

蛭石的钠化和有机插层蛭石的制备与表征

陈志坤 何素芹* 辛建泉 刘文涛 朱诚身*
(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

摘要 首先用 1mol/L 的 NaCl 溶液对蛭石进行钠化处理,再以 5 倍蛭石阳离子交换容量的十六烷基三甲基溴化铵为插层剂,对蛭石和钠化蛭石进行有机化插层处理。分别用粉末 X 射线衍射、热重分析、等离子体发射光谱和扫描电镜对蛭石进行表征和观察。结果表明:蛭石的粒径和片层状结构的完整程度对钠化处理效果有较大影响,片层状结构完整、粒径大的蛭石经钠化处理后,可插层性提高;层状结构不完整、粒径较小的蛭石,钠化处理后可插层性降低。HDTMA⁺ 在蛭石层间主要以倾斜双层的方式排列。插层处理后,蛭石的层间距大幅提高,应用领域拓宽。

关键词 蛭石 钠化处理 有机插层 十六烷基三甲基溴化铵

中图分类号: TD97 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8098(2009)01-0018-04

Synthesis and Characterization of Na-modified and Organo-intercalated Vermiculites

Chen Zhikun He Suqin Xin Jianquan Liu Wentao Zhu Chengshen

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

Abstract At the first the vermiculite was modified by 1mol/L NaCl solution, then the natural and the modified vermiculites were intercalated by hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HDTMA·Br) which molar ratio was 5 times of the cation exchange capacity vermiculite. The microstructures and properties of vermiculites were characterized by X-ray diffraction, thermal gravimetric analysis, plasma emission spectrum and scanning electron microscopy. The results indicated that the particle size and stratified structure of vermiculite have great affects on the processing of Na-modified, the vermiculite which had good stratified structure and bigger particle size had better effects of intercalation after Na-modification to suit conversely. HDTMA⁺ was arranged by sloping bilayer ways in the interlayer of vermiculite. The application field was enlarged of organo-intercalated vermiculite, which had a bigger interlayer.

Key words vermiculite Na-modified organo-intercalated HDTMA·Br

蛭石是结构单元层为 2:1 型、层间具有水分子及可交换性阳离子的三八面体或二八面体铝硅酸盐矿物,层间电荷在 0.6-0.9 之间。具有可膨胀的层间域,层间域内具有水分子和可交换性阳离子。具有优良的阳离子交换性、吸附性和加热膨胀性,因此可用于处理含重金属和有机阳离子的废水,制备抗菌材料和有机蛭石等,近年来更是成为合成聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料的热点^[1-8]。目前纯的蛭石利用效率较低,产品附加值不高,要将蛭石应用在上述新兴领域,提高蛭石的利用效率和利用价值,必须对其进行有机化改性。蛭石的有机化改性主要是通过阳离子交换法实现的,通过阳离子交换,用有机阳离子中和蛭石结构层中的剩余负电荷,并降低硅酸盐片层的表面能,进而增加蛭石与有机物之间的亲和性。蛭石的阳离子交换能力与层间阳离子种类有关,根据蛭石样品的化学成分研究,蛭石晶层中可交换性阳离子的种类主要有 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等。阳离子电价和水

化能越高,与蛭石片层的吸附力越强,越难被交换下来,反之亦然。几种常见阳离子在质量分数相同的条件下,交换能力顺序为 Li⁺<Na⁺<K⁺<NH₄⁺≤Mg²⁺<Ca²⁺<Ba²⁺。在各种类型的蛭石中,钠型蛭石的交换性能优异、阳离子交换容量(CEC)大、水溶液中分散性好^[9]。因此对蛭石进行钠化处理后可提高其阳离子交换容量,插层剂对钠化蛭石的有机插层效果较好^[10],所得到的有机化蛭石具有更宽广的利用前景。

本文对两种不同产地,不同颜色和不同粒径的蛭石进行钠化处理,分别对蛭石与钠化蛭石进行有机化插层,并表征和分析了有机化蛭石层间距变化和插层剂在蛭石层间的排列方式。

1 样品的制备及表征

1.1 样品的制备

蛭石 V1: 河北省灵寿天山矿产品加工厂提供,金黄色,经高温焙烧膨胀后筛分,细度 200 目,阳离子交换容量(CEC)为 100 mmol/100g。

蛭石 V2: 地质矿产部郑州矿产综合利用研究所提供,产地为新疆巴州。银白色,经高温焙烧后在介质搅拌球磨机上加工作超细蛭石粉^[11],平均粒径

收稿日期: 2008-09-12

基金项目: 河南省自然科学基金(No. 200510459101; 2007430017),
河南省材料物理教育部重点实验室开放研究课题(ZMPL07XN0014)
*通讯作者

