

二醋酸/有机改性蒙脱土复合多孔纤维的制备及其染料吸附性能

张金宁¹ 宋明玉¹ 陈 昀² 曹建华² 杨占平² 徐 阳¹ 魏取福^{1*}

(1.生态纺织教育部重点实验室(江南大学),无锡 214122;

2.南通醋酸纤维有限公司技术中心,南通 226008)

摘 要 利用高挥发溶剂,采用静电纺丝技术,通过在二醋酸(CA)纺丝液中添加不同质量分数(0%、1%、2%、3%和4%)的有机改性蒙脱土(O-MMT),制备 CA/O-MMT 复合多孔纤维膜,通过对亚甲基蓝染料的吸附,比较纤维膜的吸附性能。通过电导率仪和黏度计分别对纺丝液的电导率和黏度进行测试;利用扫描电镜分析 O-MMT 加入量对制备的复合纳米纤维形貌的影响;利用傅里叶变换红外光谱证实 CA/O-MMT 复合多孔纤维膜的复合结构;采用透射电镜观察 O-MMT 在纤维中的分布;通过紫外-可见分光光度计测量复合纤维膜对染料的吸附性能。结果表明:随着 O-MMT 含量的增加,纤维直径变细,纤维珠节增加,但纤维膜对亚甲基蓝染料的吸附性能提高;且反应温度的升高有利于复合纤维膜对亚甲基蓝染料的降解;酸性条件不利于复合纤维膜对亚甲基蓝染料的降解。

关键词 静电纺丝,多孔纤维,有机改性蒙脱土,染料吸附

Fabrication of CA/O-MMT composite fiber with porous and its adsorption of dye

Zhang Jinning¹ Song Mingyu¹ Chen Yun² Cao Jianhua² Yang Zhanping²
Xu Yang¹ Wei Qufu¹

(1.Key Laboratory of Eco-Textiles,Ministry of Education,Jiangnan University,Wuxi 214122;

2.Nantong Cellulose Fiber Company Technical Center,Nantong 226008)

Abstract Four kinds of CA/O-MMT composite fibers were prepared from highly volatile solvent system by electrospinning using DCM/acetone as solvent.The adsorption performance of fibers were investigated.The conductivity of solutions were measured by a conductivity meter,the viscosity of solutions were measured with a viscometer.CA/O-MMT fibers surface morphology were studied by scanning electron microscopy (SEM),the composite structure between CA and CA/O-MMT was analyzed and confirmed by FT-IR.The distributions of O-MMT in the fibers were studied by TEM.The adsorption of dyes was measured by ultraviolet and visible spectrophotometer.The results showed that,with the increasing ratio of O-MMT,the fiber diameters were decreased,the beads were occurred,but the adsorption performance of fibers was improved.The increasing of temperature was benefit to the adsorption performance,while the acidic condition was bad for the adsorption performance.

Key words electrospinning,porous fiber,O-MMT,dye adsorption

纺织印染废水被认为是工业废水的主要来源之一,并会对人体健康造成很大的伤害,因此,印染废水的处理引起了大家的广泛重视^[1-2]。目前,印染废水的处理方法包括吸附法、光催化技术、超滤膜脱色技术、化学氧化技术和离子交换技术等^[3-4]。其中,

吸附法作为最简单有效的方式沿用,常用的吸附法有活性炭吸附法和蒙脱土吸附法,而蒙脱土(MMT)以其价格低廉、吸附性强的优势具有广泛的应用前景。

MMT 是一种纳米级厚度的硅酸盐片层粘土,

基金项目:江苏省产学研联合创新资金前瞻性研究项目(BY2016022-03);江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(KYLX15-1183);江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

作者简介:张金宁(1991-),女,硕士研究生,主要研究方向为复合纳米过滤材料。

联系人:魏取福(1964-),男,教授,主要从事纳米纤维功能材料的研究。

具有良好的吸附性^[5]。Kiransan 等^[6]以 MMT 为载体,与 ZnO 结合,研究了其对碱性黄 28 的光催化降解性能。陈小泉等^[7]制备了 TiO₂/MMT 复合光催化剂,研究表明该催化剂在中性和碱性环境中能有效吸附和降解亚甲基蓝染料。叶玲^[8]对 MMT 进行改性,对比了 MMT 改性前后对大红染料的吸附处理。

