

类水滑石在调节阳离子 淀粉溶液流变性方面的应用

李 燕 著

中國石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

内 容 提 要

全书共五章,分别总结了镁铝类水滑石($Mg-Al$ HTlc)与阳离子淀粉(CS)的作用力及镁铝类水滑石在调节阳离子淀粉溶液黏弹性、触变性等流变学方面的应用。本书是作者多年来在分散体系流变学方面研究工作的总结。

本书不仅可作为高等学校化学、生物化学、药物化学、石油化工等专业的高年级学生的教学参考书,也可供这些领域的科技人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

类水滑石在调节阳离子淀粉溶液流变性方面的应用 / 李燕著. —北京:中国石化出版社,2012. 12
ISBN 978 - 7 - 5114 - 1864 - 7

I. ①类… II. ①李… III. ①水镁石 - 应用 - 阳离子 - 淀粉 - 流变学 - 研究 IV. ①TS236. 9

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 294855 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京金明盛印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

850×1168 毫米 32 开本 5.25 印张 132 千字

2012 年 12 月第 1 版 2012 年 12 月第 1 次印刷

定价:18.00 元

目 录

第1章 材料制备与表征	(1)
1.1 类水滑石的制备化学	(1)
1.1.1 类水滑石的结构与性质	(1)
1.1.2 类水滑石的制备方法	(3)
1.1.3 类水滑石的应用	(4)
1.1.4 Mg-Al 类水滑石溶胶的制备与表征	(4)
1.2 阳离子淀粉概述	(11)
1.2.1 阳离子淀粉的制备	(11)
1.2.2 阳离子淀粉的性质	(12)
1.2.3 阳离子淀粉的应用	(13)
1.2.4 阳离子淀粉的表征	(13)
1.3 结束语	(18)
参考文献	(19)
第2章 阳离子淀粉与类水滑石的作用力——吸附研究 ...	(27)
2.1 聚合物在固/液界面的吸附	(27)
2.1.1 吸附形态与吸附层厚度	(27)
2.1.2 吸附等温线	(28)
2.1.3 吸附等温式	(30)
2.1.4 吸附量测定方法	(32)
2.1.5 影响聚合物吸附的因素	(33)
2.2 类水滑石对阳离子淀粉的吸附研究	(35)

2.2.1	主要仪器与试剂	(36)
2.2.2	实验方法	(37)
2.2.3	吸附动力学	(38)
2.2.4	吸附等温线	(40)
2.2.5	吸附产物的表征	(42)
2.2.6	pH 值对吸附的影响	(48)
2.2.7	电解质对吸附的影响	(49)
2.2.8	温度对吸附的影响	(51)
2.3	结束语	(53)
	参考文献	(53)
第3章	类水滑石对阳离子淀粉溶液黏弹性影响	(61)
3.1	分散体系的黏弹性	(61)
3.1.1	线性黏弹性模型	(62)
3.1.2	线性黏弹性理论的意义	(66)
3.1.3	线性黏弹性的测定方法	(66)
3.1.4	分散体系黏弹性的影响因素	(68)
3.2	HTlc/CS 分散体系黏弹性研究	(75)
3.2.1	主要仪器与试剂	(75)
3.2.2	Mg - Al 类水滑石/阳离子淀粉分散体系 的制备	(76)
3.2.3	HTlc/CS 分散体系黏弹性测定	(76)
3.3	结束语	(100)
	参考文献	(101)
第4章	类水滑石对阳离子淀粉溶液触变性影响	(106)
4.1	分散体系的触变性	(106)
4.1.1	触变性机理研究	(106)
4.1.2	影响触变性的主要因素	(110)
4.1.3	触变性研究方法	(114)
4.2	Mg - Al 类水滑石/阳离子淀粉分散体系 触变性研究	(116)

