



综述

## 水溶液中聚合物在粘土上的吸附

王 修 林

(青岛海洋大学化学系 266003)

**提要** 水溶液中聚合物在粘土上的吸附对于聚合物污染防治和污水处理等都有重要意义。Scheutjens-Fleer 理论是应用范围最广的聚合物吸附理论,适应于从单体到长链高聚物,从链无相互作用的稀溶液到纯聚合物的吸附研究。本文简要介绍了有关聚合物吸附的重要参数,包括吸附量、耦合分数或直接表面覆盖、平均层厚度和链段密度,以及相应的测定方法。文中分析了影响聚合物吸附研究发展的主要问题,指出水溶液中聚合物在粘土上的吸附研究的发展方向是综合研究吸附等温线和  $A/V$  效应、耦合分数、吸附层厚度、吸附分级现象和对粘土层间的影响,并与 Scheutjens-Fleer 理论计算结果进行比较。

**关键词** 水溶液 聚合物 粘土 吸附

近年来,越来越多的证据表明,一些聚合物(如多氯苯并二噁啉)(Srinivasan et al., 1984),即便是很小的含量,也具有致癌、致变或致畸作用。表面活性剂(如非离子型的氧烷烷基醚和氧烷基烷代苯基醚),以及多卤代烃(如 PCBs 和 PBBs)的应用也带来诸多环境污染问题(Takahashi et al., 1982; Voice et al., 1983)。这些污染聚合物往往具有疏水性质,因此吸附在天然水中的悬浮颗粒上。它们的迁移规律和归宿与周围环境不同,主要决定于聚合物与颗粒之间的相互作用性质(Munson et al., 1976; Srinivasan et al., 1984)。

天然水中的沉积物和悬浮颗粒主要由粘土等组成(Swartz-Allen et al., 1974; Zhang, 1993)。粘土具有适宜的表面积、高阳离子交换量、高热稳定性、溶胀、化学稳定性,以及特有的嵌入性质和较理想的分子筛性质等(Yamagishi, 1987)。此外,粘土还具有低价的优势,只有活性炭的 10% 或更低(Zhao et al., 1989)。据 Zhao 等报道(1989),粘土对于聚合物和表面活性剂有很高的吸附量,并且还可吸附亲水性聚合物(如 PEGs)。因此, Srinivasan 等(1984)认为,污染聚合物的吸附可以作为任何成功的污水处理技术的中心,特别是适用于只含有微量污染聚合物的污水。此外,聚合物吸附对于凝聚过程以及凝聚剂添加剂(Hogg et al., 1988)、修饰电极(Casewit et al., 1989; Matsue et al., 1988),以及石油生产中的催化剂和催化剂载体等都有重要意义。

粘土可按多种方式与分子进行相互作用,主要包括(1)阳离子交换;(2)阴离子交换;(3)离子与偶极相互作用;(4)氢键作用;(5)络合作用。上述作用机理综合反映了粘土的均匀电场、构型控制和高密度的吸附特性。

收稿日期: 1992 年 4 月 7 日;接受日期: 1992 年 8 月 5 日。

## 1 理论

由于吸附聚合物的构型随环境而变化, 那些描述低分子量物质吸附的简单模型(如 Langmuir 模型)对于聚合物吸附毫无意义, 尽管有时实验等温线也可与 Langmuir, Freundlich 和 BET 方程预计的结果相似 (Srinivasan et al., 1984; Voice et al., 1983; Zhao et al., 1989)。近年来有关聚合物吸附理论有了很大发展 (Fleer et al., 1983; Vincent et al., 1982)。Roe 理论(1974)属于均匀场法, 对于不太长的聚合物是一个比较好的近似。Genes 的标度理论(1983)是更加完善模型的基础, 但目前还不能定量甚至半定量与实验结果比较。在这些聚合物吸附理论中有一些最基本的参数: (1) 聚合物体积分数  $\phi_i^0$ ; (2) 以聚合物链段数目 ( $n$ ) 表示的链长,  $n$  与分子量  $M$  成正比; (3) 聚合物与溶剂相互作用参数  $x$ , 与 Flory-Huggins 理论 (Clark et al., 1976) 相联系; (4) 以(二维)吸附能参数  $x_s$  表述的表面聚合物作用。

