

不同插层方法对蛭石层间有机离子排布及层间距的影响

韩 炜, 张 尧, 刘 炜, 吴 驰 飞

(华东理工大学 材料科学与工程学院 高分子合金研究室, 上海 200237)

摘 要: 以两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, 利用热液搅拌法、球磨法、煮沸法、熔融搅拌法 4 种不同的方法对蛭石进行插层处理。通过 X 射线粉晶衍射分析发现, 十六烷基三甲基铵离子在蛭石层间具有倾斜双层、倾斜单层、双层平卧的排布模式。此外, 随着处理方法中温度、机械力的由弱到强, 十六烷基三甲基铵离子在蛭石层间的排布模式由多样向单一转变, 插层层间距也有增大的趋势。

关键词: 蛭石; 有机插层; 十六烷基三甲基溴化铵; X 射线衍射

中图分类号: P578.963; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0612-05

The influence of different intercalation means on the organic cation configurations in vermiculite interlayers and their spaces

HAN Wei, ZHANG Yao, LIU Wei and WU Chi-fei

(Polymer Alloy Laboratory, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The vermiculites were intercalated by hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA•Br) through stirring in hot water, ball milling, boiling and stirring in HAAKE mixer. The microstructures and properties of organic vermiculites were characterized by means of XRD. The results indicate that the configurations of HDTMA⁺ refer to paraffin type monolayer, paraffin type bilayer and lateral bilayer, and that the configuration types decrease while the values of interlayer spaces increase with the rising of temperature and intensifying of mechanical force in different intercalation means.

Key words: vermiculite; intercalation; HDTMA•Br; X-ray diffraction

自然界一些层状硅酸盐矿物因存在特征的结构层间域使之具有吸附性、膨胀性、可塑性和离子交换性等特殊性能,因而在材料科学中得到极为广泛的应用。特别是利用离子交换性使有机离子插入到层状硅酸盐结构层间的插层研究更是成为材料科学领域的研究热点(王濮, 1984; Pinnavaia, 1983; LeBaron *et al.*, 1999; 王新宇等, 1999; Vaia *et al.*, 1996; Meier *et al.*, 2001)。目前有关蒙脱石有机插层的研究报道非常多,蛭石具有与蒙脱石极为类似的晶体结构和性能,同属于层状硅酸盐蒙脱石-蛭石族。从成矿的角度分析,蛭石应为蒙脱石与金(黑)云母的中间过渡产物。与蒙脱石相比,蛭石具有结晶好、性质稳定、阳离子交换能力强、矿物纯、易分选、资源丰富等优势,此外还有保温、轻质、抗冻、抗菌等优异性能(Addison, 1995)。由于蛭石具有较高的层间电荷密度,与有

机阳离子的离子交换较难进行,因此国内外研究相对较少(Shelly *et al.*, 1999; Williams *et al.*, 2002; 朱建喜等, 2001; 吴平霄, 2003)。已往对插层反应影响因素的研究大部分集中在层状硅酸盐及有机物的结构上,如有机离子在层间的取向、排布模式及演化的研究(朱建喜等, 2003)。而有关外部因素对插层反应的影响研究并不多见,特别是不同插层方法对有机插层反应影响的研究仍未见报道。

本文以十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA•Br)作为插层剂,利用不同的插层方法,如热液搅拌插层法、球磨插层法、煮沸插层法、熔融插层法,通过引入不同程度的外界条件(温度、机械力)促进蛭石的插层。在不同插层方法的条件下,对HDTMA⁺在蛭石层间的排布模式及其插层层间距进行了详细的研究与探讨,揭示了不同外界条件对蛭石的插层反应具

收稿日期: 2005-06-23; 修订日期: 2005-07-06

基金项目: 上海市博士后科研资助计划项目(05R214117)

作者简介: 韩 炜(1976-), 男, 汉, 博士, 从事纳米矿物材料及其复合材料的研究, 电话: 021-27579486, Email: will_ecust@163.com。

