

文章编号:1674-2869(2015)08-0053-05

柱撑剂浓度对黑云母柱撑的影响

黄志良*, 孟 鹏, 李紫谦, 陈常连, 张占辉

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074

摘 要:在“钡/钾离子交换”过程中,用十八烷基三甲基氯化铵柱撑黑云母,得到有机柱撑云母.用 X-射线衍射图谱和傅里叶转换红外光谱的表征手段研究了不同十八烷基三甲基氯化铵的浓度对柱撑黑云母的过程的影响.结果表明,当十八烷基三甲基氯化铵的浓度小于 0.5 阳离子可交换量(CEC)时,黑云母的柱撑过程才能顺利进行;在不同十八烷基三甲基氯化铵浓度下,层间的十八烷基三甲基铵离子均以单层直链型模式(*paraffin* 结构)分布.柱撑液浓度逐渐增大时,十八烷基三甲基铵离子由直链倾斜状逐渐竖立起来,在 0.5 CEC 时,完全竖立起来.

关键词:黑云母;十八烷基三甲基氯化铵;离子交换;有机柱撑

中图分类号:TD985

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.08.011

0 引 言

柱撑粘土最开始是用于催化剂中石油裂解领域^[1].由于柱撑粘土材料的特殊性能,其应用已拓展到废水处理^[2-3],高分子材料增强剂^[4-6],化学传感器^[7-8]以及药物载体^[9-10]等领域.

不同种类的粘土矿物决定了其具有不同的类质同象置换位置(四面体或八面体)、层间组成和层间电荷^[11].因此,不同种类的粘土矿物的柱撑产物具有不尽相同的柱撑剂排列方法和密度以及不同的柱撑空间.可膨胀性的粘土矿物(如蒙脱石,皂石,吕膨润石等)由于具有相当大的 CEC(离子交换能力)而被广泛用于粘土矿物柱撑的研究^[12-14].而对于非膨胀性的云母族矿物,由于层间离子(一般为钾离子)和带负电性的硅氧四面体层之间以强大的离子键力相连接,使得离子交换过程难以进行.因此,云母类矿物的柱撑过程的研究一直是层状硅酸盐柱撑领域的难点和热点.

柱撑的实质是柱撑剂分子和层间阳离子的相互交换.云母族矿物的柱撑过程一般首先要采取一定方法减弱层间钾离子和硅氧层之间的静电力,以便有机柱撑剂离子或分子能够进入到云母层间撑开云母层. Yu Xiaofeng 等人^[15-17]利用锂离子的强吸水性,利用高温水热反应制备有机柱撑白云母.

在前期研究中,我们提出了“钡离子交换法”从云母中提取钾离子^[18].本文在此基础上,进一步研究了在钡钾离子交换过程中用不同浓度的有机柱撑剂十八烷基三甲基氯化铵柱撑黑云母的过程.

1 试验方法

1.1 原 料

实验所用的黑云母,纯度大于 99.0%,外观呈墨黑色粉末状,平均粒径大小约为 300 μm .其化学分子式为 $(\text{K}_{0.83}\text{Na}_{0.08}\text{Ca}_{0.05})(\text{Mg}_{2.12}\text{Fe}_{0.48}\text{Al}_{0.26})(\text{Al}_{1.00}\text{Si}_{3.00})\text{O}_{10}(\text{F}_{1.8}\text{OH}_{0.2})$,其阳离子总量(CEC)为 2.54 mmol/g 黑云母.

硝酸钡来自于中国国药集团化学试剂有限公司.十八烷基三甲基氯化铵来自于阿拉丁化学试剂公司.盐酸(0.5 mol/L)和蒸馏水实验室自制.

1.2 实验方法

准确称取 0.2 g 黑云母粉,倒入干净的 100 mL 锥形瓶中,加入 40 mL 饱和硝酸钡溶液,用 0.5 mol/L 的盐酸调节 pH=2.0,加入一定量 ($M_{\text{STAC}}=0.00$ CEC, 0.15 CEC, 0.30 CEC, 0.40 CEC, 0.50 CEC, 0.60 CEC, 0.70 CEC, 1.00 CEC) 的十八烷基三甲基氯化铵(STAC),密封,置于水浴锅中在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温搅拌 5 h.反应完成后,过滤,用蒸馏水和乙醇混合物洗涤样品,到样品无游离的无氯离子和钡离子残留

收稿日期:2015-06-16

基金项目:国家自然科学基金(51374155);湖北省科技支撑计划(2014BCB034);湖北省自然科学基金(2014CFB796);湖北省科技支撑计划(2015BAA105)

作者简介:黄志良(1964-),男,安徽望江人,教授,博士.研究方向:无机非金属材料的成分、结构、晶体化学、制备及功能应用等方面的教学与科研.

