

油酸钠改性对凹凸棒黏土理化性能的影响

徐继香^{1,2}, 康玉茹¹, 王爱勤¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 用阴离子表面活性剂油酸钠对凹凸棒黏土进行有机改性, 探讨了油酸钠用量、pH 值和反应温度对有机改性的影响。通过红外光谱、流变和 ζ 电位测定, 比较了改性前后凹凸棒黏土的理化性质。结果表明, 随油酸钠用量的增加有机化度逐渐增大, 随 pH 值的增加有机化度先增大后减小, 反应温度对有机化度没有本质影响。红外光谱表明, 油酸根已结合在凹凸棒黏土的表面; 流变和 ζ 电位结果表明, 油酸根通过静电和空间位阻作用影响悬浮液黏度; 在油酸钠用量为黏土量 4.56% 时, 所得有机凹凸棒黏土剪切黏度最低。

关键词: 凹凸棒黏土; 油酸钠; 有机改性; 流变性; ζ 电位

中图分类号: P578.965 文献标识码: B 文章编号: 1004-4051 (2011) 09-0102-04

Effects of sodium oleate on physicochemical properties of the modified attapulgite

XU Ji-xiang^{1,2}, KANG Yu-ru¹, WANG Ai-qin¹

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Organically modified attapulgite clays were prepared using sodium oleate as modifier. The influences of sodium oleate concentrations, pH values and temperatures on the organification reaction were investigated. The physicochemical properties of raw attapulgite and organo-attapulgite clays were characterized by infrared spectroscopy, rheometer and ζ potential. The results showed that the organification degree of attapulgite increases with increasing the concentration of sodium oleate, while the organification degree firstly increases with increasing pH value, reaching a maximum and then decreases. No obvious influence of temperature on reactions can be observed. The infrared spectroscopy showed that oleate anions were already adsorbed onto attapulgite surfaces. The rheological and electrokinetic properties showed that the viscosities of suspensions modified by different levels of sodium oleate were controlled by electrostatic and steric interactions, and the lowest viscosity of suspension was obtained when 4.56% sodium oleate was added to the suspension.

Key words: attapulgite clay; sodium oleate; organically modify; rheological property; ζ potential

凹凸棒黏土 (Attapulgite, APT) 是一种含水富镁铝的硅酸盐矿物, 独特的棒晶结构使其成为聚合物材料理想的功能填料。然而, APT 在形成过程中, 由于类质同晶置换现象, 使其呈亲水性, 与聚合物的相容性差, 限制了在塑料、油性涂料和橡胶等方面的应用。为了解决 APT 在聚合物基质中的分散问题, 需对其进行物理化学改性。由于 APT 的阳离子可交换性和富含硅羟基, 用阳离子或非离子表面活性剂和偶联剂进行有机化改性

是常用的处理方式^[1-4], 而直接采用阴离子表面活性剂改性 APT 的研究报道较少。采用阴离子表面活性剂改性 APT, 通常是在其表面先包覆金属氧化物, 使表面带正电后再用阴离子表面活性剂改性^[5]; 也可以先使 APT 在酸性或碱性条件下质子化或去质子化, 从而使黏土表面带正电或负电^[6], 然后进行阴离子表面活性剂有机改性。由于在 APT 表面先包覆金属氧化物后有机化涉及到二步反应, 因此, 本文采用阴离子表面活性剂油酸钠为改性剂。通过调节悬浮液 pH 值, 探讨了油酸钠用量、pH 值和反应温度对 APT 有机化程度的影响; 同时, 通过红外光谱、流变和 ζ 电位的测定,

收稿日期: 2011-02-15

作者简介: 徐继香 (1982-), 女, 博士, 研究方向为凹凸棒黏土改性。

考察了最优 pH 和反应温度条件下, 研究了不同油酸钠用量对 APT 理化性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