二醋酸(CA)是一种无毒、吸附性强的再生纤维素纤维^[9],采用静电纺丝法制备多孔二醋酸纤维,既可以保留二醋酸原有的物理性质,又可极大提高材料的比表面积。本研究采用静电纺丝技术,利用高挥发溶剂的制孔性,通过在二醋酸纺丝液中添加不同质量分数的有机改性蒙脱土(O-MMT),制备了 CA/O-MMT 复合多孔纤维膜,并且探究了纤维膜对亚甲基蓝染料的吸附性能。

1 实验部分

1.1 原料与设备

二醋酸纤维素[特性黏度(Iv)为 1.45,数均分子量 8.4×10^4],南通醋酸纤维有限公司;丙酮(分析纯,分子量 58.08)、二氯甲烷(DCM,分析纯,分子量 84.93),国药集团化学试剂有限公司;有机蒙脱土(O-MMT,阳离子交换容量 CEC=97mequiv./100g),丰虹粘土化工有限公司(浙江);亚甲基蓝,沈阳从科化工有限公司。

注射泵(JZB-1800D 型),费森尤斯卡比健源(长沙)医疗科技有限公司;高压直流电源(DW-P503-1ACDF 型),东文高压电源(天津)有限公司;真空干燥箱(DZF-6050 型),上海精宏实验设备有限公司;扫描电镜(SEM,SU-1510 型),日本 HITACHI 公司;三色牌旋转式黏度计(NDJ-79 型),广州沪瑞明仪器有限公司;数字电导率仪(DDS-11C 型),上海伟业仪器厂;数显测速恒温磁力搅拌器(85-2A 型),金坛市荣华仪器制造有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet iS10 型),赛默飞世尔科技(中国)有限公司;透射电镜(TEM,JEM-2100 型),日本电子株式会社;紫外-可见分光光度计(UV-2201 型),尤尼柯上海仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 CA/O-MMT 溶液的制备

将一定量 CA 溶解在 DCM/丙酮(9:1,v/v,体积比,下同)的混合溶剂中,配置成质量分数为 4.5%的溶液。另外,将不同质量分数的 O-MMT (0%、1%、2%、3%和 4%)分别添加到 CA 溶液中,

在常温下搅拌均匀,配置成 CA/O-MMT 纺丝液。

1.2.2 CA/O-MMT 纤维膜的制备

将适量的纺丝液放入 20mL 注射器中(注射器针头外径为 0.7mm),将注射器固定于纺丝装置上,铝箔贴于滚筒上做接收装置。在电压为 18kV、纺丝距离 15cm、注射速度为 1mL/h 的纺丝工艺下进行静电纺丝。

将铝箔收集的纤维置于 65℃ 真空烘箱中干燥 6h,使残留溶剂挥发,得到 O-MMT 质量分数分别为 0%、1%、2%、3%和 4%的 CA/O-MMT 纤维膜,分别标记为 CA/O-MMT-0、CA/O-MMT-1、CA/O-MMT-2、CA/O-MMT-3 和 CA/O-MMT-4。

1.2.3 亚甲基蓝染料的吸附

分别将 0.02g 的 CA/O-MMT-0、CA/O-MMT-1、CA/O-MMT-2、CA/O-MMT-3 和 CA/O-MMT-4 纤维膜置于盛有 8mL 亚甲基蓝的离心管中,每隔 10min 对各试样溶液的取样进行吸光度测试。纤维膜对亚甲基蓝的吸附率按式(1)计算:

$$\text{吸附率} = (A_0 - A)/A_0 \quad (1)$$

式中, A_0 为亚甲基蓝溶液的初始吸光度; A 为亚甲基蓝溶液的剩余吸光度。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

