

有机凹凸棒石纳米微粒的制备及性能研究

胡芳^{1,2}, 胡惠仁¹, 祖彬², 吴学栋²

(1. 天津科技大学 材料科学与化学工程学院, 天津 300457; 2. 齐齐哈尔大学 轻工纺织学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要:凹凸棒石粘土原矿经添加分散剂的机械搅拌、超声波处理、离心处理后得到提纯,提纯后样品被制备成纳米颗粒,利用十六烷基三甲基溴化铵对凹凸棒石粘土进行改性.测定了改性凹凸棒石的膨胀倍、 ζ -电位,利用红外光谱和透射电镜进行了表征.结果表明,经过以上处理,有机改性剂与凹凸棒石发生作用,其性质和形貌都发生了变化:凹凸棒石疏水性增强, ζ -电位正值增大,有机凹凸棒石纳米微粒的长度为 70~100 nm,宽度为 40~60 nm,分散良好.利用改性凹凸棒石对造纸废水进行处理,当投加量为 5 g/L 时,COD 和色度去除率分别为 86.7%和 93.5%.图 5,表 2,参 9.

关键词:凹凸棒石;纳米微粒;有机改性;表征;造纸废水

中图分类号:TB332

文献标识码:A

文章编号:1672-9102(2008)02-0107-04

利用有机化合物对粘土进行改性处理,可以改变其亲水性,从而改善其与有机物的相容性,使其同时具有非金属矿物和有机物的双重性质^[1-3].有机改性大大增加了粘土矿物的应用领域,这一课题已成为矿物学、材料学、环境化学共同的重要研究内容,已逐渐形成一门新的交叉学科——有机粘土化学.目前有机粘土作为一种新型的化学、化工原料,研究得最多的是有机膨润土^[4].

凹凸棒石的有机改性一般采用季铵盐阳离子表面活性剂对其改性,由于季铵盐阳离子主要通过离子交换吸附与凹凸棒石发生作用,生成凹凸棒石-有机表面活性剂复合物,大分子量有机基团取代了原有的无机阳离子,凹凸棒石颗粒表面也因各种活性中心的存在而吸附一部分有机物.同时晶格内外的部分结晶水和吸附水被有机物取代,从而改善了凹凸棒石的疏水性,也增强了与有机物的亲和能力.研究表明:(1)阳离子型表面活性剂与凹凸棒石之间主要以离子交换机理进行,有机阳离子与凹凸棒石中的可交换阳离子发生交换而与凹凸棒石结合在一起,凹凸棒石表面的负电性也产生对有机阳离子的吸附,从而使大分子有机

物覆盖于凹凸棒石的表面,进而改变凹凸棒石的表面性质,将无机凹凸棒石改性成为具有亲油性的有机凹凸棒石;(2)凹凸棒石与季铵盐反应较为复杂,随着季铵盐加入量的增加,凹凸棒石可出现超当量的离子吸附,超当量吸附的有机阳离子可通过范德华力在凹凸棒石表面形成“双重层”而使外层表面活性剂亲水基朝外,反而导致疏油性增加.

凹凸棒石是一种天然的纳米材料,但是在其应用的过程中往往不能发挥作为纳米材料的优势,主要是因为凹凸棒石比表面积大,表面活性高,易团聚,并且表面含有极性的羟基,故它与非极性的有机高聚物的亲和性很差.只有改善其疏水性,才能在某些领域得以有效的应用^[5-7].

1 实验部分

1.1 原料

江苏盱眙产凹凸棒石原矿;六偏磷酸钠,分析纯,上海试剂二厂;十六烷基三甲基溴化铵,分析纯,上海试剂二厂;造纸废水,取自某造纸厂,废水主要指标:

收稿日期:2007-10-26

基金项目:黑龙江省科技攻关项目(GC05A421)

作者简介:胡芳(1970-),女,黑龙江齐齐哈尔人,博士生,副教授,主要从事造纸助剂及造纸湿部化学的研究.

COD 为 1 328.2 mg/L, pH 值为 7.87, 浊度为 182, 色度为 367.

1.2 主要仪器设备

SF120 型粉碎机; QM-4H 型球磨机; 60-2 型离心机; SCQ-300 型超声波发生器; VECTOR 22 型 (德国 Bruker 公司) 傅立叶变换红外光谱仪; H-800 型 (日本 Hitachi) 透射电镜; COD 测定仪; 722 型分光光度计.

1.3 实验方法

1.3.1 原料处理

原矿经过简单手选, 在 80 °C 下烘干后手工剥成片状, 用 SF120 粉碎机粉碎并过筛得到 100 目左右粒度的凹凸棒石粉体.

