

文章编号: 1004-7964 (2010) 01-0021-05

凹凸土的分散团聚行为研究

蔡素梅¹, 周加静¹, 穆畅道², 林 炜^{1*}

(1. 四川大学制革清洁技术国家工程实验室, 四川 成都 610065;

2. 四川大学化工学院, 四川 成都 610065)

摘要:采用六偏磷酸钠协同超声水热法分散提纯凹凸土, 并研究超微分散的凹凸土悬浮液的稳定性及其在醋酸体系中的分散团聚行为, 探索凹凸土在酸性亲水介质中的应用可行性。XRD、AFM、Zeta 电位和粒径测试研究表明: 六偏磷酸钠协同超声水热法能够有效分散提纯凹凸土, 并且不破坏其晶体结构; 离心有助于制备均匀稳定的凹凸土悬浮液, 该悬浮液应用在 pH 3.5 的醋酸体系中呈现团聚趋势, 而在 pH 4.0 的醋酸溶液中仍然呈单棒晶分散。

关键词:凹凸土; 凹凸棒土; 六偏磷酸钠; 分散团聚

中图分类号: TS 529.1

文献标识码: A

Study on the Dispersion and Aggregation Behavior of Attapulgite

CAI Sumei, ZHOU Jia-jing¹, MU Chang-da², LIN Wei^{1*}

(1. National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In the present study, attapulgite has been dispersed and purified by ultrasonic water - heat method cooperated with sodium hexametaphosphate. The stability of the ultrafine attapulgite suspension and its dispersion and aggregation behavior in acetic acid medium have been investigated by XRD, AFM, size and Zeta potential measurements. The experiment results show that the method used can efficiently disperse and purify attapulgite, and does not destroy the crystal structure. Centrifugation treatment helps to preparation of stable attapulgite suspension. In acetic acid solution, when the pH of the mixed system is less than 3.5, the attapulgite tends to aggregate; whereas, the attapulgite shows single - crystal rods when the pH is above or equal to 4. Our aim is to explore the application of attapulgite in hydrophilic acidic medium for preparation of attapulgite nanocomposite materials.

Key words: attapulgite; sodium hexametaphosphate; dispersion and reunion

凹凸土为凹凸棒土的简称, 是一种具有层链状结构的含水富镁铝的硅酸盐矿物, 化学式为: $Si_6O_2Mg_3[Al](OH)_2(H_2O)_4 \cdot 4H_2O$, 其基本结构单元为两层硅氧四面体与一层镁(铝)氧八面体构成的棒状单晶^[1], 直径 20~70 nm, 长 0.1~5.0 μm , 属于天然一维纳米材料。凹凸土的结构特征赋予了其独特

的吸附、流变、离子交换、催化、填充等性能, 在石油、化工、建材、医药、农业和环保等领域中应用广泛^[2]; 凹凸土作为一种铬鞣碱化材料^[3]和污水处理吸附剂^[4]在制革领域中具有广阔的应用前景, 日益受到重视。

凹凸土的市场机遇对其应用技术开发提出了更高的要求, 这主要表现在对凹凸土产品纯度、粒度分布乃至颗粒形状的确定, 以及对其表面和界面性质、功能性等方面的具体了解^[5]。自然状态下的凹凸土是胶状固体, 为高长径比的凹凸棒土针状晶体的凝聚晶簇与白云石、石英等非黏土沙砾同步沉积物, 杂质含量高^[6], 因此凹凸土的纯化和超微分散是实现凹凸土深加工、应用及开发高附加值凹凸土产品的

收稿日期: 2009-07-25

基金来源: 教育部博士点基金 (20090181110061) 和国家自然科学基金 (20704028) 资助项目

第一作者简介: 蔡素梅, 女, 1986 年生, 硕士生。

*通讯联系人, wlin@scu.edu.cn; 028-85460819 (O)

