

文章编号: 0254-5357(2008)01-0063-04

蛭石精矿的有机改性试验

李雪梅, 廖立兵, 谷 勤, 李 瑞, 王春燕
(中国地质大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB)对蛭石精矿进行了有机改性, 利用 X 射线衍射法(XRD)、红外光谱(IR)、差示扫描量热法(DSC)和热失重分析(TG)对蛭石精矿和有机改性蛭石进行了表征。实验结果表明, 当反应液中蛭石与水的质量比为 1:10、反应温度在 60~70℃时, HDTMAB 的阳离子 HDTMA 进入绝大部分蛭石晶粒的晶层, 将蛭石的晶层间距撑大, 蛭石的(001)晶面间距 d_{001} 从 1.45986 nm 增大到 3.70134 nm。HDTMA 进入了单晶颗粒之间, 将蛭石颗粒分散成单晶颗粒。

关键词: 蛭石精矿; 十六烷基三甲基溴化铵; 有机改性
中图分类号: P578.963 **文献标识码:** B

Experiments on the Organic Modification of Vermiculite Concentrate

LI Xue-mei, LIAO Li-bing, GU Qin, LI Ri, WANG Chun-yan

(School of Material Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The vermiculite concentrate is organic modified with hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HDTMAB) and vermiculite and organo-vermiculite are characterized by X-ray diffraction spectrometry (XRD), infrared spectrometry (IR), differential scanning calorimetry (DSC) and gravitational thermal analysis (TG). The experimental results show that when the mass ratio of vermiculite to water is 1:10 in reaction suspension and the reaction temperature is controlled at 60~70℃, HDTMA cations enter the interlayer gap of most vermiculite particle and enlarge the distance between the crystal layers of vermiculite (the distance of the (001) crystal plane of vermiculite increasing from 1.45986 nm to 3.70134 nm). HDTMA cations enter the gap between single crystal particles of vermiculite and separate the vermiculite particles into single crystal particles with nanometer size.

Key words: vermiculite concentrate; hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HDTMAB); organic modification

对蛭石矿粉进行表面有机改性, 必须预先测定其阳离子交换容量(CEC), 作为决定有机化反应所需添加的阳离子表面活性剂量的依据。实验使用的阳离子交换容量为 $60.8824 \times 10^{-3} \text{ mol/100 g}$ 。

蛭石具有亲水性。蛭石结构中存在大量的活性羟基(表面羟基和结构羟基)基团、Lewis 酸中心、氧化点和还原点等活性中心^[1-5], 通过极性吸附、电子结合、配位结合和羟基缩合等形式, 可与某些有机化合物发生反应^[6-8]。通过阳离子交换反应和表面反应, 把有机阳离子引入蛭石层间和表面, 可以把蛭石转变成有机蛭石^[6-7], 增强其疏水性。由于有机阳离子之间存在的疏水作用和强烈的范德华分子间力作用, 一旦有机阳离子克服能垒进入蛭石晶层间, 蛭石层间的无机阳离子很容易被有机阳离子取代而生成有机蛭石。有机阳离子的水合作用很微弱, 生成的有机蛭石具有疏水性且有机质含量增加, 因而其从水中去除疏水性有机污染物的能力增强。用季铵盐阳离子表面活性剂改性的黏土矿物, 从水中去除有机污染物的能力至少比天然黏土矿物高几十倍至几百

倍, 可应用于工业废水处理和环境保护^[8]。

有机改性剂十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB)具有疏水长烷基链, 与蛭石发生反应后, 可使蛭石由亲水性变成疏水性, 并分散成单晶颗粒。有机改性剂只有在进入初级粒子之间、单晶粒子之间后, 才能进入蛭石的晶层^[9-13]。HDTMA 阳离子在蛭石晶层间一般呈倾斜立着的方式排列^[9]。本实验在 HDTMAB 用量接近蛭石单倍 CEC、 $m_{\text{蛭石}}: m_{\text{水}} = 1:10$ 、反应温度为 65℃的条件下制备有机蛭石, 考察蛭石层间距增大的状况和蛭石颗粒解离成细小颗粒的状况。

1 实验部分

1.1 仪器和设备

78-1 型磁力加热搅拌器(江苏金坛市金南仪器厂); HZS-H 型水浴振荡器(哈尔滨市东联电子技术开发有限公司); SHB-D 型微型循环水真空泵(郑州长城仪器厂);

收稿日期: 2007-07-08; 修订日期: 2007-09-29

作者简介: 李雪梅(1969-), 女, 山东成武人, 助教, 分析化学专业。E-mail: lixue mei71@sohu.com。

766 型远红外辐射干燥箱(江苏省南通市农业科学仪器厂);DSC-7 型差示扫描量热仪(美国 PerkinElmer)公司;D/MAX-3A 型X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司);UL3101-1 型红外光谱仪(美国尼高公司)。