有较大的影响,为快速、高效地进行层状硅酸盐插层反应的工艺提供了新思路。

1 样品的制备及试验方法

蛭石原样(VMT)由河北省石家庄市东平矿业建材厂提供,银白色,粒径1~2 mm。阳离子交换容量(CEC)为98.6 mmol/100 g。研磨粉碎后经过沉降法提纯,然后低温烘干并打散,过200目筛密封备用。

插层剂:十六烷基三甲基溴化铵,分析纯。

插层蛭石的制备:通过4种不同的方法制备插层蛭石。

①5 g 蛭石 2倍 CEC 的 HDTMA·Br 和 200 mL 去离子水均匀混合,在水浴中80℃下恒温搅拌2 h;②5 g 蛭石 2倍 CEC 的 HDTMA·Br 和 200 mL 去离子水均匀混合,在QM-ISP2行星式球磨机中以450 r/min的转速研磨30 min;③5 g 蛭石 2倍 CEC 的 HDTMA·Br 和 200 mL 去离子水均匀混合,调整加热温度,在索氏提取器中微沸2 h;④40 g 蛭石 2倍 CEC 的 HDTMA·Br 在120℃的温度下,于 Rheomix600p 扭矩流变仪中,以120 rpm的转速混合加工30 min。分别把以上处理过的插层蛭石,用去离子水洗涤至滤液中不含Br⁻(用0.1 mol/L的AgNO₃溶液检验无白色沉淀)。抽滤后在90℃下真空干燥

至恒重,再粉碎、过筛,制得有机插层蛭石样品 OVMT_S、OVMT_M、OVMT_B、OVMT_H。

采用日本 Rigaku D/max_2550VB/PC X 射线粉晶衍射仪(XRD)对蛭石原样以及有机插层蛭石进行测试分析。试验条件为:CuK α 射线,Ni滤波,管电压40 kV,管电流200 mA,扫描速率2°/min。

2 结果

图1为蛭石原样以及有机插层蛭石的XRD图,可以看出,不同方法插层蛭石的XRD峰有明显的差别。蛭石原样(VMT)(001)晶面衍射峰的 d 值为1.46 nm, d 值为1.16 nm和1.01 nm的衍射峰应为水黑云母和金云母(001)晶面的衍射峰,初步判断样品应为蛭石-水黑云母-金云母间层矿物;热液搅拌法插层蛭石(OVMT_S)的XRD图中,1.46 nm衍射峰消失,同时出现4.20、3.73、3.05、1.53 nm的新衍射峰;球磨法插层蛭石(OVMT_M)的XRD图中出现3.92、3.63、3.00、1.51 nm的新衍射峰,1.46 nm衍射峰消失;煮沸法插层蛭石(OVMT_B)的XRD图中出现了4.41、3.12 nm的新衍射峰,1.46 nm衍射峰消失;熔融法插层蛭石(OVMT_H)的XRD图中出现了4.59 nm的新衍射峰,1.46 nm衍射峰消失。经过

