

聚合物吸附 对胶态分散体稳定性的影响

T. 佐藤 R. J 鲁赫 著

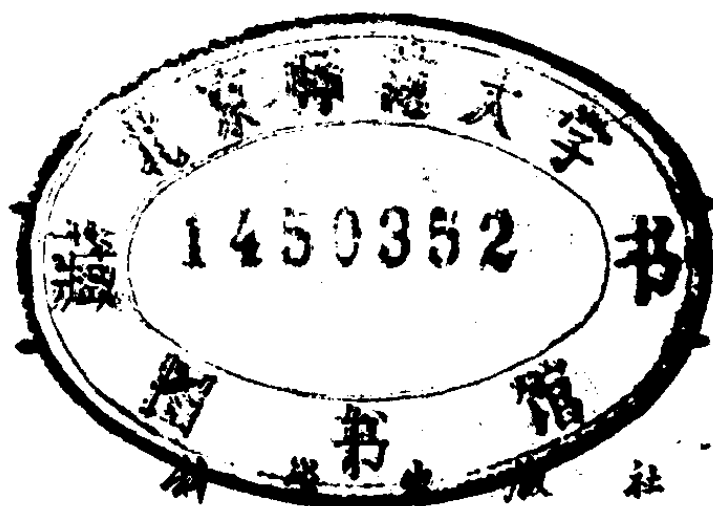
科学出版社

JY1113/21

聚合物吸附对胶态分散体 稳定性的影响

T. 佐藤 R. J. 鲁赫 著

江 龙 等 译



1988

内 容 简 介

本书为美国表面科学丛书之一，扼要地介绍了胶体科学近年来迅速发展的一個方面，即聚合物吸附对胶态分散体稳定性的影响。

聚合物对胶态分散体系的稳定作用和絮凝作用，在工农业生产中已得到极为广泛的应用。近年来生物学蓬勃发展，人们面临着许多胶体稳定性问题的挑战，如血液的稳定、细胞的附着和聚集等，这些问题必将进一步促进这方面研究工作的开展。

本书作者用较短的篇幅，扼要地介绍了聚合物稳定作用的各种理论，着重介绍了各主要学派的观点、结论和各种实验方法。本书内容丰富、取材新颖、图文并茂。书末还附有大量参考文献，为有兴趣的读者深入阅读提供了方便。

本书可供从事胶体与界面化学、生物学、材料科学、环境科学等研究工作的科技人员及有关大专院校师生参考。

T. Sato R. J. Ruch

STABILIZATION OF COLLOIDAL DISPERSIONS BY POLYMER ADSORPTION

Marcel Dekker, Inc. 1980

聚合物吸附对胶态分散体 稳定性的影响

T. 佐藤 R. J. 鲁赫 著

江 龙 等 译

责任编辑 陆晓明

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1988年1月第一版 开本：787×1092 1/32

1988年1月第一次印刷 印张：41/4

印数：0001—1,950 字数：90,000

ISBN 7-03-000155-9/O·47

定价：1.05 元

译 者 的 话

本书所述及的内容是胶体科学近年来迅速发展的一部分,也是胶态分散体系稳定理论中一个十分重要的方面。

人类从长期的生活经验中早已知道,添加天然高分子能改善分散体系的稳定性或引起絮凝。虽然这一技术已广泛应用于许多工业中,但是对这一现象本质的研究和认识仍是十分不足的。近年来生物科学蓬勃发展,向人们提出了大量胶体稳定性的问题,如血液的稳定、抗体抗原之间的反应、细胞的附着和聚集等,都与聚合物的稳定作用有关,这些问题进一步促进了这方面的研究工作,并取得了一些进展。

目前,我国十分缺乏这方面的书籍,为此我们翻译了这本书。本书用较短的篇幅,深入浅出地介绍了聚合物稳定作用的各种理论。书中不强调理论推导,而着重介绍各主要学派的观点、结论与各种实验方法。本书取材新颖,内容较全面,读者从中可对该领域的现状有较全面的了解。

参加本书翻译的有江龙、李智敏、耿燕、唐季安等。

由于我们水平所限,翻译中缺点错误在所难免,欢迎读者批评指正。

前 言

目前,出版一本描述聚合物对胶体分散体的稳定作用和去稳定作用(destabilization)的书是十分适宜的。虽然多年来不论是学术界还是工业界都已认识到胶体和表面科学的重要性,但在很多领域,例如油漆和墨水工业,所应用的物理化学知识仍然主要是经验式的。