在 Scheutjens-Fleer 理论中 (Fleer, 1987), 假定构型  $c$  在  $1, 2 \cdots i$  层中分别有  $r_{1c}, r_{2c} \cdots r_{ic}$  个链段, 其  $q_c$  链平行表面, 那么构型机率为:

$$P_{(c)} = \lambda_0^{q_c} \lambda_1^{i-1-q_c} P_{1c}^{r_{1c}} P_{2c}^{r_{2c}} \cdots P_{ic}^{r_{ic}} \quad (1)$$

根据分配函数可将这些权重因子表述为溶剂密度  $\Phi_i^0$  的函数:

$$P_i = \frac{\Phi_i^0}{\Phi_*^0} \exp[-2x(\langle \Phi_i^0 \rangle - \Phi_*^0)] \quad (i \geq 2) \quad (2)$$

$$P_1 = \frac{\Phi_1^0}{\Phi_*^0} \exp[-2x(\langle \Phi_1^0 \rangle - \Phi_*^0)] \exp(x_s - \lambda_1 x) \quad (3)$$

这样累加所有  $c$  可得到链段浓度:

$$\frac{\Phi_i}{\Phi_*} = \frac{1}{r} \sum r_{ic} P(c) \quad (4)$$

这里,  $r$  是链段数目。在方程(1)–(4)中有  $M$  个未知  $\Phi_i$ , 且其边界条件为  $\Phi_i^0 + \Phi_i = 1$ 。这样根据一定的数值解程序 (Scheutjens et al., 1979; 1980), 可解出吸附的浓度分布, 以及权重因子和结构机率, 然后可以计算出吸附层结构数据(链头、链尾和链圈数目)、平均长度和体积分布。同时, 也可以累加所有层的  $\Phi_i$  得到吸附量或表面覆盖。例如, 以单层吸附当量(或单位表层位的链段数超量)表述的表面覆盖超量:

$$\theta_{ex} = \sum_{i=1}^M (\Phi_i - \Phi_*^0) \quad (5)$$

或总的表面覆盖:

$$\theta = \sum_{i=1}^M (\Phi_i - \Phi_i^0) \quad (6)$$

这里  $\Phi_i^0$  代表非吸附链的体积分数。对于近表面  $\Phi_i^0 \rightarrow 0$ , 这样  $\theta < \theta_{ex}$ ; 而对于  $\Phi$  小的体系  $\theta = \theta_{ex}$ 。另一个重要的量是耦合分数, 即与表面接触的吸附链的链段分数:

$$p = \frac{\theta_1}{\theta} \quad (7)$$

在晶格模型中,  $\theta_1$  等于表面层中的体积分数  $\Phi_{i0}$ 。此外, 另一个重要的量是均方根层厚

度:

$$l_{nm}^2 = \frac{\sum_{i=1}^M i^2 \Phi_i^0}{\sum_{i=1}^M \Phi_i^0} = \theta^{-1} \sum_{i=1}^M i^2 \Phi_i^0 \quad (8)$$

Scheutjens-Fleer 理论可应用于从单体到长链高聚物,从链无相互作用的稀溶液到纯聚合物的吸附研究 (Fleer et al., 1982)。实验表明,该理论的预计与实验数据相当吻合,证明链尾在任向链长的吸附层中都起重要作用。

## 2 重要参数及其测定方法

近年来,有关聚合物吸附研究的实验技术有了很大发展,包括动力学、光度法、电化学、热力学、散射和分解压等 (Cohen Stuart et al., 1986)。应用这些技术可以获得吸附量、耦合分数或直接表面覆盖、平均层厚度等重要参数。