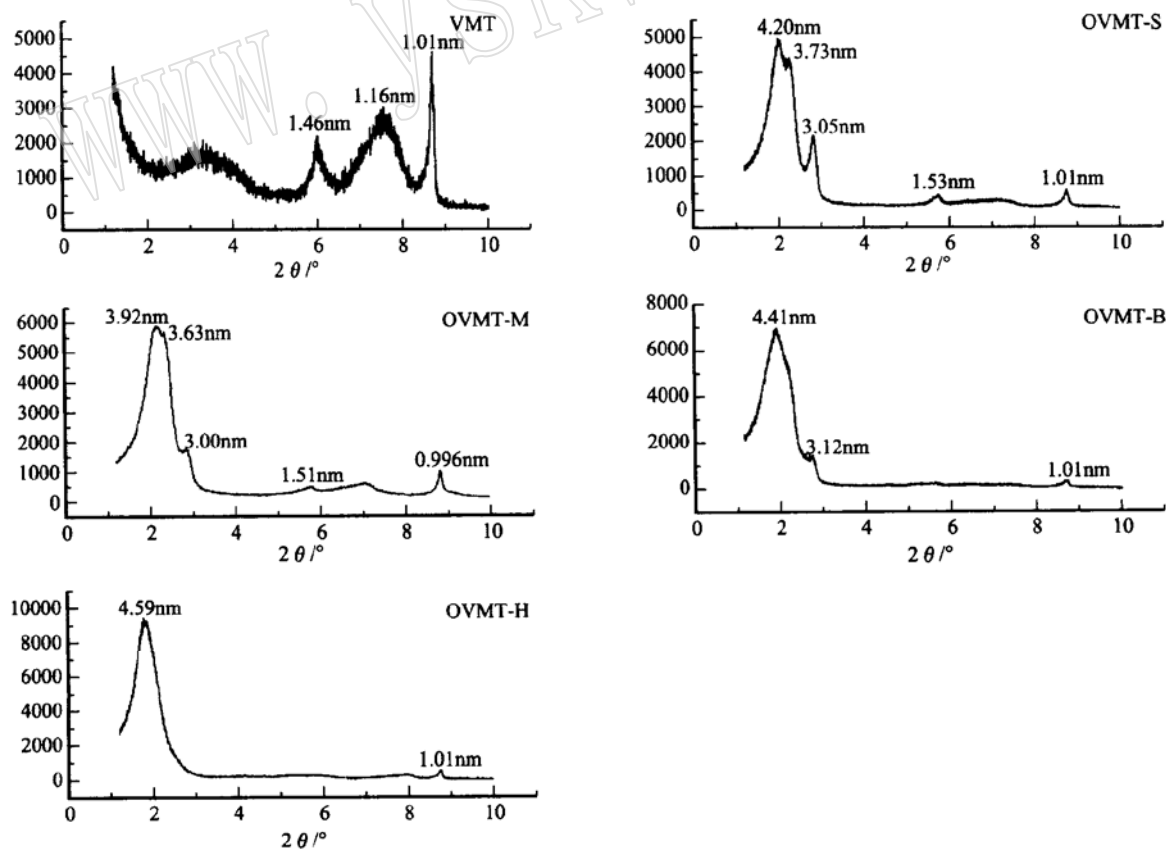


图1 蛭石原料和不同方法插层蛭石的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of vermiculite and organic vermiculites

不同方法插层后,蛭石的 $d_{(001)} = 1.46 \text{ nm}$ 衍射峰消失说明了 HDTMA⁺ 的完全插层,插层晶面间距的多样性表明 HDTMA⁺ 在晶面间具有不同的排布模式。

3 讨论

在 Chem3D 应用程序中绘出 HDTMA⁺ 的理想结构,根据不同原子键长、键角的数据经过能量稳定优化,计算可得到 HDTMA⁺ 中的三甲基烷基季铵离子的厚度约为 0.37 nm ,烷基链的厚度约为 0.22 nm ,总的链长约为 2.36 nm 。

OVMT_S 的 XRD 图中,新出现的 $4.20 \text{ } 3.73 \text{ } 3.05 \text{ } 1.53 \text{ nm}$ 的衍射峰表明 HDTMA⁺ 插层产生了不同的晶面间距,减去蛭石层状硅酸盐 TOT 层厚度 (0.93 nm) (吴平霄等, 2003), 可得插层蛭石晶面间有机相层的厚度,分别是 $3.27 \text{ } 2.80 \text{ } 2.12 \text{ } 0.60 \text{ nm}$ 。

