

有机蒙脱土的制备与表征

向贤伟, 薛琼

(湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412008)

摘要: 采用乙二胺, 十八胺处理蒙脱土原土 (PMT), 合成有机土 (OMT), 经 FTIR, WAXD 和 SEM 分析, 结果表明经乙二胺, 十八胺有机化改性后, 蒙脱土层间距由原来的 1.196 nm 分别增加到 2.484 nm 和 3.341 nm。

关键词: 蒙脱土; 有机化; 乙二胺; 十八胺

中图分类号: TB33

文献标识码: A

文章编号: 1673-9833(2008)01-0013-04

Preparation and Characterization of Organic Montmorillonite

Xiang Xianwei, Xue Qiong

(Key Laboratory of New Packaging Material and Technology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

Abstract: For surface modification, montmorillonite (MMT) was treated with a controlled amount of ethylenediamine and octadecyl amine. The nanocomposite were investigated by FTIR, WAXD and SEM. The result indicated that the gallery distance of silicate layers in PMT, OMT were added from 1.196 nm to 2.484 nm and 3.341 nm respectively.

Key words: montmorillonite; organize; ethylenediamine; octadecyl amine

蒙脱石是一种含水的层状铝硅酸盐粘土矿物, 化学组成式 $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。它是一种 2:1 层状矿物质, SiO_4 四面体与 AlO_8 八面体以 2:1 的比例组成夹心式的结构单元层^[1]。由于在 SiO_4 四面体内 Al 替换了 Si, 层内阳离子电荷降低; 也由于在 AlO_8 八面体内 Mg 替换了一部分的 Al, 这样层内阳离子电荷也降低, 总的结果是片层有负电荷, 因此, 水合阳离子 (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) 可以占据层间域, 以补偿这种负电荷。蒙脱土 2 个相邻的晶层之间由氧原子层和氧原子层相接, 没有氢键, 只有结合力较弱的范德华力; 片层之间可以随机旋转、平移, 但单一平层不能单独存在, 而是以多层聚集的晶体形式存在。层间的这些阳离子是可交换的, 使蒙脱石具有离子交换性、吸水性、膨胀性、触变性、粘结性、吸附性等系列有价值的特性。目前, 蒙脱土已广泛用于石油化工、工程、环保、建筑、能源、涂料、药物、食品等 24 个领域 100 多个部门。将天然的无机膨润土有机化改性后, 增大了片层间距离, 改善了硅酸盐片层

表面的微环境, 使其由亲水性变为亲油性, 降低了表面能, 与有机物基体的界面结合力显著增强, 可制得高性能复合材料, 尤其重要的是可制备无机/有机复合材料。常用的有机改性剂有烷基铵盐, 季胺盐, 吡啶类衍生物和其他离子型表面活性剂^[2, 3]。

1 实验部分

1.1 实验材料与主要仪器

Na-蒙脱土, 纯度为 75%, 其阳离子交换量为 90 mmol/100 g, 200~300 目的粉粒状 (浙江丰虹粘土有限公司); 乙二胺, 液体体积分数 99% 以上, 分析纯 (天津博迪化工有限公司); 十八胺质量分数 99% 以上, 固体, 分析纯 (天津市光复精细化工厂); 去离子水, 高纯度。主要实验仪器见表 1。

1.2 蒙脱土的有机化改性

取一定量的钠基蒙脱土和去离子水配成蒙脱土悬浮液, 加入三口烧瓶中, 搅拌使蒙脱土充分分散后, 加

收稿日期: 2007-07-28

作者简介: 向贤伟 (1964-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学教授, 主要从事包装防护原理, 包装材料和技术的研究。

热至回流温度。取一定量的改性剂溶于沸水, 再加入蒙脱土悬浮液中。回流搅拌 24 h 至产生白色沉淀, 趁热过滤, 并反复用热的去离子水洗涤沉淀物, 除去未插层的改性剂, 再将所得产物置于真空干燥箱中干燥 (80°C), 研磨, 即得有机化蒙脱土^[4, 5]。

表 1 主要实验仪器

Table 1 Main experimental instrument

仪器名称	产地
电热中空干燥箱	404-1 型(上海实验公司)
变速调频搅拌器	中南大学自动化技术开发公司
KDM 型控温电热套	山东省菏泽市康益电子仪器厂
NICOLET380 FT-IR 型傅立叶变换红外光谱仪	美国
D8-ADVANCED 型广角 X-衍射仪	德国布鲁克 AXS 有限公司
Hitachi S-3000N 型扫描电镜	日本日立公司

