

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

有机阳离子[C₁₈mim]⁺在蒙脱土层间的物理化学吸附与聚集状态丁运生^{1*} 王僧山¹ 查敏¹ 王志刚²

(¹合肥工业大学化学工程学院高分子材料与工程系, 合肥 230009; ²中国科学院化学研究所, 高分子科学与材料联合实验室, 工程塑料中国科学院重点实验室, 北京 100080)

摘要 咪唑基离子液体(*N*-十八烷基-*N'*-甲基溴化咪唑盐[C₁₈mim]Br)中的[C₁₈mim]⁺可以通过离子交换反应进入蒙脱土层间. 本文用 TGA、FTIR 和 XRD 研究了 [C₁₈mim]⁺在蒙脱土层间的物理和化学吸附及其聚集状态. 研究表明, 蒙脱土存在着饱和的化学吸附量, 其总吸附量随物理吸附量的增加而增加; 随着[C₁₈mim]⁺在蒙脱土层间吸附量的增加, 其聚集态结构的有序性增加, 并伴有分子链的构象变化, 导致层间距的增加.

关键词: 离子液体, 蒙脱土, 吸附, 聚集态结构

中图分类号: O647

Physico Chemical Adsorption and Aggregative Structures of the Organic Cation [C₁₈mim]⁺ in the Interlayer of MontmorilloniteDING, Yun-Sheng^{1*} WANG, Seng-Shan¹ ZHA, Min¹ WANG, Zhi-Gang²

(¹Department of Polymer Materials and Engineering, College of Chemistry and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China; ²CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China)

Abstract An organic cation [C₁₈mim]⁺ formed from [C₁₈mim]Br, one type of ionic liquids, can go into the interlayer of sodium montmorillonite (MMT) through the ion-exchanging reaction. The adsorption state, the adsorption amount, and the aggregative structure of [C₁₈mim]⁺ in the interlayer of MMT have been investigated by thermogravimetric analysis (TGA), wide-angle X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results indicated that there is a maximum chemical adsorption of [C₁₈mim]⁺ in the interlayer of MMT, but the total amount of adsorbed [C₁₈mim]⁺ in the interlayer of MMT increases with the physical adsorption of [C₁₈mim]⁺. With the increasing amount of adsorbed [C₁₈mim]⁺ in the interlayer of MMT, the aggregative structures of [C₁₈mim]⁺ become more ordered, leading to an obvious increase of the interlayer distance of MMT.

Keywords: Ionic liquid, Montmorillonite, Absorption, Aggregative structure

离子液体, 又称为室温熔融盐, 由有机阳离子和无机反离子组成. 它具有熔点低, 饱和蒸气压小和液体极性可调的特点, 在“绿色化学化工过程”, 环境与分析化学, 催化剂与纳米材料制备, 表面与界面改性等方面具有重要和潜在的应用价值^[1-7]. 利用离子液体中的有机阳离子和蒙脱土层间的阳离

子进行离子交换, 可制备出耐热性好和应用广泛的有机阳离子/蒙脱土层间复合物. 离子液体在蒙脱土层间的吸附方式、吸附量和聚集状态对层间复合物的性能具有重要影响和决定作用^[5-7].

本文通过一种有机阳离子([C₁₈mim]⁺)/蒙脱土层间复合物热分解过程的研究, 对[C₁₈mim]⁺在蒙脱土

Received: November 7, 2005; Revised: December 9, 2005. *Correspondent, E-mail: dingys@hfut.edu.cn; Tel: 0551-2901545).

国家自然科学基金重大项目(10590355), 安徽省自然科学基金(50440905), 合肥工业大学博士专项基金(106-035013)和中国科学院“百人计划”专项基金资助

层间的吸附方式和吸附量进行了表征,并探讨了这种层间复合物中 $[C_{18}mim]^+$ 的有序性排列。

1 实验部分

1.1 原料

钠基蒙脱土(阳离子交换容量(CEC)为 90~100 meq/100 g, 粒径 40~70 μm , 张家口清河化工厂产品); N -十八烷基- N' -甲基溴化咪唑盐($[C_{18}mim]Br$), 自制。