3.27 nm 的有机相厚度大于 HDTMA⁺ 单链长度 (2.36 nm), 而小于其双链的长度 (4.72 nm), 因此判断 HDTMA⁺ 应为倾斜双层的排布模式, 其与硅氧层面的夹角 α 约为 44° , 如图 2a 所示; 同理, 厚度为 2.80 nm 的有机相也应为 HDTMA⁺ 倾斜双层的排布模式, 其夹角 α 约为 36° , 如图 2b 所示; 2.12 nm 的有机相厚度小于 HDTMA⁺ 单链长度 (2.36 nm), HDTMA⁺ 应为单层倾斜排布模式, 夹角 α 约为 64° , 如图 2c; 0.60 nm 的有机相厚度介于 HDTMA⁺ 中的两倍三甲基烷基季铵离子的厚度 (0.74 nm) 和两倍烷基链的厚度 (0.44 nm) 之间, 根据朱建喜等对 HDTMA⁺ 在蒙脱石层间的排布分析结果 (朱建喜等, 2003), HDTMA⁺ 应以紧密接触双层平卧为主, 其中一层的阳离子端部分楔入另一层有机离子间的空隙中, 如图 2d 所示。

OVMT_M 的 XRD 图中, 根据 $3.92 \text{ } 3.63 \text{ } 3.00 \text{ } 1.51 \text{ nm}$

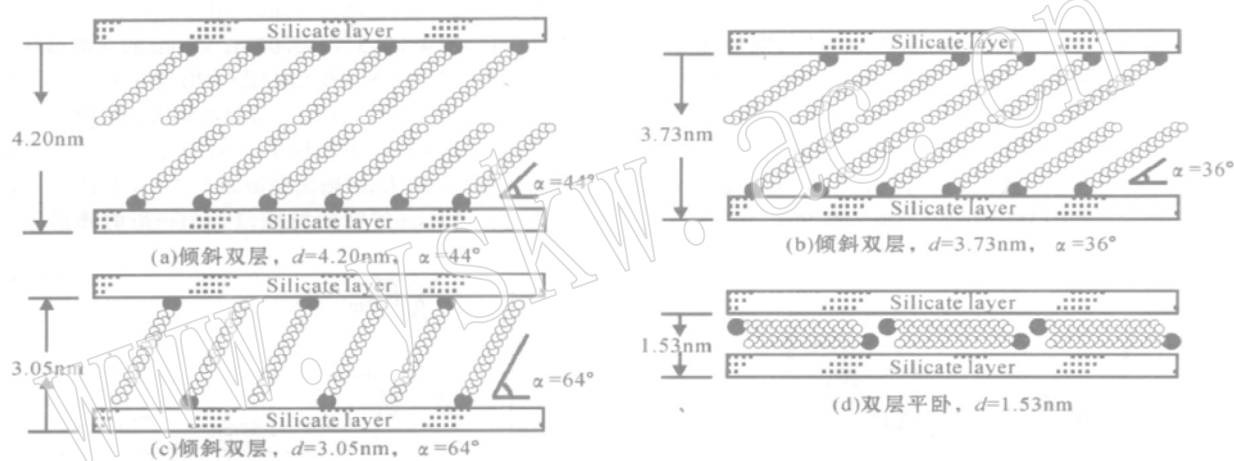


图 2 HDTMA⁺ 在 OVMT_S 中的排布模式示意图

Fig. 2 Arrangement patterns of HDTMA⁺ in the OVMT_S interlayer

的新衍射峰及蛭石层状硅酸盐 TOT 层厚度 (0.93 nm), 计算可得插层蛭石晶面间有机相层的厚度, 分别是 $2.99 \text{ } 2.70 \text{ } 2.07 \text{ } 0.58 \text{ nm}$ 。经推断 HDTMA⁺ 在蛭石层间同样为倾斜双层、倾斜单层、双层平卧的排布模式, 如图 3a、b、c、d 所示。此外 $3.63 \text{ } 3.00 \text{ } 1.51 \text{ nm}$ 衍射峰的相对强度较弱, 分析可知具有如图 3b、c、d 模式的插层蛭石结构层含量较少。