**2.1 吸附量** 一般吸附量  $\Gamma^s = V \Delta C_p^s / A$ , 这里  $\Delta C_p^s$  是以质量/体积表述的起始和最终聚合物溶液浓度差;  $V$  为溶液体积;  $A$  为粘土表面积。目前可应用许多技术测定聚合物浓度,其中有些是针对特定聚合物或聚合物基团。例如,一些水溶性聚合物(如 PEO)与鞣酸形成络合物,然后应用可见/紫外光谱测定 (Attia et al., 1975)。更一般的方法包括放射示踪法 (Sato et al., 1967)、红外吸收 (Mizuhara et al., 1969) 和微分干涉测量法 (Ottewill et al., 1972)。在少数情况下可应用放射性 (Grant et al., 1987) 或椭圆对称法 (Bashara et al., 1969) 直接测量标记聚合物浓度,特别是吸附等温线的起始部分 (Aptel et al., 1975)。当聚合物化学吸附在粘土表面时,应当离心分离粘土颗粒且用纯溶剂代替上清液,这样利用适宜的光谱技术(如 NMR, IR, UV),热量分析或元素分析 (Cohen Stuart et al., 1986) 等直接测定吸附聚合物。此外,一定要考虑平衡时间,特别是对于多分散聚合物体系。

**2.2 耦合分数或直接表面覆盖** 可应用 ESR (Clark, 1976), NMR (Cosgrove et al., 1980, 1981), IR, 电化学方法和微量量热法 (Koopal et al., 1979) 测定耦合分数  $P$  和/或直接表面覆盖  $\theta_1$ 。应当注意,每一种技术依据不同性质估算耦合链段的数目,其中并不清楚离表面的距离。这样,只有同时应用几种技术才能获得可靠的数据。上述几种方法所观察到的  $P$  值变化趋势皆相似,且与理论预计定性一致,其中 IR 技术的实验结果往往比其他方法低。

测定耦合分数比较好的方法是多脉冲核磁共振 (MP-NMR), 其优点是可不需要任何化学修饰即可测定任何聚合物吸附体系,并且可借助自旋-晶格弛豫机理测定吸附链段的活动性(淌度) (Cosgrove et al., 1981)。MP-NMR 技术可区别链头(强偶极耦合)信号与链尾和链圈(弱偶极耦合)信号,脉冲间隔是该技术的关键,一般为 5—10  $\mu$ s。

**2.3 平均层厚度** 可应用许多技术测定吸附聚合物厚度,包括静态法和动态法,其中静态法不能测定链尾,而动态法在这方面却很灵敏。

在椭圆对称法中,聚合物厚度的测定需要与链段密度分布相关的模型,并且要求极平滑的表面。因此,应用该方法所获得的厚度很难与其他方法比较。在动态法中,假定层厚度等于当溶液按切线方向相对固体移动时的不动和移动溶剂间的移动层厚度。动态法一

般包括体相粘度法 (Doroszkowski et al., 1968)、毛细管法 (Varoqui et al., 1977)、沉积法 (Garvey, 1974) 和光校正分光法 (Pusey et al., 1982)。分散体系的体相粘度可相对直接地用流变测角器测定。对于稀分散体系, 根据 Stokes-Einstein 方程可将由于吸附产生的粘度增加归因于有效颗粒体积分数的增加 (Doroszkowski et al., 1968)。对于浓分散体系, 重要的是进行浓度校正, 即当吸附层可以改变切变速率且凝聚作用与切变速率相关时, 必须确定切变速率与浓度的关系。Doroszkowski 等(1968)已经报道了浓分散体系和非球状颗粒对 Stokes-Einstein 方程的校正。

在层厚度测定中要特别注意以下几点: (1) 椭圆对称法测定的层厚度往往比动态法低。(2) 在体相浓度一定时,  $x_s$  的增加一般增加吸附量而不是层厚度。(3) 由于吸附层占颗粒的很小比例, 因此欲得到精确的层厚度必须知道裸颗粒和覆盖颗粒的精确半径。

**2.4 密度分布** 可以应用小角度中子散射测定链段密度分布 (Barnett et al., 1982; Cosgrove, 1984), 但这种方法对于链尾的测定不太灵敏且非常昂贵。

### 3 问题与发展

**3.1 目前存在的问题** 尽管目前有一些有关水溶液中聚合物在粘土上吸附的报道 (Glass et al., 1986a, 1986b; Somasundaran et al., 1984; Srinivasan et al., 1984; Voice et al., 1983; Weber et al., 1983; Zhao et al., 1989), 但这些研究主要局限在等温线, 并且没有严格定义实验体系。这样就难以研究相互作用机理以及与理论预计比较。主要问题有:

(1) 实验中固有的问题是吸附层的描述, 这主要起因于聚合物的多分散性, 即有宽的分子量分布。因此, 仅仅测定等温线是不够的, 因为聚合物构型在吸附过程中发生变化, 并且同一吸附量可能相应于低链段浓度的疏层或高链段浓度的致密层。这样就要测定表征吸附层的参数, 如耦合分数  $P$  或  $\theta_1$ , 以及平均层厚度。

(2) 同样, 理论上定量解释聚合物吸附, 只测定吸附等温线也是不够的, 必须明确一些问题: 在一定聚合物浓度条件下, 什么样分子量分数的聚合物优先吸附? 优先吸附与溶剂体积/固体表面积比值是什么关系? 适宜的比表面积是多大?