自本世纪中叶由 Derjaguin 和 Landau, Verwey 和 Overbeek 分别提出憎液胶体稳定性定量理论(DLVO理论)以来,胶体稳定性理论已向定量化方向发展。根据这种 DLVO 理论,胶体颗粒之间的作用是静电斥力和 Van der Waals 力二者综合作用的结果。无数实验研究证明,虽然在某些场合需要对 DLVO 理论做些修正,但它还是理解稳定现象的十分有用的理论。

在许多有聚合物和非离子型表面活性剂存在的情况下,DLVO 理论在解释实验结果时是不成功的。许多研究者指出 DLVO 理论忽视了除双电层斥力和 Van der Waals 引力以外的其他可能的因素,其中一个十分重要的未加考虑的因素就是被吸附的聚合物对稳定作用和去稳定作用。人们从经验中早已知道添加聚合物能改善胶体分散体的稳定性或引起絮凝,这一技术多年来在工业上得到应用。

聚合物在非水介质中所起的稳定作用,可能比在水介质中的大,这些年来人们做了不少工作,企图阐明聚合物所起的稳定作用。早在 1951 年, Mackor 提出,聚合物的稳定作用是由于当颗粒彼此接近时被吸附聚合物链段的构象自由度减少

的结果。后来，许多研究工作者对 Mackor 的简单模型理论从统计热力学角度加以改进、完善，并发展成为熵稳定理论的基础。虽然，Mackor 的思想建立了一个胶体科学的新概念，但由于忽视了分散介质的性质和影响，这一概念仍有不完善之处。

1958 年，Fischer 从热力学的角度研究了稳定作用，并考虑了分散介质和聚合物之间的相互作用。一些科学家发展了 Fischer 理论，成为了今天的渗透压排斥理论。许多关于聚合物稳定作用的现代理论是建立在 Mackor 或 Fischer 理论基础上的。目前，这些理论的适用性正在用各种方法验证和分析，但是迄今为止还没有一个普遍适用的理论。

从电荷中和的角度以及被吸附聚合物分子的桥连作用方面，人们已经阐述了聚合物对胶体体系的去稳定作用或絮凝作用，但看来未从热力学的角度对絮凝过程进行更详尽的探讨。

在本书中，作者尝试概述聚合物对胶体分散体的稳定机理、去稳定机理的理论和实验验证。如果读者对某些专门领域感兴趣的话，可以参看本书后面的参考文献。本书作者的目的之一就是帮助读者理解这一理论的基础，使得理论和实际应用能更好地结合。

作者深深感谢代蒙德·沙姆罗克公司的研究员 L. sieglaff 博士、肯特州立大学的 R. R. Myers 教授的有益讨论和宝贵建议。

T. 佐藤 (Tatsuo Sato)

R. J. 鲁赫 (Richard J. Ruch)

序 言

聚合物对胶态分散体系的稳定性的影响愈来愈被工业界和学术界重视,这是因为在许多领域中,如油漆生产中的颜料分散,水处理,选矿过程以及医学科学中抗体与抗原之间的反应,细胞附着和聚集等过程中,都起着十分重要的作用。此外,在聚合物和胶体的基础科学中,聚合物稳定分散体的作用在理论上也是有意义的。

颜料分散体的稳定性在油漆工艺中是十分重要的,因为它决定着生产的难易、油漆的用途、油漆涂层的性能和外观。因此油漆化学家们对颜料分散体进行了详尽的实用和理论研究。但是,油漆分散体的稳定性在有聚合物存在时变得极为复杂,以至今天对稳定的机理还不十分清楚。确切地说,大多数分散体的实际问题还是根据经验公式来解决的。

在许多情况下,不能用经典稳定理论来解释有树脂存在时分散体的稳定性,即不能应用分散介质中颗粒间电荷相斥的稳定理论。从二十世纪中叶起,人们就寻找一种在有聚合物时,尤其是在非水介质中决定稳定性的因素,因为静电斥能在这种情况下一般是不足以稳定体系的。

近来,人们更多地注意到在被分散颗粒上聚合物或非离子表面活性剂吸附层的作用,并用来解释稳定机理。通常把吸附层所产生的稳定作用称为**位阻稳定作用** (steric stabilization) 或**空间位阻稳定作用** (steric hindrance stabilization)。在人们愈来愈重视对位阻稳定作用的时候,位阻稳定作用机理的理论象雨后春笋似地出现,人们提出了许多理论方程式,