表 1 有机柱撑云母的红外吸收峰和对应基团的归属

Table 1 Assignments of FTIR frequencies for organic pillared biotite

波数/cm ⁻¹	基团归属
~684	Si(Al) ^{IV} —O 对称伸缩振动
~721	Si(Al) ^{IV} —O 对称伸缩振动
~1 001	Si(Al) ^{IV} —O 反对称伸缩振动
~1 381	N—O 吸收峰
~1 472	—CH ₂ —剪式振动 $\sigma(\text{CH}_2)$
~1 638	H ₂ O 弯曲振动
~2 851	—CH ₂ —对称伸缩振动 ($\nu_s(\text{CH}_2)$)
~2 919	—CH ₂ —反对称伸缩振动 ($\nu_{as}(\text{CH}_2)$)
~3 432	H ₂ O 伸缩振动

注:表中~表示在峰值的左右

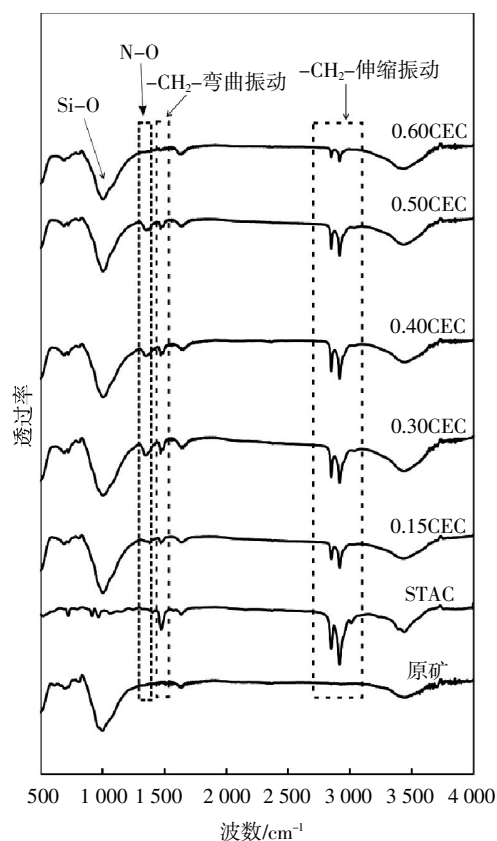


图 2 在不同柱撑剂浓度下得到的样品的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR patterns of samples obtained at different STAC concentrations

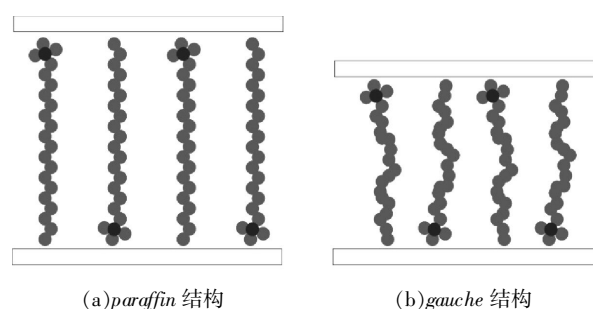
表 2 不同柱撑剂浓度下样品的 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 和 $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ 的频率及 STA⁺在层间的倾斜角Table 2 Frequencies of $\nu_s(\text{CH}_2)$ and $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ of samples at different STAC concentrations and the corresponding tilted angles

样品编号(M_{STAC})	STAC	0.15 CEC	0.30 CEC	0.40 CEC	0.50 CEC	0.60 CEC
$\nu_s(\text{CH}_2)/\text{cm}^{-1}$	2 849.7	2 850.6	2 850.3	2 850.3	2 849.9	2 852.4
$\nu_{as}(\text{CH}_2)/\text{cm}^{-1}$	2 918.2	2 919.1	2 918.6	2 918.4	2 918.3	2 922.3
倾斜角(α)*		48.7°	70.7°	80.4°	90°	

注: * $\sin \alpha = \text{STA}^+$ 柱撑开的空间/STA⁺的长度

烷基铵长链在云母层间的存在状态和—CH₂—的伸缩振动峰的峰位密切相关. 其振动频率越高, 表明 STA⁺的扭折越明显, 形成扭曲状态的非直线型结构 (*gauche* 结构)^[20]; 越接近于 STAC 的晶体状态的振动频率, 则其碳链越倾向于伸直状态, 形成直线型 *paraffin* 结构 (图 3). 不同柱撑剂浓度下的样品中的—CH₂—的伸缩振动峰频率如表 2 所示. 在 $M_{\text{STAC}}=0.15$ CEC, 0.30 CEC, 0.40 CEC 和 0.50 CEC 的样品中, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ 和 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 和晶体状态下的振动峰频率几乎保持一致 (频率变化均小于 1.0 cm⁻¹), 且随着 M_{STAC} 的增大略有减小的趋势. 考虑到碳链之间的相互作用力的影响, 可以认为此时 STA⁺以 *paraffin* 结构分布.