实际使用的聚合物都是多分散的, 它们具有优先吸附的特性, 其基本原因是由于在(半)稀溶液中长链聚合物要比短链优先吸附。许多研究表明, 这种分级是一非常普遍的现象。为表征优先吸附的分子量分数, 应当应用 GPC 方法 (Sadakne et al., 1973; Vander Linder et al., 1978), 分析起始样品和上清液的组成。进一步讲, 由于分级现象吸附等温线决定于表面积 ( $A$ )/溶剂体积 ( $V$ ) 比值, 分级吸附的结果是将质量平衡引入吸附平衡 (Cohen Stuart et al., 1980), 故平衡溶液的总浓度不再是表征吸附量的参数。因通常方式的等温线  $\Gamma_p^* - C_p$  随  $A/V$  而变化, 为此, 应当用吸附量  $\Gamma_p^*$  对非吸附量  $\Gamma_p^* = C_p V/A$  曲线来描述吸附平衡。

(3) 一般应用 BET 法或其它方法(于天仁, 1977; Everett et al., 1970; Lowell et al., 1984) 测定固体颗粒的表面积。然而, 由于许多原因这些方法不能得到固体颗粒在水溶液中的实际表面积。第一, 表面积决定于固体颗粒的粒度及其精细结构, 但颗粒粒度, 即使实验选择等粒度样品, 在水溶液中浸泡或振荡也会破碎成细颗粒 (Yamagishi, 1987)。第二, 粘土具有溶胀性质, 其湿态表面积与干态差别很大 (Zhao et al., 1989)。

第三, BET 方法或其他方法是依据惰性气体或其他“标准”吸附质的理想吸附模型测定固体颗粒表面积;实验表明,不同“标准”吸附质给出不同的表面积值,并且其理想吸附模型与固体颗粒在水溶液中的实际表面活性位分布相差很大 (Everett et al., 1970)。

(4) 在聚合物吸附等温线测定中,必须注意以下几点:第一,聚合物吸附等温线一般为高亲合性,因此最好用放射性标记技术测定其起始部分。第二,必须考虑多分散性影响,因为由此使吸附受制于  $A/V$  比值。第三,如果吸附剂为胶体颗粒,那么由于聚合物粘合产生的凝聚作用将在低浓度条件下导致非均相吸附。例如,聚糖类衍生物的分子量愈低,在粘土胶体上的吸附量愈大,这与一般发现的分级吸附现象正相反 (Cohen Stuart et al., 1986)。

(5) 由 POE 在  $\text{Ca}^{2+}$ -高岭石和  $\text{Ca}^{2+}$ -蒙脱石上吸附实验的比较推断, POE 吸附在蒙脱石的内和外表面 (Glass et al., 1986b)。这样有理由认为, POE 会使蒙脱石的层间增大。Glass 等 (1986b) 的实验表明,由于 POE 的吸附使蒙脱石层间增大 0.6—0.7nm。然而, Ahmed (1983) 认为,粘土层间的增大不一定与聚合物分子量相关。总之,聚合物吸附可影响粘土层间距,但现在尚不清楚层间距与吸附量和分子量间的关系。

(6) 目前,应用晶格理论解释实验数据的一个突出问题是标度单位。为了与理论进行定量比较,必须以溶剂体积和链段单体的统计体积标度晶格。实际上,在有关参数不适宜的情况下是相当武断地选择这些统计体积的。

