

二次柱撑蒙脱石的制备及表征

向贤伟, 赵文迪, 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 412007)

摘要: 采用单链季铵盐对蒙脱石进行一次柱撑改性的基础上, 再用双链季铵盐对一次柱撑蒙脱石进行二次柱撑改性, 制备了系列蒙脱石样品, 探讨了不同阳离子交换容量柱撑剂对蒙脱石二次柱撑改性的影响。用 X 射线衍射仪、Fourier 红外光谱仪以及热重分析仪对样品进行表征, 结果表明: 二次柱撑蒙脱石层间距在一次柱撑基础上继续增大, 这说明双链季铵盐进入了一次柱撑蒙脱石层间, 达到了二次柱撑的效果。

关键词: 二次柱撑; 蒙脱石; 层间距

中图分类号: TU52

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)06-0042-05

Preparation and Characterization of Secondarily-Intercalated Montmorillonite

Xiang Xianwei, Zhao Wendi, Xue Qiong

(Key Laboratory of New Packaging Material and Technology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: On the basis of modifying Na-montmorillonite with single-chain quaternary ammonium, prepared secondarily-intercalated montmorillonite by double-stranded quaternary ammonium. The influence of different cation exchange capacity (CEC) of agents on the organic intercalation was explored. The prepared samples were characterized by the X-ray diffraction, Fourier-transform infrared and thermo gravimetric differential thermal analysis. Results show that the basal spacing of secondarily-intercalated montmorillonite increased with the CEC of intercalation agents, and double-stranded quaternary ammonium was intercalated into the montmorillonite, which played an important role in the increasing of inter-lamellar space.

Keywords: secondarily-intercalated; montmorillonite; interlamellar space

0 引言

蒙脱石是一种具有层状结构的硅酸盐矿物质, 由 2 个硅氧四面体中间夹一个铝氧八面体构成, 硅氧四面体和铝氧八面体靠共用氧原子连接而紧密堆积, 使得每层高度有许多间隔排列, 每层厚度约为 1 nm。硅氧四面体中 Si^{4+} 和铝氧八面体中 Al^{3+} 能被低价金属离子替换, 使得蒙脱石片层表面带负电荷, 这些负电荷通过层间吸附可交换的阳离子来维持电荷的平

衡。蒙脱石由于具有阳离子可交换容量大、层间电荷高、片层的径厚比和比表面积大等优点, 广泛应用于化工、环保、新材料等领域。如在污水处理方面用作有害物质的吸附剂^[1], 塑料和聚合物材料的增强填料^[2], 制备新型纳米复合层状复合材料^[3]等。

为了获得与聚合物间良好的相容性, 需要对蒙脱石表面进行有机化处理。一般的方法是通过离子交换吸附引入烷基链, 降低蒙脱石的表面张力, 使蒙脱石表面由亲水变为疏水, 高分子链或单体能够

收稿日期: 2011-08-30

作者简介: 向贤伟 (1964-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学教授, 主要研究方向为功能包装材料,

E-mail: xiangxianwei2008@163.com

通讯作者: 赵文迪 (1986-), 男, 湖北鄂州人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为功能包装材料,

E-mail: zhaowendi023@163.com

进入层间,使蒙脱石层间距增大。由于蒙脱石片层对阴离子的排斥作用^[4],用阴离子表面活性剂来柱撑改性蒙脱石的报道很少。常用的柱撑剂有烷基铵盐、季铵盐、吡啶类衍生物和其它阳离子表面活性剂。通常柱撑剂链长越长,且层间堆积密度越高,层间距越大^[5],但当柱撑剂量增大到一定值时,层间距不再变化^[6-8]。本文研究用单链季铵盐对蒙脱石进行一次柱撑改性,在此基础上,采用双链季铵盐对一次改性蒙脱石进行二次改性,尝试通过改善改性工艺,获得蒙脱石层间距的进一步扩大,为制备高性能无机/有机复合材料提供有利条件。

1 实验

1.1 材料及仪器

钠基蒙脱石(Na-montmorillonite, Na-MMT):质量分数为80%,其阳离子交换容量为0.8 mmol/g,浙江丰虹黏土有限公司;十八烷基三甲基氯化铵(octadecyl trimethyl ammonium chloride, A-18):分析纯,天津博迪化工有限公司;双十八烷基二甲基氯化铵(dioctadecyl dimethyl ammonium chloride, AD-18):分析纯,天津博迪化工有限公司;去离子水,质量分数为99.9%。主要实验仪器见表1。