2.6 μm , CEC为78.5 mmol/100g。

十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA·Br):分析纯,天津市光复精细化工研究所生产。

钠化蛭石的制备:称取2g蛭石V1于1mol/L的NaCl溶液中,一定温度和搅拌条件下反应24h,然后离心分离,并加蒸馏水多次分离,洗去 Cl^- (用 Ag^+ 检验),得到钠化改性蛭石VIN。V2N的制备方法与VIN相同。

有机插层蛭石的制备:①蛭石纯样的有机插层,2g蛭石V1,5倍蛭石CEC的HDTMA·Br在200ml去离子水中混合均匀,一定温度和搅拌条件下进行阳离子交换反应24h后离心分离,加蒸馏水多次离心,直至上层清液中无 Br^- (用 Ag^+ 检验),制得有机插层蛭石VIC。②钠化蛭石的有机插层,2g钠化蛭石VIN,5倍蛭石CEC的HDTMA·Br在200ml去离子水中混合均匀,一定温度和搅拌条件下进行阳离子交换反应24h,然后进行离心分离,加蒸馏水多次离心,直至上层清液中无 Br^- (用 Ag^+ 检验),制得有机插层蛭石VINC。V2C、V2NC的制备方法与VIC、VINC相同。

1.2 样品的表征

X射线衍射测定(XRD):用日本理学D/MAX-III B型X-射线衍射仪测定了蛭石、钠化蛭石、有机化蛭石的XRD谱和 $d_{(001)}$ 值。测试条件: $\text{CuK}\alpha$ 辐射($\lambda=0.154\text{nm}$),管电压为40kV,管电流为40mA,扫描范围 $1^\circ\sim 40^\circ$,扫描速率 $4^\circ/\text{min}$ 。

热重分析(TG):用NETZSCH TG209型热重分析仪测定了蛭石的热失重曲线,氮气气氛,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

扫描电镜观察(SEM):用JEOL公司JSM-6700型扫描电镜观察了蛭石的微观形态结构,扫描电压15kV。

2 结果与讨论

2.1 蛭石层间距和插层剂排列方式分析 HDTMA⁺带正电荷端是N端,为亲水端, $(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ 是中性基团,为疏水端。它可看成由3个甲基和1个十六烷基分别取代 NH_4^+ 上的4个氢原子而形成的季铵离子,理想的直链三甲基烷基季铵离子外形类似一个大头针的形状,根据朱建喜等^[12]的计算,当HDTMA⁺平卧时,阳离子端的高度约为0.51nm,烷基链高度约为0.4nm,所以单层平卧的HDTMA⁺的总体高度为0.51nm,其长度为2.35nm。

从V1的XRD谱图(图1)上知,除蛭石的主衍射峰外没有别的杂质峰,因为所用蛭石经过高温灼

烧膨胀后进行筛分,杂质含量较少。经过钠化改性后,VIN的层间距未发生明显变化。在VIC和VINC的XRD谱图中,均存在三个较强的衍射峰,图2和图3中对应 d_{001} 值为3.70nm、3.49nm处的衍射峰分别是1.82nm、1.75nm处衍射峰的次级衍射峰,因此HDTMA⁺在两种有机插层蛭石层间有两种排列方式。