凹凸棒黏土 (APT), 江苏玖川纳米材料科技发展有限公司, 使用前粉碎过 200 目筛。油酸钠 (化学纯, 国药集团化学试剂有限公司)。实验中所用其他试剂皆为分析纯。Thermo Nicolet NEX-US TM FTIR 型红外光谱仪 (美国)、Anton paar Physica MCR301 流变仪 (奥地利)、Malvern Nano-ZS 激光粒度仪 (英国)、SRJX-4-13 型高温箱式电阻炉 (北京市永光明仪器厂)、GJB-B12K 型变频高速搅拌机 (青岛海通达专用仪器)。

1.2 油酸钠改性凹凸棒黏土 (O-APT) 的制备

取一定量的 APT, 按固液比 1:15, 在 600 r/min 下搅拌均匀后, 用 1 mol/L 的盐酸溶液调悬浮液 pH 值, 然后在设定温度下反应 60 min。之后, 分别缓慢加入 0、2.28%、4.56%、9.13% 和 18.3% (基于 APT 质量百分比) 的油酸钠, 继续搅拌 60 min, 产物过滤后用 50 °C 的温水洗三次, 除去未反应的油酸钠, 在 70 °C 烘干样品, 粉碎过 200 目后放入干燥器备用。

1.3 有机化度测定

分别准确称取 0.5000 g APT 和 O-APT 于坩锅中, 置于马弗炉中在 600 °C 焙烧 4 h 至恒重。把样品转移至干燥器中冷却至室温后称重, 有机化度按以下两个方程式来计算:

$$OD = h - p \quad (1)$$

$$h, p = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100\% \quad (2)$$

式中, OD 为 O-APT 的有机化度 (%); h 和 p 分别为 APT 和 O-APT 的重量损失; m_1 和 m_2 分别为煅烧前后样品的重量 (g)。

1.4 流变性测量

在 30 mL 蒸馏水中加入 1.0000 g 样品, 在 11000 r/min 时分散 20 min 后, 25 °C 下测量悬浮液黏度随剪切速率的变化。

1.5 ζ 电位测量

在 100 mL 蒸馏水中加入 0.5000 g 样品, 在 11000 r/min 时分散 20 min 后, 25 °C 下测量电荷随 pH 值的变化情况。采用 0.25 mol/L 的盐酸和氢氧化钠调悬浮液 pH 值。

2 结果与讨论

2.1 油酸钠用量对有机化度的影响

在 60 °C 和 pH 为 3 时, O-APT 的有机化度随油酸钠用量的变化曲线, 如图 1 所示。由图 1 可

见, 当油酸钠加入量为 APT 用量的 2.28% 时, O-APT 的有机化度为 1.16%。随油酸钠含量增加, O-APT 的有机化度逐步增大, 当加入 9.13% 油酸钠时, O-APT 的有机化度为 7.30%。继续增大油酸钠用量为 APT 用量的 18.30% 时, O-APT 的有机化度增加不明显, 趋于平衡。这是因为 APT 的交换能力是一定的; 另一方面, 高浓度下悬浮液中形成的胶束离子, 也不利于表面活性剂在颗粒表面的吸附^[7]。

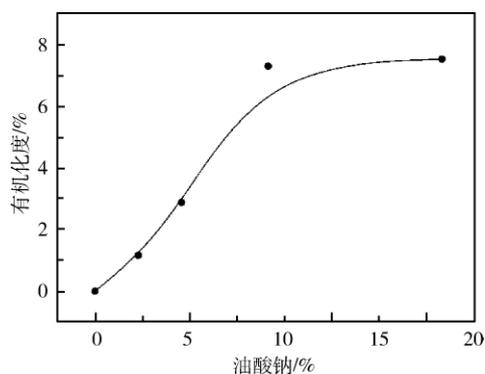


图 1 油酸钠用量对 O-APT 有机化度的影响

2.2 溶液 pH 值对有机化度的影响

在 60 °C 和油酸钠为 APT 用量 9.13% 时, O-APT 的有机化度随溶液 pH 值的变化曲线, 如图 2 所示。由图 2 可见, 随 pH 值的增大, O-APT 的有机化度呈现先增加后减小的趋势。当悬浮液 pH 为 3 时, O-APT 的有机化度最大; 当 pH 值进一步增大时, O-APT 的有机化度又呈减少趋势。APT 中具有可交换的 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 等金属离子, 当用酸处理时, H^+ 可交换这些金属离子, 由于 APT 棒晶的微结构会发生变化, 因而对其他阳离子物质有较大的吸附量^[8]。随着 pH 值的增加, H^+ 交换 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 等金属离子的能力减弱, 因而油酸钠吸附量减少。当 pH 值大于 APT 等电点后, 对油酸钠的吸附更弱, 所以 O-APT 的有机化度更小。