首要条件。已有研究报道采用六偏磷酸钠协同超声水热法分散提纯凹凸土^[7],能够制备纯度较高、纳米级分散的凹凸土粉体。在此基础上,进一步通过离心沉降得到凹凸土悬浮液,以期避免粉体在制备和后处理过程中发生粒子二次凝聚而失去超细粉体所具备的特有功能^[8];同时结合 Zeta 电位测定深入探讨了分散机理。由于凹凸土在介质中的分散和悬浮稳定性对其性能的发挥有着显著影响^[9],因此本文还探讨了凹凸土在不同 pH 醋酸溶液中的分散团聚行为,为将凹凸土与水基大分子复合制备力学和热性能改善的纳米粘土天然高分子复合材料做准备,也为凹凸土在制革工业中的应用提供实验基础和依据。

1 实验

1.1 主要仪器与材料

CH-3 Scanning Probe Microscope,日本 SHIMADZU 公司;MXPAH 型 18KW 转靶 X 射线衍射分析仪,日本 MXPAHF 公司;Zetasizer Nano S90 高精度激光散射光谱仪,英国 MALVERN 公司;DF-101S 型恒温搅拌器,陕西太康生物科技有限公司;KQ3200 型超声清洗器,昆山市超声仪器有限公司;GL-20G-C 离心机,上海安亭科学仪器厂;DHG-9053A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司。

高粘凹凸棒土,江苏淮源矿业有限公司;六偏磷酸钠 (NaPO_3)₆ (CR),成都化学试剂厂;冰醋酸 (AR),四川航嘉生物医药科技有限责任公司。

1.2 凹凸土的分散提纯及离心处理

将 3 g 高粘凹凸棒土 (记为 OAT) 加入到 300 mL 0.3 g/L 的六偏磷酸钠溶液中,40 °C 恒温搅拌 15 min,接着超声处理 30 min,使其充分水化分散,然后重力沉降 2 h^[10];所得上部液中的凹凸土为纯化凹凸土 (记为 PAT),对 PAT 进行 AFM 观测和 XRD 测试,并与 OAT 比较。同时将上部液分别于 4000 r/min、7000 r/min、10000 r/min 的条件下离心 10 min,测试各上清液的粒径,考察离心的影响。

采用恒重法测得上述 7000 r/min 离心所得上清液 (记为 PAT 悬浮液) 的质量浓度为 3 g/L,用蒸馏水稀释至 0.075 g/L,超声 5 min 后进行 AFM 测试,并测试 Zeta 电位、粒径,与未经六偏磷酸钠分散的相同质量浓度的 OAT 悬浮液做对比,以深入探讨分散机理。

1.3 PAT 悬浮液的稳定性及其在醋酸溶液中的分散团聚行为

将上述 7000 r/min 离心所得 PAT 悬浮液静置至 24、48、72 h 时测粒径,考察其静置稳定性。另取 PAT 悬浮液用一定 pH 梯度的醋酸溶液稀释至 0.075 g/L,超声 1 min,用醋酸调节其 pH 分别为 2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、5.0,然后再超声 5 min,进行 Zeta 电位、粒径和 AFM 测试,比较 pH 值的影响。将 OAT 悬浮液用醋酸溶液稀释至 0.075 g/L,调节 pH 为 4.0,超声 5 min 后,测试 Zeta 电位,了解与 PAT 表面电势的不同。