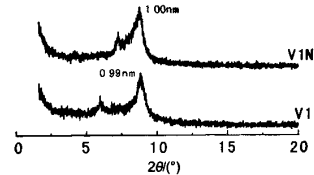


图1 蛭石V1、钠化蛭石VIN的XRD曲线

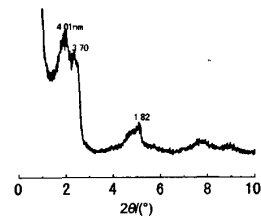


图2 有机插层蛭石VIC的XRD曲线

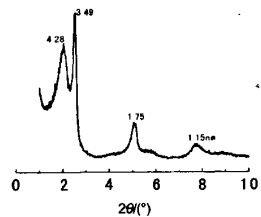


图3 有机插层蛭石VINC的XRD曲线

蛭石V2也为经过灼烧膨胀的蛭石,且又进行了细磨筛分处理,因此在V2的XRD谱图上也没有杂质峰。经过钠化处理后,V2N中蛭石的主衍射峰大大减弱,同时出现一个 d_{001} 值为1.20nm的新衍射峰,蛭石的层状结构可能被破坏。在V2C和V2NC的XRD谱中,在 d_{001} 值为3.17nm、2.87nm处的衍射峰分别是1.51nm、1.44nm处衍射峰的次级衍射峰,因此HDTMA⁺在V2C和V2NC中也以两种排列方式存在。V2C和V2NC二个主衍射峰对应的蛭石晶层层间域厚度分别为3.52nm、0.58nm,2.69nm、0.51nm。3.52nm的有机相厚度大于HDTMA⁺单链长度(2.35nm),而小于其双链的长度(4.70nm),此时HDTMA⁺为倾斜双层的排列方式,其与硅氧层面的夹角 α 约为 49° 。同理2.69nm的有机相厚度处HDTMA⁺也为倾斜双层的排列方式,其与硅氧层面的夹角 α 约为 35° 。而对于0.58nm、0.51nm两处的有机相厚度与HDTMA⁺平卧时阳离子端的高度(0.51nm)较为接近,因此可以确定HDTMA⁺应以单层平铺的方式排列。

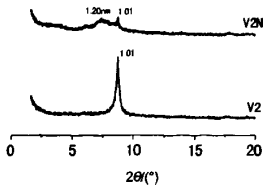


图4 蛭石V2、钠化蛭石V2N的XRD曲线

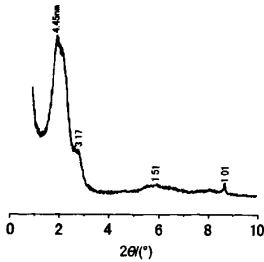


图5 有机插层蛭石V2C的XRD曲线

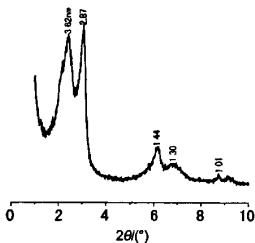


图6 有机插层蛭石V2NC的XRD曲线

综合比较,钠化处理过程对蛭石 V1 和 V2 插层行为的影响有共同点也有不同点,共同之处在于经过钠化处理后再插层的蛭石的 V1NC、V2NC 相比于未经钠化直接插层的蛭石 V1C、V2C,在 3.00nm 附近的次级衍射峰峰形集中,强度变大。同时钠化处理没有改变 HDTMA⁺ 在蛭石层间的排列方式,V1C 和 V1NC 中的 HDTMA⁺ 均以倾斜双层和紧密接触双层平卧的方式排列,V2C 和 V2NC 中的 HDTMA⁺ 以倾斜双层和单层平卧方式排列。而不同之处则是 HDTMA⁺ 对钠化处理后的蛭石 V1N 的插层能力较好,V1NC 的最大层间距大于 V1C,提高了 V1NC 的插层效果。但是 HDTMA⁺ 对钠化处理后的蛭石 V2N 的插层效果相比于对 V2 直接进行插层的效果降低,V2NC 的最大层间距小于 V2C,降低了 V2NC 的插层效果。

2.2 蛭石的热失重分析 从图 7 和图 8 的 TG 曲线可看出,蛭石 V1 和 V2 的质量损失较小,主要为少量层间水和吸附水的损失,而有机插层蛭石在 210~300℃ 之间有明显的质量损失,这是进入蛭石层间的有机相热分解所造成的。通过计算,V1C 的质量损失为 24.16%,V1NC 的质量损失为 33.53%,说明 V1NC 中有机相的含量较高,这与 XRD 实验所得结果一致,钠化

处理使通过离子交换作用进入蛭石层间的 HDTMA⁺ 和通过吸附作用进入蛭石层间的 HDTMA·Br 增加,提高了插层蛭石的最大层间距。V2C 的质量损失为 27.89%,V2NC 的质量损失为 21.22%,进入钠化处蛭石层间的有机物减少,这与上文 V2NC 的最大层间距小于 V2C 的最大层间距相一致。