表1 主要实验仪器

Table 1 Main experimental instrument

仪器名称	生产厂家
404-1型电热中空干燥箱	上海实验公司
变速变频搅拌机	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型傅里叶变换红外光谱仪	美国 Nicolet
D8-ADVANCED型广角X-衍射仪	德国布鲁克 AXS 有限公司
TGA Q50热分析仪	美国 TA 仪器

1.2 柱撑蒙脱石的制备

1.2.1 一次柱撑蒙脱石的制备

取钠基蒙脱石3.125 g,加入200 mL的去离子水,超声分散30 min,制成Na-MMT悬浮液。取相当于阳离子交换容量不同倍数(1CEC,2CEC,3CEC,4CEC)的插层剂A-18,加入100 mL的去离子水,80 °C水浴中搅拌30 min配制成柱撑液,加入蒙脱石悬浮液,恒温搅拌6 h后冷却至室温,并陈化12 h。倒出上清液,用去离子水清洗残余物,随后进行离心分离,反复此项操作4-5次。80 °C条件下烘干,研磨过200目筛,密封保存。将产物分别标识为MMT-A_n, n=1,2,3,4表示柱撑剂的量分别为1CEC,2CEC,3CEC,4CEC。

1.2.2 二次柱撑蒙脱石的制备

在一次柱撑的基础上,取离心后的产物加入200 mL去离子水进行超声分散,取相当于阳离子交换容量不同倍数(1CEC,2CEC,3CEC)的柱撑剂AD-18,加入100 mL的去离子水,80 °C水浴中搅拌30 min配制成柱撑液,其它方法同一次插层。将产物分别标识为MMT-A_n-AD_m, m=1,2,3表示柱撑剂的量分别为1CEC,2CEC,3CEC。

1.3 表征

用D8-ADVANCED型广角X-衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析蒙脱石的物相类型以及表征柱撑效果,CuKα辐射(入射线λ=0.154 nm),管电压和电流分别为40 kV和40 mA,扫描速度为每步0.5 s,扫描范围为1.2°~30°。用NICOLET380 FT-IR型傅里叶变换红外光谱仪(Fourier-transform infrared, FTIR)分析蒙脱石样品的化学键组成,采用KBr压片,摄谱范围为400~4 000 cm⁻¹。用TGA Q50热分析系统(thermogravimetric, TG)对蒙脱石样品进行热重分析,测试在N₂气氛中进行,温度范围为室温至700 °C,升温速率为20 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

MMT层间金属阳离子被很弱的电场作用力吸附在片层表面,易被有机阳离子表面活性剂交换出来。利用离子交换的原理,将柱撑剂引入蒙脱石片层制得的有机蒙脱石层间距增大,使蒙脱石的内外表面由亲水转化为疏水。以样品层间距的变化来表征柱撑效果。