用以计算覆盖有吸附层的颗粒在相互碰撞时引起的排斥能。

大多数位阻稳定理论可粗略地分为两大类。其中一类理论是建立在统计学基础上的颗粒间的排斥能方程式，此式是由吸附物质颗粒因相互靠近而受挤压时所产生的相互作用推导出来的，在这类理论中，被吸附聚合物和分散介质之间的相互作用被忽略了。另一类理论建立在聚合物溶液的统计热力学基础上，这种理论除考虑聚合物-聚合物的相互作用外，还考虑到被吸附的聚合物和分散介质之间的相互作用。

第一章讨论聚合物自分散介质中的吸附作用，然后再讨论静电和位阻稳定作用，这是因为稳定作用是直接与吸附聚合物膜的性质和效应有关的。最后一章讨论絮凝作用，是因为了解胶体分散体的去稳定机理会有助于研究稳定作用过程。

目 录

前言	vii
序言	ix
第一章 自溶液中吸附聚合物	1
引言	1
吸附量的测定	3
吸附速率	4
影响吸附的各种变量	6
吸附物的分子量	6
吸附物功能链段数	10
溶剂的性质	12
吸附剂的物理化学性质	16
吸附剂的温度效应	17
吸附剂用量的影响	18
吸附层的厚度	19
粘度法	19
椭圆偏振法	23
沉降法	23
X 射线衍射法	24
等温吸附线	24
第二章 经典稳定理论	29
分散相	29
分散过程	29
分散颗粒的性质	29
稳定性	30

对分散法和稳定性的估价	31
DLVO 理论	32
电斥能	34
吸引能	36
吸附层对稳定性的影响	40
对 V_A 的影响	40
对 V_R^0 的影响	42
实验研究	44
总结	50
第三章 位阻稳定作用	52
引言	52
熵效应	54
Mackor 理论	54
Clayfield-Lumb 理论	57
Bagchi-Vold 理论	60
渗透效应	63
Fischer 理论	63
Ottewill 理论	65
渗透吸引作用	67
体积限制和混合排斥自由能	72
体积限制排斥作用	72
由于混合自由能引起的排斥	76
焓排斥	84
弹性排斥	85
位阻稳定作用的实验研究	86
位阻稳定作用存在的证据	86
分子结构的影响	87
分子量和吸附物厚度效应	88
分散介质的混溶性的影响	92

排斥力的直接测量	95
总结	97
第四章 絮凝	98
引言	98
絮凝的基本机理	98
电荷中和	98
桥连作用	99
实验解释	100
电解质的作用	101
其他絮凝机理	102
聚合物-溶剂相互作用	102
颗粒表面电荷的不规则分布	103
负吸附	140
总结	105
结论	106
参考文献	107
符号	118
主题索引	120

• ▼ •

第一章 自溶液中吸附聚合物

引言

近年来,在许多技术领域,高分子量化合物和聚合物自溶液中的吸附变得愈来愈为重要,例如腐蚀^[1,2],粘附^[3],涂层^[4],油漆的光学性质^[5],胶体材料的分散稳定性^[6-8],纤维增强塑料和橡胶^[10]的增强作用,润滑^[11],表面处理^[12]和膜技术^[13]等。人们发现聚合物吸附在流变学^[14]和生物化学科学中^[15]也是重要的。人们还研究蛋白质、多糖类以及类脂化合物在细胞壁和人造血管上的吸附以及用吸附法净化酶^[19]。

自溶液中吸附聚合物的研究使人们能深入地了解聚合物分子在溶液以及在固-液界面上的复杂行为。文献中有许多关于聚合物吸附的综述^[20-29]。

大分子的吸附在许多方面颇不同于小分子的,而小分子的吸附在过去已进行了广泛地研究,这种吸附特征的差别是由于两者尺寸不同以及聚合物大分子的柔性所造成的。许多大分子具有多个功能团,任何一个功能团都有可能吸附在表面上,而小分子通常是单功能团的。

可以假设各种被吸附聚合物构型的模型,当聚合物的链愈长时,可能有的构型数目就愈大。构型取决于(1)固体表面上活性点的数目;(2)聚合物分子中被吸附功能团的数目;(3)聚合物和溶剂以及同其他聚合物分子间作用的竞争;(4)溶剂分子的吸附性;(5)分子中功能团的位置等。被吸附聚合物分子的构型可分为六种,如图1所示,而且是由上述因素