2 结果与讨论

2.1 凹凸土的分散提纯及其机理分析

2.1.1 XRD 结果分析

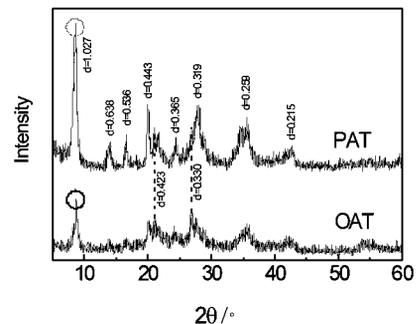


图 1 OAT 与 PAT 的 XRD 图谱

Fig 1 XRD spectrum of the OAT and PAT

X 射线衍射分析是定性鉴定组分的可靠依据,此外,混合物中各组分的含量是其衍射峰峰强的函数,因此也可以定量分析^[7]。图 1 上晶面间距 $d = 1.027, 0.638, 0.536, 0.443, 0.365, 0.319, 0.259, 0.215$ nm 是凹凸土的 X 射线衍射峰,其中 $d = 1.027$ nm 的衍射峰为凹凸土的特征峰,常作为凹凸土区别于其它矿物的标志,该衍射峰的强度也可以作为凹凸土含量分析的依据^[11]。由此可以看出,六偏磷酸钠协同超声水热法并没有破坏凹凸土的晶体结构。此外可以判定 OAT 中含有的杂质主要为 SiO_2 ,因为它含有 SiO_2 的特征衍射峰 $d = 0.423, 0.330$ nm^[7]。经六偏磷酸钠提纯后, SiO_2 的特征峰减弱,凹凸土的特征峰明显增强。这是因为凹凸土的多孔结构和表面电荷的不平衡性在凹凸土上形成丰富的吸附中心,优先吸附大量分散剂,显著提高凹凸土的分散悬浮稳定性,而杂质则迅速重力沉降,从而达到提纯的目的^[12]。另外,试验中观察,重力沉降 2h 后,凹凸土上

部液呈乳白色,而底部为黑褐色细沙状沉淀,这是因为六偏磷酸钠与凹土中的 Ti^{3+} 、 Fe^{3+} 离子发生反应,生成黑色的磷酸钛、磷酸铁沉淀,从而使凹土纯化脱色,这与已有研究报道观察到的实验现象相同^[13]。

2.1.2 AFM 结果分析

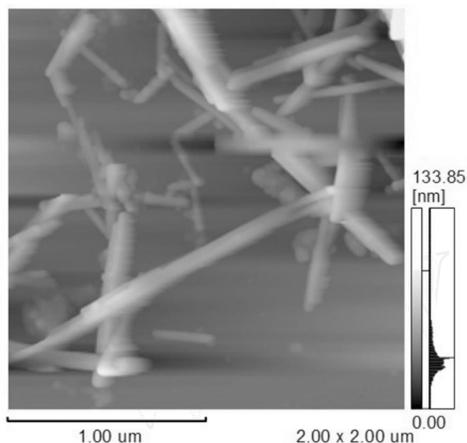


图 2 PAT 的 AFM 图像

Fig 2 AFM image of the PAT

原子力显微镜制样简单,检测过程不损害样品,尤其是能达到纳米级的高分辨率,是观测微形态的理想设备^[14]。图 2 为六偏磷酸钠协同超声水热法处理 OAT 所得上部液中 PAT 的 AFM 图像,可以看出该方法能够制备纳米级分散的凹土,单分散的凹土成棒状,直径 20 ~ 70 nm,长约 $10^7 \sim 10^6$ m,是典型的一维纳米材料。此外,从图 2 中还发现有少量的颗粒状物,这可能是机械处理过程产生的凹土碎屑,也可能是未沉降完全的氧化物杂质。

2.1.3 粒径和 Zeta 电位分析

由表 1 可知,分散剂六偏磷酸钠的加入显著增大了凹土表面的 Zeta 电位绝对值,降低了凹土的平均粒径和多分散指数。Zeta 电位和粒径分布是表征悬浮体系分散稳定性的重要指标。在零 Zeta 电位点时,粒子表面不带电荷,颗粒间的吸引力大于颗粒间的排斥力,易发生凝聚;当粒子的 Zeta 电位值偏离零较大时,其表面电荷密度较高,粒间产生较大的静电排斥力,使悬浮体保持较高的分散稳定性。颗粒的平均粒径越小,表明其分散性越好,即没有或只有少量软团聚^[8]。多分散指数 (polydispersity index, 即 PD I) 表示微粒粒径的分布范围大小,其值为 0 ~ 1,值越小粒径分布越窄^[15]。