差热分析(differential scanning calorimetry, DSC)采用等速升温熔融法:将试样在 DSC 中以 10℃/min 的速率加热至完全熔化,记录熔融曲线。热重分析(gravitational thermal analysis, TG)和 DSC 测试均在氮气气氛中进行。

1.2 主要试剂

十六烷基三甲基溴化铵(北京益利精细化学品有限公司):分析纯,相对分子质量 364.46,分子式 $C_{19}H_{42}Br \cdot N$ 。

1.3 蛭石原材料

蛭石原材料来自河北省灵寿县长城矿产建材厂,三号片,粒度为 2~4 mm,银灰色片状,略透并夹杂黄褐色,珍珠光泽;粉碎后,过 74 μm (200 目,GB/T 6003.1—1997 规定)筛,得黄褐色粉体。筛下粉体经水力分级提纯,所得蛭石精矿的阳离子交换容量为 $60.8824 \times 10^{-3} \text{ mol}/100 \text{ g}$ 。

1.4 蛭石的有机改性

25 g HDTMAB 的物质的量为 68.5946 mmol。20 g 蛭石精矿可交换阳离子的物质的量为 12.1765 mmol,即对 20 g 蛭石精矿有机改性所需 HDTMAB 的物质的量为 12.1765 mmol,质量为 4.4378 g。有机改性步骤如下。

称取 20 g 蛭石精矿,放入 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 水使蛭石原土充分润湿;称取 5 g HDTMAB 放入锥形瓶中,再加 100 mL 水,配制成 $m_{\text{蛭石}}:m_{\text{水}}=1:10$ 的悬浮液。在电磁搅拌器上搅拌 30 min。将锥形瓶放入水浴振荡器中加热,促使 HDTMAB 溶解和离子交换反应的进行。水浴温度 65℃,水浴加热时间 2~4 h。水浴加热反应之后,在水浴振荡器中静置 24 h 左右,然后减压过滤。

如果实验所制备的有机蛭石用于填充补强天然橡胶,由于 HDTMAB 在天然橡胶混炼时可作为分散剂,Br⁻ 具有

阻燃性,所以过滤时不用水洗涤滤饼。减压过滤所得的滤饼在烘箱中于 80~90℃ 烘干,粉碎备用。

2 结果与讨论

2.1 蛭石精矿分析

2.1.1 X 射线衍射分析

根据布拉格公式 $2d\sin\theta = \lambda$, $d_{001} = 1.45986 \text{ nm}$,从 X 射线衍射谱图(图 1)读出 d_{001} 对应的 $2\theta = 6.08696$, $\theta = 3.04348$,可以计算出实验所用的 X 射线波长为 0.155019 nm。

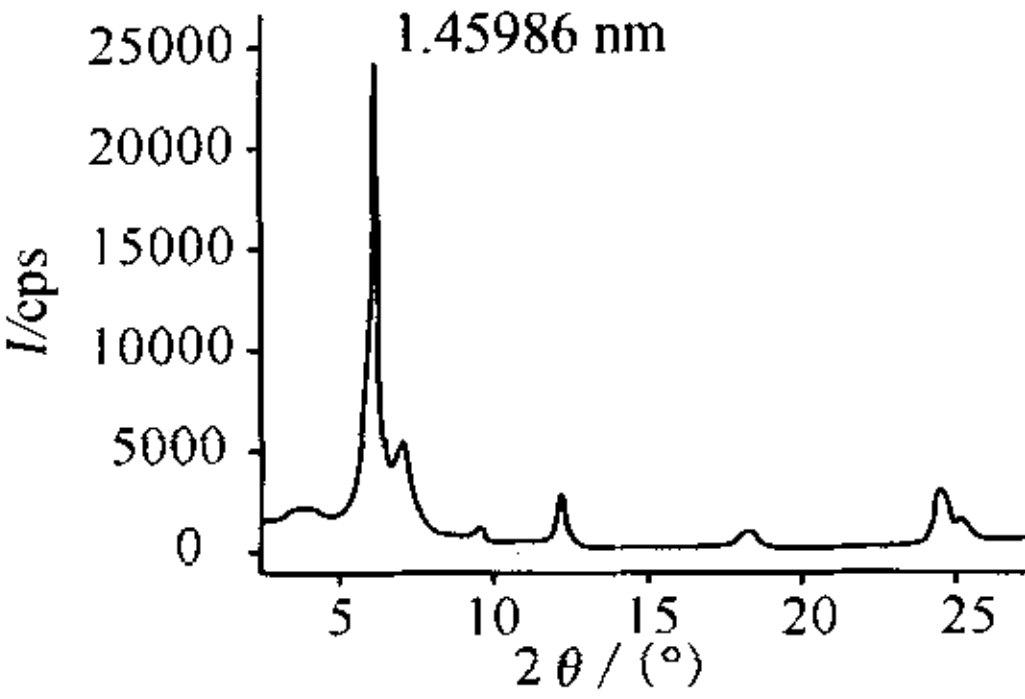


图 1 蛭石精矿的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of vermiculite concentrate