2.3 反应温度对有机化度的影响

在 pH 为 3 和油酸钠为 APT 用量 9.13% 时, O-APT 的有机化度随反应温度的变化曲线, 如图 3 所示。由图 3 可见, 随着反应温度的升高, O-APT 的有机化度呈缓慢增加的趋势, 但 60 °C 后又减小。可能的原因是: 随反应温度升高, 油酸钠的溶解度增加, 悬浮液中油酸钠吸附到 APT 表面的几率增大。同时, 在 pH 值一定时, 油酸钠主要通过静电吸附的方式结合在 APT 表面, 而高温

不利于物理吸附^[9]，所以 80 °C 时 O-APT 的有机化度降低。

2.4 红外光谱分析

油酸钠、APT 和不同有机化度 O-APT 的红外光谱，如图 4 所示。与 APT 原土相比，O-APT 在 2921 cm^{-1} 和 2851 cm^{-1} 处出现了 $-\text{CH}_2$ 反对称和对称吸收峰，在 1556 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} 附近出现了 $-\text{COO}^-$ 对称和反对称伸缩振动峰^[10]，说明 APT 表面已结合了油酸根离子。同时，随油酸钠用量增加，上述特征峰变得越强，表明 APT 表面结合的油酸根离子增加。该结果与图 1 中有机化度的变化趋势相一致。