1.3 表征测试

1.3.1 FTIR 测试

红外光谱可以用来检测金属离子和非金属离子的成键、金属离子的配位等化学环境情况及变化, 同时对分析晶细胞的结构也很有效。蒙脱土与 KBr 以 1:100 的比例混合, 研磨成 200~300 目的粉末。通过红外干燥后再将其压片, 采用美国产的 NICOLET380 FT-IR 型傅立叶变换红外光谱仪, 在 400~4 000 cm^{-1} 下摄谱。

1.3.2 WAXD 测试

对广角 X 射线衍射谱进行径向分析函数处理, 能获得纳米粒子或基体邻近原子排布情况、单晶胞内的有关物质的元素比, 尺寸, 离子间距与键长等材料精细结构方面的数据与信息。本实验采用德国布鲁克 AXS 有限公司生产的 D8-ADVANCE 广角 X 射线衍射仪, 以 $\text{CuK}\alpha$ 作为辐射源, Sol-X 扫描速度 $0.8^{\circ}/\text{s}$ 对材料进行表征。

1.3.3 SEM 测试

表征纳米复合材料的界面结构也有重要的应用。SEM 测试可以看出纳米颗粒的大小及其分布, 能观察到纳米颗粒的聚集态形貌, 如晶化程度, 纳米粒子在基体中的分布情况等, 常用于复合材料中纳米相粒子聚集状态的观测, 反映聚集态纳米粒子的大小, 一般只能提供亚微米聚集粒子大小形貌的信息。本实验采用日本日立公司产的带有 EMAX 能谱仪的扫描电子显微镜 (Hitachi S-3000N) 对材料进行表征。

2 结果与分析

2.1 FTIR 研究

为验证蒙脱土有机化改性的效果, 对蒙脱土原土和经乙二胺以及十八胺改性后的有机蒙脱土进行红外表征, 其结果如图 1、2 所示。

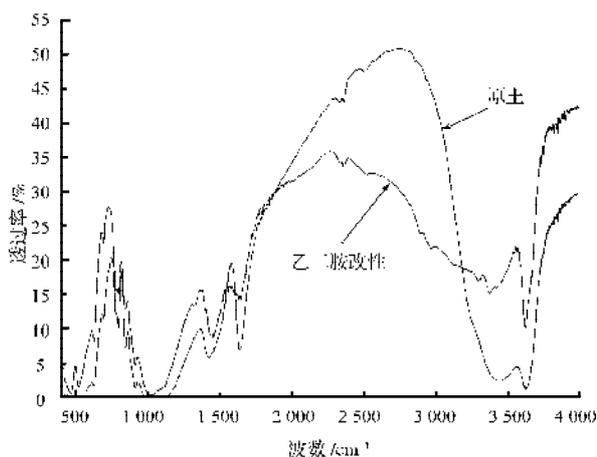


图 1 原土和乙二胺改性 MMT 的 FTIR 谱图

Figure 1 Original soil and ethylenediamine FTIR spectra of the modified MMT

由图 1 所示, 原土在 3419 cm^{-1} 附近出现的吸收光谱是—OH 的伸缩振动; 在 1036 cm^{-1} 附近出现的吸收峰为 Si—O—Si 键的伸缩振动引起的强而复杂宽峰; 在 1638 cm^{-1} 附近则为 H—O—H 键的弯曲振动; 在 $1540\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的峰十分尖锐, 是含金属物质的特有峰, 有时会出现双重峰; 在 2512 cm^{-1} 附近出现的特征峰为 C—H 的伸缩振动引起。而经乙二胺改性后的有机蒙脱土在 $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了强度很小的新吸收峰, 且增加了在 $3500\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了吸收峰, 说明有新的基团进入了片层, 出现了 RNH_3^+ 离子的特征吸收峰。在 2928 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} 处出现了新的吸收光谱, 这是乙二胺 C—H 键的不对称和对称伸缩振动所致。该图表明层间的碱金属阳离子被置换出来, 并经水洗而与蒙脱土分离。而 RNH_3^+ 与蒙脱土有更强的吸附力被留在层间, 保持蒙脱土整体的电荷平衡, 这说明乙二胺已经插层到蒙脱土的片层间。