1.2 层间复合物的制备

蒙脱土(MMT)和 $[C_{18}mim]Br$ 在适宜温度下真空干燥后备用. 按 $[C_{18}mim]Br$ 的摩尔数与蒙脱土阳离子交换容量之比为 0.5:1、1:1、2:1、3:1、4:1, 在烧瓶中加入二者的混合物, 并加入蒸馏水, 在 50 $^{\circ}C$ 下搅拌 5 h 后抽滤, 用去离子水洗涤至滤液中无溴离子, 再于 80 $^{\circ}C$ 真空干燥 24 h, 得到蒙脱土/ $[C_{18}mim]^+$ 层间复合物, 样品编号依次为 $C_{18}Ma$, $C_{18}Mb$, $C_{18}Mc$, $C_{18}Md$ 和 $C_{18}Me$ 。

1.3 测试与表征

热失重测试采用 PE TGA-7 热失重分析仪, 氮气气氛, 升温速率 20 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$. X 射线衍射(XRD)测试采用 Rigaku D/max-2500 X 射线衍射仪进行连续记谱扫描, $Cu K_{\alpha}$ 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描速率 2($^{\circ}$) $\cdot min^{-1}$. 傅立叶变换红外光谱测试采用 PE FTIR-2000 型红外光谱仪, KBr 压片。

2 结果与讨论

2.1 $[C_{18}mim]^+$ 在蒙脱土层间的吸附

图 1 为有机阳离子 $[C_{18}mim]^+$ /MMT 层间复合物的 DTG 曲线, 起始分解温度($T_{onset,1}$)为热失重速率在 $-0.1\% \cdot ^{\circ}C^{-1}$ 时的温度. 由图 1 可知, $C_{18}Ma$ 的热失重是一步过程, 起始分解温度($T_{onset,1}$)为 320 $^{\circ}C$, 蒙脱土层间的 $[C_{18}mim]^+$ 具有较高的热稳定性. 当 $[C_{18}mim]Br$ 的加入量大于 CEC 时, $C_{18}M(b \sim e)$ 的 DTG 曲线上能

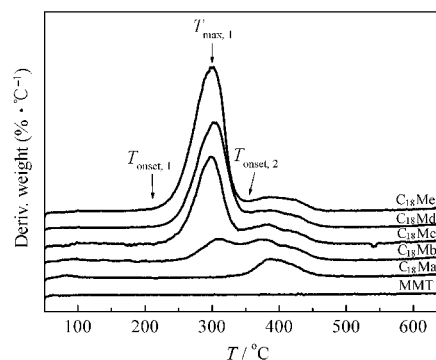


图 1 蒙脱土和层间复合物的 DTG 曲线

Fig.1 DTG curves of $[C_{18}mim]^+$ /MMT hybrids and MMT

$C_{18}M(a \sim e)$ are samples of the $[C_{18}mim]^+$ /MMT hybrids prepared with different loading level of $[C_{18}mim]Br$; MMT is montmorillonite.

观察到三个峰, $C_{18}M(b \sim c)$ 较为明显, 可见其热失重为逐步过程, 第一个峰的中心温度约为 300 $^{\circ}C$. $C_{18}M(b \sim e)$ 的起始分解温度随 $[C_{18}mim]Br$ 加入量的增加略有下降, 下降幅度不大. 第二步热失重的起始分解温度($T_{onset,2}$)定义为第一个热失重速率峰与第二个峰之间波谷处的温度. 因为第二个峰与第三个峰的区别不显著, 所以可统一归结于第二步热失重过程, 其完全结束时的温度接近 500 $^{\circ}C$. 第二步热失重的起始分解温度($T_{onset,2}$)约 350 $^{\circ}C$, 变化幅度较小, 如表 1 所示。

结合图 1 和表 1 的 TGA 数据, $T_{onset,1} \sim 500$ $^{\circ}C$ 之间的热失重量为层间复合物中有机阳离子 $[C_{18}mim]^+$ 的含量. 根据吸附机理可以认为, 其中 $T_{onset,1} \sim T_{onset,2}$ 之间的热失重量为 $[C_{18}mim]^+$ 在蒙脱土层间的物理吸附量, 而其中 $T_{onset,2} \sim 500$ $^{\circ}C$ 之间的热失重量为 $[C_{18}mim]^+$ 在蒙脱土层间的化学吸附量^[9]. 通过计算, 得出层间复合物中 $[C_{18}mim]^+$ 的总吸附量以及物理吸附量随 $[C_{18}mim]Br$ 加入量的增加而逐渐增加, 如图 2 所示. 在本实验中的加入量下未观察到 $[C_{18}mim]^+$ 物