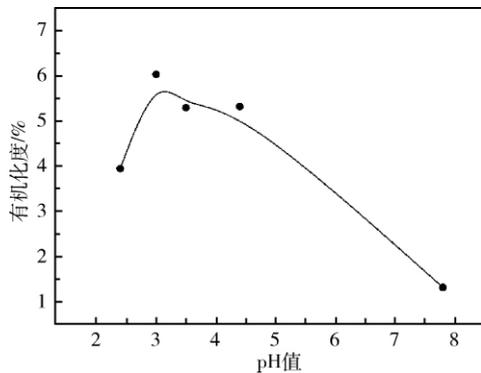


图 2 pH 值对 O-APT 有机化度的影响

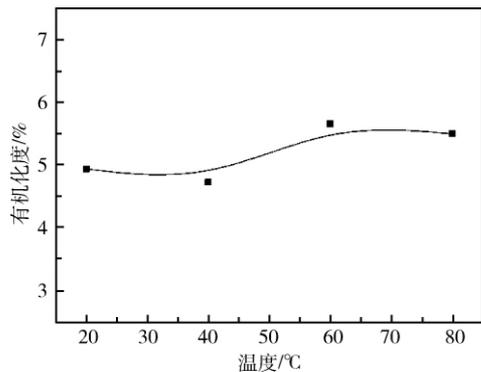


图 3 温度对 O-APT 有机化度的影响

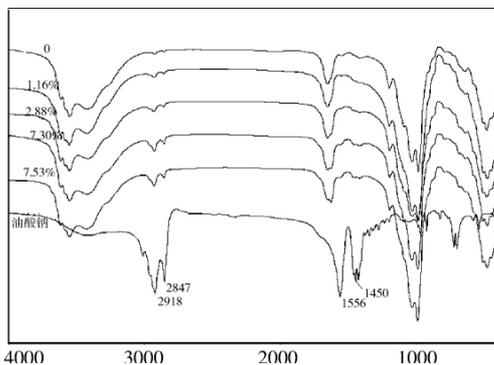


图 4 油酸钠及不同有机化度 O-APT 样品的红外谱图

2.5 流变学性质

在 APT 悬浮液中，纤维状棒晶通过静电力和范德华力相互作用，使悬浮液保持一定的黏度，但随剪切力的增加，悬浮液黏度降低，表现出剪切变稀的行为。图 5 是在 pH 值为 3 和反应温度为 60 °C 时，不同有机化度 O-APT 样品的黏度-剪切力曲线。与 APT 原土相比，有机化处理后 APT 悬浮液剪切黏度下降，表明油酸钠与 APT 发生了相互作用。当加入少量油酸钠时，APT 表面部分正电荷位置结合了油酸根离子，长烷基链使 APT 表面疏水性增加，悬浮液剪切黏度下降。由图 5 可见，加入油酸钠用量为 APT 的 4.56% 时，APT 悬浮液剪切黏度达到最小值；而加入油酸钠用量为 APT 的 9.13% 时，对应 O-APT 的悬浮液剪切黏度增加。可能原因是 APT 表面吸附的长链油酸根离子在棒晶间形成桥链，进一步增加油酸钠浓度时，悬浮液剪切黏度下降，可能的原因是在 APT 表面形成多层吸附的油酸根离子，增加了棒晶间的空间位阻^[11]。油酸钠改性 APT 剪切变稀行为，预示着在油性涂料方面有很好的应用前景。

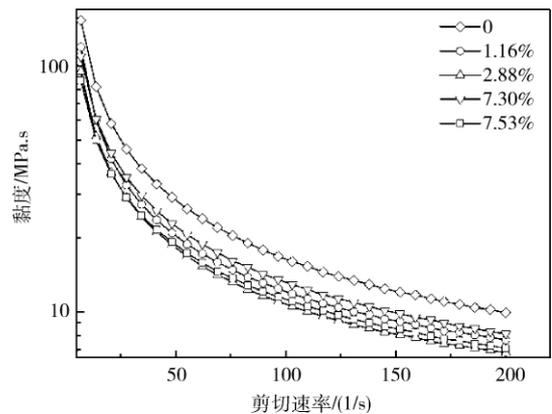


图 5 不同有机化度 O-APT 的黏度-剪切力曲线

2.6 ζ 电位分析

图 6 是不同有机化度 O-APT 表面 ζ 电位随悬浮液 pH 的变化曲线。与 APT 原土相比，改性处理的 APT 表面 ζ 电位更负，电位随油酸钠含量的增加而逐渐降低，表明油酸根离子结合在 APT 表面的正电荷位置处。当加入油酸钠用量为 APT 的 2.28% 和 4.56% 时，体系 ζ 电位与空白样品相比无显著下降，说明 APT 表面少量正电荷位置处吸附了油酸根离子，颗粒表面由完全亲水变为部分疏水。油酸钠用量增至 APT 用量的 9.13% 和 18.30% 时，悬浮液 ζ 电位更负，等电点的 pH 值分别变为 2.38 和 1.86，表明 APT 表面正电荷进

一步减少, 大量油酸根离子结合在 APT 表面, 表面疏水性增强。结合图 5 可以看出, ζ 电位测量结果与样品的流变性能相一致。

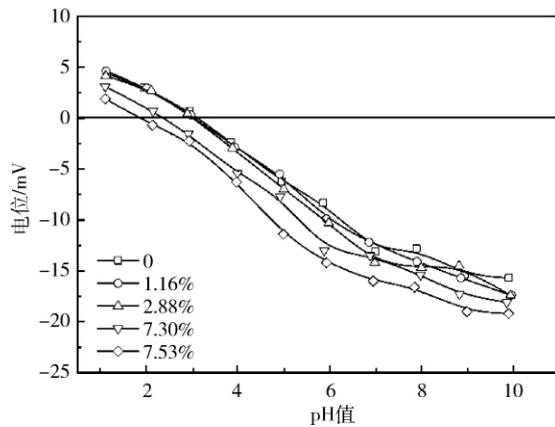


图 6 不同有机化度 O-APT 的 ζ 电位随 pH 的变化曲线

3 结论

1) 用阴离子表面活性剂油酸钠改性 APT, 红外光谱证实 APT 表面结合了油酸根离子。反应条件对 APT 的有机化度有一定影响, 当体系 pH 为 3、反应温度 60 °C 和油酸钠加入量为 APT 的 9.13% 时, 改性样品有机化度达到 7.30%。