表 1 OAT 与 PAT 的 Zeta 电位、粒径及其分散度

Tab 1 Zeta potential, size and PD I of OAT and PAT

样品	Zeta 电位 /mV	平均粒径 /nm	PD I
OAT	- 15. 42	667	0. 322
PAT	- 24. 07	160	0. 186

根据 DLVO 理论^[16],化学分散剂的主要作用是增强颗粒间的排斥作用能,这主要通过在颗粒表面形成吸附层,增大颗粒表面电位的绝对值或增强颗粒表面的亲水性,以及高分子分散剂的空间位阻效应来实现。六偏磷酸钠实际上是一种长链状的多聚磷酸盐 $(NaPO_3)_n$, 聚合度 $n = 500 \sim 10000$,能与多种金属离子作用生成稳定的络合物,尤其对 Mg^{2+} 有特殊的亲和力^[17]。结合 DLVO 理论分析,六偏磷酸钠与凹土中的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 作用生成亲水性的络合物,以化学吸附的形式吸附在凹土上,增大凹土表面的负电性,并通过分子链的延伸,增大凹土颗粒间的位阻排斥作用能和水化排斥作用能,从而提高凹土的分散稳定性。另外,超声波的“空化”作用产生瞬时高压,不断冲击并有效剥离凹土表面附着的杂质,同时使聚集态的凹土颗粒分散成棒晶体^[13]。综上所述,六偏磷酸钠结合超声水热法能够有效分散提纯凹土。

2.2 离心对凹土悬浮液的影响

由表 2 可以看出,随着离心转速的提高,所得凹土的平均粒径逐渐降低,多分散指数 (PD I) 总体呈下降趋势。未经离心的 PAT 平均粒径为 250 nm,单棒晶长度有的高达 1 μm 以上,经 7000 r/min 离心后的 PAT 平均粒径为 160 nm,粒径分布集中在 24 ~ 615 nm,多分散指数最低。图 3 直观地显示出,7000 r/min 离心后的凹土棒晶尺寸较未离心的 (图 2) 更为均匀。可见离心力能够加速大颗粒的沉降,使得离心后凹土悬浮液的平均粒径降低,透明度提高。试验发现 7000 r/min 转速离心后的凹土悬浮液粒度分布最窄 (表 2),悬浮体系最均匀稳定。

表 2 不同转速离心处理后 PAT 悬浮液中凹土的粒径

Tab 2 size of PAT suspension after centrifugation with different speeds

转速 / (r/min)	平均粒径 /nm	PD I
0	250	0. 258
4000	198	0. 207
7000	160	0. 186
10000	122	0. 192

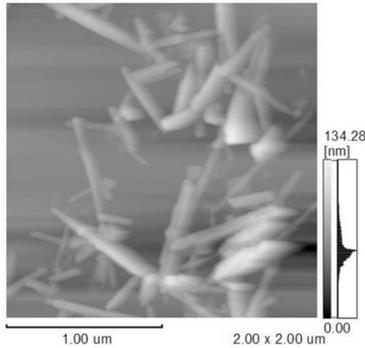


图 3 7000 r/min离心后 PAT悬浮液中凹土的 AFM 图像

Fig 3 AFM image of PAT suspension after centrifugated at 7000 r/min

2.3 PAT悬浮液的静置稳定性

由表 3 可以看出,随着 PAT 悬浮液静置时间的延长,凹土颗粒逐渐聚集,平均粒径增大,多分散指数增大。PAT 悬浮液放置一天有轻微聚集,第二、三天显著团聚,第四天则出现肉眼可见的沉淀。其原因是:六偏磷酸钠并非永久性的分散稳定剂,其自身不稳定,会缓慢水解并生成正磷酸盐^[18],从而失去分散作用。由实验观察得知,3 g/L 的 OAT 悬浮液静置半小时就出现明显的分级沉降,因此可以说,六偏磷酸钠能够显著提高凹土的分散和悬浮稳定性,但是 PAT 悬浮液必须新鲜配制并及时使用。

表 3 PAT 悬浮液放置不同时间的凹土粒径变化

Tab 3 Size of PAT placed at different time

时间 /h	平均粒径 /nm	PD I
0	160	0.186
24	226	0.245
48	500	0.326
72	902	0.537

2.4 PAT 悬浮液在醋酸中的分散团聚行为

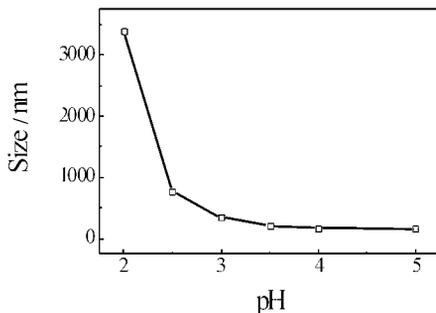


图 4 不同 pH 醋酸体系中 PAT 的粒径变化

Fig 4 Size of PAT in different pH acetic acid solution

由图 4 可以看出,分散提纯后的凹土应用到醋酸溶液中,随着混合体系的 pH 值由 5.0 降低到 2.