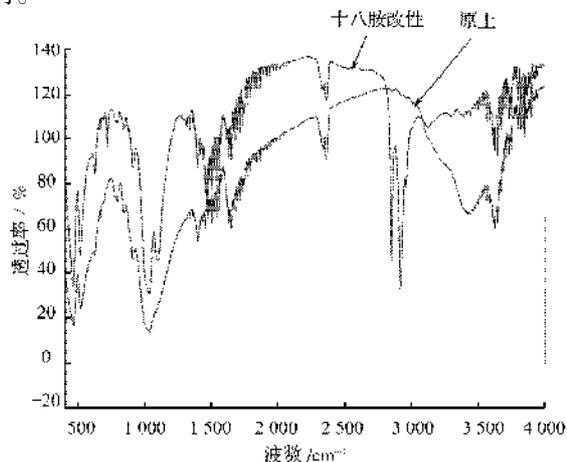


图 2 原土和十八胺改性 MMT 的 FTIR 谱图

Figure 2 The original soil and modified MMT octadecylamine FTIR spectra

由图2所示, 由十八胺改性后的有机蒙脱土与原土的红外光谱相比较, 在 $2\ 353\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现的吸收光谱是 NH_2^+ 和 NH_3^+ 所引起, 在 $1\ 400\sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了加强的特征峰是 NH_4^+ 所产生的, 在 $1\ 538\ \text{cm}^{-1}$ 附近是 $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动。在 $3\ 300\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 处出现吸收光谱且有明显的干扰, 这表明有 NH_4^+ 基团的插入, 图中在 $800\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 出现了新的特征峰, 是 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动引起的。在 $2\ 913\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 835\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 470\ \text{cm}^{-1}$ 出现吸收光谱, 这是十八胺中 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 键的不对称和对称伸缩振动所致。这表明层间的碱金属阳离子被置换出来, 并经水洗而与蒙脱土分离, 说明十八胺已插层到蒙脱土的片层间。

2.2 WAXD 研究

为了检验经乙二胺、十八胺改性后的有机化蒙脱土的插层效果, 对原土和2种有机化蒙脱土进行了WAXD扫描, 其结果如图3所示。

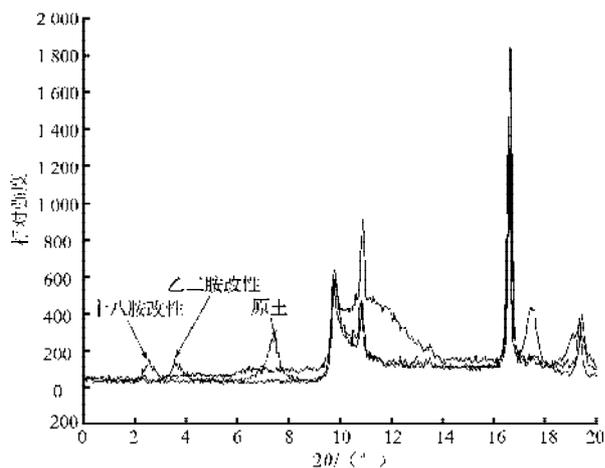


图3 原土和乙二胺与十八胺改性 MMT 的 XRD 图
Figure 3 The original soil and ethylenediamine and octadecylamine XRD patterns of modified MMT

从图3可以看出, 钠基蒙脱土原土与经阳离子表面改性剂插层处理的有机蒙脱土的X射线衍射图有一定的不同。改性后的衍射峰比原土的衍射峰强度要小, 其衍射峰的位置也有不同。蒙脱土经有机化处理后, 衍射峰都有小角度方向移动, 衍射角 $2\theta < 10^\circ$ 峰是 d_{001} 面的衍射峰, 体现的是层间距的大小, 从峰的强弱可以表征出层间距和插层效果。由原土的XRD图可见, 钠基蒙脱土原土在 $2\theta = 7.3796^\circ$ 处出现001面的强衍射峰, 根据Bragg衍射方程 $2d\sin\theta = \lambda$, (这里的 d 是硅酸盐的片层之间的间距, θ 为半衍射角, λ 为入射X-射线波长), $\lambda = 0.154\ \text{nm}^{[6]}$, 可算出对应的层间距 $d_{001} = 1.1957\ \text{nm}$ 。与原土相比, 经有机化处理后的衍射特征峰向小角度方向移动, 经乙二胺改性的蒙脱土001面衍射峰向小角方向移动到 3.56° , 由Bragg衍射方程可得出, 其片层间距扩大到 $2.4839\ \text{nm}$, 同样道理得出十八胺改性的蒙脱土层间增加到 $3.3406\ \text{nm}$ 。