OVMT_B 的 XRD 图中出现了 $4.41 \text{ } 3.12 \text{ nm}$ 的新衍射峰, 经计算蛭石层间有机相厚度分别为 3.48 和 2.19 nm , 层间的 HDTMA⁺ 应属于倾斜双层、倾斜单层两种排布模式, 如图 4 所示。 3.12 nm 的衍射峰的相对强度很弱, 说明具有倾斜单层排布模式的插层蛭石结构层含量很少。

OVMT_H 的 XRD 图中只出现了 4.59 nm 的新衍射峰, 蛭石层间有机相厚度为 3.66 nm , 层间 HDTMA⁺ 应为倾斜双层的排布模式, 如图 5 所示。

根据以上推断, 不同方法处理的插层蛭石结构层中,

HDTMA⁺ 为倾斜双层、倾斜单层和双层平卧 3 种典型的排布模式, 其中以倾斜双层排布模式为主, 这与 Xu 等 (1995) 认为蛭石主要以形成倾斜直立的烷基链有机相的结论相一致。但是并未出现如 Xu 等 (1995) 和朱建喜等 (2003) 提到的单层平卧、假三层相及完全直立排布模式, 这可能与插层条件有关。

插层方法不同, 蛭石的插层结构也有较大的差别。其中热液搅拌法的插层蛭石具有最多的 4 种插层结构, 并且除了主要的插层结构衍射峰 (4.20 nm) 外, 其余 3 种插层结构衍射峰 ($3.73 \text{ } 3.05 \text{ } 1.53 \text{ nm}$) 的相对强度较大, 峰形尖锐, 说明这 3 种插层结构在整个插层结构中占有较大的比例; 球磨法插层蛭石中, 除了主要的插层结构衍射峰 (3.92 nm) 外, 其余 3 种插层结构衍射峰 ($3.63 \text{ } 3.00 \text{ } 1.51 \text{ nm}$) 的相对强度较小, 峰形宽化, 说明这 3 种插层结构在整个插层结构中占有的比例有所下降; 煮沸法插层蛭石中, 除主要的插层结构衍射峰 (4.41 nm) 外, 只出现了 3.12 nm 的插层结构衍射峰, 说明插

