

DOI:10.3963/j.issn.1671-4431.2011.02.008

插层剂与蒙脱石结构对蒙脱石插层改性的影响

余剑英¹, 王 晓², 张恒龙¹, 李 斌³

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070; 2. 内蒙古自治区公路局, 呼和浩特 010020; 3. 内蒙古东部高等级公路管理处, 通辽 028000)

摘 要: 选用 4 种不同结构类型的插层剂对 3 种具有不同结构特性的蒙脱石(MMT)进行了有机化插层改性,采用 X-射线衍射研究了插层剂与 MMT 的结构对不同 MMT 插层改性的影响。结果表明:带有双烷基链的插层剂的插层效果要远远优于单烷基分子链的插层剂,MMT 层间距相比增大了 2.65~3.67 nm。单烷基链插层剂较易进入 MMT 层间,层间距的变化受 MMT 本身的结构特性影响较小;而选用双烷基链插层剂时,MMT 本身的结构特性对其层间距变化的影响较大,不规整的层间结构和较小的层间距限制了插层剂分子进入 MMT 层间。插层剂中含有的苄基对不同 MMT 层间距的影响表现出较大的差异性。

关键词: 蒙脱石; 插层剂; 插层改性; 结构

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

文章编号:1671-4431(2011)02-0032-05

Effect of Structures of Intercalating Agent and Montmorillonite on Intercalation Modification of Montmorillonite

YU Jian-ying¹, WANG Xiao², ZHANG Heng-long¹, LI Bin³

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. Highway Bureau of Inner Mongolia Autonomous Region, Huhhot 010020, China; 3. East High-grade Highway Administration of Inner Mongolia Autonomous Region, Tongliao 028000, China)

Abstract: Three kinds of montmorillonites (MMTs) with different structural characteristics were organically modified by four kinds of intercalating agents with various structures. The effects of intercalating agents and MMTs structures on organic modification of MMT were investigated by X-ray diffraction. The results showed that intercalating agents with two alkyl chains had the better intercalation effect than that with only one alkyl chain, the spacing of MMT layers was increased by the values between 2.65 and 3.67 nm. Intercalating agents with one alkyl chain could intercalate the MMT layers easily, the MMT structural characteristics had little influence on the changes of the spacing in this condition. However, when using intercalation agents with two alkyl chains, the changes of the spacing were depended on the MMT structural characteristics. The intercalation of intercalating agents into the MMT layers was prevented by the irregular layer structures and the relative lower spacing of MMT. The benzyl group in the intercalation agent had large difference effect on the spacing of MMT layers for different MMTs.

Key words: montmorillonite; intercalating agent; intercalation modification; structure

收稿日期:2010-08-15.

基金项目:国家自然科学基金(50773061)和中央高校基本科研业务费专项资金(2010-YB-04).

作者简介:余剑英(1963-),男,教授. E-mail: jyyu@whut.edu.cn

聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料(PLSN)以其良好的热稳定性、阻燃性、阻隔性等特点,已成为当今聚合物基复合材料研究的热点^[1]。蒙脱石(MMT)具有较大的层间可交换电荷,是制备 PLSN 时使用较多的层状硅酸盐^[2]。MMT 是 2:1 型的层状硅酸盐矿物,每个晶层由两层硅氧四面体夹一层铝氧八面体构成,层间的 Si^{4+} 和 Al^{3+} 容易被低价阳离子取代。由于 MMT 层间表现负电性,为了达到电荷平衡,其层间吸附有 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等水合阳离子^[3]。为了使 MMT 与聚合物有更好的相容性,常用有机阳离子(季铵盐或胺盐等)作为插层剂与 MMT 层间的吸附水合阳离子置换,将有机阳离子引入到 MMT 的层间,这一过程不仅使亲水的 MMT 层间疏水化,提高无机相与有机相之间的相容性,同时也使 MMT 的层间距增大^[4-5]。已有的研究表明,MMT 的结构和插层剂的种类对聚合物/MMT 纳米复合材料的性能有较大的影响^[6-7]。通过改变插层剂的种类可以得到具有不同结构特征的有机化蒙脱石(OMMT),进而可以得到具有不同结构和性能的聚合物/MMT 纳米复合材料。