1.3.2 提纯

称取一定量的凹凸棒石样品, 加入蒸馏水, 使其质量浓度达到 10%. 加入一定量的分散剂六偏磷酸钠, 机械搅拌 30 min. 将反应物进行超声波处理 30 min, 静置. 将产物用离心机在 2 000 r/min 下进行离心处理, 弃去上层清液. 将产品放入 80 °C 烘箱中烘干, 烘干后的凹凸棒石产品在室温下冷却备用.

1.3.3 纳米微粒制备

将提纯后的凹凸棒石原料置入玛瑙球磨罐在 QM-4H 型球磨机上球磨, 球磨转速为 150 r/min, 时间为 50 h.

1.3.4 有机改性

另称取一定量凹凸棒石样品, 加入蒸馏水, 使其质量浓度达到 10%. 加入一定量的十六烷基三甲基溴化铵粉末, 在 70 °C 下反应 2 h, 同时搅拌. 将反应物用离心机离心处理, 弃去上层清液. 改性后的凹凸棒石产品放入 80 °C 烘箱中烘干. 将烘干后的凹凸棒石产品在室温下冷却, 用研钵研磨成粉末状备用. 实验中采用的有机活化试剂的质量分别为凹凸棒石质量的 5%、10%、15%、20%. 对应产品分别标号为 1-4.

1.3.5 性能检测

(1) 膨胀倍的测定: 见参考文献[8].

(2) ζ - 电位测定: 90Plus 型激光粒度分析仪 (美国 BIC 公司).

(3) 红外光谱分析 (FT-IR): 采用 VECTOR 22 型 (德国 Bruker 公司) 傅立叶变换红外光谱仪对凹凸棒石原土及有机化凹凸棒石进行红外光谱分析, 试样制备采用 KBr 压片.

(4) 透射电子显微镜 (TEM) 分析: 取待测样品少

许, 在乙醇溶液中超声分散 15 min 后, 用滴膜法制备电镜样品, 在日本 Hitachi H-800 型透射电镜上观察处理前后凹凸棒石粘土的分散状况和形貌, 并拍摄电镜图片.

1.3.6 造纸废水处理

在造纸废水中加入一定量的有机改性凹凸棒石, 在 300 r/min 下搅拌 20 min, 静置 15 min, 取上清液, 利用 COD 测定仪测定 COD, 依据 GB/T11903-1989 测定色度, 计算 COD 和色度的去除率.

2 结果与讨论

2.1 膨胀倍

由表 1 可以看到, 有机凹凸棒石纳米微粒的膨胀倍显著下降, 而且有机改性剂用量越多, 膨胀倍降低得越多, 膨胀倍是表征粘土矿物水化特性的参数, 可见有机改性使凹凸棒石的疏水性增强. 这是由于大分子有机物覆盖于凹凸棒石的表面, 进而改变凹凸棒石的表面性质.

表 1 凹凸棒石的膨胀倍
Tab.1 Swelling volume of attapulgite

样品	提纯样	有机凹凸棒石纳米微粒产品			
		1	2	3	4
膨胀倍/(ml/g)	4.2	2.2	2.1	1.8	1.4

2.2 ζ - 电位

由表 2 可以看出, 凹凸棒石提纯样品的 ζ - 电位为 -19.99 mV, 有机改性使其电性负值减小, 当改性剂用量为 10% 时, ζ - 电位逆转, 达到正值, 并随改性剂用量的增加而增大. 十六烷基三甲基溴化铵是一种阳离子表面活性剂, 这一变化正是由于烷基季铵盐与凹凸棒石结合而产生的, 有机改性量越大, 与凹凸棒石结合的正电荷越多.

表 2 凹凸棒石的 ζ - 电位
Tab.2 ζ -potential of attapulgite

样品	提纯样	有机凹凸棒石纳米微粒产品			
		1	2	3	4
ζ -电位/mV	-19.99	-10.38	3.44	16.19	23.62

2.3 FT-IR 分析

凹凸棒石提纯土和有机改性土的 FT-IR 图谱见图 3. 有机改性土在 2 923 cm^{-1} , 2 851 cm^{-1} 附近有 -CH₂- 伸缩振动的特征吸收峰, 此处吸收峰没有在提

纯土的红外光谱谱图中出现,这些正是十六烷基三甲基溴化铵的甲基和长链的烷基造成的,说明处理过的凹凸棒石中有十六烷基三甲基溴化铵的存在.同时, 1634 cm^{-1} 附近的吸收峰变弱,说明吸附水减少.这是由于季铵盐阳离子与凹凸棒石发生作用,生成凹凸棒石-有机表面活性剂复合物,大分子量有机基团取代了原有的无机阳离子,凹凸棒石颗粒表面也因各种活性中心的存在而吸附一部分有机物.同时晶格外外的部分结晶水和吸附水被有机物取代^[9].