从 XRD 谱图上读出各个峰对应的 2θ ,计算出 θ ,再应用布拉格公式计算各个峰对应的 d 值,列于表 1。

1.45986 nm 是蛭石(001)晶面的 001 衍射峰, $d_{001} = 1.45986 \text{ nm}$ 。0.730961 nm、0.488457 nm、0.365305 nm 分别为蛭石晶面 002、003、004 的衍射峰。从 XRD 谱图上可以看出,1.45986 nm 衍射峰最强,杂质峰相对较弱,说明蛭石含量较高。蛭石精矿中含有少量金云母和蛭石/金云母间层矿物,金云母的含量比蛭石/金云母规则间层矿物的含量还要少很多。

2.27027 nm 是蛭石/金云母规则间层矿物晶面(001)的衍射峰,1.28156 nm 是其二级衍射 002 的衍射峰。0.917167 nm 是金云母晶面(001)的衍射峰。

表 1 蛭石精矿的衍射数据

Table 1 X-ray diffraction data of vermiculite concentrate

项目	衍射峰								纵横轴的交点
	1	2	3	4	5	6	7	8	
$2\theta/(\circ)$	3.91304	6.08696	6.93478	9.6956	12.17391	18.26087	24.50000	25.21739	2.39130
$\theta/(\circ)$	1.95652	3.04348	3.46739	4.84783	6.08696	9.13043	12.25000	12.60870	1.19565
d/nm	2.27027	1.45986	1.28156	0.917167	0.730961	0.488457	0.365305	0.355073	3.71454
强度 I_p/cps	2353	24618	5588	1470	3147	882	3147	1882	

2.1.2 红外光谱分析

图 2 为蛭石精矿的红外光谱图。由图可见,3422.79 cm^{-1} 处宽大的吸收峰是蛭石中水分子的伸缩振动吸收峰;1633.81 cm^{-1} 是 H_2O 的弯曲振动吸收峰;1000.40 cm^{-1} 是 Si—O—Si 伸缩振动吸收峰;454.76 cm^{-1} 是 Si—O—Si 的弯曲振动吸收峰(骨架振动吸收峰);686.23 cm^{-1} 是 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 等可溶性和不溶性盐类的吸收峰。

2.1.3 热重分析和差热分析

由蛭石精矿的热重分析(图 3)可知,在 20~80℃,热失重约 1.875%,主要脱去吸附水和微量有机质;在 80~150℃,热失重约为 0.625%,主要脱去吸附水和层间水;在 97~139℃ 有一吸热谷;200~585℃ 无明显热效应;在 585℃ 以后,大约失重 0.625%,主要是脱除结构水(—OH),蛭石的结构破坏,重结晶生成其他物种。在 300℃ 以下,蛭石总共失重 2.5%,这说明蛭石含水量和有机质含量很低。

由蛭石精矿的差热分析(图 4)可知,在 30~40℃ 有一放

热峰,可能是微量有机质分解造成的;但是吸附水脱除引起了盐类杂质的晶体结构变化也可能是一个原因。40 ~ 80 ℃ 的吸热谷主要是表面吸附水脱除引起的,热失重约 1.25%。