图1为样品的X射线衍射图。根据测得的衍射角2θ的大小,用Bragg方程 $2d \sin \theta = \lambda$ 可以计算出蒙脱石片层间距d的大小。

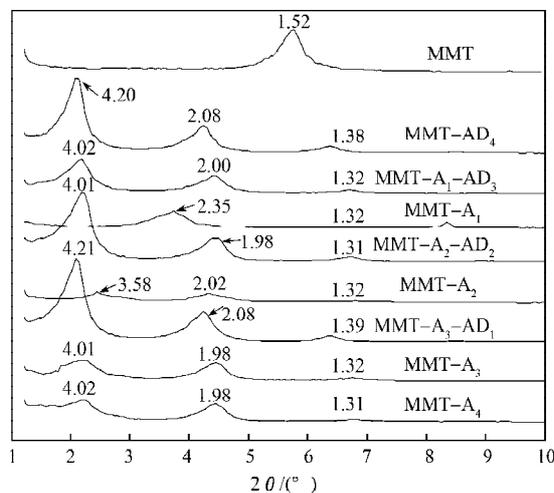


图1 样品的衍射图

Fig.1 XRD patterns of Na-MMT and the modified Na-MMT

由图可知, Na-MMT的层间距为1.52 nm。与Na-MMT相比, 改性后(一次柱撑、二次柱撑)蒙脱石001面的衍射峰及其次级衍射峰都向小角方向移动, 表明柱撑剂已经进入层间, 将片层撑开, 增大了层间距。MMT- A_n 的衍射结果显示, 随着加入的柱撑剂量的逐渐增大, 各样品主衍射峰峰位逐渐向小角度方向偏移, 依次为1.52 nm(MMT)→2.35 nm(MMT- A_1)→3.58 nm(MMT- A_2)→4.01 nm(MMT- A_3)。当柱撑剂量为3CEC时, 蒙脱石001面间距 d_{001} 达到最大, 为4.01 nm, 继续增大柱撑剂的量到4CEC时, d_{001} 不再变化, 稳定在4.01 nm左右。朱建喜^[9]认为是“空间位阻效应”引起的, 在一定添加量时, 柱撑剂可以继续进入层间, 撑开先前进入的柱撑剂形成的死空间; 当添加量进一步提高, 环境由似液态的柔性转变为似固态的刚性, 柱撑剂不再进入层间, 而是被吸附在外表面。另一种解释为, 柱撑剂在层间的分布是不均匀的, 多吸附的这部分柱撑剂只是占据了较低堆垛密度处的剩余空间^[10], 并不起进一步撑开层间距的作用。MMT-AD₄改性后层间距达到4.20 nm, 表明双链季铵盐比单链季铵盐改性效果好。

在A-18一次柱撑基础上, 采用双链AD-18对蒙脱石进行二次柱撑改性, 其001晶面所对应的峰较一次柱撑的蒙脱石都有明显的左移, 即层间距 d 有显著增大。MMT- A_n -AD_{*m*}二次柱撑的结果显示, 层间距 d_{001} 分别从4.01 nm(MMT- A_3)增大到4.20 nm(MMT- A_3 -AD₁), 3.58 nm(MMT- A_2)增大到4.01 nm(MMT- A_2 -AD₂), 2.35 nm(MMT- A_1)增大到4.02 nm(MMT- A_1 -AD₃)。这表明, AD-18进入了经一次柱撑改性后蒙脱石层间, 再次撑开了蒙脱石片层, 起到了二次柱撑的效果。

2.2 FT-IR分析

蒙脱石傅里叶变换红外光谱, 如图2所示。

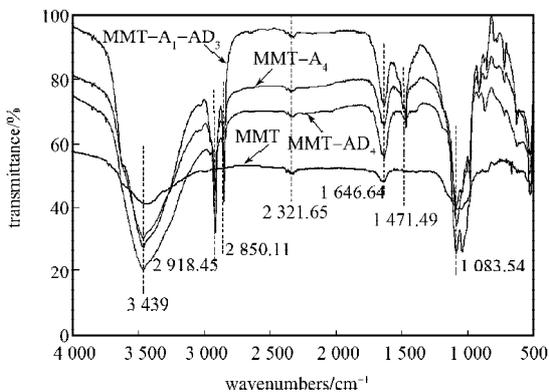


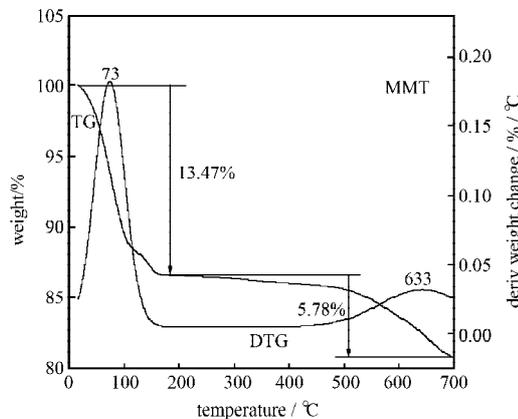
图2 原土和改性MMT的FT-IR谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of the original soil and modified MMT octadecylamine

