法测定。分子量为 1.06×10^5 , 用粘度法测定^[14], 加固体 NaOH 于聚苯乙烯磺酸中, 调节 $\text{pH} = 9$, 得聚苯乙烯磺酸钠水溶液。保存备用。

钠型高岭土 把化学纯高岭土浸泡在饱和 NaCl 溶液中, 静置 48 小时, 离心水洗反复多次, 至上层清液无 Cl^- 为止。120℃ 干燥, 研磨过 120 目筛, 保存在干燥器中备用。

吸附实验

称取一定量粘土, 加入 $\text{pH} = 9$ NaOH 溶液室温下泡浸 24 小时, 加入适量 PSSNa 溶

* 1982 年 3 月 19 日收到。

液(或同时加入 NaCl 溶液), 恒温振荡后, 吸取混浊液离心 10 分钟, 倾出上层液体, 供测定吸附量用。

吸附量用 OPTON 公司 DMR-11 型分光光度计测定。PSSNa 溶液 (pH = 9) 在紫外区 (226 纳米) 有一特征吸收, 相应的一级导数光谱均服从贝尔定律。由于离心后上层液体稍呈混浊, 所以吸附量全部用 200—240nm 区的一级导数光谱来测定 (示差法)。

电动电位测定

用激光 500 型电动电位仪测定。测量误差为 $\pm 5\%$ 。

X-光粉末衍射测定

用日本理学电机公司 2028 型 X 射线衍射仪, CuK α 辐射源, Ni 滤波, 工作电压 40 KV, 管流 15mA。

结果和讨论

高岭土从水溶液中吸附 PSSNa 进行较快, 平衡实验高岭土用量 0.3 克, PSSNa 浓度为 1064 毫克/升, 1 小时后吸附量已不改变。在以后实验中, 所有试样振荡时间均取 2 小时。图 1 是不加 NaCl 时的吸附等温线, 发现 30℃、45℃ 和 60℃ 的实验点均散布在同一曲线附近, 吸附量基本上不随温度改变。当吸附后溶液中残留的高聚物浓度 C_f 很低, 其活度等于浓度时, 相对某一定吸附量, 吸附热 ΔH 与高聚物的浓度有如下关系^[15]:

$$\frac{\Delta H}{R} = \left(\frac{\partial \ln C_f}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{p, x/m}$$

脚标 x/m 为每克土吸附 PSSNa 的量。由于 C_f 不随 T 改变, 因此 $\Delta H = 0$ 。对高聚物来说, 吸附热是吸附过程中各种热效应的总和, 包括高聚物与吸附剂的相互作用, 已被吸附的高聚物之间的相互作用, 以及在吸附剂表面的高聚物链轨与深入溶液中的链环之间的相互转换等过程^[15]。现在 $\Delta H = 0$, 说明上述各种过程的热效应很小。同时吸附进行比较快, 估计高岭土对 PSSNa 的吸附主要是物理吸附, 而不是化学吸附。

X 光分析证明高岭土吸附 PSSNa 后, 晶格参数并没有改变, 仍属于三斜晶系: $a = 5.515$, $b = 8.959$, $c = 7.407(\text{\AA})$, $\alpha = 91.68^\circ$, $\beta = 104.87^\circ$, $\gamma = 89.94^\circ$ 。 c 是晶格底面—O 层之间的距离(见图 2)。 c 保持不变, 说明 PSSNa 并没有插入—OH 层与—O 层之间, 把晶格挤开, 这种情况与蒙脱土对聚甲基丙烯酸钠的吸附相似^[1]。在碱性介质中, —OH 离解为—O $^-$, 使晶面带负电荷, 对 PSS $^-$ 有静电斥力, 因此 PSSNa 的吸附不发生在晶面, 而在土粒的棱边或棱角, 靠—Al $^+$ 或—Si $^+$ 对 PSS $^-$ 的静电吸引。显然这种吸引作用引起能量的变化很小, 与上述高岭土对 PSSNa 的吸附热等于 0 是相符合的。图 1 曲线表明高岭土对 PSSNa 吸附等温线的前段基本符合 Langmuir 方程, 与文献[16]报道相符。现在