再将原土与2种有机改性蒙脱土的X衍射实验结果制成表2。

表2 蒙脱土和有机蒙脱土的X衍射实验结果

Table 2 Montmorillonite and organic montmorillonite the X-ray diffraction experiment results

试样	结果	
	$2\theta / (^\circ)$	d_{001}/nm
钠基蒙脱土	7.38	1.196
乙二胺	3.56	2.484
十八胺	2.64	3.341

由以上处理过的蒙脱土与原土X-衍射图的对比可见, 蒙脱土经插层处理后, 其层间距比原始蒙脱土的层间距有不同程度的增加。这表明已经有胺基与蒙脱土片层中的金属阳离子进行了离子交换反应, 有机阳离子已经进入层间, 将片层撑开, 增大了层间距。从图3中可以直观的看出改性后的2种有机蒙脱土在 $0\sim 10^\circ$ 段的特征衍射峰与原土相比都有向前的一个角度的位移, 说明2种改性剂对蒙脱土的片层间距扩大都有一定的作用, 能不同程度的增加片层间距。

2.3 SEM 研究

为进一步验证有机化蒙脱土的改性效果, 对原土和由乙二胺、十八胺改性后有机蒙脱土进行SEM表征, 其结果如图4~6。

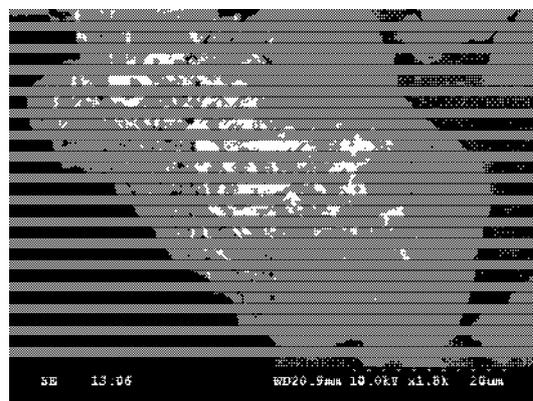


图4 原土 SEM 图

Figure 4 Original soil SEM map

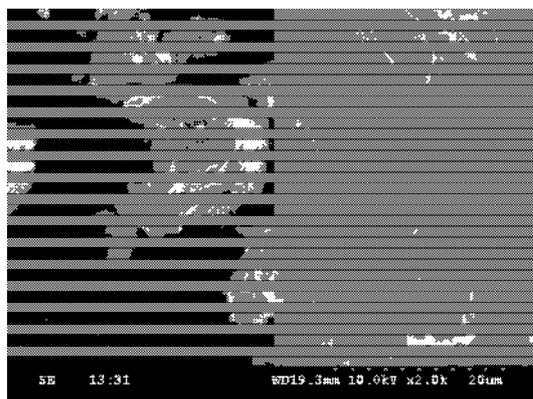


图5 乙二胺改性 MMT 的 SEM 图

Figure 5 SEM map of modified ethylenediamine MMT

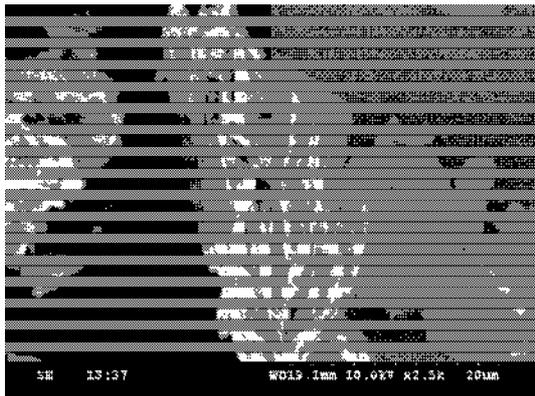


图6 十八胺改性 MMT 的 SEM 图

Figure 6 SEM map of modified octadecylamine MMT

由图4~6所示,改性后的粒径及粒径结构都有所改变。原土 SEM 显示为团聚成规则的片层状聚集体,表面结构规整、平坦舒展,无卷边现象,具有晶体特征。蒙脱土有机改性后,较为致密的片层板层结构边的疏松层间变大,外观变化也十分显著。改性后的蒙脱土剥离成单独的片状物或松散聚集,表面结构不规整,卷曲舒展,有卷边现象。