**3.2 几点建议** 尽管聚合物吸附理论和实验技术在近年来已有很大发展,但由于聚合物本身多分散性特点以及许多参数的测量困难,使得理论难与实验结果进行定量比较,并难以深入研究聚合物与粘土的作用机理。此外,目前理论参数与相应实验参数的标度单位不统一也是造成理论预计与实验结果不易进行定量比较的重要原因。为了克服这些困难,在现有理论水准下必须综合研究聚合物在粘土上的吸附,包括吸附等温线及有关效应、耦合分数  $P$ 、吸附层厚度等的测定。其中要特别注意严格定义实验体系。粘土具有层状结构,有 2:1 型(如蒙脱土)和 1:1 型(如高岭土)两种粘土矿物。这两种粘土都具有平行板颗粒的几何结构特点,且其“边缘”区域也相当重要。但是,以天然矿物极难获取很纯净的粘土样品,因此建议在机理研究等方面以“人工合成”粘土为宜。实际使用的聚合物一般为多分散性,为避免多分散性产生的各种效应,在实验研究中应选择单分散性的聚合物样品,应尽可能控制极窄的分子量分布,一般对于均聚合物  $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1.1$ 。对于共聚物还要知道其详细的基本结构。水广泛存在于自然界中,不同聚合物与水之间的相互作用不同。特别在溶剂作用参数  $x=0.5$  时,聚合物链在水中的行为是理想的,即具有 Gaussian 链段密度分布。

在严格定义聚合物、粘土和溶剂(水)实验体系的前提下,为深入研究聚合物吸附现象和机理,可着重研究以下内容。

(1)  $A/V$  效应对聚合物吸附等温线的影响。目前这方面报道极少,但对污水处理、凝聚等实际过程都很重要。其中可应用电位滴定法 (Wang et al., 1991) 测定粘土表面积。该方法的优点是,可测定水溶液中固体颗粒的实际表面积,这是 BET 和其他方法不能达到的。

(2) 应用 GCP 技术研究聚合物在粘土上吸附的分级现象,即长链聚合物比短链有

多大程度的优先吸附。

(3) 应用 X-衍射等技术研究聚合物吸附量和相应分子量对粘土层间距的影响。

(4) 测定耦合分数  $P$  和层厚度, 并结合层间距的变化推断聚合物在粘土内和外表面的吸附分布情况。理想情况下, 如  $P$  小、层厚度变化大, 且层间距变化小, 那么聚合物主要吸附在外表面; 反之, 如果  $P$  大、层厚度变化小, 且层间距变化大, 那么聚合物主要吸附在内表面。