不同插层剂对同种 MMT 插层改性的影响已有相关报道^[3, 8-11],而插层剂的结构对不同结构特性的 MMT 插层改性的影响尚未见研究报导。该文选用 4 种不同类型的插层剂分别对 3 种具有不同化学组成和结构特性的 MMT 进行插层改性,研究了插层剂和 MMT 的结构对不同 MMT 插层改性的影响。

1 实 验

1) 原材料 MMT: 选取了 3 种具有代表性的 MMT: MMT-I, MMT-II 和 MMT-III, 产地分别为: 浙江、内蒙和山西, 细度均为 300 目。3 种 MMT 的化学成分、蒙脱石纯度和阳离子交换容量分别见表 1~表 4。插层剂: 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 化学纯, 天津市远航化学品有限公司; 十八烷基二甲基苄基氯化铵(ODBA), 化学纯, 上海经纬化工有限公司; CMIA, 其分子式为 $(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$, 自制; SCMI, 其分子式为 $(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{Cl}^-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$, 自制。

表 1 MMT-I 的化学成分

w/%

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SrO	TiO_2	Fe_2O_3	ZnO	Nb_2O_5	SO_3	Y_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	ZrO_2	烧失量	总计
1.059	5.043	17.911	0.025	0.106	1.340	0.012	0.008	0.029	0.005	60.403	0.502	2.494	0.013	6.726	95.726

注: 采用荷兰 PANalytical 公司的 AXIOS advanced 型 X-射线荧光光谱仪来测定 MMT 的化学成分。

表 2 MMT-II 的化学成分

w/%

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SrO	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	P_2O_5	ZrO_2	Cl	SO_3	K_2O	SrO	烧失量	总计
1.359	3.318	14.114	67.789	1.867	0.071	1.893	0.022	0.012	0.021	0.018	0.327	0.042	6.465	97.306

注: 采用荷兰 PANalytical 公司的 AXIOS advanced 型 X-射线荧光光谱仪来测定 MMT 的化学成分。

表 3 MMT-III 的化学成分

w/%

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	SrO	Nb_2O_5	Cl	ZrO_2	烧失量	总计
5.111	3.639	12.964	64.779	0.012	0.031	0.103	2.199	0.089	1.636	0.015	0.005	0.090	0.015	6.150	96.838

注: 采用荷兰 PANalytical 公司的 AXIOS advanced 型 X-射线荧光光谱仪来测定 MMT 的化学成分。

2) OMMT 的制备 取 10 g MMT 和 200 g 去离子水混合, 搅拌 30 min, 再加入一定量的插层剂, 于 80 °C 条件下恒温搅拌 10 h, 之后抽滤, 用去离子水反复洗涤至无 Br^- 或 Cl^- (用 Ag^+ 检验), 将洗净的 MMT 在 110 °C 条件下干燥 24 h, 研磨过 300 目筛, 即制得 OMMT。OMMT 的标记: 插层改性处理的 MMT-I、MMT-II 和 MMT-III 分别标记为 OMMT-I、OMMT-II 和 OMMT-III。每种插层剂处理制得的 OMMT 标记为: 插层剂-MMT 的种类, 例如 CTAB 改性 MMT-I, 记为 CTAB-MMT-I。

表 4 3 种 MMT 的纯度和阳离子交换容量

MMT 种类	纯度 ^a /%	阳离子交换容量 ^b /(mmol/100 g)
MMT-I	86.5	133
MMT-II	63.2	81
MMT-III	66.8	143

注: ^a 采用 X 射线衍射法(K 值法)测定 MMT 纯度; ^b 根据文献[11]测定 MMT 的阳离子交换容量。

3) MMT 和 OMMT 的结构表征 采用 X-射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)法测定 MMT 和 OMMT