3 结论

经研究发现,有机蒙脱土的片层间距比以前的间距有所增大,改性剂不同效果也有所不同。通过对原土和2种有机化蒙脱土的红外光谱, X 射线以及扫描

电镜实验的分析,均可发现十八胺的插层效果要好于乙二胺插层效果。这主要是因为十八胺链长,分子式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$,分子量为269;乙二胺分子式为 $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$,分子量为60,由于十八胺分子体积较大,用其改性蒙脱土间距的增加明显高于乙二胺。通过该实验发现不同分子链长对插层效果有所影响,因此,选用合适的插层剂有助于充分发挥蒙脱土的离子交换能力,有利于聚合物分子的插层,为制备高性能的纳米蒙脱土复合材料创造有利条件。

参考文献:

- [1] 张玉龙,高树理. 纳米改性剂[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004: 21-39.
- [2] 蔡长庚,郑小瑰,贾德民. 有机蒙脱土的改性概述[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(6): 33-35.
- [3] 郜君鹏,李阳,栾广贵,等. 有机蒙脱土的制备及表征[J]. 合成技术与应用, 2005, 20(1): 18-20.
- [4] 潘祥江,张勇,李明,等. 蒙脱土的有机复合改性及其表征[J]. 塑料工业, 2005, 33(2): 36-38.
- [5] 陈文娟,吴武伟,尹向阳,等. 有机改性蒙脱土的制备实验研究[J]. 河南建材, 2005(1): 27-29.
- [6] 王珂,朱湛,郭炳南,等. 有机蒙脱土的制备及其结构表征[J]. 北京理工大学学报, 2002, 22(2): 54-56.

(责任编辑:张亦静)

(上接第4页)

参考文献:

- [1] 郝晓秀,杨淑蕙,冯群策,等. 防伪技术在造纸工业的应用与研究进展[J]. 中国造纸学报, 2003(增刊): 16-20.
- [2] Hao Xiaoxiu, Yang Shuhui, Feng Qunce. The Study of Photochromic Anti-counterfeit Paper and Its Mechanism[C] //TUST 1st international papermaking and environment conference. 天津: 天津科技大学学报, 2004, 19(s1): 197-202.
- [3] 王旭东,徐伟箭. 可逆热致变色材料的应用新进展[J]. 化工进展, 2000, 19(3): 42-45.
- [4] Chen Changyun, Zhou Zihua. Solid-State Synthesis of a Thermochromic Compound[J]. Journal of Chemical Education, 2000, 77(9): 1026.
- [5] 梁冶齐. 微胶囊技术及应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [6] 朱传方,徐汉红. 可逆热致变色化合物的研究进展[J]. 化学进展, 2001, 13(4): 261-267.

- [7] Ostertag W, Bitter K, Bock G. Preparation of metallic pigments having a color-changeable fuster: USA, 4328042 [P]. [专利公告日期不详].
- [8] 钱鹰,袁春伟. 有机敏感变色功能材料的研究[J]. 功能材料, 2002, 33(6): 573-577.
- [9] 余坚,苑俊章,郝志峰,等. 新型可逆热致变色材料的研究[J]. 精细化工, 2002, 19(11): 651-653.
- [10] 崔晓亮,张宝砚,孟凡宝,等. 可逆热致变色材料的制备研究[J]. 合成树脂及塑料, 2002, 19(3): 24-27.
- [11] 李亨. 颜色技术原理及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [12] 刘金刚. 轻量涂布纸技术[J]. 中国造纸学报, 2003(18): 300-307.
- [13] 杨淑蕙,郝晓秀,冯群策,等. 光致变色涂布防伪纸及防伪性能研究[J]. 中国造纸学报, 2004(19): 104-107.
- [14] 张美云,王宝玉,刘书钗,等. 草浆轻量涂布纸涂料工艺的研究[J]. 西北轻工业学院学报, 1999, 17(2): 1-7.

(责任编辑:张亦静)