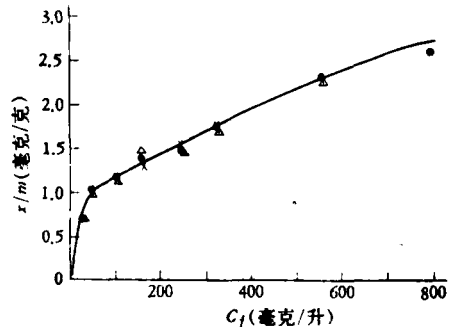


图1 PSSNa 的吸附等温线 (不加 NaCl)
(C_f 为吸附后残留在溶液中 PSSNa 浓度)
—○— 30℃; —△— 45℃; —×— 60℃

取 30℃ 数据, 以 $C_1 / \left(\frac{x}{m} \right)$ 对 C_1 作图 (见图 3), 发现 $C_1 < 250$ 毫克/升时呈线性关系, 其单分子吸附层的最大吸附量等于 1.68 毫克/克。但是 $C_1 > 250$ 毫克/升时, 实验点在直线之下, 表明吸附量随浓度增加较快, 大大超过单分子层的最大吸附量。说明在 250 毫克/升附近多层吸附开始, 不符合 Langmuir 方程。关于聚电解质多层吸附的文献报道尚少。我们认为 PSSNa 的多层吸附与其在水中的形态和侧链带有苯环有关。

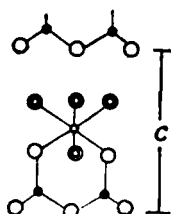


图2 高岭土结构

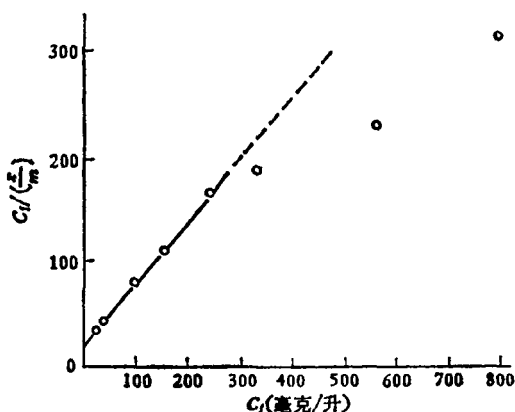


图3 30℃的吸附等温线

Boomgaard 等曾报道^[17] PVA 在聚苯乙烯乳胶粒上的吸附量与 PVA 在水溶液中的迴旋半径有关, 由于卷曲大分子占的空间较小, 能较密集地分布在表面, 所以迴旋半径越小吸附量越大。我们把 30℃ PSSNa 在水中的比浓粘度曲线与其吸附等温线进行比较 (见图 4)。发现在单分子吸附段, η_{sp}/c 随浓度迅速下降与吸附量 x 迅速上升相对应, 反映 PSS⁻ 越卷曲, 吸附量越大, 与 Boomgaard 等^[17] 的结果一致。但在多层吸附段, 情况就完全不同, η_{sp}/c 几乎不随浓度改变, 而 x 却增加更快。估计这现象与 PSS⁻ 的侧基带有苯环有关。 η_{sp}/c 基本保持不变, 反映 PSS⁻ 被反离子充分屏蔽, 净电荷大大减少, 此时 PSS⁻ 之间的

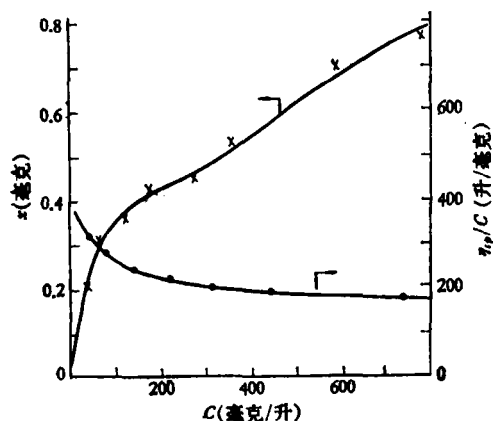


图4 比浓粘度与吸附等温线对应图(30℃)
(C 代表吸附前 PSSNa 的浓度)

