

# [C<sub>16</sub>min]Br 改性累托石的制备与性能研究

刘 燕, 侯琳熙\*

(宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

**摘要:** 以热稳定性较高的离子液体 1-十六烷基-3-甲基咪唑溴盐([C<sub>16</sub>min]Br)为改性剂, 以水为溶剂对累托石(REC)进行有机处理, 制得离子液体型累托石([C<sub>16</sub>min]Br-REC). 通过元素分析考察了反应配比、制浆浓度、反应温度、反应时间、pH 值对 REC 阳离子交换量(CEC)的影响, 并通过红外光谱、X-射线衍射、透射电镜、热失重分析对有机累托石的结构和性能进行了表征. 结果表明: 改性后累托石层间距由 2.23 nm 扩大到 3.14 nm, [C<sub>16</sub>min]Br-REC 的热分解温度比十六烷基三甲基溴化铵改性累托石(CTAB-REC)提高了 71 .

**关键词:** 累托石; 离子液体; 有机改性; 热稳定性

中图分类号: TD973

文献标识码: A

文章编号: 1001-5132 (2011) 02-0071-04

累托石(REC)是一种由二八面体云母和二八面体蒙脱石组成的规则间层粘土矿物<sup>[1]</sup>, 它既具有与蒙脱土相似的性质, 又具有更高的热稳定、阻隔性能和低收缩率. 累托石这种独特的结构和性能决定了其在聚合物改性领域具有广阔的应用前景<sup>[2]</sup>.

由于 REC 具有层状硅酸盐矿物的亲水性, 与聚合物的相容性很差, 所以在制备累托石/聚合物纳米复合材料时必须对它进行有机改性<sup>[3-4]</sup>. 目前, 关于 REC 的有机改性研究最早和较多的是用烷基铵盐在水溶液中制备有机累托石(OREC)<sup>[5-10]</sup>. 但是, 烷基铵盐化合物的热稳定性有限, 在较高的加工温度下会发生诱导结构变化<sup>[11]</sup>, 从而影响到纳米复合材料的热稳定性和加工性能. 而烷基咪唑盐离子液体是一类热稳定性较高的有机盐, 其热分解温度较烷基铵盐高出 100<sup>[12]</sup>. 研究表明, 以烷基咪唑盐处理蒙脱土用于聚合物改性, 可得到更高热稳定性的纳米复合材料<sup>[13-14]</sup>.

笔者以热稳定性较高离子液体 1-十六烷基-3-甲基咪唑溴盐([C<sub>16</sub>min]Br)为改性剂, 在水中 REC 进行有机处理. 研究了反应配比、制浆浓度、反应时间、反应温度、pH 值对 REC 阳离子交换量的影响, 并对 OREC 的结构和热性能进行了表征.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

REC, 阳离子交换容量为 46 mmol/100g, 湖北钟祥名流有限公司; [C<sub>16</sub>min]Br, 分析纯, 兰州化学物理研究所凯迪公司; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 硝酸银, 分析纯, 天津博迪化工有限公司; 盐酸, 分析纯, 溧阳光源工贸有限公司; 氢氧化钠, 分析纯, 浙江中星化工试剂有限公司.

### 1.2 累托石的有机化

将 2 g REC 加入到适量的蒸馏水中搅拌分散配制成一定浓度的泥浆. 加热至一定温度, 调节 pH 值. 将预先配制好的改性剂溶液缓慢加入并不断搅拌, 恒温反应一定时间. 静置冷却, 抽滤, 用蒸馏水洗涤至检验无 Br 离子为止. 90 真空干燥 10 h, 研磨过筛, 即得 OREC 产物.

改性剂与累托石配比( $n$ )可按式进行计算:

$$n = \frac{m_c(\text{g}) / M_c(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 1000}{\text{CEC}[\text{mmol} \cdot (100\text{g})^{-1}] \times m_{\text{REC}}(\text{g})}$$

其中,  $m_c$  为有机改性剂质量;  $M_c$  为有机改性剂摩尔质量;  $m_{\text{REC}}$  为累托石质量.

收稿日期: 2010-09-28.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://3xb.nbu.edu.cn>

基金项目: 2009 年浙江省新苗人才计划项目; 2009 年宁波大学研究生科研创新基金项目.