4.2.1	Mg-Al 类水滑石/阳离子淀粉分散体系的制备	(117)
4.2.2	Mg-Al 类水滑石/阳离子淀粉分散体系触变性测定	(117)
4.3	结束语	(143)
	参考文献	(144)
第5章 类水滑石/阳离子淀粉分散体系的流变学振荡		
	现象	(148)
5.1	流体类型	(148)
5.2	颗粒与聚合物的相互作用	(150)
5.3	流变学实验	(151)
5.3.1	主要仪器与试剂	(152)
5.3.2	Mg-Al HTlc/CS-1 分散体系的制备	(152)
5.3.3	流变学实验方法与条件	(153)
5.3.4	流变曲线	(153)
5.3.5	稳态剪切实验	(155)
5.3.6	小振幅振荡剪切实验	(159)
5.4	结束语	(158)
	参考文献	(160)

第 1 章 材料制备与表征

1.1 类水滑石的制备化学

1.1.1 类水滑石的结构与性质

类水滑石化合物(hydrotalcite-like compounds, 简称 HTlc)是由二价金属离子和三价金属离子组成的具有水滑石层状结构的氢氧化物^[1~3]。水滑石(hydrotalcite, 简称 HT)的化学组成为 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 有类似于水镁石(brucite) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的片层结构。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的层板由相邻的 MgO_6 正八面体(Mg^{2+} 为结构中心, OH^- 为顶点)通过羟基共用边相互连接形成, 厚度约为 0.47 nm。层板不带电荷, 层与层之间通过氢键对顶相叠排列在一起形成层状结构^[4~6], 见图 1.1(A)^[7]。当水镁石片层中的部分 Mg^{2+} 被半径相近的 Al^{3+} 同晶取代时, 片层中会产生多余正电荷(称为结构正电荷), 层间可交换的 CO_3^{2-} 阴离子与层片的多余正电荷平衡, 以使整体呈电中性。此外, 层间还存在一些结晶水, 这样便形成了较稳定的层状水滑石结构。水滑石层板上的 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 具有同晶取代性, 可被其他同价金属离子所取代; 两片层间阴离子具有可交换性, 可被其他阴离子所交换。经取代或交换后的化合物结构与水滑石基本相同, 被称为类水滑石化合物(HTlc), 只是阴离子及阳离子种类不同, 化学通式为

$[M_1^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} (A_{x/n}^{n-})^{x-} \cdot mH_2O$, 结构如图 1.1(B)^[7]所示, 其中, M^{2+} 和 M^{3+} 分别代表二价和三价金属阳离子, A 指价数为 $-n$ 的阴离子, x 指每摩尔 HTlc 中 M^{3+} 的物质的量^[8], m 为每摩尔 HTlc 中结晶水的物质的量。HTlc 中的同晶置换作用与黏土粒子是相同的, 只是黏土粒子中是低价阳离子 (Mg^{2+} 或 Al^{3+}) 取代高价阳离子 (Al^{3+} 或 Si^{4+}) 而使层片带负电荷, HTlc 中是高价阳离子取代低价阳离子而使层片带结构正电荷。黏土带有可交换的阳离子, 而 HTlc 带有可交换的阴离子。所以, 黏土也称为阳离子土, HTlc 也称为阴离子土。同晶置换所产生的电荷是由物质晶体结构本身决定的, 与外界条件如 pH 值、电解质种类及浓度

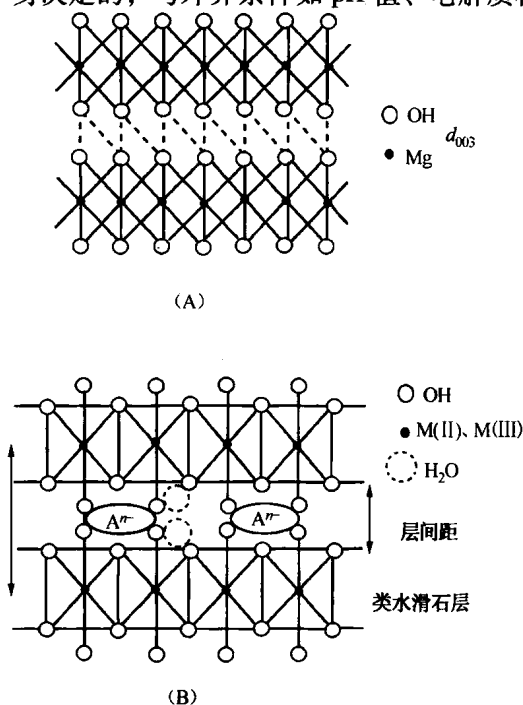


图 1.1 水镁石(A)和类水滑石(B)的结构示意图

等无关,因而也称为永久电荷(permanent charge)。HTlc 带永久正电荷。

一般认为 M^{2+} 和 M^{3+} 离子半径与 Mg^{2+} 离子半径愈接近愈容易形成稳定的层板^[1], 常见的二价金属阳离子有 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 等; 常见的三价金属阳离子有 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Sc^{3+} 、 V^{3+} 等^[9-12]。