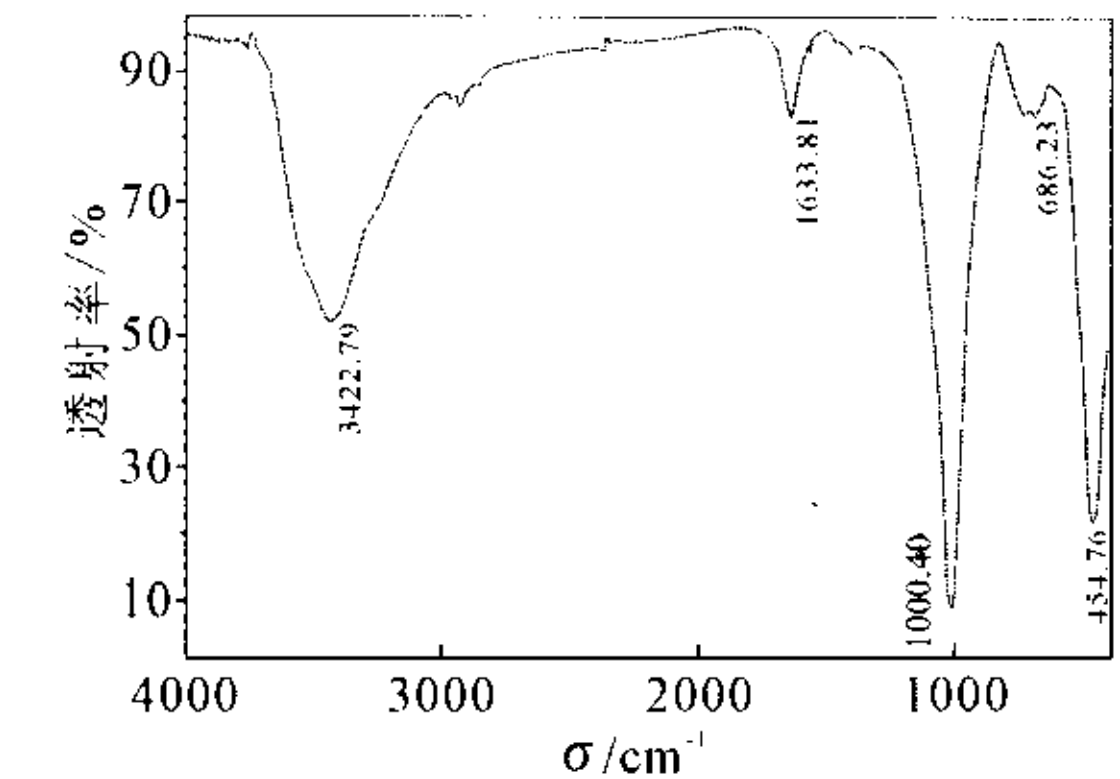


图 2 蛭石精矿的红外光谱图谱

Fig. 2 Infrared spectrum of vermiculite concentrate

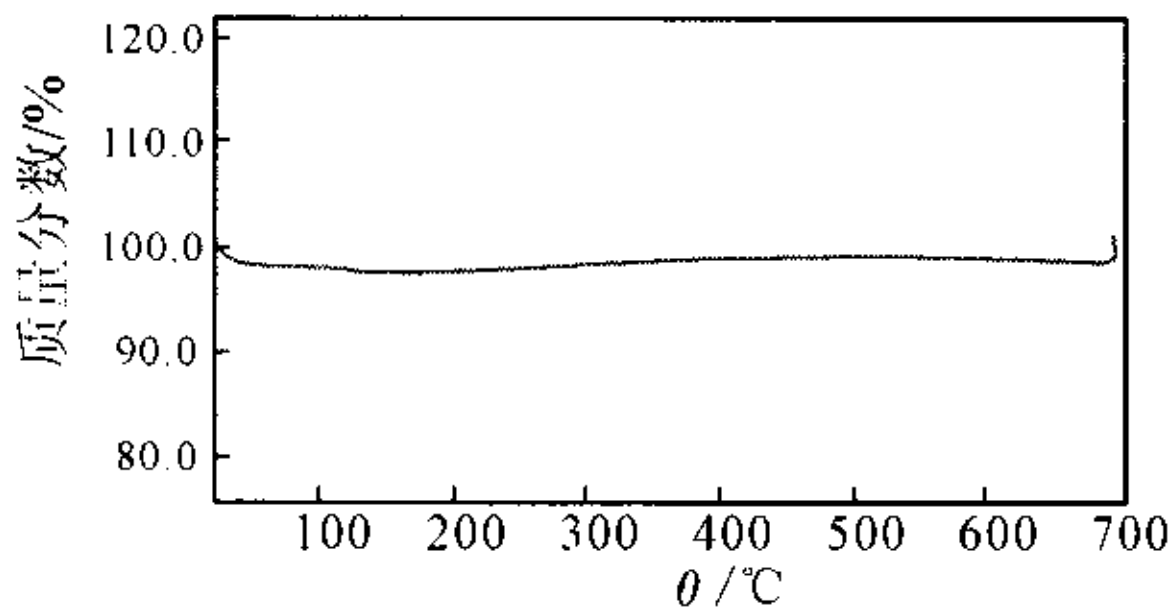


图 3 蛭石精矿的热重分析

Fig. 3 Gravitational thermal analysis of vermiculite concentrate

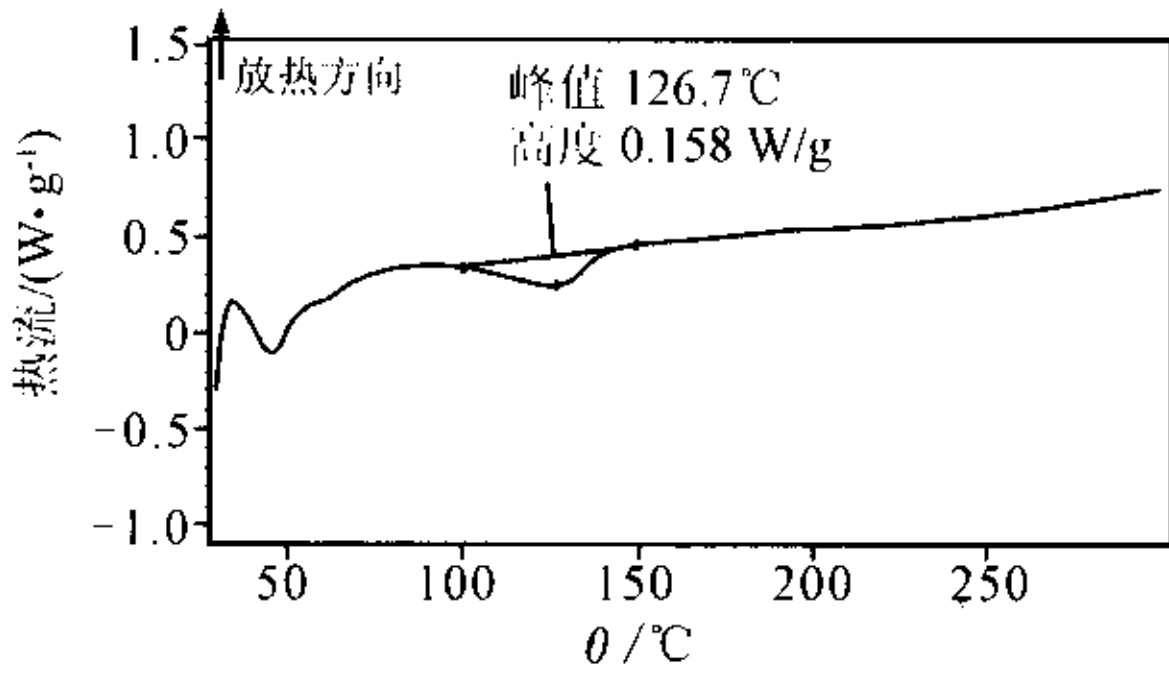


图 4 蛭石精矿的差热分析

Fig. 4 Differential scanning calorimetric analysis of vermiculite concentrate

2.2 蛭石的有机改性试验

有机阳离子置换出蛭石晶层间的无机阳离子和水分子是熵增加的过程, $\Delta S > 0$, 所以升高温度有利于自由能的减少。有机阳离子进入层间后, 不易被置换出来, 这说明有机阳离子与蛭石之间的作用力比无机离子强, 反应为放热反应, $\Delta H < 0$, 升高温度, 反应向逆反应方向移动。有机阳离子与蛭石间的作用主要为化学吸附, 形成离子键, 此外有机分子链与蛭石晶层之间还存在着分子间作用力。因此, 反应温度的选择应综合考虑反应速率、反应达平衡时进行的程度, 视 $|T\Delta S|$ 与 $|\Delta H|$ 的相对大小而定。此外, 还应考虑有机化试剂的稳定性。一般情况下反应温度控制在 40 ~ 100 ℃, 以便水浴加热。

有机蛭石可以在研钵中研磨后过 74 μm (200 目) 筛, 也可以在粉碎机中粉碎 2 ~ 3 s 后过筛。有机土粒度细, 再加上烘干时的热活化和粉碎时的机械力活化, 易团聚, 有时在土堆表面可见圆球状细微团聚。

2.2.1 有机蛭石的 X 射线衍射分析

10³ nm 的晶粒可以包含许多个粒径为 10 ~ 100 nm 的晶畴(单晶颗粒); 如果单位晶胞的大小在 1 nm 数量级, 则一个晶畴内将有许多晶胞。因此, 即使是在黏土矿物小颗粒中也可能出现短程有序和长程无序^[1]。