2) 与 APT 原土相比, 有机化处理后 APT 悬浮液剪切黏度下降, 但随油酸钠用量增加, 有机改性 APT 悬浮液的剪切黏度又呈现增大趋势。加入油酸钠用量为 APT 的 4.56% 时, 悬浮液剪切黏度最低。

3) 随油酸钠用量增加, APT 表面电荷更负, 等电点逐渐减小。油酸钠加入量为 APT 的 18.30% 时, APT 表面等电点为 1.86。

(上接第 101 页)

[6] 孙胜龙, 龙振永, 蔡保丰. 非金属矿修复环境机理现状 [J]. 地球科学进展, 1999, 14 (5): 475-481.

[7] 吴大清, 彭金莲, 魏俊峰, 等. 蒙脱石与铅锌溶液界面反应动力学 [J]. 矿物学报, 2000, 20 (2): 97-101.

[8] 黄双路. 短链季铵盐表面活性剂对改性膨润土结构的影响 [J]. 福建医科大学学报, 2002, 39 (1): 65-67.

[9] 孙颖, 许冉, 钱光人. 利用膨润土及硫化物对污泥中重金属的稳定化研究 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2007, 46 (6): 41-43.

[10] Inglezakis V, Stylianou M, Gkantzou D. Removal of Pb

参考文献

[1] An L., Pan Y., Shen X., et al. Rod-like attapulgite/polyimide nanocomposites with simultaneously improved strength, toughness, thermal stability and related mechanisms [J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18: 4928-4941.

[2] Xue S., Reinholdt M., Pinnavai T. J. Palygorskite as an epoxy polymer reinforcement agent [J]. Polymer, 2006, 47: 3344-3350.

[3] Wang L., Sheng J.. Preparation and properties of polypropylene/org-attapulgite nanocomposites [J]. Polymer, 2005, 46: 6243-6249.

[4] 陈浩, 张俊平, 王爱勤. 有机凹凸棒黏土的制备及复合高吸水性树脂的性能 [J]. 应用化学, 2006, 23 (1): 69-73.

[5] 姚超, 张国庆, 吴凤芹, 等. 硬脂酸钠对凹凸棒土有机表面改性的研究 [J]. 非金属矿, 2008, 31 (6): 1-3.

[6] A. Neaman, A. Singer. Rheological properties of aqueous suspensions of palygorskite [J]. Soil Science Society of America journal, 2000, 64: 427-436.

[7] Xiao L., Xu G., Zhang Z., et. al. Adsorption of sodium oleate at the interface of oil sand/aqueous solution [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003, 224 (1-3): 199-206.

[8] Chen H., Zhao Y. G., Wang A. Q.. Removal of Cu (II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149 (2): 346-354.

[9] Ofor O. Oleate adsorption at a nigerian hematite-water interface; effect of concentration, temperature, and pH on adsorption density [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1995, 174: 345-350.

[10] Sivamohan R., de Donato P., Cases J. M.. Adsorption of oleate species at the fluorite-aqueous solution interface [J]. Langmuir, 1990, 6 (3): 637-644.

[11] işçi S., ünlü C. H., Atıcı O. Rheology and structure of aqueous bentonite-polyvinyl alcohol dispersions [J]. Bulletin of Materials Science, 2006, 29 (5): 449-456.

(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents [J]. Desalination, 2007, 210 (1-3): 248-256.

[11] 彭先佳, 袁继祖, 曹明礼. 改性膨润土在废水处理中的应用 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2000, 17 (6): 40-41.

[12] 李虎杰, 刘爱平, 易发成, 等. 膨润土对 Cd²⁺ 的吸附作用及影响因素 [J]. 中国矿业, 2004, 13 (11): 79-81.

[13] 赵杏媛, 张有瑜. 黏土矿物与黏土矿物分析 [M]. 北京: 海洋出版社, 1990.

[14] 张立明. 神经网络模型及应用 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 1993.