的结构。仪器:转靶 X-射线衍射仪, D/Max-RB, 日本 Rigaku(理学)公司, 实验条件为 CuK α 射线($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$)、管电压 40 kV、管电流 50 mA、扫描速率 2θ 为 $3^\circ/\text{min}$, 扫描范围: $0.5^\circ \sim 10^\circ$ 。

2 结果与讨论

2.1 MMT 的结构分析

3 种 MMT 的 XRD 谱图见图 1。在图 1 中, 3 种 MMT 的 d_{001} 面特征衍射峰分别在 $2\theta = 5.66^\circ$ 、 5.82° 和 6.46° , 由布拉格公式得到 MMT-I、MMT-II 和 MMT-III 的 d_{001} 层间距分别为 1.53 nm、1.51 nm 和 1.37 nm。MMT-I 和 MMT-II 的层间距接近, 但是 MMT-I 的衍射峰较 MMT-II 尖锐, 晶体结构规整性优于 MMT-II。而与 MMT-I 和 MMT-II 相比, MMT-III 的层间距较小, 并且晶体结构规整性较差。

2.2 OMMT-I 的 XRD 分析

不同插层剂 CTAB、ODBA、CMIA 和 SCMI 处理 MMT-I 的 XRD 图谱见图 2。由图 2 计算所得的 OMMT-I 的插层率(α)、层间距(d)、层间距变化值(Δd)示于表 5, 其中插层率按式(1)进行计算^[12]。

$$\alpha = \left\{ \frac{I_{i(001)}}{I_{i(001)} + I_{k(001)}} \right\} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $I_{i(001)}$ 是被插层后(001)峰的强度; $I_{k(001)}$ 是没有被插层的(001)峰的强度。

表 5 不同插层剂对 MMT-I 的插层率和层间距的影响

MMT 种类	插层率(α)/%	层间距(d)/nm	层间距变化值(Δd)/nm
MMT-I	0	1.53	0
CTAB-MMT-I	94.2	2.20	0.67
ODBA-MMT-I	93.5	2.31	0.78
CMIA-MMT-I	90.1	5.77	4.24
SCMI-MMT-I	85.2	5.87	4.34