当晶体颗粒小于 10 nm 时, 其 X 射线衍射加宽, 也可以有明显的移位。对于黏土矿物的 X 射线衍射来说, 两者都是重要的^[1]。

有机蛭石 X 射线衍射图谱中的衍射角 θ 与衍射面间距 d 的对应值列于表 2。

表 2 有机蛭石的衍射数据

Table 2 X-ray diffraction data of organo-vermiculite

项目	衍射峰					纵横轴的交点
	1	2	3	4	5	
$2\theta/(\circ)$	2.39983	4.72544	6.99888	9.545454	12.27273	1.47727
$\theta/(\circ)$	1.19991	2.36272	3.49944	4.77273	6.13636	0.73864
d/nm	3.70134	1.88013	1.26984	0.931565	0.725099	6.01255
强度 I_p/cps	21984	9079	2236.8	588	526	

蛭石有机改性后, HDTMA 阳离子进入了蛭石晶层间, 使蛭石的 d_{001} 值从 1.45986 nm 增大至 3.70134 nm, 层间距增大值为 2.24148 nm。 $d_{001} = 3.70134 \text{ nm}$, $d_{002} = 1.88013 \text{ nm}$, $d_{003} = 1.26984 \text{ nm}$, 分别为蛭石(001)晶面的一级、二级、三级衍射峰对应的衍射面间距。(001)晶面出现三级较强的衍射峰, 说明衍射强度大, HDTMA 进入了很多蛭石的层间域。有机蛭石 d_{001} 的衍射峰强度(21984 cps)与蛭石精矿 d_{001} 的衍射峰强度(24 618 cps)相差不大, 说明蛭石几乎全部被 HDTMA 有机化了, HDTMA 进入了蛭石颗粒的初级粒子之间和单晶颗粒之间, 将蛭石颗粒分割解离或分散成了单晶颗粒; 而单晶颗粒的粒度在 10 ~ 100 nm, 属纳米颗粒。