第一作者: 刘 燕 (1985 - ), 男, 湖北天门人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 矿物材料改性. E-mail: liuyan19851121@163.com

\*通讯作者: 侯琳熙 (1977 - ), 男, 福建福州人, 副教授, 主要研究方向: 聚合物/无机纳米复合材料. E-mail: houlinxi@nbu.edu.cn

### 1.3 测试与表征

美国 PE 2400II 型元素分析仪, 测有机累托石中 C、N 元素含量; 岛津 FTIR-8900 红外光谱仪, KBr 压片, 在 4000~400  $\text{cm}^{-1}$  范围内摄谱; UltimaIII 型理学 X 射线衍射仪,  $\text{CuK}\alpha$  射线, 扫描速度  $0.5^\circ(2\theta)\cdot\text{min}^{-1}$ ; 日本精工 EXSTAR 6300 热分析仪, 氮气气氛, 10 mg 样品, 升温速率  $10^\circ\text{min}^{-1}$ , 范围 20~800 ; H-7650 透射电子显微镜, 放大率 20 万倍。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件对 REC 阳离子交换量的影响

#### 2.1.1 原料比对离子交换量的影响

从表 1 可以看出, 随着  $[\text{C}_{16}\text{min}]\text{Br}/\text{REC}$  反应配比增大, 累托石离子交换量依次增大。这是因为水溶液中存在离子交换反应:  $\text{Rec}-\text{Na}_n+n[\text{C}_{16}\text{min}]\text{Br}=\text{Rec}-[\text{C}_{16}\text{min}]_n+n\text{NaBr}$ (式中,  $\text{Rec}-\text{Na}_n$  为钠基累托石;  $\text{Rec}-[\text{C}_{16}\text{min}]_n$  为离子液体型累托石)。  $[\text{C}_{16}\text{min}]\text{Br}$  含量增大, 有利于反应向正向移动, 故阳离子交换量增大。过量的离子交换容量是由粘土片层表面有机分子之间的范德华吸附引起的<sup>[15]</sup>。

表 1 原料比对 REC 离子交换量的影响

$[\text{C}_{16}\text{min}]\text{Br}-\text{REC}$	0.5:1	1:1	1.5:1	2:1	3:1
C 元素含量/%	6.35	10.70	12.56	13.02	14.68
离子交换量*	26.46	44.58	52.33	54.25	61.17

注: 离子交换量单位为  $\text{mmol}/100\text{g}$ , 下同。

#### 2.1.2 制浆浓度对离子交换量的影响

从表 2 可以看出, 随着制浆浓度的增大, 累托石的离子交换量略有增大。这是因为随着浆液浓度的增大, 单位体积溶液中可交换阳离子数目增加, 导致相同反应时间内离子交换量有所增大。

表 2 制浆浓度对 REC 离子交换量的影响

制浆浓度/%	2	5	10	15
C 元素含量/%	10.43	10.70	10.95	11.03
离子交换量*	43.44	44.58	45.63	45.96

#### 2.1.3 反应温度对离子交换量的影响

从表 3 可以看出, 体系的反应温度对累托石的离子交换量基本无影响, 说明离子交换反应在较

表 3 反应温度对 REC 离子交换量的影响

反应温度/ $^\circ\text{C}$	40	50	60	70	80
C 元素含量/%	10.63	10.70	10.78	10.95	10.75
离子交换量*	44.29	44.58	44.92	45.63	45.79

低温度即可进行。

#### 2.1.4 反应时间对离子交换量的影响

从表 4 可以看出, 反应时间大于 4 h 后, 累托石的离子交换量基本趋于稳定, 说明阳离子交换反应速率较快, 在 4 h 内可完成。

表 4 反应时间对 REC 离子交换量的影响

反应时间/h	1	2	4	6	8
C 元素含量/%	8.82	10.06	10.70	10.72	10.74
离子交换量*	36.74	41.92	44.58	44.67	44.75