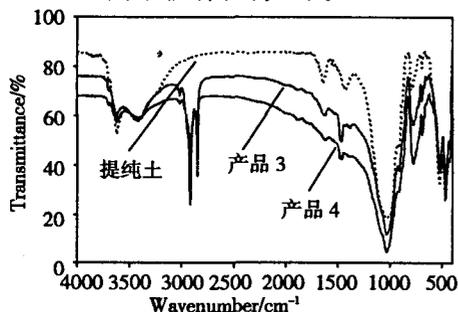


图3 提纯土与有机改性土产品3、4(有机改性剂质量比分为15%和20%)FT-IR图谱

Fig.3 FT-IR spectra of attapulgite purified and organo-attapulgite 3 and 4 (Dosage of organic modifier were 15% and 20%, respectively)

2.4 TEM分析

对凹凸棒石提纯前后,及纳米微粒有机改性后做TEM观察(见图4~图6),从照片上可以看出,凹凸棒石粘土的聚集状态和形貌都发生了较大的变化.原土为直径2~4 mm左右的颗粒,是凹凸棒石微粒的聚集体.经提纯处理后,形成尺寸为1~2 mm左右的颗粒,聚集体得以分散.经过球磨处理,并利用十六烷基三甲基溴化铵有机改性后,形成米粒状微粒,长度为70~100 nm,宽度为40~60 nm,微粒轮廓清晰,微粒之间没有粘连,分散良好.

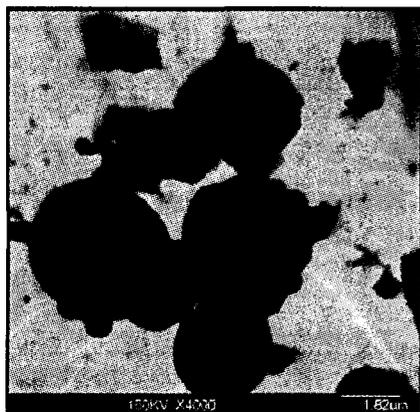


图4 凹凸棒石原土TEM照片
Fig.4 TEM image of original attapulgite

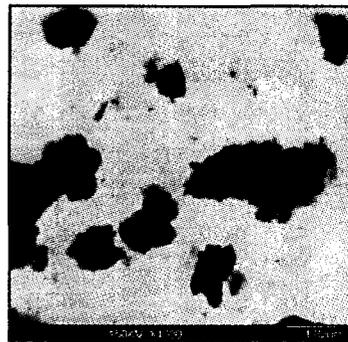


图5 提纯凹凸棒石TEM照片
Fig.5 TEM image of attapulgite purified

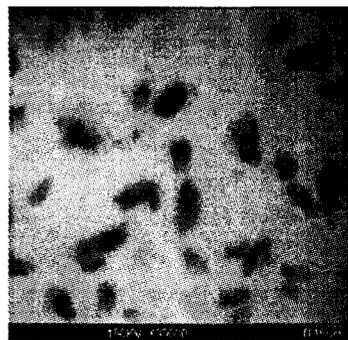


图6 有机凹凸棒石产品3(有机改性剂质量比为15%)TEM照片
Fig.6 TEM image of Organo-attapulgite nanoparticles 3 (Dosage of organic modifier was 15%, respectively)

2.5 造纸废水处理

取一定量的改性凹凸棒石产品3,对造纸废水进行处理.凹凸棒石投加量对COD和色度去除率的影响见图7.在改性凹凸棒石投加量较少时,COD和色度去除率的变化显著,投加量为5g/L时,COD和色度去除率分别为86.7%和93.5%.

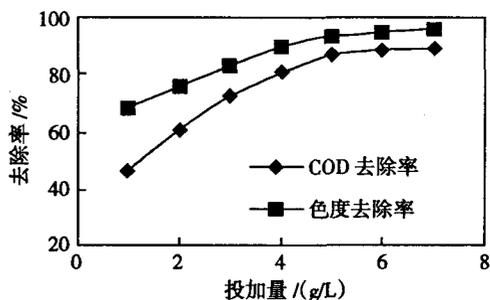


图7 投加量对COD和色度去除率的影响
Fig.7 Effect of dosage on removal of COD and colority

3 结论

采用添加分散剂的机械搅拌、超声波处理、离心处理等方法对凹凸棒石粘土原矿进行提纯处理,提纯后样品被制备成纳米微粒,再利用十六烷基三甲基溴化铵对凹凸棒石粘土进行改性,由此形成了有机凹凸

棒石纳米微粒. 其疏水性增强, ζ -电位正值增大, FT-IR 图谱发生变化, 这都说明烷基季铵盐与凹凸棒石形成了有效的结合. TEM 照片证实了有机凹凸棒石纳米微粒的形成, 长度为 70 ~ 100 nm, 宽度为 40 ~ 60 nm, 分散良好. 有机凹凸棒石对造纸废水处理效果显著, COD 和色度去除率可分别达到 86.7% 和 93.5%.