单晶颗粒之间的作用力要比晶层之间的作用力小得多, 仍以初级粒子存在的蛭石颗粒基本上未被有机化, HDTMA 没有进入其晶层间, 只是表面包覆。初级粒子是由单晶粒子组成的, 凝聚体是由初级粒子组成的。初级粒子之间作用力要比单晶颗粒之间的作用力小。有机化的蛭石颗粒多处于纳米粒度。

0.931565 nm 是金云母的微弱衍射峰, 强度比其在蛭石精矿中强度(1470 cps)低, 说明在有机化过程中 HDTMAB 阳离子进入部分金云母晶粒的晶层间, 将这些金云母颗粒分散成 10 nm 左右的颗粒。金云母衍射峰强度的降低程度大于蛭石衍射峰强度的降低程度, 是因为金云母含量少, 被蛭石颗粒所分散, 不易发生团聚, 而蛭石是主要成分, 有机蛭石颗粒之间易发生团聚; 但有机蛭石颗粒之间的团聚也只是物理团聚。

HDTMA 也应该进入了蛭石/金云母规则间层矿物的蛭石层间域和部分金云母层间域中, 可能在低角度有弱的(001)晶面的 001 衍射峰, 谱图未显示出来。0.725099 nm 可能是有机化的蛭石/金云母规则间层矿物的 006 或 007

衍射的衍射面间距。蛭石-金云母规则间层矿物也被分散成了纳米颗粒。

2.2.2 有机蛭石的红外光谱分析

由有机蛭石的红外光谱图(图5)可知, 3442.31 cm^{-1} 是有机蛭石水分子的伸缩振动吸收峰(多聚缔合羟基的吸收峰),比蛭石精矿向高波数移动约 20 cm^{-1} ; 1632.28 cm^{-1} 是水分子的弯曲振动吸收峰,与蛭石精矿相差不大; 1001.59 cm^{-1} 是 Si—O—Si 的伸缩振动峰, 455.78 cm^{-1} 是 Si—O—Si 的骨架振动吸收峰,这两个峰的位置与蛭石精矿的峰几乎在同一位置。图5中除蛭石的吸收峰外,还增加了 HDTMA 的吸收峰。 2920.73 cm^{-1} 和 2851.88 cm^{-1} 是甲基($-\text{CH}_3$)和亚甲基($-\text{CH}_2-$)的 C—H 伸缩振动吸收峰; 1467.55 cm^{-1} 是甲基($-\text{CH}_3$)和亚甲基($-\text{CH}_2-$)的 C—H 不对称面内摇摆振动吸收峰。