#### 2.1.5 pH 值对离子交换量的影响

从表 5 可以看出, 在试验范围内, 随着体系 pH 值增大, 累托石离子交换量有所增大。这是因为累托石中  $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$  键是两性的, 在碱性环境中  $\text{H}^+$  易解离, 使粘土表面负电荷增加; 随着体系 pH 值增大, 溶液中  $\text{OH}^-$  数目增多, 它以氢键吸附在粘土表面, 使粘土表面负电荷增多, 阳离子交换量增加<sup>[16]</sup>。

表 5 pH 值对 REC 离子交换率的影响

pH	3	5	7	9	11
C 元素含量/%	10.47	10.64	10.70	10.91	10.99
离子交换量*	43.63	44.33	44.58	45.46	45.81

根据以上分析, 并考虑原料配比增大, 体系中出现大量泡沫, 制浆浓度较高, 体系分散不均匀, 确定有机化反应的最佳条件: 配比  $[\text{C}_{16}\text{min}]\text{Br}-\text{REC}$  为 1.5:1, 制浆浓度 5%, 温度  $70^\circ\text{C}$ , 反应时间 4 h, pH 值 9~11。

## 2.2 离子液体型累托石的结构分析

### 2.2.1 红外光谱图

图 1 是 REC 和  $[\text{C}_{16}\text{min}]\text{Br}-\text{REC}$  的红外光谱图。  $a_1$  为 REC,  $3641\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{Al}-\text{OH}$  伸缩振动峰,  $3440\text{ cm}^{-1}$  处开阔的吸收带为层间水的伸缩振动,  $1024\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{Si}-\text{O}$  伸缩吸收峰,  $540\sim 465\text{ cm}^{-1}$  区间低频区包含了  $\text{Al}-\text{O}$  和  $\text{Mg}-\text{O}$  伸缩振动峰。  $a_2$  为  $[\text{C}_{16}\text{min}]\text{Br}-\text{REC}$ , 在  $2921\text{ cm}^{-1}$  和  $2850\text{ cm}^{-1}$  处分别出现  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2$  伸缩振动峰,  $1642\text{ cm}^{-1}$  和  $1574\text{ cm}^{-1}$  处分别出现  $\text{C}=\text{C}$  和  $\text{C}=\text{N}$  键伸缩振动峰, 都表明  $[\text{C}_{16}\text{min}]\text{Br}$  已成功进入到累托石层间。

### 2.2.2 X-射线衍射图

图 2 是 REC 和  $[\text{C}_{16}\text{min}]\text{Br}-\text{REC}$  的 XRD 图。从图 2 中可见, 累托石  $[001]$  面网对应的衍射峰尖锐, 结晶良好, 其层间距为 2.23 nm。经离子液体有机改性后, 其  $[001]$  面网层间距扩大到为 3.14 nm, 可

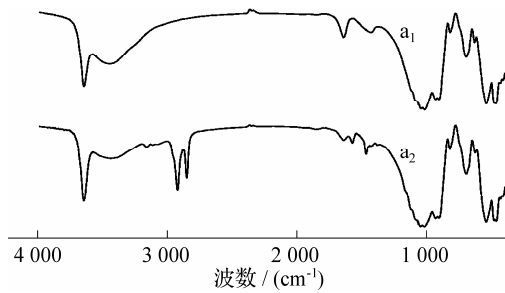


图 1 REC(a<sub>1</sub>)与[C<sub>16</sub>min]-REC(a<sub>2</sub>)的红外光谱图

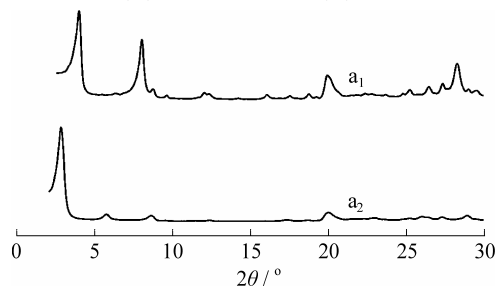


图 2 REC(a<sub>1</sub>)与[C<sub>16</sub>min]-REC(a<sub>2</sub>)的 XRD 图

见改性后累托石层间距明显增大, 说明[C<sub>16</sub>min]Br 成功进入累托石层间, 撑开了累托石的片层, 累托石的有机化过程是成功的。

### 2.2.3 透射电镜

图 3 为[C<sub>16</sub>min]Br-REC 的透射电镜图。从图中可看出, 改性累托石的片层间距扩大到约为 3~4 nm, 说明[C<sub>16</sub>min]Br 进入到 REC 层间, 在一定程度上撑开了其片层结构, 但未达到片片剥离。这与 XRD 的测试结果是一致的。