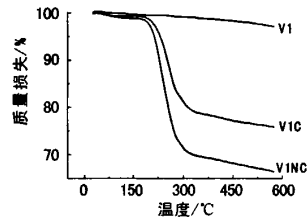


图7 蛭石V1和有机插层蛭石V1C、V1NC的TG曲线

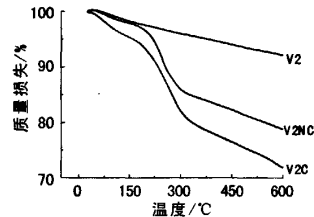


图8 蛭石V2和有机插层蛭石V2C、V2NC的TG曲线

以上可见,条件完全相同的钠化处理过程对两种蛭石的处理结果有显著差异。利用等离子体发射光谱仪(ICP)检测了 V1、V1N、V2、V2N 四种蛭石中 Na⁺、K⁺ 的百分含量,因为 HDTMA·Br 进入蛭石层间后主要与这两种离子进行阳离子交换,这两种离子含量的高低,决定了通过阳离子交换进入层间的 HDTMA⁺ 量的多少。分析蛭石与钠化蛭石中的 Na⁺、K⁺ 离子含量来评估钠化处理过程对蛭石层间可交换阳离子造成的影响,就可分析钠化处理过程对蛭石的阳离子交换能力产生的影响,进而可分析钠化处理过程对有机插层效果产生的影响。等离子体发射光谱测定结果见表 1。

表 1 蛭石 V1、V1N、V2、V2N 中 Na⁺、K⁺ 的含量 (%)

离子类型	V1	V1N	V2	V2N
Na ⁺	0.19	0.96	1.09	0.64
K ⁺	3.69	3.67	3.85	3.08

由表 1 可知,V1N 中的 Na⁺ 含量远高于 V1,而 K⁺ 相差不大(可认为实验误差范围内),这说明钠化处理使大量的 Na⁺ 进入了 V1 的层间,使 V1 转变为钠型蛭石,因而在插层过程中,HDTMA⁺ 能与之进行阳离子交换的离子数量增加,进入蛭石层间 HDTMA⁺ 数量增加,HDTMA·Br 对 V1N 的插层效果要好于 V1。而 V2N 中的 Na⁺ 和 K⁺ 的含量相比 V2 都大幅下降,钠化处理过程不仅没能使 NaCl 溶液中的 Na⁺

进入蛭石层间,反而造成层间 Na^+ 和 K^+ 的大量流失,以致在有机插层过程中 HDTMA^+ 能与之进行阳离子交换的离子数量减少,进入层间的 HDTMA^+ 的量减少, $\text{HDTMA}\cdot\text{Br}$ 对 V2N 的有机插层效果比对 V2 的差。

2.3 蛭石的微观形态和结构 利用 SEM 观察了两种钠化蛭石的微观表面形态和结构,旨在从蛭石的微观结构分析两种钠化蛭石中 Na^+ 和 K^+ 含量发生不同变化的原因。

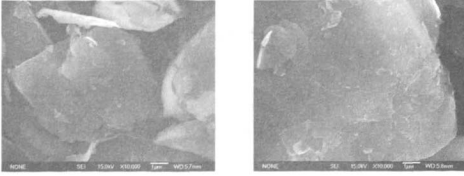


图9 蛭石 V1 (左)和钠化蛭石 V1N (右)的 SEM 照片

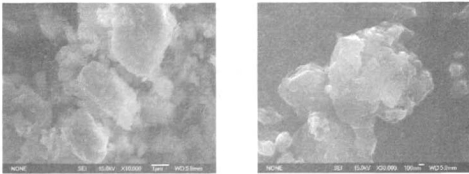


图10 蛭石 V2 (左)和钠化蛭石 V2N (右)的 SEM 照片

由图9可以看出, V1 具有完整的片层状结构,它的粒度大,比表面积小,经过钠化处理后其层状结构依然保持较好, V1 这种完整的层状结构,使其在钠化处理时溶液中的 Na^+ 能够进入蛭石层间并吸附在其内壁层中,在洗涤过程中不易被冲洗下来;而由图10可知, V2 层状结构不完整,且粒径较小,比表面积较大,因此钠化处理过程中,溶液中的 Na^+ 大部分吸附在蛭石的表面层,进入蛭石片层中间的 Na^+ 较少,在洗涤过程中很容易洗去。同时由于 V2 的颗粒较小,片层状结构中心离边缘较近,钠化处理过程中,由于快速的搅拌和高温,导致其内部的离子容易扩散到溶液中或是在洗涤过程中被冲洗掉,因而导致 V2N 中 Na^+ 和 K^+ 的含量大幅度下降。