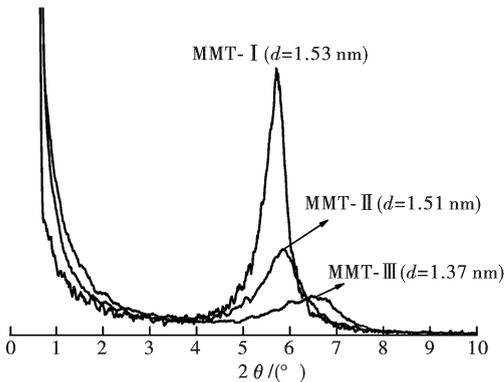


图1 3种MMT的XRD谱图

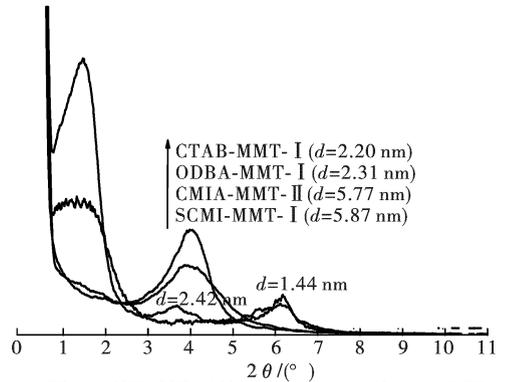


图2 不同插层剂处理的MMT-I的XRD谱图

从图 2 中可以看出, 与图 1 相比, MMT-I 经过不同插层改性后, 衍射峰的角度均向小角方向移动, 即 MMT 的层间距均有不同程度的增加。由表 3 可以发现: 1) 经不同插层剂有机化处理后, MMT-I 的层间距分别增大了 0.67 nm、0.78 nm、4.24 nm 和 4.34 nm, 其中以 CMIA 和 SCMI 改性 MMT 的层间距增加最为明显, 分别达到了 5.77 nm 和 5.87 nm, 这表明带有双烷基链的插层剂的插层效果要远远优于单烷基分子链的插层剂。2) CTAB 和 ODBA 的插层率较 CMIA 和 SCMI 高, 这是由于 CTAB 和 ODBA 较 CMIA 和 SCMI 的分子链要短、结构较简单, 因而较易进入 MMT-I 的层间。3) 从 CMIA-MMT-I 和 ODBA-MMT-I 的层间距对比可以看出, 后者的层间距要远远小于前者。从二者的结构式可以看出, CMIA 含有双烷基链, 分子链的柔顺性较好, 并且由于其结构中含有氧原子, 因而在层间和硅酸盐表面的羟基形成氢键, 由于氢键的存在, 使其和硅酸盐片层的作用加强。而 ODBA 含有空间位阻较大的苯环, 阻碍了长链烷基链向 MMT 层间的扩散。

从图 2 中还可以看出, CMIA-MMT-I 的 XRD 图中还显示了一个层间距 $d = 2.42\ \text{nm}$ 的衍射峰, 这可能是由于插层剂分子排布模式不同或者在制备 OMMT 的过程中插层剂分子存在断链的情况, 使得进入层间的插层剂分子变短, 造成层间距减小。

2.3 OMMT-II 的 XRD 分析

不同插层剂改性 MMT-II 的 XRD 图谱见图 3。OMMT-II 的插层率(α)、层间距(d)、层间距变化值(Δd)计算结果列于表 6。

表 6 不同插层剂对 MMT-II 的插层率和层间距的影响

MMT 种类	$\alpha/\%$	d/nm	$\Delta d/\text{nm}$
MMT-II	0	1.51	0
CTAB-MMT-II	92.9	2.31	0.80
ODBA-MMT-II	92.6	2.21	0.70
CMIA-MMT-II	89.6	5.81	4.30
SCMI-MMT-II	84.2	5.85	4.34

从图 3 和表 6 可以看出,采用不同插层剂处理后,MMT-II 的层间距分别增大了 0.80 nm、0.70 nm、4.30 nm 和 4.34 nm,层间距的变化与 MMT-I 基本相同,仅 CTAB 和 ODBA 分别处理 MMT-I 与 MMT-II 后,层间距出现了相反的变化。一般认为,苯环取代基的引入可以明显增加 MMT 的层间距^[13]。但是从图 3 中可以看出,ODBA-MMT-II 的层间距要小于 CTAB-MMT-II。由图 1 可以看出,MMT-II 的峰型较 MMT-I 宽,晶体结构的规整性较差,并且侧链苄基的空间位阻较大,因而阻碍了长链烷基链向 MMT 层间扩散。这说明,对于不同的 MMT,苄基对其结构的影响有较大差异。

对比表 3 和表 4 的数据可以看出,相同插层剂处理之后,OMMT-I 的插层率均要高于 OMMT-II,这要归因于两种 MMT 层间可交换阳离子数量的差异。对比 MMT-I 和 MMT-II 可以看出,MMT-I 的阳离子交换容量(133 mmol/100 g)要远远高于 MMT-II (81 mmol/100 g),即 MMT-I 层间阳离子含量要远高于 MMT-II。此外,从两种 MMT 的化学成分也可以得到相同的结论。 K_2O 、 CaO 和 Na_2O 被认为是层间阳离子含量的反映^[14],MMT-I 和 MMT-II 中 3 种氧化物的总量分别为 4.055% 和 3.553%,这说明 MMT-I 具有更多的可交换的阳离子数量。