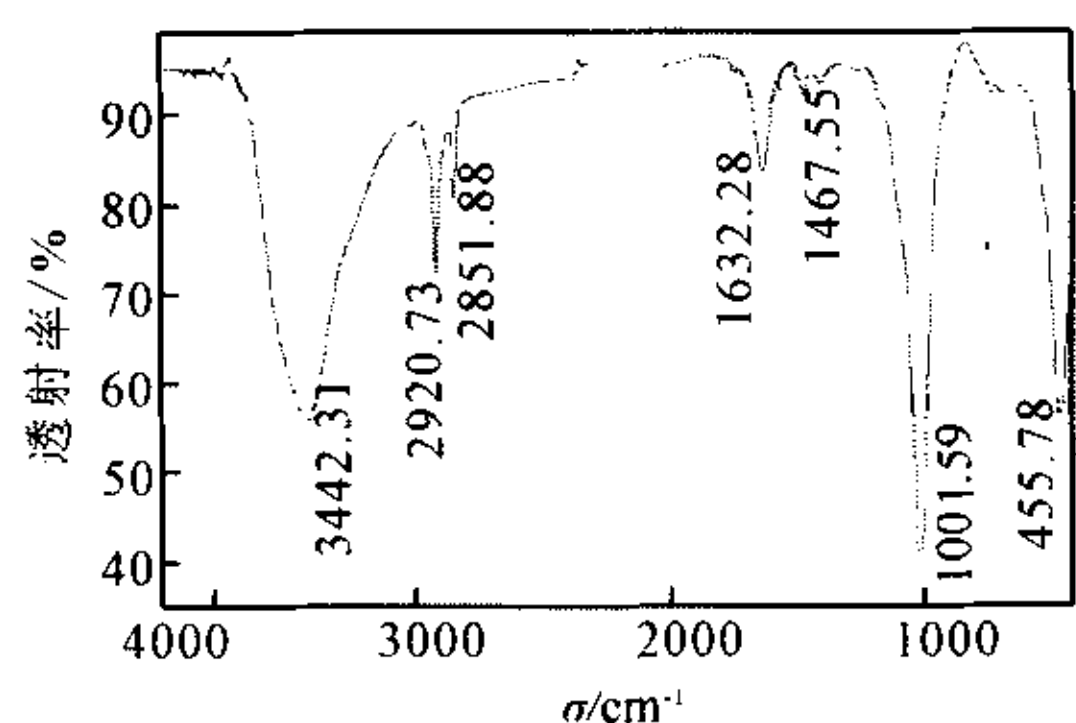


图5 有机蛭石的红外光谱图谱

Fig. 5 Infrared spectrum of organo-vermiculite

2.2.3 有机蛭石的热重分析

由有机蛭石的热重图谱(图6)可知,在 $20\sim 100^\circ\text{C}$,有一微小失重,主要是吸附水脱除引起的;在 $197\sim 311^\circ\text{C}$,失重 12.26% ,主要是 HDTMA 分解,另外还有微量水分脱除;在 $219.5\sim 282.6^\circ\text{C}$,失重 12.26% 。

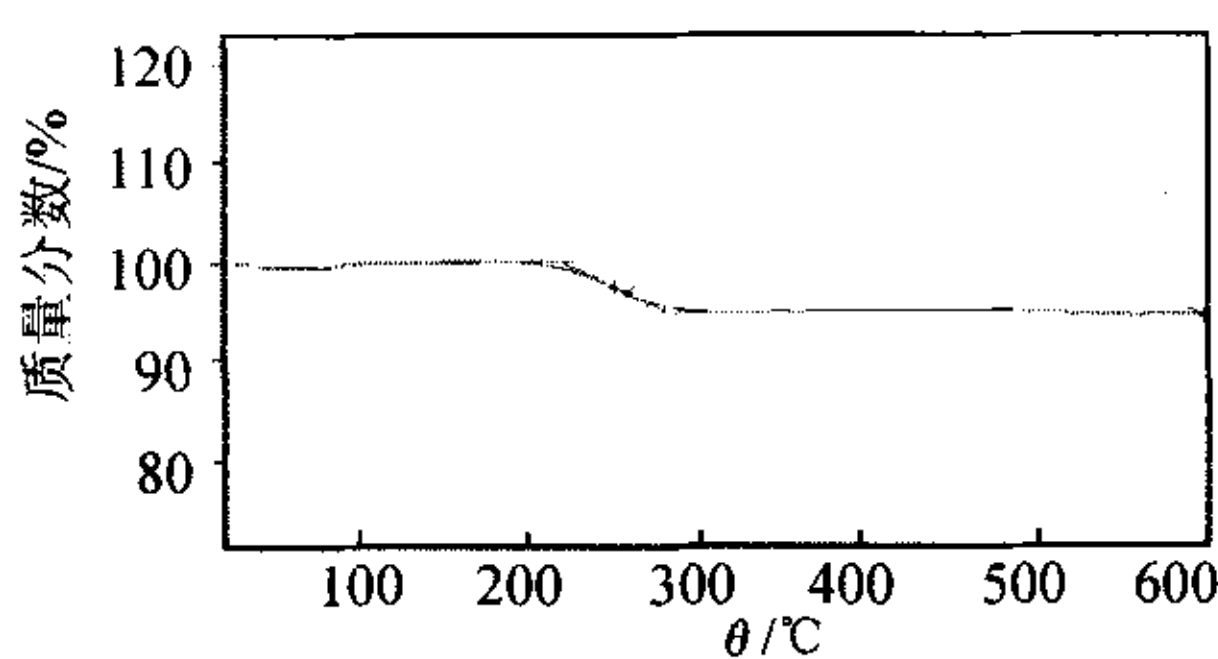


图6 有机蛭石的热重分析

Fig. 6 Gravimetric thermal analysis of organo-vermiculite

2.2.4 有机蛭石的差热分析

由有机蛭石的 DSC 图谱(图7)可知,有机蛭石在 $40\sim 100^\circ\text{C}$ 有一吸热谷,主要是脱去吸附水。蛭石精矿在 $80\sim 150^\circ\text{C}$ 的吸热谷消失,这说明 HDTMA 进入蛭石层间后,排出了蛭石层间的吸附水和结合水,这与 HDTMA 的烷基链的疏水性有关。有机蛭石在 $192\sim 248^\circ\text{C}$ 有一吸热谷,主要是 HDTMA 的熔融相变和微量水分脱除(水汽化的相变)引起的。 266°C 开始出现放热峰趋势,是 HDTMA 的分解峰开始出现之处。