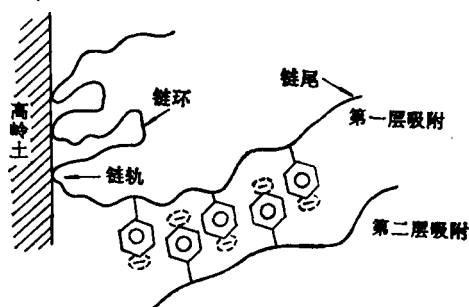


图5 PSS⁻ 多层吸附示意图
(⊖ 代表被反离子屏蔽的 -SO₃⁻ 基)

作用力主要不是静电排斥而是憎水基团之间的相互作用 (hydrophobic interaction)。吸附在高岭土表面的 PSS^- , 其伸向溶液的链环和链尾借着苯环之间的范德华力, 把溶液中的 PSS^- 吸引过来, 造成多层吸附 (见 5 图)。使吸附量远远超过单分子层的最大吸附量。

高岭土吸附 PSSNa 后, 其胶体稳定性大大提高。未加 PSSNa 的体系, 停止振荡后一分钟出现泥水分离现象, 但加入 PSSNa 后, 停止振荡 24 小时后仍保持良好的胶体稳定状态。电动电位测定结果列于表 1, 表明高岭土吸附 PSS^- 后, 表面的负电荷大量增加, 使电动电位提高到原来的三倍。

表 1 高岭土吸附 PSSNa 前后电动电位的比较

土	pH	PSSNa	ζ (毫伏)	$\Delta\zeta$	稳 定 状 态
1.5%*	9	0	-23.1	0	1 分钟后出现泥水分离
1.5%	9	0.2%*	-69.2	-46.1	24 小时后仍稳定

* % 是对 100 毫升水而言

在 1% NaCl 水溶液中, 高岭土对 PSSNa 的吸附等温线如图 6 所示, 与图 1 不加 NaCl 的等温线迥然不同, 既不符合 Langmuir 方程, 也不出现多层吸附。在低浓度区几乎全部 PSSNa 被吸附, 残留在溶液中 PSSNa 几乎等于 0。达到最大吸附量后, 吸附量随浓度变化不大, 与不加 NaCl 时的吸附量比较, 最大可提高 5.5 倍。据文献报道^{[1][4][18][19]}, 在水中加入盐一般是提高聚合物的吸附量。对此现象的解释主要是: (1) 金属正离子部分地中和粘土表面和聚离子的负电荷, 减少二者之间的排斥力从而提高粘土对聚负离子的吸附。(2) 在盐溶液中, 聚离子净电降低而卷曲, 在吸附剂表面能更密集地被吸附。到底那个因素起主要作用? 我们通过以下实验进行分析。

比较加盐前后高岭土的电动电位, 结果列于表 2。表明 NaCl 对高岭土的电动电位有所提高, 但幅度不大, $\text{NaCl}/\text{土}$ 等于 0.66

时, $\Delta\zeta = 3.1$, 把 $\text{NaCl}/\text{土}$ 提高到 3, $\Delta\zeta$ 只增加到 4。说明 Na^+ 虽中和高岭土部分电荷, 但数量不多, 不足以使高岭土对 PSS^- 的吸附量提高 5.5 倍。为了粗略地估计聚离子的卷曲程度, 如何影响着聚电解质的吸附量, 我们利用下式^[20], 通过 $[\eta]$ 来估算聚离子的均方末端距 $\langle r^2 \rangle$:

$$\langle r^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{M[\eta]}{\phi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad M \text{ 是分子量, } [\eta] \text{ 是特性粘数, 单位取分升/克, } \phi \text{ 取 } 2.1 \times 10^{21},$$

r 单位是厘米。 PSSNa 在 0.1%, 1.0% 和 1.0% NaCl 等溶液的 $[\eta]$ 由 η_{sp}/c 对 c 作图求得。在不加盐的情况下, PSSNa 水溶液的 η_{sp}/c 与 c 的关系服从 Fuoss 和 Strauss^[21] 提