表 1 蒙脱土层间复合物的 TGA 数据

Table 1 TGA data of $[C_{18}mim]^+$ /MMT hybrids($T / ^{\circ}C$)

Sample	TGA			Weight loss(%)		
	$T_{onset,1}$	$T_{max,1}$	$T_{onset,2}$	$T_{onset,1} \sim T_{onset,2}$	$T_{onset,2} \sim 500$ $^{\circ}C$	$T_{onset,1} \sim 500$ $^{\circ}C$
$C_{18}Ma$	320	389	—	—	—	9.2
$C_{18}Mb$	244	314	341	8.0	11.4	19.4
$C_{18}Mc$	217	298	347	28.2	9.9	38.1
$C_{18}Md$	212	303	349	36.9	9.2	46.1
$C_{18}Me$	210	302	352	49.5	7.1	56.6

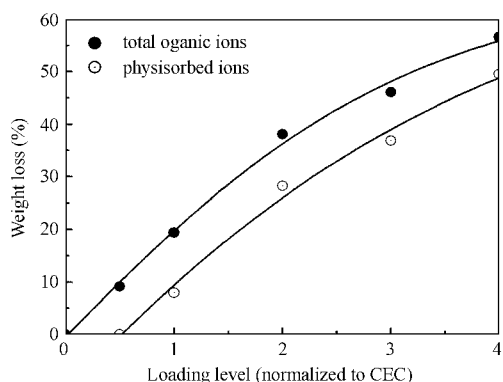


图2 $[\text{C}_{18}\text{mim}]\text{Br}$ 的加入量与 $[\text{C}_{18}\text{mim}]^+$ 的总吸附量以及物理吸附量的关系

Fig.2 Relationship between the loading level of $[\text{C}_{18}\text{mim}]\text{Br}$ and the total amounts of physical adsorbed $[\text{C}_{18}\text{mim}]^+$

CEC: cation exchange capacity

理吸附的极值, 而且蒙脱土层间 $[\text{C}_{18}\text{mim}]^+$ 含量的变化趋势与物理吸附量的变化基本同步.

从图2我们还可以看到, 当 $[\text{C}_{18}\text{mim}]\text{Br}$ 加入量为0.5CEC时, 在离子交换反应过程中 $[\text{C}_{18}\text{mim}]^+$ 优先占据蒙脱土片层上的化学活性点, 并以化学吸附的方式与蒙脱土片层结合. 因此, C_{18}Ma 中的 $[\text{C}_{18}\text{mim}]^+$ 应以化学吸附为主, 在DTG曲线上表现为只有一个热分解峰, 且出现在较高的温度范围内.

层间复合物经过充分干燥, $T_{\text{onset}, 1} \sim 500^\circ\text{C}$ 之间的热失重可认为是层间复合物中 $[\text{C}_{18}\text{mim}]^+$ 的脱附或降解, 剩余的质量则可近似认为是层间复合物中蒙脱土的质量(m_c), 而 $T_{\text{onset}, 2} \sim 500^\circ\text{C}$ 之间的热失重则为化学吸附部分的质量(m_p), 因此, m_p / m_c 即为单位质量

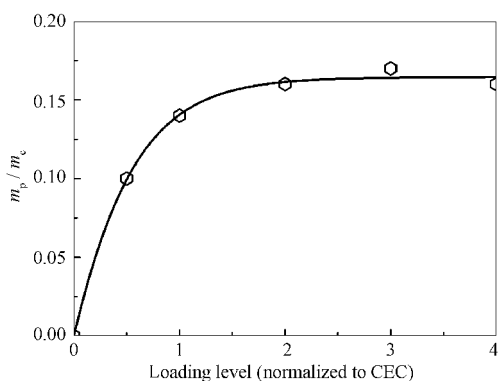


图3 $[\text{C}_{18}\text{mim}]\text{Br}$ 加入量与 $[\text{C}_{18}\text{mim}]^+$ 化学吸附量的关系

Fig.3 Relationship between the loading level of $[\text{C}_{18}\text{mim}]\text{Br}$ and the amounts of chemical adsorbed $[\text{C}_{18}\text{mim}]^+$

m_p / m_c is the mass ratio of the chemical adsorbed $[\text{C}_{18}\text{mim}]^+$ and montmorillonite in the $[\text{C}_{18}\text{mim}]^+/\text{MMT}$ hybrids.