CA 纤维膜、CA/O-MMT 纤维膜和 O-MMT 粉末的 FT-IR 谱图见图 1。由图可知,CA 纤维膜和 CA/O-MMT 纤维膜均在 1735cm^{-1} 处有醋酸纤维素中羧基的伸缩振动峰、 1374cm^{-1} 处甲基的伸缩振动峰、 1235cm^{-1} 处醋酸酯 C—O—C 的不对称伸缩对称峰。与 CA 纤维膜 FT-IR 谱图相比,CA/O-MMT 纤维膜在 1039cm^{-1} 和 $700 \sim 500\text{cm}^{-1}$ 处分别出现了 O-MMT 的 Si—O 和 Al—O 特征吸收峰,证明 CA 和 O-MMT 在纤维中实现了复合。

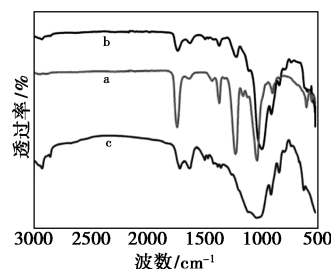


图1 CA 纤维膜(a)、CA/O-MMT 纤维膜(b)和 O-MMT 粉末(c)的 FT-IR 谱图

2.2 纤维形貌分析

CA 纤维膜及 CA/O-MMT 纤维膜的 SEM 图

见图 2。由图可知,纤维在纤维膜内随机分布,且纤维表面均具有大小不一的孔洞,孔洞均成椭圆形,且沿纤维轴向分布。由图还可见,O-MMT 的添加会对纤维形貌产生较大影响。CA/O-MMT-0 与 CA/O-MMT-1 相比,纤维形貌变化不是很大,但随着 O-MMT 含量进一步增加,纤维表面变得粗糙甚至纤维中有珠节出现,且纤维表面孔洞变得更加细长。这主要是由 O-MMT 的团聚和纺丝液的性能变化所引起的。

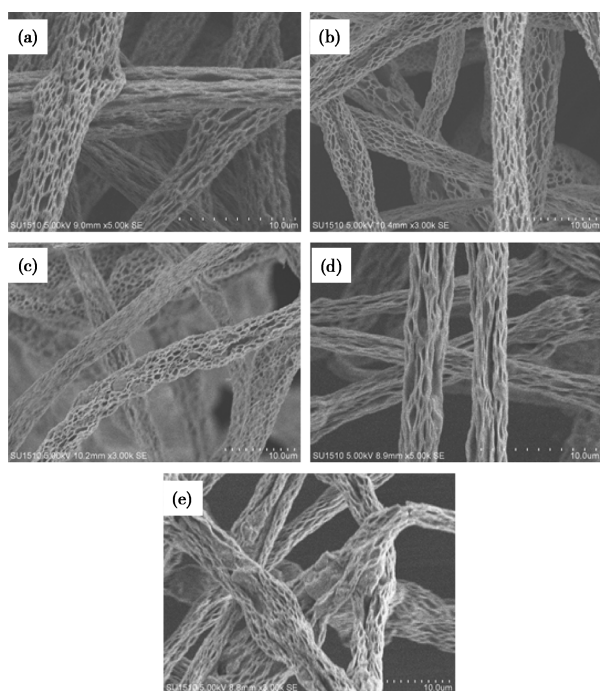


图 2 CA/O-MMT-0(a)、CA/O-MMT-1(b)、CA/O-MMT-2(c)、CA/O-MMT-3(d)和 CA/O-MMT-4(e)的 SEM 图

不同 O-MMT 含量时 CA/O-MMT 纺丝液的性能见表 1。由表可知,在纺丝过程中,由于溶液电导率变大,静电场作用力增加,纤维所受牵伸力增加,所以纤维表面孔洞被拉长。且当 O-MMT 含量过量时,O-MMT 会发生团聚,其分散不均匀和纺丝射流受力的变化,导致了纤维中珠节的形成^[10]。

表 1 不同 O-MMT 含量时 CA/O-MMT 纺丝液的性能

纺丝液种类	黏度/ (mPa·s)	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	表面张力/ ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)
CA/O-MMT-0	235.5	0.05	22.19
CA/O-MMT-1	247.3	0.47	20.13
CA/O-MMT-2	249.2	0.83	23.94
CA/O-MMT-3	257.6	1.04	22.59
CA/O-MMT-4	275.9	1.43	21.86