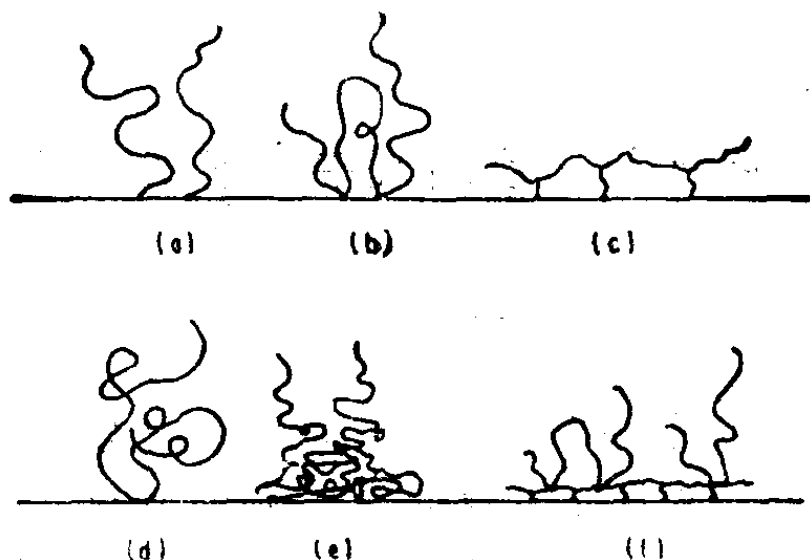


图1 被吸附聚合物分子的构象 (a) 单点接触, (b) 圈吸附, (c) 平面多点接触, (d) 无规线圈, (e) 均一链段分布, (f) 多层吸附。

所控制的。

Jenckel 和 Rumbach^[30] 提出过一个早期的模型,他们认为被吸附的分子有可能从固体表面伸向液相,如同在图 1a 和 b 上那样,每个分子用一个或几个点与固体表面接触,这些接触点称为聚合物的锚链段 (anchor segments)。在图 1b 中的吸附形成了锚链段之间的圈称为**圈吸附** (Loop adsorption), 图 1c 表示另一种情况,聚合物的所有链段平躺地吸附在吸附剂表面上。

图 1d 所示的吸附反映了溶液中聚合物分子的构型,根据现代理论,高分子在溶液中形成无规的线圈,当分子量很高时,线圈近乎球形。在某些情况下,可以假定聚合物在吸附时和在溶液中的形状一样,只有很少的几个接触点。在这种构型时,吸附层相当厚,大概与线圈的直径差不多,而直径可从聚合物线圈的**旋转半径** (radius of gyration) 求得。图 1e 所示的吸附类型表明链段的密度是具有一定分布的,在表面上为最高,随着离开表面而变小。聚合物也可以象图 1f 中

所示的吸附,成为多分子层;虽然迄今还很少有关于这种模式的报道^[31]。

当聚合物分子具有复杂构形或很宽的分子量分布时,吸附的程度以及所假定的图象可能并不属于图 1 中的任何一种。

吸附量的测定

几乎在所有固体自溶液中吸附的研究中,必须知道在吸附后吸附介质的平衡浓度。测量吸附量的最常用方法是将一已称量的吸附粉末与一已知浓度的聚合物溶液混合,在恒温下摇荡一定时间直至平衡。然后将颗粒分开,也许用离心机分离,取出一定量的清液去测定其平衡浓度,由聚合物溶液浓度的变化可算出被吸附的聚合物量。

有许多方法可以测定吸附介质中聚合物的浓度,这些方法包括有,(1)重量分析法^[31-39],将溶液蒸发后直接称出聚合物的重量;(2)光谱分析法,使用可见、红外^[1,21,36-39]和紫外区^[40]光谱;(3)折光仪法^[41-43];(4)粘度法^[44];(5)密度计法^[45];(6)滴定分析法^[46-48];(7)放射性同位素法^[5,25,49-51];(8)测定其他物理常数的方法,如浊度法^[30-46]、偶极矩法^[52]以及其他方法。

Gottlieb^[52]测定了吸附量与吸附剂*表面电位变化的关系,他指出此方法只适用于低吸附量的情况,因为当增加吸附量时表面电位接近一极限值。

Patat 和 Schliebener^[53]直接测定了聚合物在箔和薄膜上的吸附与脱附,他们使用了一个高灵敏度的天平,测量直接悬浮在溶液中的吸附剂的重量变化,虽然在此方法中所处理的