0, PAT 的平均粒径逐渐增大。pH 3.0 时, PAT 聚集导致粒径明显增大;在 pH 3.5 时,略有团聚;而在 pH 4.0 时分散较好。图 5 和图 6 的 AFM 图像可以直观地表示出:在 pH = 3.0 的条件下, PAT 呈现聚集团簇状态,而在 pH = 4.0 的条件下, PAT 依然是单棒晶均匀分散。

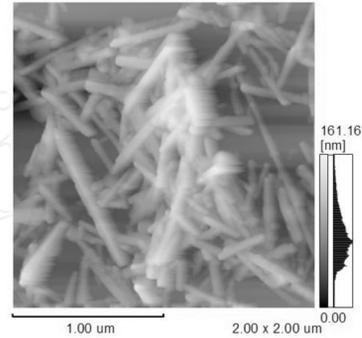


图 5 pH 值为 3.0 的醋酸体系中 PAT 的团聚

Fig 5 Clustering of PAT in acetic acid solution at pH3

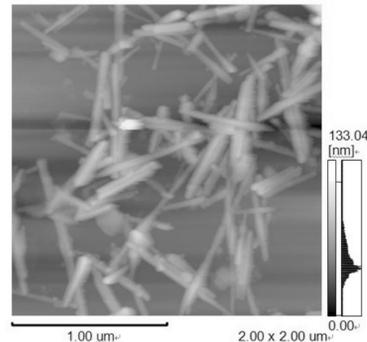


图 6 pH 值为 4.0 的醋酸体系中 PAT 的分散

Fig 6 Dispersion of PAT in pH = 4.0 acetic acid solution

上述 PAT 在不同 pH 醋酸溶液中的分散和团聚行为可以从 Zeta 电位的角度得到解释。如图 7 所示,随着混合体系 pH 的降低,凹土上吸附的氢离子中和其表面的部分负电荷,导致 Zeta 电位绝对值降低,颗粒间的静电斥力减弱,从而引起团聚。凹土的等电点在 pH 3.0 左右^[19],因此凹土在 pH 2.0 ~ 4.0 的范围通常呈聚集态。另外实验得知,相同质量浓度条件下, OAT 在 pH 为 4.0 的醋酸中, Zeta 电位值为 - 8.06 mV, 颗粒团聚严重,而 PAT 在 pH 为 4.0 的醋酸中, Zeta 电位值为 - 21.66 mV, 可见六偏磷酸钠的吸附大大地增强了凹土表面的负电性,使其在 pH 4.0 的醋酸体系中仍然能够呈单棒晶稳定分散。已经知道,生物大分子,如胶原,在 pH 为 4.0 的醋酸溶液中具有较好的溶解性,因此在该条件的介质中制备凹土与胶原的复合材料具有可行性。

当今,凹凸土在纳米复合材料领域有着广阔的应用前景,其与天然高分子复合材料的制备与表征有待进一步研究。

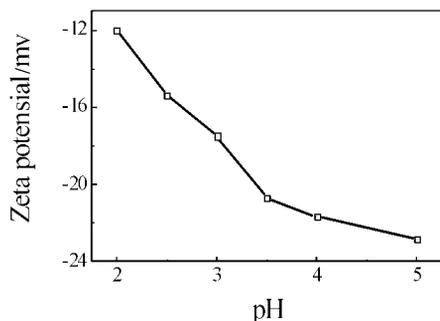


图 7 不同 pH 醋酸体系中 PAT 的 Zeta 电位变化

Fig 7 Zeta potential of PAT in different pH acetic acid solution

3 结 论

(1)六偏磷酸钠协同超声水热法不破坏凹凸土晶体结构,能够有效分散提纯凹凸土,所得凹凸土呈单棒晶分散。

(2)六偏磷酸钠以化学吸附的形式吸附在凹凸土上,增大凹凸土 Zeta 电位绝对值,提高了凹凸土颗粒间的静电斥力,并通过分子链的延伸增大凹凸土颗粒间的位阻排斥作用能和水化排斥作用能,从而提高凹凸土的分散稳定性。