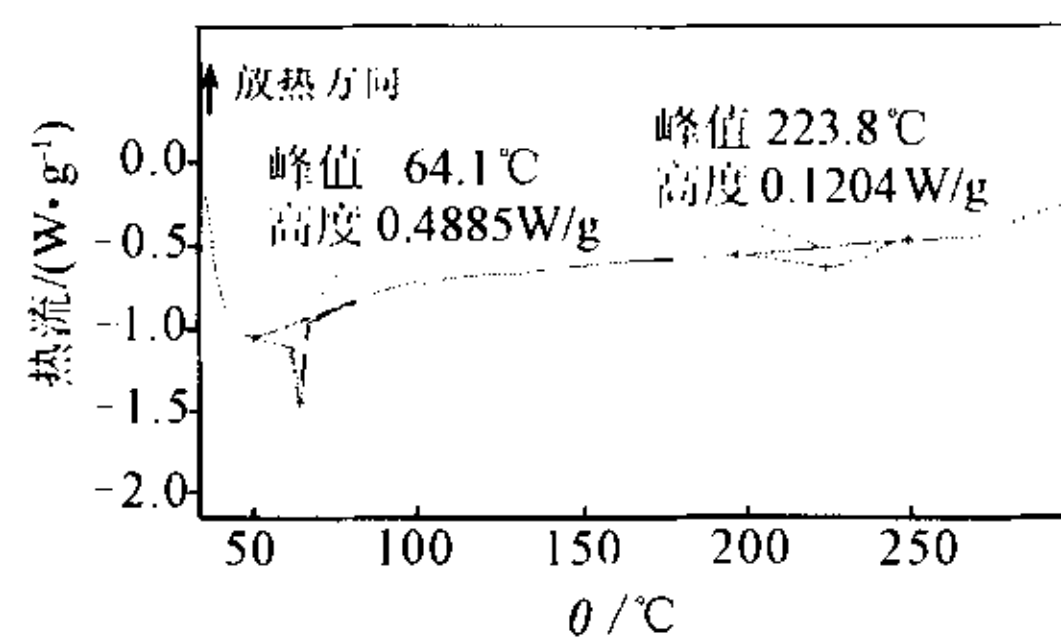


图7 有机蛭石的差热分析

Fig. 7 Differential scanning calorimetric analysis of organo-vermiculite

3 结语

HDTMA 的阳离子 HDTMA 能够进入蛭石单晶颗粒间和晶层间,将蛭石颗粒分散成单晶颗粒。当反应悬浮液中蛭石与水的质量比为 $1:10$ 、反应温度波动在 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 时, HDTMA 进入绝大部分蛭石晶粒的晶层,将蛭石的晶层间距撑大,蛭石的 (001) 晶面间距 d_{001} 从 1.45986 nm 增大到 3.70134 nm 。

蛭石晶层之间的作用力 > 蛭石单晶颗粒之间的作用力 > 蛭石初级粒子之间的作用力 > 蛭石颗粒之间的作用力。HDTMA 进入蛭石晶层间要先进入单晶颗粒之间,使蛭石颗粒解离成单晶颗粒。

HDTMA 进入蛭石层间后,正离子端与蛭石表面的负电中心以静电引力结合,疏水烷基链游离在蛭石晶层间,可增强蛭石的疏水性。有机蛭石对有机分子尤其是有机非极性分子具有很强的吸附性。改性后的有机蛭石的水分含量减少,其中 HDTMA 在 $192\sim 248^\circ\text{C}$ 发生熔融相变,开始热分解的温度为 266°C 。

4 参考文献

- [1] 戴劲草,黄继泰,萧子敬.黏土结构及其活化、改性、交联和应用[J].矿产综合利用,1995(4):42-46.
- [2] 黄继泰.黏土的化学处理及工业应用研究[J].中国矿业,1995,4(2):21-26.
- [3] 邓友军,马毅杰,温淑瑶.有机黏土化学研究进展与展望[J].地球科学进展,2000,15(2):197-203.
- [4] 吴德意,孔海南,叶春.黏土矿物与有机碱之间的表面酸碱反应[J].上海交通大学学报,2004,38(11):1939-1942.
- [5] 吴德意.不带层电荷的层状硅酸盐黏土矿物表面的酸位数量[J].硅酸盐学报,2002,30(5):611-614.
- [6] 吴平霄,廖宗文.黏土矿物层间域的研究进展[J].自然杂志,2000,22(1):25-32.
- [7] 戴劲草,黄继泰,肖子敬,等.黏土矿物的层间域调控及其应用研究[J].矿物岩石地球化学通报,1997,16(增刊):47-48.
- [8] 盛光遥,斯蒂芬·博伊德.有机黏土矿物及土壤改性在污染防治和环境修复中的应用[J].自然杂志,1997,19(2):95-103.
- [9] 吴平霄,朱能武,党志,等.有机柱撑水黑云母功能材料层间域有机柱结构排布模式[J].功能材料,2006,37(1):83-86.
- [10] 吴平霄.HDTMA 改性蛭石的结构特征研究[J].地学前缘,2001,8(2):321-326.
- [11] 胡大千,朱建喜.辽宁清原未膨胀蛭石及其有机改性研究[J].非金属矿,2001,24(3):14-15,37.
- [12] 韩伟,张尧,刘伟,等.不同工艺有机插层蛭石的制备及表征[J].硅酸盐学报,2006,34(1):98-101.
- [13] 任磊夫.黏土矿物与黏土岩[M].北京:地质出版社,1992:1-13,117-123.