(5) 在上述工作基础上, 将实验结果与 Scheutjens-Fleer 理论预计进行定性或定量比较, 包括吸附等温线、耦合分数  $P$ 、吸附层厚度等。

### 参 考 文 献

- 于天仁, 1977, 土壤的电化学性质及其研究方法, 海洋出版社(北京), 273。
- Ahmed, H., 1983, Adsorption of water-soluble polymers on clay and water transport through water soluble acrylic copolymer films, Ph. D Thesis, North Dakota State University, p. 71.
- Aptel, J. D., et al., 1987, Adsorption and desorption of synthetic and biological macromolecules at solid/liquid interface: Equilibrium and kinetic properties, *ACS Symp. Ser.*, **343**: 222—238.
- Attia, Y. A. and Rubin, J., 1975, Determination of very low concentration of polyacrylamide and poly (ethylene.) oxide flocculants by nephelometry, *Brit. Polym. J.*, **7**: 135—138.
- Barnett, K. G., et al., 1982, The Effect of Polymers on Dispersion Properties, ed. by Tadros, Th. F., Academic Press (London), pp. 386.
- Bashara, N. M., et al., 1969, Recent Developments on Ellipsometry, North Holland (Amsterdam), p. 236.
- Casewit, C. J., et al., 1989, Electrochemical properties of electrodes modified with polymers containing a sulfur bridged dinuclear polybdenum complex, *J. Electrochem. Soc.*, **136**: 1040—1044.
- Clark, A. T., et al., 1976, Influence of solvent on the conformation of polymers adsorbed at the solid/liquid interface, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **72**: 1489—1494.
- Cohen stuart, M. A., et al., 1986, Experimental aspects and the interpretation of polymer adsorption isotherms, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **18**: 559—573.
- Cohen stuart, M. A., et al., 1986 Experimental aspects of polymer adsorption at solid-solution interface, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **24**: 143—239.
- Cosgrove, T., et al., 1980, A computer-controlled pulse sequences for pulsed NMR experiments, *J. Magnetic Reson.*, **38**: 229—232.
- Cosgrove, T. and Barnett, K. G., 1981, Driven equilibrium solid and liquid spin-echo NMR sequences, *J. Magnetic Reson.*, **43** 15—20.
- Cosgrove, T., et al., 1984, Segment density profiles of adsorbed polymers, *ACS Symp. Ser.*, **240**: 147—159.
- Doroszkowski, A. and Lambourne, R. R., 1968, Measurement of the strength of steric barriers in nonaqueous polymer dispersions, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**: 253—264.
- Everett, D. H., and Ottewill, R. H., 1970, Surface Area Determination, Butterworths (London), p. 405.
- Fleer, G. J. and Lyklema, J., 1983, Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface, ed. by Partiff, G. D. and Rochester, C. G., Academic Press (New York), pp. 153—182.
- Fleer, G. J., 1987, Reagents in Mineral Technology, ed. by Somasundaran, P. and Moudgil, B. M., Marcel Dekker Inc. (New York), pp. 105—132.
- Fleer, G. J. and Scheutjens, J. M. H. M., 1982, Adsorption on interacting oligomers and polymers at an interface, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **16**: 341—359.
- Garvey, M. J., et al., 1974, A comparison of the volume occupied by macromolecules in the adsorbed state and in bulk polystyrene/water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **49**: 57—68.
- Gennes, P. G. De and Pincus, P., 1983, Scaling theory of polymer adsorption: Proximal exponent, *J. Phys. Let.* **44L**: 241—246.
- Glass, J. E., et al., 1986a, Adsorption of water-soluble polymer on high surface area solids I. Factors affecting external and interlayer adsorption in carbohydrate polymers, *Colloids and Surfaces*, **21**: 323—334.
- Glass, J. E., et al., 1986b, Adsorption of water-soluble polymer on high surface area solids II. Poly (oxyethylene). Complexity with simplicity, *Colloids and Surfaces*, **21**: 335—346.
- Grant, W. H., et al., 1975, Adsorption and desorption rates of polystyrene on flat surface, *J. Chem. Soc., Faraday*