参考文献:

- [1] 王彦华, 雷家珩, 袁启华. 烷基铵盐改性坡缕石的结构与表面性质[J]. 非金属矿, 1999, 22(2): 8-9, 17.
WANG Yan-hua, LEI Jia-heng, YUAN Qi-hua. Structure and Surface Characteristics of Palygorskite Modified by Alkyl-quaternaryammonium Salts[J]. *Non-Metallic Mines*, 1999, 22(2): 8-9, 17.
- [2] 李万山, 高斌, 冯建坊, 等. HDTMA 改性粘土对模拟地下水中苯系物的吸附[J]. 中国环境科学, 1999, 19(3): 211-214.
LI Wan-shan, GAO Bin, FENG Jian-fang, et al. Sorption of Benzene Homologues in Simulated Groundwater by HBTMA Modified Clays[J]. *China Environmental Science*, 1999, 19(3): 211-214.
- [3] 王平华, 严满清. 聚丙烯 / PMMA / CaCO₃ 纳米复合材料的制备、结构与力学性能[J]. 应用化学, 2003, 20(11): 1 066-1 069.
WANG Ping-hua, YAN Man-qing. Preparation, Structure and Mechanical Properties of PP/ PMMA/ CaCO₃ Nanocomposites [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2003, 20(11): 1 066-1 069.
- [4] 宋海明, 张宝述, 孙红娟, 等. 烷基季铵阳离子改性制备有机粘土的

- 研究及应用进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2007, 62(4): 7-10.
SONG Hai-ming, ZHANG Bao-shu, SUN Hong-juan, et al. Progress in Research and Application on Organic-clay Modified by Alkyl-quaternaryammonium Cations [J]. *China Non-metallic Mining Industry Herald*, 2007, 62(4): 7-10.
- [5] 王英辉, 李晓敏. 有机-无机纳米复合材料的制备、性能及应用[J]. 材料导报, 2006, 20(5): 185-187.
WANG Ying-hui, LI Xiao-min. Preparation, Properties and Application of Organic Inorganic Nanocomposite Materials[J]. *Materials Review*, 2006, 20(5): 185-187.
 - [6] 伏芬琪, 石宗利. 聚合物 / 凹凸棒土纳米复合材料的研究进展[J]. 表面技术, 2006, 35(5): 48-50.
FU Fen-qi, SHI Zong-li. Recent Advances of Polymer Attapulgite Nanocomposite[J]. *Surface Technology*, 2006, 35(5): 48-50.
 - [7] 马玉恒, 方为民, 马小杰. 凹凸棒土研究与应用进展[J]. 材料导报, 2006, 20(9): 43-47.
MA Yu-heng, FANG Wei-min, Ma Xiao-jie. Advances in Attapulgite Research and Application[J]. *Materials Review*, 2006, 20(9): 43-47.
 - [8] 张乃娴, 李幼琴. 黏土矿物研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1990.
ZHANG Nai-xian, LI You-qin. *Research Methods of Clay Mines* [M]. Beijing: Science Press, 1990.
 - [9] 赵娣芳, 周杰, 刘宁. 凹凸棒石改性机理研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2005, 24(3): 67-69.
ZHAO Di-fang, ZHOU Jie, LIU Ning. Present Development in Modification and Mechanism of Attapulgite [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2005, 24(3): 67-69.

Study Properties and Preparation of Organo-attapulgite Nanoparticles

HU Fang^{1,2}, HU Hui-ren¹, ZU Bin², WU Xue-dong²

(1. College of Material Science & Chemical Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. College of Light Industry & Textile Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: Raw ore of attapulgite clay was purified by means of mechanical stirring with dispersant, ultrasonic and centrifuging treatment. Nanoparticles were prepared from samples after purified. Attapulgite clay was modified with hexadecyltrimethylammonium bromide (HTAB). Swelling volume, ζ -potential were measured. FT-IR and TEM were used to analysis attapulgite before and after modification. The results show that, organic modificant react with attapulgite and characteristics and morphology of it all have changed. Hydrophobicity of attapulgite raise and ζ -potential gets positive-going. Length of organo-attapulgite nanoparticles is 70 ~ 100 nm, width of them is 40 ~ 60 nm. These nanoparticles disperse well. The modified attapulite were used to treat papermaking wastewater. When the dosage is 5g/L, removal of COD and colority are 86.7% and 93.5%, respectively. 5figs., 2tabs., 9refs.

Key words: attapulgite; nanoparticle; organic modification; analysis; papermaking wastewater

Biography: HU Fang, female, born in 1970, Ph.D., associate professor, papermaking chemicals and wet-end chemistry.