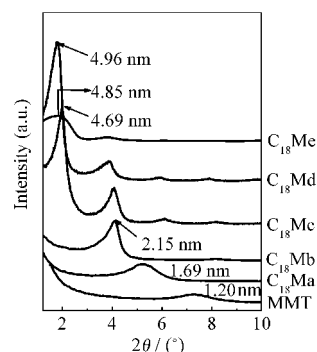


图4 蒙脱土与其层间复合物的XRD谱图

Fig.4 X-ray diffraction profiles of MMT and $[\text{C}_{18}\text{mim}]^+/\text{MMT}$ hybrids

蒙脱土上 $[\text{C}_{18}\text{mim}]^+$ 的化学吸附量. 对于某种特定的蒙脱土, 其片层间可发生化学吸附的活性点的数量是有限的, 可以推断在层间复合物中, $[\text{C}_{18}\text{mim}]^+$ 的化学吸附量随 $[\text{C}_{18}\text{mim}]\text{Br}$ 加入量的增加而逐渐增加, 最后达到饱和吸附, 吸附曲线会出现一个平台, 这与图3所示的实验结果完全一致.

2.2 $[\text{C}_{18}\text{mim}]^+$ 在蒙脱土层间的聚集形态

图4是蒙脱土及其层间复合物的XRD谱图, 图5给出了 $[\text{C}_{18}\text{mim}]\text{Br}$ 的加入量, 层间复合物中 $[\text{C}_{18}\text{mim}]^+$ 的含量与蒙脱土层间距的关系. 从图4和图5可以看出, 随 $[\text{C}_{18}\text{mim}]\text{Br}$ 加入量的增加, 蒙脱土的(001)面衍射峰位明显向低角度移动, 层间距(d)由1.69 nm增加至2.15 nm, 说明 $[\text{C}_{18}\text{mim}]^+$ 通过离子交换吸附进入蒙脱土层间. $[\text{C}_{18}\text{mim}]\text{Br}$ 的加入量为2CEC时, 层间距出现突跃, 可能是 $[\text{C}_{18}\text{mim}]^+$ 在层间排列方

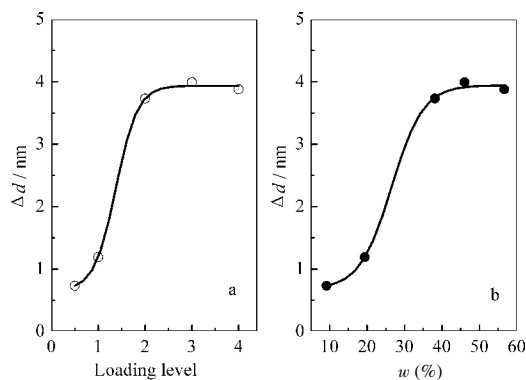


图5 C_{18}M 层间距与 $[\text{C}_{18}\text{mim}]\text{Br}$ 的加入量(a)及层间复合物中 $[\text{C}_{18}\text{mim}]^+$ 含量(b)的关系

Fig.5 Relationship between the interlayer distance of C_{18}M and the loading level of $[\text{C}_{18}\text{mim}]\text{Br}$ (a) or the amounts of adsorbed $[\text{C}_{18}\text{mim}]^+$ (b)

$\Delta d = d_{001} - 0.96$ (montmorillonite layer thickness)

表 2 蒙脱土层间复合物的红外光谱数据

Table 2 FT-IR spectra data of $[C_{18}mim]^+/MMT$ hybrids

Sample	$\nu_{as}(CH_2)$ cm ⁻¹	$\nu_s(CH_2)$ cm ⁻¹	$\delta(CH_2)$ cm ⁻¹
$C_{18}Ma$	2927.7	2852.5	1468.7
$C_{18}Mb$	2923.1	2852.3	1470.2
$C_{18}Mc$	2920.2	2852.2	1470.3
$C_{18}Md$	2918.6	2851.3	1470.8
$C_{18}Me$	2919.8	2851.7	1470.2