2.3 TEM 分析

为了更好地理解 CA/O-MMT 复合结构及

O-MMT 片层与 CA 分子链之间的相互作用,通过 TEM 对 O-MMT 片层在纤维中的分布进行了探究。CA/O-MMT-0、CA/O-MMT-2 和 CA/O-MMT-4 的 TEM 图见图 3。

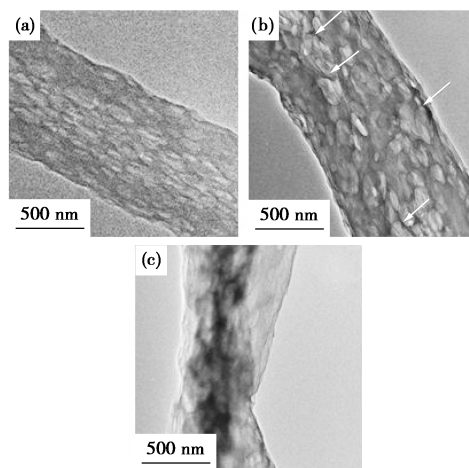


图 3 CA/O-MMT-0(a)、CA/O-MMT-2(b)和 CA/O-MMT-4(c)的 TEM 图

由图 3(a)可见,在无 O-MMT 存在时,纤维多孔结构明显,但单根纤维衬度较为均匀一致;O-MMT 的加入,可在多孔纤维中发现沿纤维轴向排列的片层结构的存在[图 3(b)中箭头],且部分片层结构连续,可见 O-MMT 片层进行了分散重组;随着 O-MMT 含量的增加,多孔纤维的形貌发生了明显变化,由图 3(c)可见,当 O-MMT 含量较多时,O-MMT 发生团聚,这也解释了 O-MMT 在纤维珠节形成中所起的作用。

2.4 吸附性能分析

2.4.1 O-MMT 含量对 CA/O-MMT 纤维膜吸附性能的影响

CA/O-MMT-0、CA/O-MMT-1、CA/O-MMT-2、CA/O-MMT-3 和 CA/O-MMT-4 对亚甲基蓝染料的吸附性能变化情况见图 4。由图可见,O-MMT 含量会影响纤维膜对亚甲基蓝染料的吸附性能。随着 O-MMT 含量增加,纤维膜对亚甲基蓝染料的吸

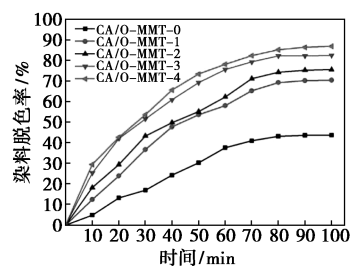


图 4 O-MMT 含量对 CA/O-MMT 纤维膜吸附性能的影响

附量会增加,且 O-MMT 含量越高,纤维膜对亚甲基蓝染料的吸附速率越快。在吸附时间为 100min 时,CA/O-MMT-0、CA/O-MMT-1、CA/O-MMT-2、CA/O-MMT-3 和 CA/O-MMT-4 对亚甲基蓝染料的吸附率分别为 43.72%、70.49%、75.63%、82.48% 和 86.87%。

因此,O-MMT 的添加有利于提高 CA 多孔纤维的吸附性能。O-MMT 的增加可进一步提高多孔纤维的比表面积,有利于染料分子和 O-MMT 的相互作用,提高了纤维膜的吸附效应^[11]。所以 CA/O-MMT-1、CA/O-MMT-2、CA/O-MMT-3 和 CA/O-MMT-4 对亚甲基蓝染料的吸附性能均高于 CA/O-MMT-0。且随着 O-MMT 含量的增加,其表面粗糙度增加^[12],提高了亚甲基蓝染料与 O-MMT 的接触位点,所以加入 O-MMT 的纤维膜对亚甲基蓝染料的吸附性能随 O-MMT 含量的增加而提高。