层间阴离子可为:

① 无机阴离子, 如 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 CrO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 ClO_4^- 、 MnO_4^- 等^[13,14];

② 同多或杂多阴离子, 如 $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 、 $[PW_{12}O_{40}]^{2-}$ 、 $[PW_{11}CuO_{39}]^{3-}$ 、 $[Mo_7O_{24}]^{3-}$ 等^[15-18];

③ 配合物阴离子, 如 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 、 $[M(EDTA)]^{2-}$ 、 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 、 $[Ru(BPS)_3]^{3-}$ 、 MCl_4^{2-} 等^[19-24];

④ 有机阴离子, 如氨三乙酸根、草酸根、苯甲酸根等^[25,26]。

阴离子的数目、体积、所带电荷及阴离子与层板羟基的化学键作用决定了层间距的大小。

一般认为合成纯相 HTlc 的 x 值必须满足 $0.2 < x < 0.33$ ^[27,28]。随 x 值增大, 层板上三价金属离子含量增大, 层板电荷密度增大。

1.1.2 类水滑石的制备方法

HTlc 的制备方法很多^[29-36], 如共沉淀法、水热合成法、离子交换法、结构重建法、尿素分解法和溶胶-凝胶法等。

共沉淀法^[37-39]是制备 HTlc 的最常用方法, 是指将构成 HTlc 层板的金属盐溶液和碱溶液通过一定方法混合, 使之发生沉淀,

该沉淀在一定条件下晶化可得目标 HTlc。早在 20 世纪 40 年代, Feitknecht 就利用共沉淀法合成出了第一个 HTlc 样品^[40]。共沉淀法可分为非稳态共沉淀法和稳态共沉淀法。

非稳态共沉淀法^[41~43](pH 值变化法): 将金属阳离子配制成混合金属盐溶液, 搅拌下加入共沉淀剂碱溶液。溶液的 pH 值随共沉淀剂的加入发生改变, 故也称为 pH 值变化法。由于制备过程中 HTlc 晶体粒子的形成时间各不相同, 因此 HTlc 样品的晶粒大小不均匀, 粒径分布范围较宽。

稳态共沉淀法^[44](pH 值恒定法): 将混合金属盐溶液和碱液同时加入反应器中, 控制相对加入速度以保持体系的 pH 值不变, 故也称为 pH 值恒定法。

1.1.3 类水滑石的应用

HTlc 是带结构正电荷的层状材料, 层间有可交换的阴离子, 特殊的结构使其具有许多特殊性能, 在催化、离子交换、吸附剂、电磁流变材料、医药、农药、油气田开发 and 环境污染治理等领域有重要的应用前景^[1,45~59]。

1.1.4 Mg-Al 类水滑石溶胶的制备与表征

(1) 主要仪器和试剂

仪器:

QXJ 超声分散仪, 沈阳龙腾电子称量仪器有限公司;

AL204 型电子天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

SHZ-3 型循环水真空泵, 河南省巩义市英峪仪器厂;

668 型电热真空干燥箱, 大连第四仪表厂;

pHS-25 型精密 pH 计, 上海雷磁仪器厂;

D/max- γ B 型 X 射线粉末衍射仪 (CuK α 射线, 波长 1.5405Å), 日本理学 (Rigaku) 公司;

IRIS Intrepid II XSP 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国 Thermo Electron Corporation 公司);

Nicolet USA 5DX 傅立叶变换红外吸收光谱仪 (Nicolet, USA), KBr 压片;

日立 H-800 型透射电子显微镜 (TEM), 日本日立公司;

Zetasizer 3000 型激光粒度分析仪, 英国 Malvern 公司;