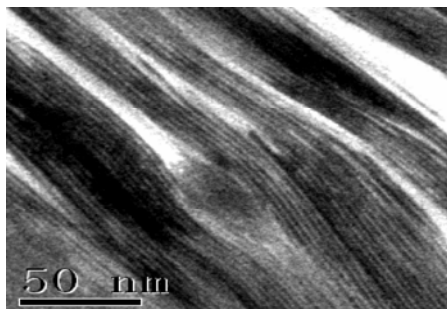


图 3 [C<sub>16</sub>min]-REC 的 TEM 图

### 2.3 OREC 的热失重分析

图 4 是 REC、CTAB、[C<sub>16</sub>min]Br、CTAB-REC、[C<sub>16</sub>min]-REC 的热失重曲线。REC 在室温至 60 曲线变化陡峭, 主要是失去吸附水和层间水中的非结合水; 100~200 曲线有微弱变化, 失去的是与阳离子配位的层间水, 两个效应失重约 2.5%。400~800 为矿物脱羟, 失重约为 8%, 整个过程失重约为 10%。还可看出[C<sub>16</sub>min]Br 热稳定性较高,

在 250 才发生热分解; CTAB 热稳定性差, 在较低温度即发生分解。CTAB-REC 和[C<sub>16</sub>min]-REC, 室温至 230 曲线变化平稳, 失重约为 2%, 这是有机累托石含有少量吸附水和层间水所致。230~480 是有机物被氧化所致, 失重约为 17%(这与元素分析的测试结果一致)。500~700 为矿物脱羟, 整个过程失重约为 22%。

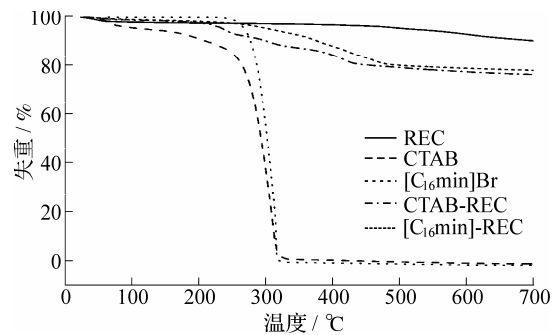


图 4 REC 和 OREC 的热失重曲线

从图 4 还可看出, 累托石有机改性后, 其表面由亲水性变为疏水性, 对自由水吸附能力降低, 热稳定性提高。[C<sub>16</sub>min]-REC 和 CTAB-REC 的热分解温度  $T_d$ (失重量为 5% 所对应的温度) 分别为 305 和 234 。可见, 笔者制得的离子液体型累托石的热分解温度比十六烷基三甲基溴化铵改性累托石提高了 71 。

### 3 结论

(1) 以热稳定性较高的 1-十六烷基-3-甲基咪唑溴盐为改性剂, 在水中制得有机累托石。通过考察各种因素对累托石阳离子交换量的影响, 确定有机化反应的最佳条件如下: 配比[C<sub>16</sub>min]Br-REC 为 1.5:1, 制浆浓度 5%, 温度 70 , 反应时间 4 h, pH 值 9~11。

(2) X-射线衍射结果表明, 改性后累托石层间距由 2.23 nm 扩大到 3.14 nm。

(3) 热失重分析表明, 累托石有机改性后, 其表面由亲水性变为疏水性, 对自由水的吸附能力降低, 热稳定性提高。1-十六烷基-3-甲基咪唑溴盐改性累托石的热分解温度比十六烷基三甲基溴化铵改性累托石提高了 71 。