3 结论

1. 以 $\text{HDTMA}\cdot\text{Br}$ 作插层剂分别对蛭石纯样和钠化蛭石进行了有机插层,在有机插层蛭石 V1C 和 V1NC 中, HDTMA^+ 以倾斜双层和紧密接触双层平卧的方式排列,在有机化蛭石 V2C 和 V2NC 中, HDTMA^+ 以倾斜双层和单层平卧的方式排列。

2. HDTMA^+ 对钠化处理蛭石 V1N 的插层能力较强, V1NC 的最大层间距大于 V1C; 对钠化处理蛭石 V2N 的插层效果不如对 V2 直接进行插层的效果佳, V2NC 的最大层间距小于 V2C。

3. 蛭石的粒径和片层状结构的完整程度对钠化处理效果有很大影响。片层状结构完整,粒度大,钠化处理能提高蛭石层间 Na^+ 的含量,使蛭石转变成钠型蛭石,可插层性变好;层状结构不完整,粒度较小,钠化处理不但不能提高蛭石片层中的 Na^+ 的含量,还有可能使蛭石层间的可交换性阳离子在处理过程中流失,蛭石的可插层性降低。因此对蛭石进行钠化处理希望提高有机插层效果时要充分考虑蛭石的粒径和微观结构形态等影响因素。

4. 插层处理后,蛭石的层间距大幅提高, V1NC 的最大层间距达到 4.28nm, V2C 的最大层间距达到 4.45nm。较大的层间距有利于在蛭石层间发生的化学反应完全进行,并提供足够的空间使单体聚合,有利于制备更多品种的聚合物/蛭石纳米复合材料,蛭石的可利用性提高,可利用途径拓宽。

参考文献:

- [1] S C TJONG, Y Z MENG, Y XU. Structure and Properties of Polyamide-6/Vermiculite Nanocomposites Prepared by Direct Melt Compounding[J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2002, 40: 2860-2870.
- [2] Daofu Liu, Xusheng Du, Yuezhong Meng. Facile synthesis of exfoliated polyaniline/vermiculite nanocomposites[J]. Materials Letters, 2006, 60: 1847-1850.
- [3] 叶朝阳, 顾宜. 苯并噁嗪树脂插层蛭石纳米复合材料的制备与表征[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2002, 34(4): 71-75.
- [4] 廖立兵, 黄振宇. 环氧树脂/蛭石纳米复合材料的制备与表征[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(2): 199-203.
- [5] 余剑英, 魏连启, 曹献坤. 有机蛭石/酚醛树脂熔融插层纳米复合材料的研究[J]. 材料工程, 2004(4): 20-23.
- [6] 李宏鹏. 蛭石填充复合及成核剂改性尼龙 66 的制备与表征[D]. 郑州: 郑州大学, 2006.
- [7] J Xu, R K Y Li, Y Xu. Preparation of poly(propylenecarbonate)/organo-vermiculite nanocomposites via direct melt intercalation[J]. European Polymer Journal, 2005, 41: 881-888.
- [8] 张泽朋, 刘建辉, 廖立兵. 溶液插层法制备 CR/有机蛭石纳米复合材料的制备[J]. 橡胶工业, 2005, 52(8): 464-468.
- [9] 宋海明, 张宝述. 钠化蛭石阳离子交换容量的实验研究[J]. 粉体加工与处理, 2007(2): 1-4.
- [10] 黄振宇, 廖立兵. 蛭石的结构修饰及有机插层试验[J]. 矿产保护与利用, 2005(2): 17-21.
- [11] 田敏, 李洪潮, 郭保万. 丁苯绝缘橡胶/蛭石复合材料的制备和性能研究[J]. 化工矿物与加工, 2006(9): 15-17.
- [12] 朱建喜, 何宏平, 郭九皋, 等. HDTMA^+ 柱撑蒙脱石层间有机离子的排布模式及演化[J]. 科学通报, 2003, 48(3): 302-306.

M