* 此处原文为 adsorbate(吸附物)应为 adsorbent (吸附剂)。——译者注

表面积是小的，但是却可以得到各种体系的吸附等温线以及连续的动力学结果。

吸 附 速 率

聚合物自溶液中的吸附速率取决于下列因素：如被吸附聚合物的性质，吸附剂的性质以及溶液搅拌速率^[20]等。如果不能充分了解吸附剂的特性，则吸附速度的研究将没有什么意义。在研究多孔吸附剂^[9,54]时尤其如此，因为吸附剂孔隙大小与溶液中聚合物分子大小之间的关系也是一个重要的因素。聚合物在无孔吸附剂上的吸附相当快，几分钟内即可达到平衡^[55]，而在多孔吸附剂上，如在木炭上的吸附是很慢的^[55-60]。在某些场合下，如在粘土上的吸附^[61]需要几个小时或者甚至几天才能达到平衡。

图 2 用聚乙烯乙酸酯在二种吸附剂(多孔的氧化铝、平滑

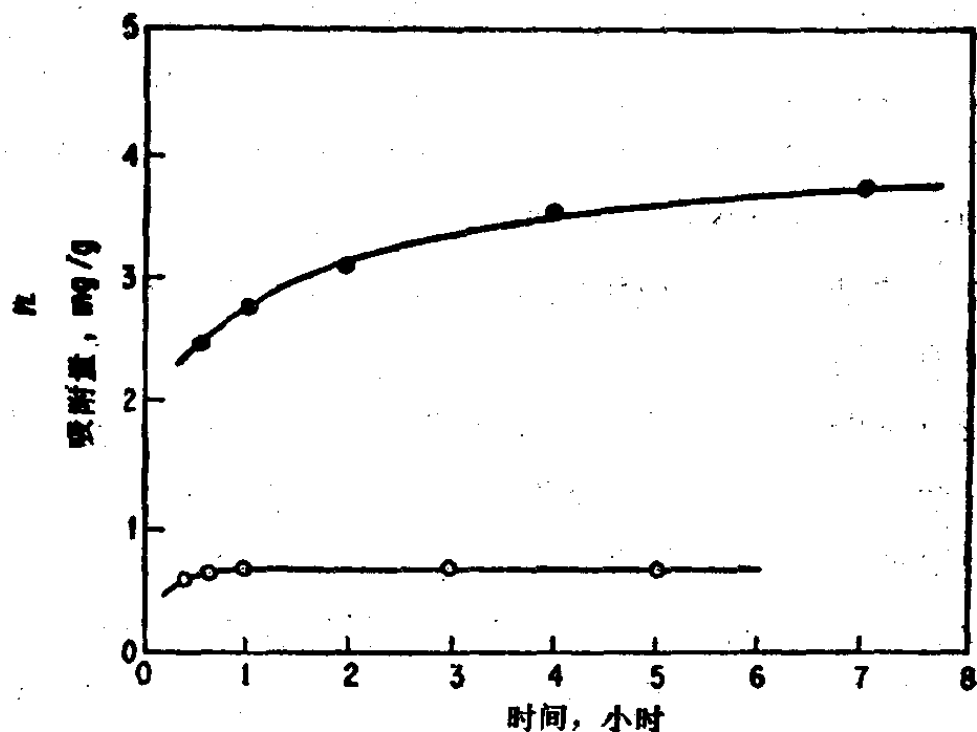


图 2 比较聚乙烯乙酸酯在多孔氧化铝(黑点)和无孔铁粉(圆圈)上吸附作用与时间的关系(摘自参考文献[23] 103 页)。

表面的铁粉)上的吸附来表明孔隙的典型效应^[23]。在无孔隙吸附剂上1小时就达到平台区,但在多孔吸附剂上直到7小时吸附量还在继续增长。

Heller^[43]研究了水溶液中不同分子量聚乙二醇在木炭上的吸附动力学,发现到达平衡所需时间随分子量增加而明显延长,对于三种分子量(M)的聚合物达到90%吸附平衡量所需的时间分别为