JS94H 型微电泳仪, 上海中晨数字设备技术有限公司。

试剂:

MgCl₂ · 6H₂O, 分析纯, 天津化学试剂一厂;

AlCl₃ · 6H₂O, 分析纯, 天津化学试剂三厂;

NH₃ · H₂O, 分析纯, 济南化学试剂厂;

NaOH, 分析纯, 天津化学试剂三厂;

HCl, 分析纯, 天津化学试剂三厂;

NaCl, 分析纯, 天津化学试剂一厂;

其他试剂均为分析纯, 水为去离子水。

(2) 实验方法与结果

采用非稳态共沉淀法制备 Mg-Al HTlc 溶胶, 固含量为 12.1% (质量), pH 值为 9.50, 元素分析表明样品的镁铝摩尔比为 1.8:1。

对 Mg-Al HTlc 分别进行粒子形貌、粒径分布、晶体结构、红外吸收光谱、Zeta 电位的性质表征。

采用日立 H-800 型透射电子显微镜 (TEM) 观察 HTlc 粒子

的形貌及粒度。透射电镜是观察晶体结构和微观粒子基本形貌最直接的方法，TEM 的原理是依据样品颗粒对入射电子的散射作用成像，从电镜照片中可以得到粒子的真实粒径、厚度等信息。图 1.2 是 Mg-Al HTlc 粒子的 TEM 照片，可见所制样品为六角形片状颗粒。粒径多在 50 ~ 100nm 之间。

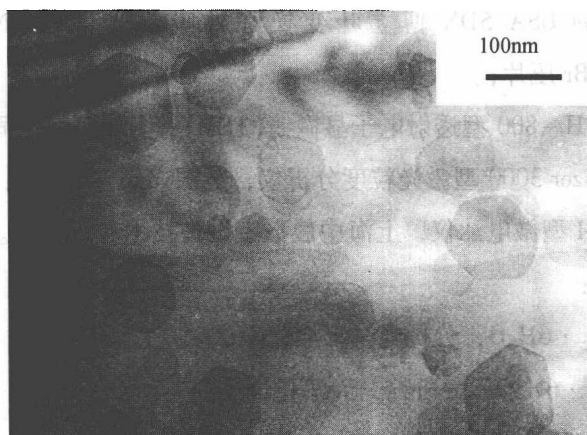


图 1.2 Mg-Al HTlc 分散体系中粒子的 TEM 照片

X 射线衍射法是目前测定晶体结构的重要手段，可作为定性分析 HTlc 的依据。用 D/max - γ B 型 X 射线粉末衍射仪，在电压 40kV、电流 100mA、Cu 靶 $K\alpha$ 辐射、扫描速度 $4^\circ/\text{min}$ 、扫描步长 0.2° 的条件下，采用粉末衍射法得到 HTlc 的衍射图谱。图 1.3 为 Mg-Al HTlc 的 XRD 图，在低衍射区出现了三个相对衍射强度较大的衍射峰，相应的 d 值分别为 $d_{003} = 0.776\text{nm}$ 、 $d_{006} = 0.386\text{nm}$ 和 $d_{009} = 0.257\text{nm}$ ，衍射峰 d 值间存在良好的倍数关系，峰形窄而尖。同时在 60° 附近出现了明显的表征层状结构的双峰。以上结果表明：所制 HTlc 样品具有完整的层状结构，结晶度好，晶相单一。且样品的 XRD 指数与水滑石基本一致(见表 1.1)，

表明样品具有水滑石晶体结构。所合成的 HTlc 样品为六方晶系，其晶胞参数为 $a = b = 2d_{110} \approx 0.30\text{nm}$ 和 $c = 3d_{003} \approx 2.32\text{nm}$ ；由 Bragg 方程可知层间距 $d = 1/3 (d_{003} + 2d_{006} + 3d_{009}) \approx 0.78\text{nm}^{[60]}$ 。已知层片[图 1.1(B)中类水滑石层]厚度约为 $0.48\text{nm}^{[61]}$ ，由此可知 Mg-Al HTlc 样品层间通道高度[图 1.1(B)中层间距]约为 0.30nm 。