2.4 OMMT-III 的 XRD 分析

不同有机插层剂改性 MMT-III 的 XRD 图谱见图 4。OMMT-III 的插层率(α)、层间距(d)、层间距变化值(Δd)等计算结果列于表 7。

表 7 不同插层剂对 MMT-III 的插层率和层间距的影响

MMT 种类	$\alpha/\%$	d/nm	$\Delta d/\text{nm}$
MMT-III	0	1.37	0
CTAB-MMT-III	96.4	2.45	1.08
ODBA-MMT-III	96.2	2.38	1.01
CMIA-MMT-III	83.2	5.41	4.04
SCMI-MMT-III	81.7	5.10	3.73

由表 7 可见,采用 4 种不同种类的插层剂处理 MMT-III 以后,MMT-III 的层间距分别增大了 1.08 nm、1.01 nm、4.04 nm 和 3.73 nm,其中 MMT-III 经 CTAB 和 ODBA 处理后,其层间距变化大于 MMT-I 和 MMT-II,而 MMT-III 经 CMIA 和 SCMI 处理后,其层间距变化小于 MMT-I 和 MMT-II。其原因分析如下:

与 MMT-I 和 MMT-II 相比,MMT-III 本身的层间距较小,当插层剂的分子链较短、结构较简单时,MMT 本身的层间距对插层剂进入 MMT 层间的影响不大,插层剂较易进入 MMT 层间,插层后的 3 种 OMMT 的层间距相近;而当插层剂的分子链较长,结构较复杂时,MMT 较小的层间距和不规整的层状结构限制了插层剂进入层间,因而层间距的变化相对较小,同时插层率也明显降低。

在图 4 中,CTAB-MMT-III 除了出现 $d=2.45$ nm 的衍射峰外,在低角度处还出现了一个 $d=5.16$ nm 的衍射峰,这可能是由于插层剂分子在 MMT 层间的不同的排列方式所致。

从 CMIA-MMT-III 和 SCMI-MMT-III 的层间距对比可以看出,对于 MMT-I 和 MMT-II,SCMI 的插层效果要优于 CMIA,而对于 MMT-III 来说,SCMI-MMT-III 的层间距要低于 CMIA-MMT-III。这可能是由于当 MMT 本身的层间距较小和结构规整性较差时,带有的羟乙基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)增大了 SCMI 的空间位阻,从而限制了 SCMI 插层进入 MMT 的层间。