< 15 秒	单体
2.5 分	$M = 600$
9.0 分	$M = 6000$

Heller 认为,分子量高的聚合物达到吸附平衡的时间长,这是因为较大的聚合物分子扩散到孔内的速度较慢所造成的。Kindler 和 Swanson^[40]在纤维素丝从水溶液中吸附聚乙烯亚胺的实验中得到类似的结果。

Yurzhenko 和 Maleyev^[62]测定了在不同溶剂中聚苯乙烯、聚异戊二烯以及聚醚在炭黑上吸附平衡所需的时间。在所有场合下,已发现完全吸附所需时间是与特性粘度的平方成正比的。此外,随着溶液中大分子体积的增大,吸附所需的时间延长。

平面表面在稀的聚合物溶液中的吸附动力学看来是服从类似于 Langmuir 假定的气体在固体表面上吸附动力学理论的。Peterson 和 Kwei^[63]研究了稀苯溶液中(10^{-4} 到 10^{-6} g/ml)聚乙烯乙酸酯吸附到铬板表面上的吸附动力学,实验中使用了用 ^{14}C 标记聚合物的同位素示踪方法。在他们论述中认为,从极稀浓度直到平台区域浓度,聚合物的吸附都可用通常的动力学方程式来表示

$$\frac{d\theta}{dt} = K_1(1 - \theta)C - K_2\theta \quad (1)$$

θ 为整个表面覆盖度的分数, C 为聚合物溶液的浓度, k_1 和 k_2 分别为吸附和脱附的速率常数。

对式 (1) 进行积分, 可得下列表达式

$$-\ln \left[1 - \left(1 - \frac{K_{-1}}{K_1 C} \right) \theta \right] = K_1 C, \tag{2}$$

图 3 表明, 这个理论方程式和实验结果相当吻合, 但是作者指出当吸附量增加到一个“群集点” (crowd point) 时, 实验数据就不能用式 (2) 来表示。 这可能是被吸附分子相互作用的结果。 在群集时在表面上的聚合物链段会发生明显的重排。

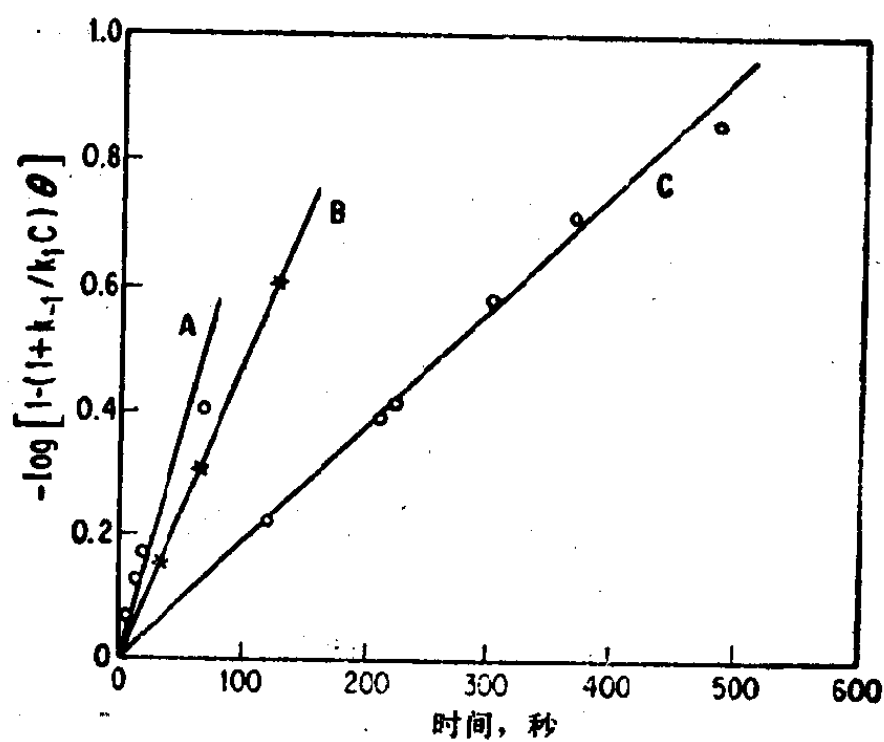


图 3 在苯溶液中聚乙烯乙酸酯在铁板上的吸附, 溶液浓度 mol/l; A. 11.5×10^{-3} ; B. 5.75×10^{-3} ; C. 2.30×10^{-3} 。

影响吸附的各种变量

吸附物的分子量

吸附物的分子量对吸附的影响曾在许多体系中研究过,