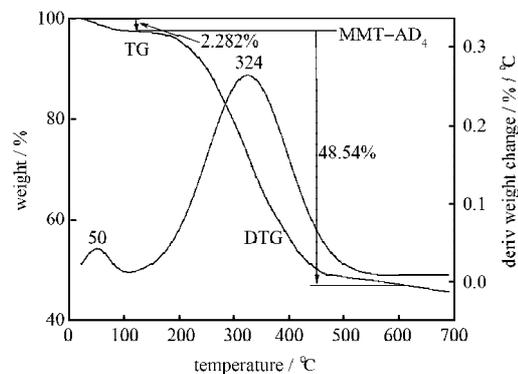
由图可知, 改性后(一次柱撑、二次柱撑)的有机蒙脱石与原土的红外光谱相比较, 在2918.45 cm⁻¹出现了C—H对称振动吸收峰, 在2850.11 cm⁻¹处出现了C—H的反对称振动吸收峰, 在1471.49 cm⁻¹处出现了铵盐的特征峰, 这表明层间的碱金属阳离子被置换出来, 并经水洗而与蒙脱石分离。两者都在3439 cm⁻¹附近出现—OH伸缩振动吸收峰, 2321.65 cm⁻¹处出现—OH弯曲振动峰, 1083.54 cm⁻¹处为Si—O—Si骨架振动峰, 400~600 cm⁻¹为蒙脱石的指纹区, 属于硅氧四面体和铝氧八面体的内部振动峰。