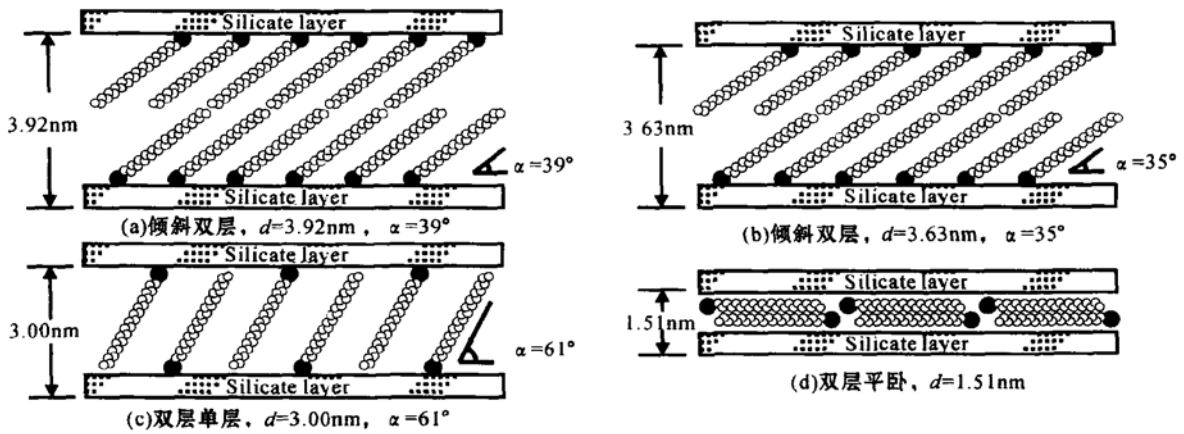


图 3 HDTMA⁺ 在 OVMT_M 中的排布模式示意图

Fig. 3 Arrangement patterns of HDTMA⁺ in the OVMT_M interlayer

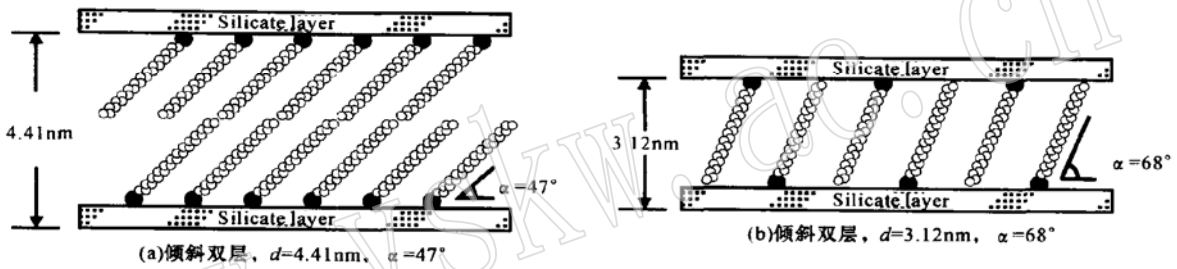


图 4 HDTMA⁺ 在 OVMT_B 中的排布模式示意图

Fig. 4 Arrangement patterns of HDTMA⁺ in the OVMT_B interlayer

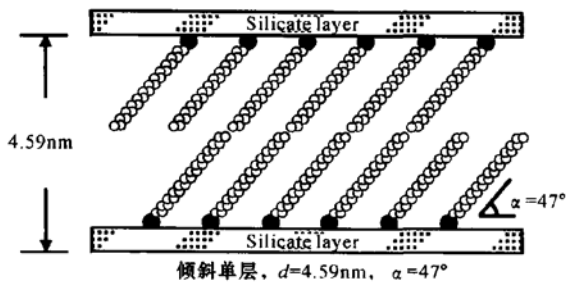


图 5 HDTMA⁺ 在 OVMT_H 中的排布模式示意图

Fig. 5 Arrangement patterns of HDTMA⁺ in the OVMT_H interlayer

层结构中不存在倾斜单层和双层平卧的有机相排布模式; 熔融搅拌法插层蛭石中, 只出现了主要的插层结构衍射峰(4.59 nm), 在热液搅拌法和球磨法插层蛭石中出现的其他 3 种插层结构衍射峰并没有出现。可见插层过程中外界条件的变化对蛭石插层有着较大的影响。热液搅拌法的加热温度不高(80℃), 搅拌所产生的机械力也不大; 球磨法有强机械力对蛭石插层产生作用; 煮沸法的加热温度较高(100℃), 同时具有

沸腾所产生的爆破力对蛭石插层作用; 熔融搅拌法的加热温度最高(120℃), 同时扭矩流变仪中的转子能够给予蛭石插层强机械力作用。4 种方法中外界条件从弱到强的顺序应为: 热液搅拌法-球磨法-煮沸法-熔融搅拌法。可以看出, 随着外界条件的由弱变强, 蛭石插层结构的种类也由多样向单一转变, 同时其主要插层结构的层间距也有逐渐增大的趋势。插层结构种类的多样性反映出插层反应的不彻底性, 正是因为各种外界因素不具备使插层剂向更大层间距插层结构完全演化的条件, 从而产生了各种不同的插层结构。实验证明蛭石插层过程中通过升高温度、增强机械力, 可以使层间距较小的插层结构逐渐向最大层间距插层结构演化, 直至最后消失, 这也是熔融搅拌法插层蛭石具有单一的最大层间距插层结构的原因所在。综上所述, 升高温度和增强机械力对蛭石的插层具有较明显的促进作用, 通过调节插层外界条件有望得到更好的插层效果, 但是促进机理仍需进一步分析讨论。

4 种插层方法中, 球磨法无需加热, 插层效果与热液搅拌法和煮沸法差别不大, 但是有利于蛭石插层过程中超细、插层的同时进行, 能够使它们相互促进; 熔融搅拌法中没有液相的引入, 具有最佳的插层效果, 极利于插层工艺的优化。此外球磨法和熔融搅拌法的作用时间为 30 min, 小于热液搅拌法和