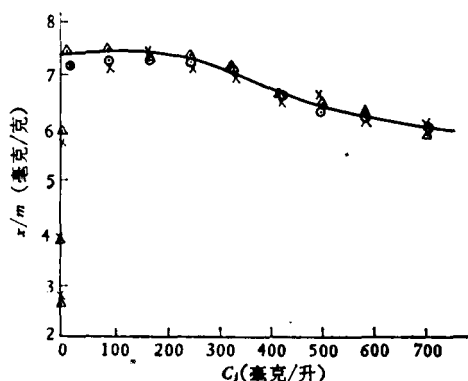


图 6 PSSNa 的吸附等温线
(加入 1% NaCl)

—○— -30°C ; —△— -45°C ; —×— -60°C

表 2 NaCl 对高岭土电动电位的影响

土	pH	NaCl	NaCl/土	ζ (毫伏)	$\Delta\zeta$
1.5%	9	0	0	-23.1	
1.5%	9	1%	0.66	-20.0	3.1
10%	9	0	0	-27.3	
10%	9	30%	3	-23.0	4.0

表 3 NaCl 对 PSS⁻ 的 $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ 的影响

NaCl (%)	$[\eta]$ (分升/克)	$\langle r^2 \rangle^{1/2}$ (Å)	$\frac{\langle r^2 \rangle^{1/2} *}{\langle r^2 \rangle_0^{1/2}} = A$	A^3
0	4.55	600	1	1
0.1	0.63	311	0.52	0.14
1.0	0.30	243	0.41	0.07
10.0	0.25	228	0.38	0.05

* $\langle r^2 \rangle_0$ 指 NaCl 浓度为 0 时的 $\langle r^2 \rangle$

出的经验式: $\frac{c}{\eta_{sp}} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A} \sqrt{c}$ 以 c/η_{sp} 对 $\sqrt{c}$ 作图, 截距的倒数等于 $[\eta]$. $[\eta]$ 和相应的 $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ 均列于表 3. 加入 0.1% NaCl, $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ 减少 50%, PSS⁻ 已处于相当卷曲状态, NaCl 浓度提高 10—100 倍, $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ 的变化已不是很大, 可以认为效果基本相同. 由于在溶液中聚合物的 $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ 与等效球体半径 R_e 成比例^[20], 所以通过比较 $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ 可估计 PSS⁻ 离子体积的变化. 结果见表 3 最后一栏. 设未加 NaCl 时, PSS⁻ 离子体积为 1, 加入 0.1% NaCl 后, 缩为 0.14, 等于原来体积的 1/7, 加入 1% NaCl 和 10% NaCl, 聚离子体积继续缩小, 分别等于原来体积的 1/7, 加入 1% NaCl 和 10% NaCl, 聚离子体积继续缩小, 分别等于原来的 1/14 和 1/20. 显然, 体积缩小的幅度大, 对聚离子密集地排列在吸附剂表面是非常有利的. 实验已证明在 0.1% NaCl 溶液中, PSSNa 浓度等于 39.4 毫克/升时, 其吸附量比在无盐溶液中提高 3.7 倍. 因此, 我们认为在外加盐条件下, PSS⁻ 离子的卷曲是使吸附量提高的一个很主要原因. 但是聚离子的卷曲对多层吸附是不利的, 图 5 示意第一层对第二层的吸附靠第一层的链环和链尾, 如果伸向溶液的链环和链尾比较短, 进行第二层吸附就比较困难了. 这个推断与图 6 曲线没有表现多层吸附是相吻合的. 图 6 表明, 随着 PSS⁻ 浓度增加, 吸附量趋向减少, 可能是因为卷曲的 PSS⁻ 与粘土的吸附点比扩张的 PSS⁻ 的要少些, 土对 PSS⁻ 的吸附相对地弱, 若溶液中自由的 PSS⁻ 足够多时, 它们与被吸附在粘土表面的 PSS⁻ 之间的范德华力就有可能大于 PSS⁻ 与粘土的吸附力, 从而导致 PSS⁻ 的脱附. 这仅仅是初步推断. 图 6 还表明, 加入 NaCl 后, 吸附量仍然不随温度改变, 吸附热等于 0, 说明 NaCl 的存在并没有改变高岭土对 PSSNa 的吸附本质.