2.3 TGA分析

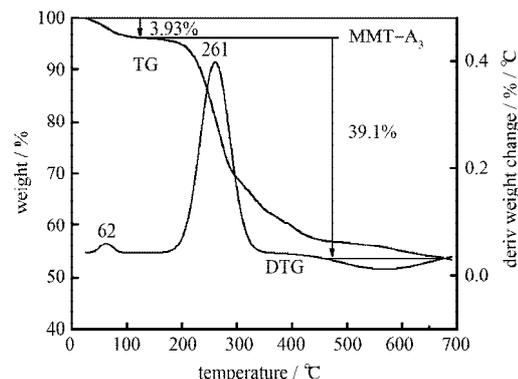
蒙脱石及一次、二次柱撑改性样品的TG-DTG曲线如图3。



a) MMT 样品



b) MMT-AD₄ 样品



c) MMT- A_3 样品

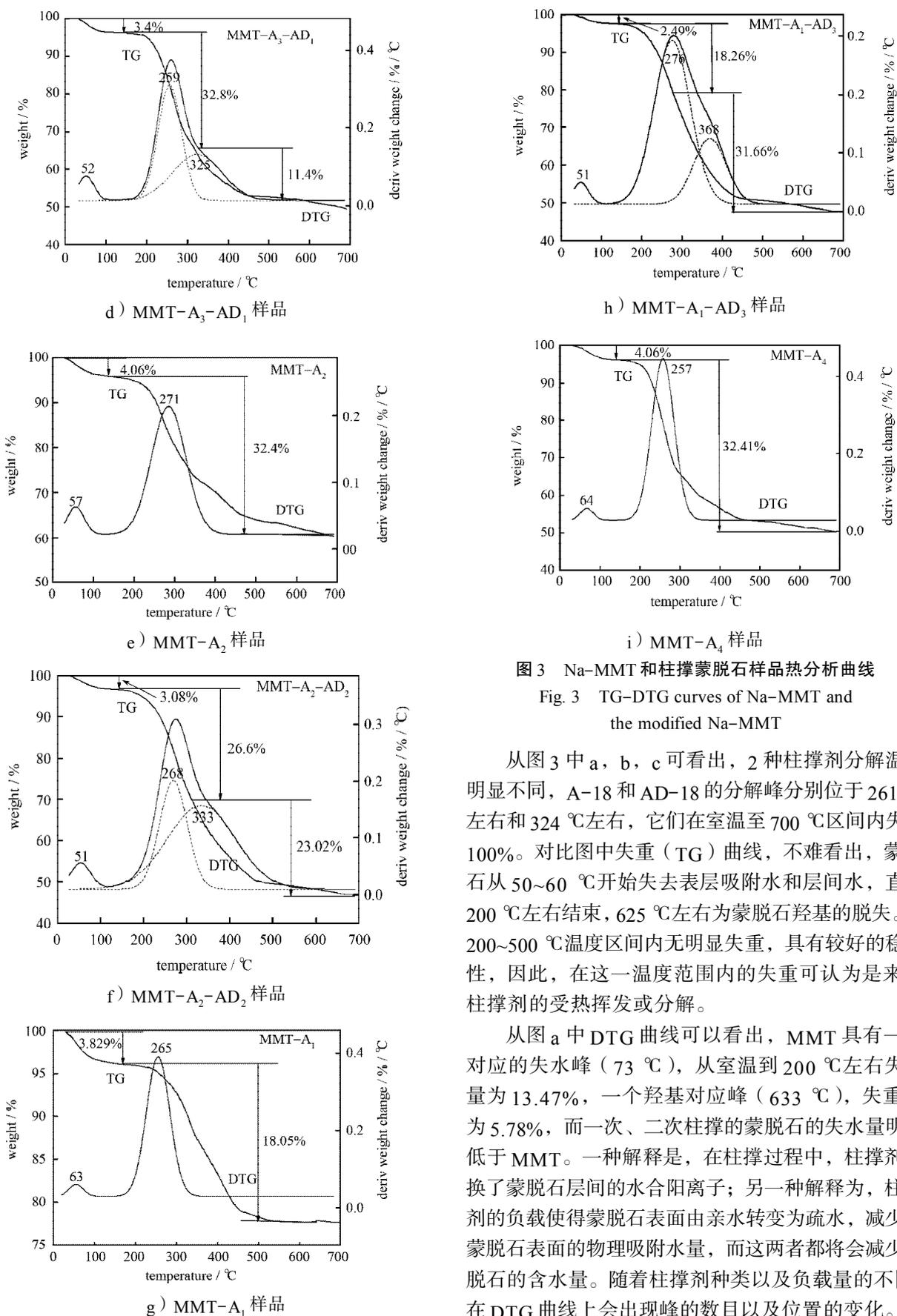


图3 Na-MMT和柱撑蒙脱石样品热分析曲线
Fig. 3 TG-DTG curves of Na-MMT and the modified Na-MMT

从图3中a, b, c可看出, 2种柱撑剂分解温度明显不同, A-18和AD-18的分解峰分别位于261 °C左右和324 °C左右, 它们在室温至700 °C区间内失重100%。对比图中失重(TG)曲线, 不难看出, 蒙脱石从50~60 °C开始失去表层吸附水和层间水, 直到200 °C左右结束, 625 °C左右为蒙脱石羟基的脱失。在200~500 °C温度区间内无明显失重, 具有较好的稳定性, 因此, 在这一温度范围内的失重可认为是来自柱撑剂的受热挥发或分解。

从图a中DTG曲线可以看出, MMT具有一个对应的失水峰(73 °C), 从室温到200 °C左右失水量为13.47%, 一个羟基对应峰(633 °C), 失重量为5.78%, 而一次、二次柱撑的蒙脱石的失水量明显低于MMT。一种解释是, 在柱撑过程中, 柱撑剂置换了蒙脱石层间的水合阳离子; 另一种解释为, 柱撑剂的负载使得蒙脱石表面由亲水转变为疏水, 减少了蒙脱石表面的物理吸附水量, 而这两者都将会减少蒙脱石的含水量。随着柱撑剂种类以及负载量的不同, 在DTG曲线上会出现峰的数目以及位置的变化。例

如, MMT-AD₄ (图 b) 以及 MMT-A_n (图 c, e, i) 系列 DTG 曲线只出现一个失重峰, MMT-A_n 的失重峰出现在 261~271 °C 内, 而 MMT-AD₄ 在 324 °C 处出现失重峰, 这主要是由蒙脱石层间的柱撑剂受热分解造成的, 且分解温度变化不大。但是, 从图中二次柱撑蒙脱石的 DTG 曲线可以看出, 二次柱撑蒙脱石分解峰位置与一次柱撑蒙脱石明显不同。MMT-A₃-AD₁ (图 d) 样品除了出现明显的 A-18 的分解峰之外, 其右侧还出现了另外一个不明显的分解峰, 这可能是由于 AD-18 通过静电作用和范德华力与 A-18 之间形成符合胶束, 造成了这一分解峰^[11-12]。随着 AD-18 的量的增加, AD-18 开始吸附于占据蒙脱石层间表面吸附位的 A-18 表面, 造成第一分解峰向 268~276 °C 高温方向移动 (MMT-A₂-AD₂ (图 f), 这同样在 MMT-A₁-AD₃ (图 h) 样品中发现。经过分峰, 二次柱撑蒙脱石样品的 DTG 曲线在 368 °C 出现了新峰 (如图中虚线部分), 可以判断出, AD-18 进入了一次柱撑后的蒙脱石片层, 由于高吸附量的 AD-18 与 A-18 之间的静电作用和氢键作用, 使新的复合柱撑剂的分解温度提高, 这与一次柱撑的蒙脱石 DTG 曲线是有明显区别的。