煮沸法的作用时间 2 h, 因此这两种方法更具为实用价值。

4 结论

(1) 以两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, 通过热液搅拌法、球磨法、煮沸法、熔融搅拌法 4 种不同的方法对蛭石进行插层处理, 得到了较好的插层效果;

(2) 十六烷基三甲基溴化铵离子在蛭石层间具有倾斜双层、倾斜单层、双层平卧的排布模式;

(3) 随着插层方法中外界条件的从弱到强, 蛭石的插层结构由多样向单一转变, 同时主要插层结构的层间距有逐渐增大的趋势;

(4) 球磨法和熔融搅拌法的插层时间短、效果好, 更具实用价值。

References

- Addison J. 1995. Vermiculite: A review of the mineralogy and health effects of vermiculite exploitation [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 21: 397~ 405.
- LeBaron P C, Wang Z and Pinnavaia T J. 1999. Polymer layered silicate nanocomposites: an overview [J]. *Applied Clay Science*, 15 (1~ 2): 11~ 29.
- Meier L P, Nueesch R and Madsen F T. 2001. Organic pillared clays [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 238: 24~ 32.
- Pinnavaia T J. 1983. Intercalated Clay Catalysts [J]. *Science*, 220: 365~ 371.
- Shelly D B, Hsien C W and Emmanuel P G. 1999. Direct polymer intercalation in single crystal vermiculite [J]. *Chemistry of Materials*, 11: 1 055~ 1 060.
- Vaia R A, Jandt K D, Kramer E J, *et al.* 1996. Microstructural evolution of melt intercalated polymer organically modified layered silicates nanocomposites [J]. *Chemistry of Materials*, 8: 2 628~ 2 635.
- Wang Pu, Pan Zhaolu, Weng Lingbao, *et al.* 1984. *Systematic Mineralogy (second volume)* [M]. Beijing: Geological Press, 464~ 466 (in Chinese).
- Wang Xinyu, Qi Zongneng, Wang fosong, *et al.* 1999. Preparation and application of polymer layered silicate nanocomposites [J]. *Engineering Plastics Application*, 27 (2): 1~ 5 (in Chinese).
- Williams D S and Thomas R K. 2002. The Intercalation of a Vermiculite by Cationic Surfactants and Its Subsequent Swelling with Organic Solvents [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255: 303~ 311.
- Wu Pingxiao. 2003. Research to synthesis and characterization of the organic intercalated vermiculite functional material [J]. *Journal of Functional Material*, 34 (6): 728~ 731 (in Chinese).
- Xu S H and Boyd S A. 1995. Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layers silicates [J]. *Langmuir*, 11: 2 508~ 2 514.
- Zhu Jianxi, He Hongping, Guo Jiugao, *et al.* 2003. The configuration and evolution of HDTMA⁺ in the interlayer of montmorillonite [J]. *Chinese Science Bulletin*, 48 (3): 302~ 306 (in Chinese).
- Zhu Jianxi, Hu Daqian, He Hongping. 2001. Study on the influence of quantity of interlayer water on vermiculite's organic modification [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21 (3): 464~ 466 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 王 濮, 潘兆枢, 翁玲宝, 等. 1984. 系统矿物学(中册)[M]. 北京: 地质出版社, 464~ 466.
- 王新宇, 漆宗能, 王佛松. 1999. 聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料制备及应用[J]. *工程塑料应用*, 27(2): 1~ 5.
- 吴平霄. 2003. 有机插层蛭石功能材料的制备与表征研究[J]. *功能材料*, 34(6): 728~ 731.
- 朱建喜, 何宏平, 郭九皋, 等. 2003. 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*, 48(3): 302~ 306.
- 朱建喜, 胡大千, 何宏平. 2001. 层间水含量对蛭石有机改性影响的研究[J]. *矿物学报*, 21(3): 464~ 466.