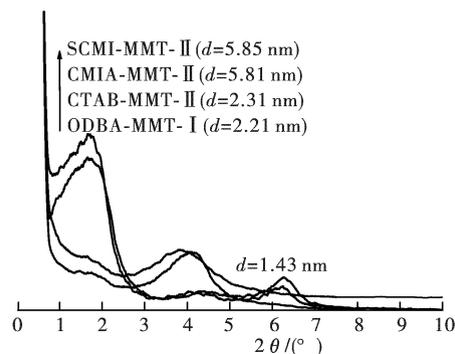


图 3 不同插层剂处理的 MMT-II 的 XRD 谱图

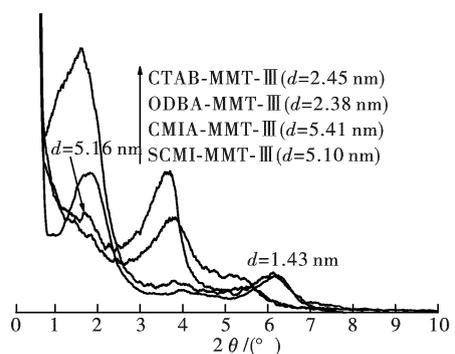


图 4 不同插层剂处理的 MMT-III 的 XRD 谱图

从3种系列OMMT的XRD谱图中可见,当CMIA和SCMI作为插层剂时,在 2θ 为 $6^\circ\sim 7^\circ$ 都有衍射峰出现,显示的层间都约为1.43 nm。对于MMT-I和MMT-II来说,其显示的层间距(1.43 nm)小于MMT本身的层间距(1.53 nm和1.51 nm),这是由于MMT-I和MMT-II层间脱除水分子的缘故。CMIA和SCMI插入到MMT-I和MMT-II片层间,使得MMT-I和MMT-II表面的微环境由亲水性变为亲油性,因而层间吸附水的脱除变得较容易,从而使得MMT-I和MMT-II的层间距减小,这与刘兴奋等^[15]人的实验结果吻合。而在MMT-III中,其显示的层间距略高于MMT本身的层间距(1.37 nm),这可能是由于改性剂中的烷基分子链插层进入MMT的同时,季铵离子头也以单层的形式进入了层间^[16]。此外,从三个图中可以看出,带有双烷基链的插层剂(CMIA和SCMI)的插层效果要远远优于单条烷基分子链的插层剂(CTAB和ODBA),层间距相比增大了2.65~3.67 nm。

3 结 论

a. 对于层间距相近的MMT,采用相同插层剂处理时,MMT层间距的变化主要受插层剂结构的影响。当插层剂分子较短、结构较简单时,插层剂分子较易进入层间,MMT本身的结构对其层间距变化的影响较小;但当插层剂分子结构较复杂时,MMT本身的结构对其层间距变化的影响较大,不规整的层间结构和较小的层间距限制了插层剂分子进入MMT层间。

b. 插层剂分子的柔顺性越好,其进入层间越容易,而分子链中自带的苜基,对不同MMT层间距的影响表现出较大的差异性。带有双烷基链的插层剂的插层效果要远远优于单条烷基分子链的插层剂,层间距相比增大了2.65~3.67 nm。

参 考 文 献

- [1] 陈广新,郝广杰,郭天瑛,等. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的性能[J]. 高分子通报, 2002(2):61-66.
- [2] 王毅,冯辉霞,雒和明,等. 改性剂种类对蒙脱土结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(5):563-567.
- [3] 王俊,方宏,李翠勤,等. 季铵盐插层剂对有机蒙脱土结构和性质的影响[J]. 大庆石油学院学报, 2005, 29(6):61-63.
- [4] Abdullah A K, Maisa E G, Abdelsamie M. Reduced Shrinkage Polyester-montmorillonite Nanocomposite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005(98):767-773.
- [5] 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):240-243.
- [6] Peeterbroeck S, Alexandre M, Jerome R, et al. Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay Nanocomposites: Effect of Clay Nature and Organic Modifiers on Morphology, Mechanical and Thermal Properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005(90):288-294.
- [7] Wan C Y, Qiao X Y, Zhang Y, et al. Effect of Different Clay Treatment on Morphology and Mechanical Properties of PVC-clay Nanocomposites[J]. Polymer Testing, 2003(22):453-461.
- [8] 王慧敏,邹旭华,李林林,等. 有机蒙脱土的制备及插层剂的选择[J]. 精细石油化工, 2004(1):53-55.
- [9] 陈彦翠,孙红娟,彭同江. 系列烷基季铵盐插层蒙脱石研究[J]. 非金属矿, 2008, 31(3):18-21.
- [10] 陈德芳,王重,李运康. 有机膨润土的性能与结构关系的研究[J]. 西安交通大学学报, 2000, 34(8):92-95.
- [11] 李梦耀,王莉平,车红荣. 改性提高膨润土阳离子交换容量研究[J]. 地球科学与环境学报, 2005, 27(3):30-32.
- [12] Gardolinski J E, Carrera L C M, Cantao M P. Layered Polymer-kaolinite Nanocomposites[J]. Journal of Materials Science, 2000(35):3113-3119.
- [13] 郜君鹏,李阳,栾广贵,等. 有机蒙脱土的制备及表征[J]. 合成技术及应用, 2005, 20(1):15-17.
- [14] 侯梅芳,马北雁,李芳柏,等. 我国各地膨润土化学组成及其矿床矿样间差异性[J]. 地质地球化学, 2003, 30(1):70-73.
- [15] 刘兴奋,叶巧明. 复合插层有机膨润土的制备及脱色性能研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2004(3):11-14.
- [16] 叶巧明,刘兴奋. CTMAB插层有机膨润土的结构分析[J]. 硅酸盐通报, 2004(5):40-43.