(3)离心有助于制备均匀稳定、平均粒径降低、粒度分布较窄的凹凸土悬浮液;但是随静置时间的延长,分散的凹凸土仍会逐渐聚集。

(4)六偏磷酸钠的吸附显著增大凹凸土表面负电性,提高其在酸性亲水介质中的分散稳定性。六偏磷酸钠分散的凹凸土在 pH 3.0 的醋酸溶液中聚集,在 pH 为 3.5 的醋酸溶液中轻微聚集,而在 pH 4.0 的醋酸溶液中能够呈单棒晶分散。这说明改性凹凸土具有在一定酸性范围亲水条件下应用并发挥纳米效应的可行性。

参考文献:

- [1] Bradley W F. The structure scheme of attapulgite [J]. Am Mineral, 1940, 25 (6): 405 - 410.
- [2] Murray H H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview [J]. Applied Clay Science, 2000, 17: 207 - 221.
- [3] 赵银根. 一种铬鞣自动碱化新材料 [J]. 中国皮革, 1987, 9: 44.
- [4] 黄超,陈桐,张雪,等. 凹凸棒土在重金属废水处理中的应用进展 [J]. 青年科学, 2009, 4: 161.
- [5] 刘小奇,段学臣,颜瑞峰,等. 纳米凹凸棒石黏土矿的制备及其表征 [J]. 材料工程, 2008, 10: 173 - 176.
- [6] 高德云,汤永奎. 江苏盱眙凹凸棒石黏土资源开发现状与发展对策 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2001, (1): 20 - 22.
- [7] 金叶玲,陈静,钱运华,等. 超声水热法制备高纯超细凹凸棒石黏土 [J]. 非金属矿, 2005, 28 (3): 42 - 44.
- [8] 李启厚,黄异龄,王红军,等. 粒径 2 μ m 的超细粉体颗粒分散方式探讨 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2007, 12 (5): 284 - 288.
- [9] 金叶玲,陈静,钱运华,等. 凹凸棒石黏土沉降分散行为研究 [J]. 南京大学学报, 2005, 41 (4): 429 - 434.
- [10] Paul S, Dinnes P, David R. Purified attapulgite clay [P]. US: 6 130 179, 2000 - 10 - 10.
- [11] 樊国栋,沈茂. 凹凸棒土的研究及应用进展 [J]. 化工进展, 2009, 28 (1): 99 - 105.
- [12] 金叶玲,陈静,钱运华,等. 纯化凹凸棒石黏土的理化表征与纯化机理 [J]. 煤炭学报, 2005, 30 (5): 642 - 646.
- [13] 金叶玲,陈静,钱运华,等. 高纯超细凹凸土制备的分散剂筛选分析 [J]. 中国矿业, 2005, 14 (1): 76 - 78.
- [14] Krekeler M P S, Hammerly E, Rakovan J, et al. Microscopy studies of the palygorskite - to - smectite transformation. Clays and Clay Minerals, 2005, 53 (1): 92 - 99.
- [15] 陈继平,龚英,陈武勇. 动态光散射和电泳对工业栲胶溶液稳定性的研究 [J]. 林产化学与工业, 2007, 27 (1): 19 - 24.
- [16] 夏启斌,李忠,邱显扬,等. 六偏磷酸钠对蛇纹石的分散机理研究 [J]. 矿冶工程, 2002, 22 (2): 51 - 54.
- [17] 朱友益,毛矩凡. 六偏磷酸钠等分散剂对微细粒磷锰矿的分散作用研究 [J]. 金属矿山, 1990, (12): 51 - 54.
- [18] 季学福. 六偏磷酸钠水解的计算及药龄的控制 [J]. 工业水处理, 1984, 3: 4 - 9.
- [19] Baltar C A M, da Luz A B, Baltar L M, et al. Influence of morphology and surface charge on the suitability of palygorskite as drilling fluid [J]. Applied Clay Science, 2009, 42: 597 - 600.