在 XRD 图中可以看出, 随着柱撑剂浓度的增大, 柱撑后的层间距先增大后减小. 而在 FTIR 图中, —CH₂—的伸缩振动峰 ($\nu_s(\text{CH}_2)$ 和 $\nu_{as}(\text{CH}_2)$) 较晶体状态下的 STAC 并未出现明显偏移. 这些现象表明了, STA⁺分子在黑云母层间几乎是一直以 *paraffin* 结构存在, 只是倾斜角的不同造成的柱撑空间大小不同. 云母 (TOT) 层厚度大约为 0.96 nm, 由此可计算出 STA⁺离子撑开的空间从 2.15 nm—2.70 nm—2.82 nm—2.87 nm 变化, 用 *paraffin* 结构模型, 利用几何关系可以计算出其倾斜角大小, 如表 2. 随着柱撑剂的浓度增大, 倾斜角逐渐增大而逐渐竖立起来, 在 0.5CEC 时, STA⁺和云母层相互垂直, 如图 4 所示.

图 3 有机柱撑剂在层间的 *paraffin* 结构和 *gauche* 结构示意图Figure 3 Diagrams of *paraffin* conformation and *gauche* conformation

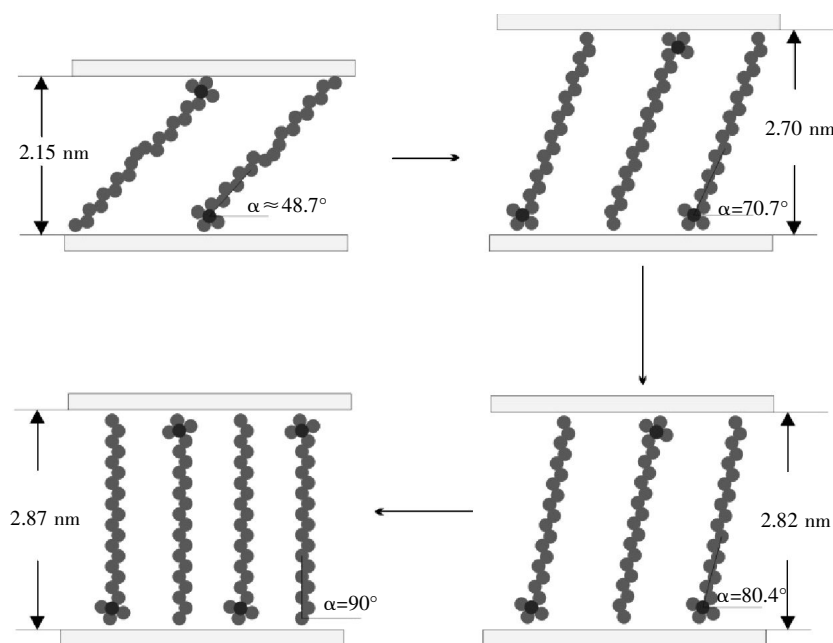


图 4 随着柱撑浓度的增大 STA⁺在云母层间排列方式的变化示意图

Fig. 4 Schematics representing the changes of STA⁺ intercalated in biotite with the rise of STAC concentration

3 结 语

云母的柱撑过程对溶液中有机柱撑剂十八烷基三甲基氯化铵的浓度大小很敏感。在柱撑液浓度小于 0.5 CEC 时,黑云母的柱撑过程才能顺利进行。在不同 STA⁺浓度下,STA⁺离子在黑云母层间都以类似 paraffin 结构存在。当柱撑液浓度逐渐增大时,STA⁺排列由倾斜逐渐竖立起来;在 0.5 CEC 时,完全竖直起来。

致 谢

感谢国家自然科学基金委员会、湖北省科技厅、武汉工程大学对本项目的支持!