- Discuss.*, **59**: 209—217.
- Hogg, R. and Ray, D. T., 1988, *Interfacial Phenomena in Biotechnology Materials Processing*, ed. by Attia, Y. A., Moudgil, B. M. and Chander, S., Elsevier Sci. Publishers B. V., North Holland (Amsterdam), pp. 543—554.
- Koopal, L. K. and Lyklema, J., 1979, Characterization of adsorbed polymers from double layer experiments. The effect of acetate groups in polyvinyl alcohol on its adsorption on silver iodide, *J. Electroanal. Chem.*, **100**: 895—912.
- Lowell, S. and Shields, J. E., 1984, *Powder Surface Area and Porosity*, Chapman and Hall (London), p. 234.
- Matsue, T. and Uchida, I., 1988, Creation of functional electrodes by surface modification, *Nippon Kinzoku Gakkaï Kaihō*, **27**: 87—93.
- Mizuhara, K., et al., 1969, Adsorption of polymers at the soluble-solid interface I. Poly (vinyl acetate) on glass, *Kolloid Z. A. Polym.*, **229**: 17—21.
- Munson, T. O., et al., 1976, Transport of chlorinated hydrocarbons in the upper Chesapeake Bay, National Conference on PCB's, 218 EPA-560/6-75-004: 218—229.
- Ottewill, R. H. and Vincent, B., 1972, Colloid and surface chemistry of polymer science I. Adsorption and wetting behaviour of n-alkanols, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, **68**: 1533—1543.
- Pusey, P. N. and Taugh, R. J. A., 1982, *Dynamic Light Scattering and Velocimetry: Application of PCB*, ed. by Pecora, R., Plenum Press (New York), pp. 312—328.
- Roe, R. J., 1974, Multilayer theory of adsorption from a polymer or polymer solution, *J. Chem. Phys.*, **60**: 4192—4207.
- Sadakne, G. S. and White, J. L., 1973, Experimental study of adsorption of polymers on activated carbon, Butadienestyrene polymers and poly (methyl methacrylate), *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**: 453—469.
- Sato, T., et al., 1967, Adsorption of poly (dimethylsiloxane) at a liquid-solid interface, *J. Polym. Sci.*, **B5**: 947—953.
- Scheutjens, J. M. H. M. and Fleer, G. J., 1979, Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules I. Partition function, segment density distribution, and adsorption isotherms, *J. Phys. Chem.*, **83**: 1619—1635.
- Scheutjens, J. M. H. M. and Fleer, G. J., 1980, Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules 2. Train, loop and tail size distribution, *J. Phys. Chem.*, **84**: 178—190.
- Somasundaran, P., et al., 1984, *Polymer Adsorption and Dispersion Stability*, ed. by Horbert, T. A., Plenum Press (New York), p. 378.
- Srinivasan, K. R. and Fogle, H. S., 1984, Use of modified clays for the removal and disposal of chlorinated dioxides and other priority pollutants from industrial wastewaters, *Chemosphere*, **13**: 333—341.
- Swartzen-Allen, S. L. and Matijevic, E., 1974, Surface and colloid chemistry of clays, *Chem. Rev.*, **74**: 385—400.
- Takahashi, A. and Kawaguchi, M., 1982, The structure of macromolecules adsorbed on interface, *Adv. Polym. Sci.*, **46**: 1—65.
- Vander Linder, C. and Van Leemput, R., 1978, Adsorption studies of polystyrene on silica II. Polydisperse adsorbate, *J. Colloid Interface Sci.*, **67**: 63—69.
- Varoqui, R. and Dejaridin, 1977, Hydrodynamic thickness of adsorbed polymers, *J. Chem. Phys.*, **66**: 4395—4399.
- Vincent, B. and Whittington, S. G., 1982, *Surface and Colloid Sciences*, ed. by Matijevic, E., Plenum Press (New York), pp. 1—53.
- Voice, T. C. and Weber, W. J., 1983, Sorption of hydrophobic compounds by sediments, solids and suspended solids 1. Theory and background, *Water Res.*, **17**: 1433—1441.
- wang Xiulin, et al., 1991, The intrinsic acidity constants and specific surface area of marine solid particles I. A new method, *Chin. J. Oceanol. Limnol.*, **9**: 253—262.
- Weber, W. J., et al., 1983, Sorption of hydrophobic compounds by sediments, solids and suspended solids II. Sorbent evaluation studies, *Water Res.*, **17**: 1442—1452.
- Yamagishi, A., 1987, Optical resolution and asymmetric synthesis by use of adsorption on clay minerals, *J. Coord. Chem.*, **16**: 131—211.
- Zhang, Z. B., 1993, *Estuarine-Marine Chemistry of Huanghe Estuary*, Ocean Press (Beijing), Springer-Verlag (Berlin), p. 578.
- Zhao, X., et al., 1989, Adsorption of polyethylene glycol from aqueous solution on montmorillonite clays, *Colloid Polymer Sci.*, **267**: 899—906.



## POLYMER ADSORPTION FROM AN AQUEOUS SOLUTION ON CLAYS

Wang Xiulin

(*Ocean University of Qingdao 266003*)

### ABSTRACT

In the last ten years significant progress has been made for the polymer adsorption in theoretical and experimental fields. The studies are of practical importance in polymer contamination and wastewater treatment, etc. The paper outlines Scheutjens-Fleer theory of polymer adsorption from an aqueous solution, which has potentially been the most comprehensive and wide-ranging in its applicability, from monomers to very long polymers, and from extremely dilute solution where the adsorbed molecules behave as isolated chain up to bulk polymers. The paper also outlines the principal parameters, including adsorbed amount, bound fraction or direct surface coverage, adsorbed layer thickness and segment density distribution, and experimental techniques for measuring these parameters. The key problems that are still open are discussed for the study on polymer adsorption from an aqueous solution on clays. The further research projects are expected to comprehensively measure adsorption isotherm and  $A/V$  effect, bound fraction, adsorbed layer thickness, adsorption fraction phenomena, and the effect of polymer adsorption on interlayer spacing of clay, and to compare these experimental results with Scheutjens-Fleer theory prediction.

**Key words**    Aqueous solution    Polymer    Clays    Adsorption