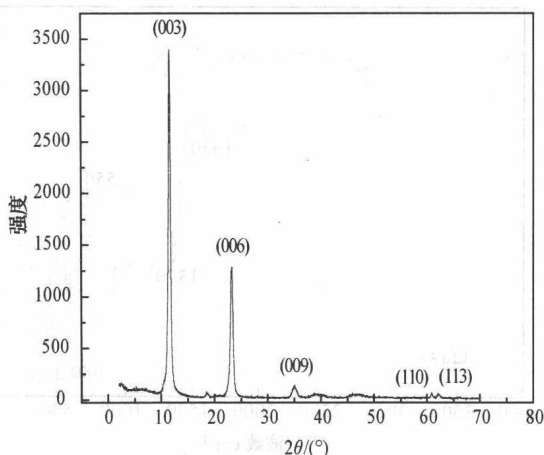


图 1.3 Mg-Al HTlc 的 XRD 谱图

表 1.1 水滑石及 Mg-Al HTlc 的主要 XRD 指数

d_{hkl}	d_{003}/nm	d_{006}/nm	d_{009}/nm
水滑石	0.784	0.390	0.260
Mg-Al HTlc	0.776	0.386	0.257

以 KBr 压片，利用 Nicolet USA 5DX 傅立叶变换红外吸收光谱仪在分辨率 1 cm^{-1} 的条件下测定 HTlc 的红外吸收光谱图。图 1.4 为 Mg-Al HTlc 的红外吸收光谱图。由图可知，在 3445 cm^{-1} 附近有一宽峰，对应于 ν_{OH} 的伸缩振动，这比自由羟基的峰值 ($\sim 3650\text{ cm}^{-1}$) 偏小，表明 HTlc 片层和层间的羟基以氢键结合

以及层间存在水分子。另外, 1630 cm^{-1} 处所对应的 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ 的弯曲振动也表明了层间水分子的存在^[62]。 1370 cm^{-1} 和 680 cm^{-1} 处的强吸收峰对应着 CO_3^{2-} 的伸缩振动^[63], 表明层间通道中存在 CO_3^{2-} , 这是制备时水中含有 CO_3^{2-} 所致。在 550 cm^{-1} 和 450 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应 $\text{Mg}/\text{Al} - \text{O}$ 的价态振动和片层中 $\text{O} - \text{Mg}/\text{Al} - \text{O}$ 的变形振动^[64]。

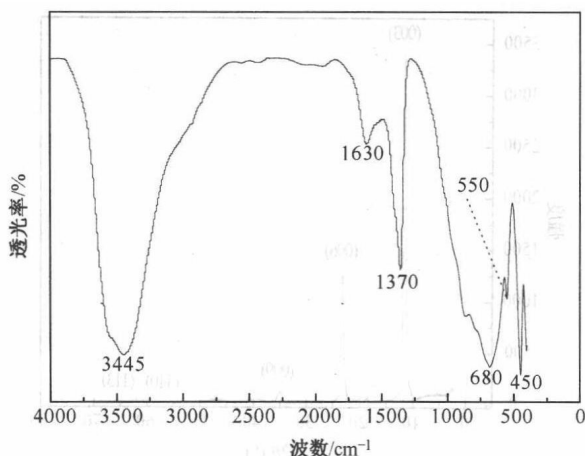


图 1.4 Mg - Al HTlc 的红外光谱图

激光粒度分析仪采用激光散射法 (LALLS, 又称小角激光散射法) 对样品粒径分布范围给出较详细的信息, 由此可得出 HTlc 的分散性。采用 Zetasizer 3000 激光粒度分析仪测定 HTlc 粒度分布。图 1.5 为 Mg - Al HTlc 分散体系中粒子的粒度分布图。由图可知, Mg - Al HTlc 分散体系中粒子的粒径大约位于 $152 \sim 185\text{ nm}$ 之间, 分布范围较窄, 多分布系数为 0.174, 平均粒径为 159.8 nm 。粒度分布仪所测得的结果比 TEM 法高说明粒子间有聚集作用。其主要原因是: TEM 观察