3 结论

1) 在一次柱撑的实验条件下, 随着柱撑剂的量的增大, 改性蒙脱石的层间距增大, 当柱撑剂量达到 3CEC 时, 层间距达到最大值 4.01 nm, 继续增大柱撑剂的量, 层间距不再变化。

2) 采用 AD-18 对一次柱撑后的蒙脱石进行二次柱撑, XRD 结果显示, 蒙脱石层间距达到了 4.21 nm, 表明 AD-18 进入了一次柱撑蒙脱石层间, 一定程度上改善了一次柱撑的效果。

参考文献:

- [1] Beall G W. The Use of Organ-Clays in Water Treatment[J]. Applied Clay Science, 2003, 24 (1/2): 11-20.
- [2] Salahuddin N, Abo-El-Enein S A, Selim A, et al. Synthesis and Characterization of Polyurethane/Organo-Montmorillonite Nanocomposites[J]. Applied Clay Science, 2010, 47 (3/4): 242-248.
- [3] Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing[J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28(11): 1539-1641.
- [4] 陈冬, 何宏平, 朱建喜, 等. 阴-阳离子表面活性剂复合柱撑蒙脱石的制备与表征[J]. 矿物学报, 2009, 29 (2): 137-144.
Chen Dong, He Hongping, Zhu Jianxi, et al. The Preparation and Characteration of Anion-Cation Surfactants Modified Montmorillonite[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2009, 29(2): 137-144.
- [5] Pavlidou S, Papaspyrides C D. A Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites[J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33(12): 1119-1198.
- [6] 朱建喜, 何宏平, 郭九皋, 等. 不同链长烷基季铵离子在蒙脱石层间域内排列方式的对比[J]. 矿物学报, 2003, 23(3): 193-198.
Zhu Jianxi, He Hongping, Guo Jiugao, et al. Comparative Study on the Aggregation of Different Long-Chain Alkyl Ammonia in Montmorillonite[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2003, 23(3): 193-198.
- [7] Zhou Qin, Frost R L, He Hongping, et al. Adsorbed Para-Nitrophenol on HDTMAB Organoclay-A TEM and Infrared Spectroscopic Study[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 307 (2): 357-363.
- [8] Breakwell I K, Homer J, Lawrence M A M, et al. Studies of Organophilic Clays: the Distribution of Quaternary Ammonium Compounds on Clay Surfaces and the Role of Impurities[J]. Polyhedron, 1995, 14(17/18), 2511-2518.
- [9] Zhu Jianxi, Zhu Lizhong, Zhu Runliang, et al. Microstructure of Organo-Bentonite in Water and the Effect of Steric Hindrance on the Uptake of Organic Compounds [J]. Clays and Clay Minerals, 2008, 56(2): 144-154.
- [10] Zhu Lizhong, Zhu Runliang, Xu Liheng, et al. Influence of Clay Charge Densities and Surfactant Loading Amount on the Microstructure of CTMA-Montmorillonite Hybrids [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 304(1/2/3): 41-48.
- [11] 朱利中, 苏玉红, 沈学优, 等. 阴-阳离子有机膨润土协同吸附作用及其机理研究[J]. 中国环境科学, 2001, 21 (5): 408-411.
Zhu Lizhong, Su Yuhong, Shen Xueyou, et al. Studies on the Synergic Sorption and Its Mechanism of Anion-Cation Organobentonites[J]. China Environment Science, 2001, 21 (5): 408-411.
- [12] Wang Chengcai, Juang L C, Lee C K, et al. Effects of Exchanged Surfactant Cations on the Pore Structure and Adsorption Characteristics of Montmorillonite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 280 (1): 27-35.

(责任编辑: 邓光辉)