参考文献:

- [1] HETTINGER W P. Contribution to catalytic cracking in the petroleum industry [J]. Applied Clay Science, 1991, 5(91):445-468.
- [2] LUIZ C A Oliveira, RACHEL V R A Riosa, JOSÉ D Fabris, et al. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water [J]. Applied Clay Science, 2003, 22(4):169-177.
- [3] BABEL S, KURNIAWAN T A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003. 97(1): 219-243.
- [4] MANIAS E, HADZIOANNOU G, BRINKE G T. Inhomogeneities in sheared ultrathin lubricating films [J]. Langmuir, 1996. 12(19): 4587-4593.
- [5] HUSSAIN F. Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview[J]. Journal of Composite Materials, 2006, 1(17):1511-1575.
- [6] JOLY S, GARNAUD G, OLLITRAULT R, et al. Organically Modified Layered Silicates as Reinforcing Fillers for Natural Rubber [J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(10):4202-4208.
- [7] JIANG J Q, ZENG Z. Comparison of modified montmorillonite adsorbents; Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance[J]. Chemosphere, 2003, 53(1):53-62.
- [8] DARDER M, COLILLA M, RUIZ-HITZKY E. Chitosan-clay nanocomposites: application as electrochemical sensors [J]. Applied Clay Science, 2005. 28(1): 199-208.
- [9] CARRETERO M I, POZO M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry: Part I. Excipients and medical applications [J]. Applied Clay Science, 2009. 46(1): 73-80.
- [10] AGUZZI C, CEREZO P, VISERAS C, et al. Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations[J]. Applied Clay Science, 2007, 36:22-36.
- [11] VICENTE M A, GIL A, BERGAYA F. Pillared Clays and Clay Minerals [C]//BERGAYA F, LAGALY G. Handbook of Clay Science, Newnes, 2013:523-557.
- [12] PENTRÁK M, CZÍMEROVÁ A, MADEJOVÁ J, et al. Changes in layer charge of clay minerals upon acid treatment as obtained from their interactions with

- methylene blue [J]. *Applied Clay Science*, 2011, 55 (7): 100–107.
- [13] HE H, MA Y, ZHU J, et al. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 48(1–2): 67–72.
- [14] TOMLINSON A. Characterization of pillared layered structures[J]. *Journal of Porous Materials*, 1998, 5: 259–274.
- [15] YU X F. The preparation and characterization of cetyltrimethylammonium intercalated muscovite [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2007, 98: 70 – 79.
- [16] YU X F, Zhao L, Gao X, et al. The intercalation of cetyltrimethylammonium cations into muscovite by a two-step process: II. The intercalation of cetyltrimethylammonium cations into Li–muscovite [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(5): 1525–1535.
- [17] YU X F, Zhao L, Gao X, et al. The intercalation of cetyltrimethylammonium cations into muscovite by a two-step process: I. The ion exchange of the interlayer cations in muscovite with Li^+ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(5): 1569–1574.
- [18] MENG P, HUANG Z, LI Z Q, et al. Conditions and mechanism for extracting potassium from muscovite in potassium-bearing shale by the barium ion-exchange method [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015(1): 6.
- [19] 邱俊, 刘玉芹, 王桂芳, 等. 十八烷基三甲基铵用量与蒙脱石/烷基铵复合物结构关系研究 [J]. *矿物岩石*, 2008, 28(2): 22–27.
- QIU Jun, LIU Yu qin, WANG Gui-fang et al. study on the relationship between alkylammonium dosage and structure of prepared montmorillonite/alkylammonium complexes[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2008, 28(2): 22–27. (in Chinese)
- [20] LAGALY G. Interaction of alkylamines with different types of layered pounds[J]. *Solid State Ionics*, 1986, 22(86): 43–51.

Effect of different concentrations of pillared–reagent on biotite pillaring

HUANG Zhi-liang, MENG Peng, LI Zi-qian, CHEN Chang-lian, ZHANG Zan-hui

School of Material and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: The organic pillared biotite was produced by stearyl–trimethylammonium chloride (STAC) pillaring biotite in the barium/potassium ion exchange process. The effects of different concentrations of STAC on the pillaring process were studied by X–ray diffraction spectroscopy and fourier transform infrared spectroscopy. The results show that the pillaring process proceeds when the concentration of STAC is less than 0.5 Cation Exchange Capacity (CEC); and the interlayered stearyl–trimethylammonium (STA) ions always distribute in the monolayer fully–stretched form (paraffin conformation) at different STAC concentrations. As the concentration of STAC increases, the fully–stretched STA ions gradually stand up from tilted state; and at 0.5 CEC of STAC, the STA ions are upright completely.

Keywords: biotite; stearyl trimethyl ammonium chloride; ion exchange; organic pillaring

本文编辑: 龚晓宁