式由单层向双层转变所致。

当有机阳离子 $[C_{18}mim]^+$ 在层间的聚集状态转变为双层排列后,层间的 $[C_{18}mim]^+$ 含量对层间复合物层间距的影响就趋于平衡,层间距的变化范围基本稳定在 4.6~5.0 nm 之间,如图 5 所示.这种层间距微弱的变化可能与有机阳离子的烷基链的构象有关,对此我们进行了红外光谱的研究,如表 2 所示.

一般而言, $\nu_{as}(CH_2)$ 峰的频率对旁、反式构象的比例及链堆积很敏感,它随烷基链中旁、反式构象比例的增加而向高频方向移动. $\delta(CH_2)$ 峰的频率对链间的相互作用及链堆积密度敏感,它一般随烷基链中旁、反式构象比例的增加向低频方向移动^[9].从表 2 中可以看出随 $[C_{18}mim]Br$ 加入量的增大, $C_{18}M(a\sim e)$ 的 $\nu_{as}(CH_2)$ 峰向高频方向移动,而 $\delta(CH_2)$ 峰向低频方向移动,说明有机阳离子在蒙脱土层间排列的有序度随 $[C_{18}mim]Br$ 加入量的增大而增高. $C_{18}Ma$ 的 $[C_{18}mim]^+$ 在层间的存在状态类似于液态; $C_{18}M(b\sim e)$ 中 $[C_{18}mim]^+$ 的链堆积密度较高,排列较为规整,其在层间的存在状态类似于液晶态.同时有机阳离子中烷基链的反式构象比例和链堆积密度的增加以及有序排列的加强导致蒙脱土的层间距增大.

3 结 论

$[C_{18}mim]^+$ 以化学与物理吸附状态存在于蒙脱土

层间,存在着饱和的化学吸附量.当 $[C_{18}mim]Br$ 加入量较小(为 0.5CEC)时, $[C_{18}mim]^+$ 主要以化学吸附状态存在,此时层间复合物具有较高的热稳定性;当 $[C_{18}mim]Br$ 加入量超过 0.5CEC 时,物理吸附逐渐增加,总吸附量的增加主要是物理吸附产生的.当 $[C_{18}mim]Br$ 加入量大于 CEC 后,蒙脱土层间的 $[C_{18}mim]^+$ 吸附量不影响层间复合物的起始分解温度,层间距随阳离子中烷基链的反式构象比例和链堆积密度的增加而有所增大.当 $[C_{18}mim]^+$ 烷基链以双层结构排列在蒙脱土层间时,层间距达到最大值,此时层间 $[C_{18}mim]^+$ 的吸附量的增加对层间距的影响不再明显.

References

- 1 Antonietti, M.; Kuang, D.; Smarsly, B.; Zhou, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*: 4988
- 2 Pernak, J.; Czepukowicz, A.; Poźniak, R. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, *40*: 2379
- 3 Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*: 3772
- 4 Welton, T. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*: 2071
- 5 Jesionowski, J.; Pokora, M.; Sobaszekiewicz, K.; Pernak, J. *Surf. Interface Anal.*, **2004**, *36*: 1491
- 6 Gilman, J. W.; Awad, W. H.; Davis, R. D.; Shield, J.; Harris, R. H.; Davis, C.; Morgan, A. B.; Sutto, T. E.; Challahan, J.; Trulove, P. C.; DeLong, H. C. *Chem. Mater.*, **2002**, *14*: 3776
- 7 Awad, W. H.; Gilman, J. W.; Nyden, M.; Harris, R. H.; Sutto, T. E.; Challahan, J.; Trulove, P. C.; DeLong, H. C.; Fox, D. M. *Thermochimica Acta*, **2004**, *409*: 3
- 8 Pluart, L. L.; Duchet, J.; Sautereau, H.; Gérard, J. F. *Macromol. Symp.*, **2003**, *194*: 155
- 9 Vaia, R. A.; Teukolsky, R. K.; Giannelis, E. P. *Chem. Mater.*, **1994**, *6*: 10