(4) 经离子液体改性后, 累托石层间距增大, 热稳定性提高, 为制备性能优异的聚合物/粘土纳米复合材料提供了可能。

## 参考文献:

- [1] Bailey S W, Brindley G W, Kodama H. Report of the clay minerals society nomenclature committee 1980-1981: Nomenclature for regular interstratification[J]. Clay Clay Miner, 1982, 30(1):76-78.
- [2] Ma Xiaoyan, Lu Haijun, Liang Guozheng. Rectorite/thermoplastic polyurethane nanocomposites: preparation, characterization, and properties [J]. J Appl Polym Sci, 2004, 93:608-614.
- [3] 汪昌秀, 赵连强, 陈济美. 累托石在聚合物纳米复合材料中的应用[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(1):72-74.
- [4] Wang Xiaoying, Du Yumin, Luo Jiwen, et al. Chitosan/organic rectorite nanocomposite films: Structure, characteristic and drug delivery behavior[J]. Carbohydr Polym, 2007, 69(1):41-49.
- [5] 陈济美. 有机累托石的合成与特性研究[J]. 矿物学报, 1991, 11(1):86-91.
- [6] 陈济美, 龚关. 有机累托石的制备及其应用研究[J]. 化学世界, 1999(6):291-293.
- [7] Wan Chunjie, Yu Jianying, Shi Xiaojian, et al. Preparation of poly (propylene carbonate)/organophilic rectorite nanocomposites via direct melt intercalation[J]. Trans Nonferrous Met Soc, 2006, 16:508-511.
- [8] Yuan Li, Ma Xiaoyan, Liang Guozheng, et al. Fiber reinforced organic rectorite/unsaturated polyester composites[J]. Compos Sci Technol, 2007, 67(11/12):2311-2322.
- [9] Yun Huang, Ma Xiaoyan, Liang Guozheng, et al. Adsorption behavior of Cr(VI) on organic-modified rectorite[J]. Chem Eng J, 2008, 138(1/3):187-193.
- [10] Wang Wenbo, Wang Aiqin. Preparation, characterization and properties of superabsorbent nanocomposites based on natural guar gum and modified rectorite[J]. Carbohydr Polym, 2009, 77(4):891-897.
- [11] Xie Wei, Xie Rongcai, Pan Weiping, et al. Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonites[J]. Chem Mater, 2002, 14(11):4837-4845.
- [12] Awad W H, Gilman J W, Nyden M, et al. Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites[J]. Thermoch Acta, 2004, 409(1):3-11.
- [13] Gilman J W, Awad W H, Davis R D, et al. Polymer/layered silicate nanocomposites from thermally stable trialkylimidazolium-treated montmorillonite[J]. Chemical Material, 2002, 14:3776-3785.
- [14] 王僧山. 修饰方式对蒙脱土及聚丙烯酸复合材料性能的影响[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2006.
- [15] Saheli G, Kausik D, Sankar G. Thermogravimetric study of N-alkylammonium-intercalated montmorillonites of different cation exchange capacity[J]. J Therm Anal Calorim, 2010, 100:71-78.
- [16] 柯扬船, 皮特斯壮. 聚合物-无机纳米复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

Preparation and Characterization of [C<sub>16</sub>min]Br-treated Rectorite

LIU Yan, HOU Lin-xi\*

( Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China )

**Abstract:** In the process presented in this paper, Ionic liquid-treated rectorite is prepared with 1-hexadecyl-3-methylimidazolium bromide ([C<sub>16</sub>min]Br) in water, and the resultant effects were investigated using elemental analysis into the cation exchange capacity (CEC) of mass ratio of the reactants, the slurry concentration, reaction time and temperature, and the pH value. In this paper, the structure and property of the modified rectorite are characterized with FTIR, XRD, TEM and TG. The optimal processing conditions for the organic modification are determined by a series of settings: the stoichiometric ratio of [C<sub>16</sub>min]Br/REC being 1.5:1, the slurry concentration being 5%, reaction temperature for 50 , reaction time for 4h, and pH value within 9-11. The XRD results indicate that, compared with the cetyltrimethylammonium bromide-modified rectorite(CTAB-REC), the interlayer spacing of the modified clay in the proposed process is expanded from 2.23 to 3.14 nm, and the thermal decomposition temperature increases by 71 .

**Key words:** rectorite; ionic liquid; organic modification; thermal properties

(责任编辑 章践立)