到的基本是垂直于 c 轴方向的平均粒径；粒度分布仪得到的是根据一定的物理模型算出的等效球粒径，如果粒子处于聚集状态则是聚集体的等效粒径。

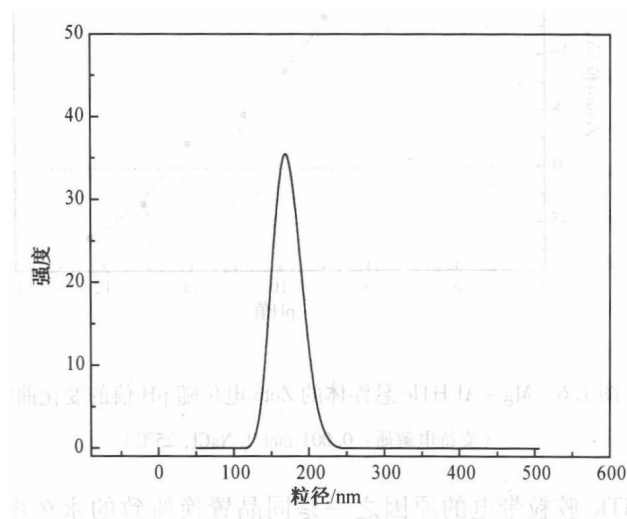


图 1.5 Mg - Al HTlc 分散体系中粒子的粒度分布

利用 JS94H 型微电泳仪测定 HTlc 分散体系颗粒物的固 - 液界面电性 (Zeta 电位)。通过测定不同 pH 值时颗粒的 Zeta 电位 (支持电解质: 0.001 mol/L NaCl), 求出等电点 (Isoelectric point, 简称 IEP)。图 1.6 为 25℃、支持电解质为 0.001 mol/L NaCl 的条件下, 0.1% Mg - Al HTlc 悬浮液的 Zeta 电位随 pH 值的变化曲线。由图可知, Mg - Al HTlc 悬浮体的 Zeta 电位随 pH 值的增加而降低。Mg - Al HTlc 的等电点 $\text{pH}_{\text{IEP}} = 11.2$ 。Zeta 电位与 HTlc 颗粒的分散性和稳定性直接相关, Zeta 电位越高, 体系的分散性和稳定性越好, 并且对 HTlc 颗粒的吸附以及与其组成的复合体系的流变学有显著影响。

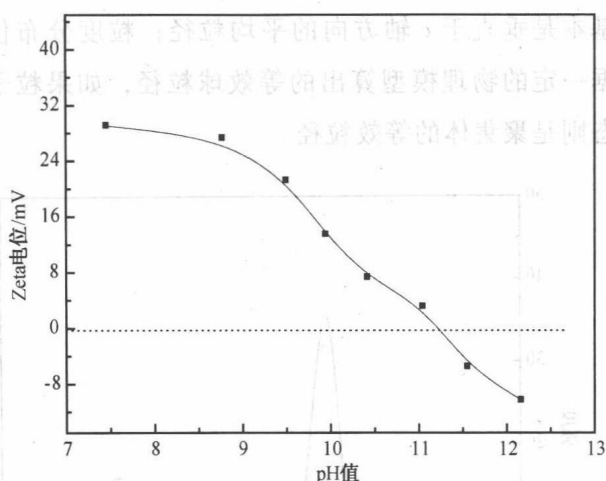
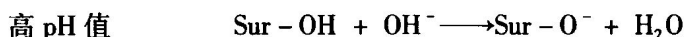
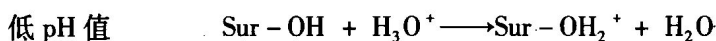


图 1.6 Mg - Al HTlc 悬浮体的 Zeta 电位随 pH 值的变化曲线
(支持电解质: 0.001 mol/L NaCl, 25℃)

HTlc 胶粒带电的原因之一是同晶置换所致的永久电荷, 另一个原因是离子吸附作用, 如高 pH 值时吸附 OH^- 而带负电荷, 低 pH 值时吸附 H^+ 而带正电荷。可用下式表示:



其中 Sur 代表胶粒表面。所以胶粒表面的电荷密度与 pH 值有关。当 HTlc 胶粒吸附高价阴离子如 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 等时, 表面负电荷增加。这种离子吸附作用产生的电荷与外界条件如 pH 值、电解质种类和浓度等有关, 随外界条件的改变而改变, 所以称为可变电荷 (variable charge)。改变 pH 值会影响 OH^- 或 H^+ 在 HTlc 胶粒上的吸附量, 因此将影响表面电荷密度或 Zeta 电位。

1.2 阳离子淀粉概述

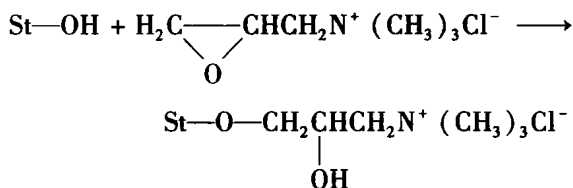
淀粉是二氧化碳和水通过植物的光合作用合成的天然有机物质，是一种自然界中广泛存在的天然聚合物。由于淀粉具有来源广、价格低廉、易生物降解等优点而成为一种重要的工业原料。

淀粉是一种高聚糖，主要以葡萄糖残基的基环通过 $\alpha-1, 4$ -糖苷键和部分 $\alpha-1, 6$ -糖苷键连接而成。但人们对淀粉的结构尤其是微观结构至今还没有完全阐明，淀粉依然是一种神秘的物质。每一种淀粉都有自己独特的颗粒组织和结构，不同来源的淀粉其物理和化学性质有一定的差异，这与淀粉颗粒的大小和形状、淀粉分子中直链淀粉和支链淀粉的比例（大部分淀粉颗粒由 $\sim 30\%$ 直链淀粉和 $\sim 70\%$ 支链淀粉组成）等因素有关。作为工业原料，原淀粉存在着很多不足，限制了其应用。淀粉改性是改善淀粉性质、满足应用要求的重要方法。淀粉经氧化反应、交联反应、醚化反应以及酯化反应等可转变为氧化淀粉、交联淀粉、淀粉醚以及酯化淀粉等淀粉衍生物。淀粉衍生物的性质取决于原淀粉的植物来源、物理形态、直支链淀粉的比例、相对分子质量分布、预处理方法、衍生物的类型、取代基性质以及取代度大小等。

1.2.1 阳离子淀粉的制备

阳离子淀粉(CS)属于化学改性淀粉，是由含有氨基、亚胺基、铵、硫或磷等阳离子醚化剂在碱性条件下与淀粉反应而制

得。以 2,3 - 环氧丙基三甲基氯化铵醚化剂为例, 反应式为:



碱是阳离子淀粉制备的催化剂, 淀粉在碱的作用下, 羟基活化转变成亲核性较强的负氧离子; 阳离子醚化剂在碱的作用下, 转变成反应活性较高的环氧结构, 作为亲核反应的受体。在进行亲核反应的过程中, 经活化的醚化剂环氧结构被打开, 环的首端通过 C—O—C 键以醚的形式与淀粉结合, 形成阳离子淀粉。在淀粉链的脱水葡萄糖单位中, 2、3 及 6 位碳上保留着游离活性羟基, 醚化剂与这些活性羟基结合生成阳离子淀粉。6 位碳上的羟基反应活性最高, 一般认为, 取代反应首先发生在此位置, 随着反应取代度的提高, 不同位置的羟基相继发生反应。衡量阳离子淀粉变性程度的主要指标为取代度(简称 DS), 指每个 D - 吡喃葡萄糖单元(英文缩写为 AGU, 通常称为脱水葡萄糖单元, 葡萄糖甙)中被取代羟基的平均数。实际上淀粉分子中大多数葡萄糖甙单元中只有三个羟基能被取代, 所以取代度最大值只能为 3, 但是即使淀粉分子中葡萄糖甙单元上的羟基仅有少量被取代, 淀粉自身的性质以及在吸附、流变学等方面都会有很大改变。取代度在 0.1 以上的称高取代度阳离子淀粉。取代度是取代基团在淀粉分子中的葡萄糖甙单元上结合量的直接度量, 是衡量阳离子淀粉性质的一个重要指标。

1.2.2 阳离子淀粉的性质

由于分子链上带正电荷基团, 阳离子淀粉实际上是一种可溶