综合考虑纤维形貌及纤维膜吸附性能,选取 CA/O-MMT-2 进行研究。

2.4.2 反应温度对 CA/O-MMT 纤维膜吸附性能的影响

由于 CA/O-MMT-0、CA/O-MMT-1、CA/O-MMT-2、CA/O-MMT-3 和 CA/O-MMT-4 对亚甲基蓝染料的吸附行为相近,所以本实验仅以 CA/O-MMT-2 为例,探究了反应温度对 CA/O-MMT 纤维膜吸附性能的影响。为了更好地研究反应温度对 CA/O-MMT 纤维膜吸附性能的影响,选择温度相差较大的 25、50 和 75℃ 进行实验,结果见图 5。

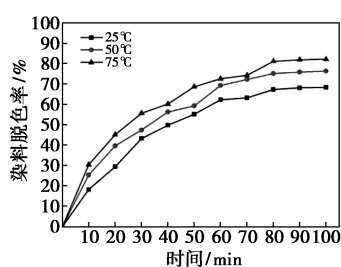


图5 反应温度对 CA/O-MMT-2 吸附性能的影响

由图可知,反应温度可以对 CA/O-MMT 纤维膜的吸附性能造成影响。随着反应温度的升高,CA/O-MMT 纤维膜对染料的吸附性能提高。这是因为温度升高,溶液中的染料分子运动加快,加剧了染料分子向纤维膜中的扩散,促进了 CA/O-MMT 纤维膜对染料的吸附反应;另外,随着反应温度升高,CA/O-MMT 纤维膜溶胀,其比表面积增加,增加了染料在纤维上的吸附位点。

2.4.3 pH 对 CA/O-MMT-2 吸附性能的影响

CA/O-MMT-2 在不同 pH 下对亚甲基蓝染料吸附性能的影响见图 6。由图可知,在中性和碱性条件时,染料脱色率几乎不受 pH 变化的影响;但在酸性条件下,染料脱色率较低。这是因为当 $\text{pH} < 7$ 时,溶液中存在大量的氢离子,这会阻碍 CA/O-MMT-2 对亚甲基蓝染料的吸附,从而使得染料脱色率降低。

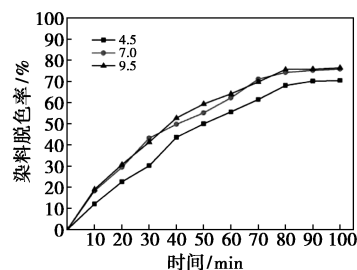


图6 pH 对 CA/O-MMT-2 吸附性能影响

3 结论

(1)利用静电纺丝技术,借助高挥发溶剂的制孔性,并在纺丝液中添加不同质量分数的 O-MMT,成功制备了 CA/O-MMT-0、CA/O-MMT-1、CA/O-MMT-2、CA/O-MMT-3 和 CA/O-MMT-4。且随着 O-MMT 含量的增加,O-MMT 发生团聚,纤维会产生珠节。

(2)O-MMT 含量会对 CA/O-MMT 纤维膜的吸附性能产生影响,随着 O-MMT 含量的增加,纤维膜对亚甲基蓝染料的吸附量会增加,纤维膜对亚甲基蓝染料的吸附速率加快。

(3)随着反应温度的升高,溶液中的染料分子运动加快,CA/O-MMT 纤维膜对染料的吸附性能提高。

(4)pH 对 CA/O-MMT 纤维膜吸附性能的影响结果显示,酸性条件不利于 CA/O-MMT 纤维膜对亚甲基蓝染料的吸附。

参考文献

- [1] Anirudhan T S, Suchithra P S. Heavy metals uptake from aqueous solutions and industrial by humic acid-immobilized polymer/bentonite composite; kinetics and equilibrium modeling[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156(1): 146-156.
- [2] 叶玲, 肖子敬, 黄继泰. 改性膨润土在红色染液脱色处理中的应用[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2000, 21(4): 366-370.
- [3] Latif Atif, Noor Sohail, Sharif Qazi Muhammad, et al. Different techniques recently used for the treatment of textile dyeing effluents; a review[J]. Journal of the Chemical Society of Pakistan, 2010, 32(1): 115-124.

(下转第 152 页)