致谢: 聚苯乙烯磺酸溶液由本所张雪馨同志提供, X-光衍射和电动电位的测定分别由长春应用化学研究所和石油勘探开发研究院协助进行. 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] Ruehrewein, R. A. and Ward, D. W., *Soil, Sci* 1952, 73, 485.
- [2] Michaels, A. S. and Morelos, O., *Ind. Eng. Chem.*, 1955, 47, 1801.
- [3] Mortensen, J. L., *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, 1957, 21, 385.
- [4] Mortensen, J. L., *ibid.*, 1959, 23, 199.
- [5] Greenland, D. J., *J. Colloid Sci.*, 1963, 18, 647.
- [6] Black, A. P., Birkner, F. B. and Morgen, J. J., *J. Colloid Interface Sci.*, 1966, 21, 626.
- [7] Joyce, I. H. and Worrall, William E., *Chem. Abstr.*, 1971, 74(8), 35011j.
- [8] Schamp, N. and Huylebroeck, J., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1973, 42, 553.
- [9] Kavanagh, B. V., et al., *Chem. Abstr.*, 1978, 89(17), 145678z.
- [10] Згабзай, Л. К., Варфолмеева, Е. К., Больше, Г. А., *Коллоидный Жур.*, 1979, 41 (2), 239.
- [11] Koyama, Makoto, *Chem. Abstr.*, 1979, 91(24), 196116p.
- [12] 谢志明等, 未发表工作.
- [13] *Macromolecular Synthesis*, 1968, 3, 140—143 pp.
- [14] Kato, M., *Bull. Chem. Soc., Jap.*, 1960, 33, 322.
- [15] Koral, J., Ullman, R. and Eirich, F. R., *J. Phy. Chem.*, 1958, 62, 541.
- [16] Lamer, V. K. and Healy, T. W., *Rev. Pure Appl. Chem.*, 1963, 13(9), 112.
- [17] Van den Boomgaard Th. King, T. A., Tadros, Th. F., Tang, H., Vincent, B., *J. Colloid Interface Sci.*, 1978, 66(1), 68.
- [18] Tadros, Th. F. and Vincent, B., *ibid.*, 1979, 72(3), 505.
- [19] Lakatos, Istvan, *Chem. Abstr.*, 1980, 92(20), 164603z.
- [20] Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry" Cornell University, Press, 1953.
- [21] Fuoss, R. M. and Strauss, U. P., *J. Polym. Sci.*, 1948, 3, 246.

THE ADSORPTION OF SODIUM POLYSTYRENE SULFONATE
ON KAOLIN

Li Zhuomei, Ye Qiming and Yang Jingpeng

(Institute of Polymer, Zhongshan University)

ABSTRACT

The adsorption of sodium polystyrene sulfonate (PSSNa) on kaolin from aqueous NaCl solutions of various concentrations at 30°C, 45°C and 60°C has been studied. In the absence of NaCl, the amount of adsorption was found to be independent of temperature, i.e. heat of adsorption, $\Delta H=0$. The shape of adsorption isotherm indicates the presence of multilayer adsorption and some correlation between the isotherm and the $\eta_{sp}/C \sim C$ curve of PSSNa solution has been found. In aqueous NaCl solution, heat of adsorption is still equal to zero, but the amount of adsorption increases considerably, and the isotherm does not show multilayer adsorption. The crystalline indices of kaolin was found unchanged after the adsorption of PSSNa. It is supposed that the adsorption of PSSNa on kaolin is physical in nature. The multilayer adsorption and the increase of adsorption by NaCl may be attributed to the presence of phenyl groups in the side chain of PSSNa and the coiling of polyanion PSS^- . The mechanism of adsorption has been discussed.