

文章编号:1000-4734(2003)03-0193-06

不同链长烷基季铵离子在蒙脱石层
间域内排列方式的对比

朱建喜,何宏平,郭九皋,杨 丹,谢先德

(中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 选用含不同烷基长链的三种季铵盐——十二烷基三甲基溴化铵(DDTMAB)、十四烷基三甲基溴化铵(TDTMAB)、十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB),对河北钠交换蒙脱石进行了有机柱撑实验,以X射线衍射分析方法对实验产物进行了对比研究。结果表明,由于烷基链中所含的碳原子数目不同,三种长链季铵离子对蒙脱石的柱撑效果不同,DDTMA⁺在蒙脱石层间域内可形成平卧单层、平卧双层和假三层三种不同排列方式;TDTMA⁺与DDTMA⁺在低浓度条件下形成的前两种排列方式相同,而第三种则不同,为倾斜单层排列;HDTMA⁺有机柱撑产物中除了具有前两者的排列方式外,还具有倾斜双层排列方式。不同排列方式的复合产物可以多相共存。此外,随着柱撑剂浓度的增加,三种长链烷基季铵离子在蒙脱石层间域内的排列方式及其演化是不同的。

关键词: 蒙脱石;有机柱撑蒙脱石;季铵盐;排列方式

中图分类号: P579;TB332 **文献标识码:** A

作者简介: 朱建喜,男,1973年生,博士研究生,研究方向为矿物物理与矿物材料。

有机柱撑粘土(Organic Pillared Clays, OPCs)是通过有机物质与粘土矿物层间可交换阳离子发生交换反应或是通过吸附作用进入到粘土矿物层间,使粘土矿物层间域性质发生改变所形成的一类有机-无机复合物。有机柱撑粘土由于具有亲油憎水的表面性质,以及具有特殊的层状“夹心结构”,近年来在石油、化工、环保、新材料等许多领域内得到了广泛的应用。如在环境保护、治理及恢复方面用作有毒有害物质的吸附剂^[1-3],塑料和聚合材料的增强填料^[4],石油化工中用作催化剂^[5]和载体^[6],制备新型纳米复合层状材料^[7]、孔材料^[8]等。

用季铵盐类阳离子表面活性剂对蒙脱石矿物进行柱撑改性业已进行了多年广泛而深入的研究^[9-12],但是从矿物学角度对长链烷基季铵离子与矿物内外表面作用机理进行的研究并不很多,对层间域内有机离子(分子)的微环境、赋存和排列状态还有不同的看法^[13]。从文献^[14-16]看,

长链烷基铵离子与粘土矿物结合在其层间域内可以形成多种排列方式:平卧单层、平卧双层、假三层以及石蜡质排列形式,其中石蜡质排列形式又可以分为倾斜单层和倾斜双层排列两种类型,不同的排列方式对应不同的层面间距。

本文以含不同烷基长链的三种季铵盐:十二烷基三甲基溴化铵[C₁₂H₂₅N(CH₃)₃Br]、十四烷基三甲基溴化铵[C₁₄H₂₉N(CH₃)₃Br]、十六烷基三甲基溴化铵[C₁₆H₃₃N(CH₃)₃Br],对河北钠交换蒙脱石进行了有机柱撑对比实验。结果表明,由于烷基链中所含的碳原子数目不同,导致三种长链季铵离子对蒙脱石柱撑行为的明显不同。

1 样品和实验方法

河北蒙脱石(HBM):经沉降法提纯,选取粒度<5 μm的部分,90℃烘干,研磨过200目筛。化学组成 $w(\text{SiO}_2)$ 55.81%, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 23.1%, $w(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 0.5%, $w(\text{MgO})$ 4.33%, $w(\text{CaO})$ 2.22%, $w(\text{Na}_2\text{O})$ 0.37%, $w(\text{K}_2\text{O})$ 0.9%, 烧失量 12.7%。根据XRD衍射结果扣除杂质成分后所计算的晶体化学式为 $(\text{Na}_{0.053}\text{Ca}_{0.176}\text{Mg}_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O})[\text{Al$

子交换容量(CEC)为 57.9 mmol/100g。

柱撑剂:十二烷基三甲基溴化铵(DDTMAB)、十四烷基三甲基溴化铵(TDTMAB)、十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB),均为化学纯。

Na⁺交换蒙脱石(Na-Mont)制备:按蒙脱石质量的 6% 加入化学纯试剂 Na₂CO₃,配成固液比 1:10 悬浊液。试样在 80 °C 水浴中恒温搅拌 3 h。产物以去离子水清洗至 pH 值近中性,90 °C 烘干,研磨过 200 目筛后密封保存。

有机柱撑蒙脱石的制备:在 Na⁺交换蒙脱石(每份 2.5 g)中分别加入相当于阳离子交换容量(CEC)不同倍数的柱撑剂 DDTMAB、TDTMAB 和 HDTMAB,加入 300 mL 去离子水,在水浴中 80 °C 恒温下搅拌 10 h。产物以去离子水清洗至无 Br⁻(以 Ag⁺检验),90 °C 下烘干,研磨过 200 目筛后密封保存。根据加入的有机柱撑剂和加入的量,各产物标记为 HR_{X-nCEC} 中 X 分别为 12, 14 和 16,分别对应 DDTMAB、TDTMAB 和 HDTMAB, n 为 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 10.0 等,对应于样品所加入有机物的量相对于蒙脱石交换容量的倍数。高于某一浓度用 > n CEC 表示。

采用自然沉降法将有机柱撑蒙脱石制成定向片,在日本 D/max-1200 型 X 射线衍射仪上进行 X

射线衍射分析(XRD),实验条件为:Cu K_α 辐射,电压 40 kV,电流 30 mA,扫描速度 2 (°)/min。

2 结果与讨论

2.1 衍射结果

初始蒙脱石(HM)的 d_{001} 为 1.54 nm,说明为 Ca 基蒙脱石。在 2θ 为 8.8° 和 12.3° 位置上出现很弱的伊利石和高岭石杂质的衍射峰,根据其乙二醇饱和样品衍射图谱,可求得结晶度 V/P 值为 0.96,说明其结晶度较高^[17]。经 Na 交换后其 d_{001} 变为 1.28 nm,这是 Na 基蒙脱石的特征 d 值。

DDTMA⁺-蒙脱石的衍射结果显示(图 1a),随着柱撑液浓度增大,只出现了三个不同的 d_{001} 值,分别为 HR_{12-0.2CEC} 的 1.47 nm, HR_{12-0.7CEC} 的 1.75 nm 和 HR_{12->1.0CEC} 的 1.99 nm 左右,即使添加 DDTMAB 至 10 倍交换容量,柱撑产物的 001 面网的底面间距也不再发生明显的改变(HR_{12-10CEC} 的 d 值为 2.08 nm)。

TDTMA⁺-蒙脱石的 d 值(图 1b)随加入柱撑剂的量的逐渐增加而逐步变大,依次为 1.47 nm (HR_{14-0.2CEC}) → 1.75 nm (HR_{14-1.0CEC}) → 2.21 nm (HR_{14-1.5CEC}) → 2.31 nm (HR_{14-3.0CEC})。继续增大柱

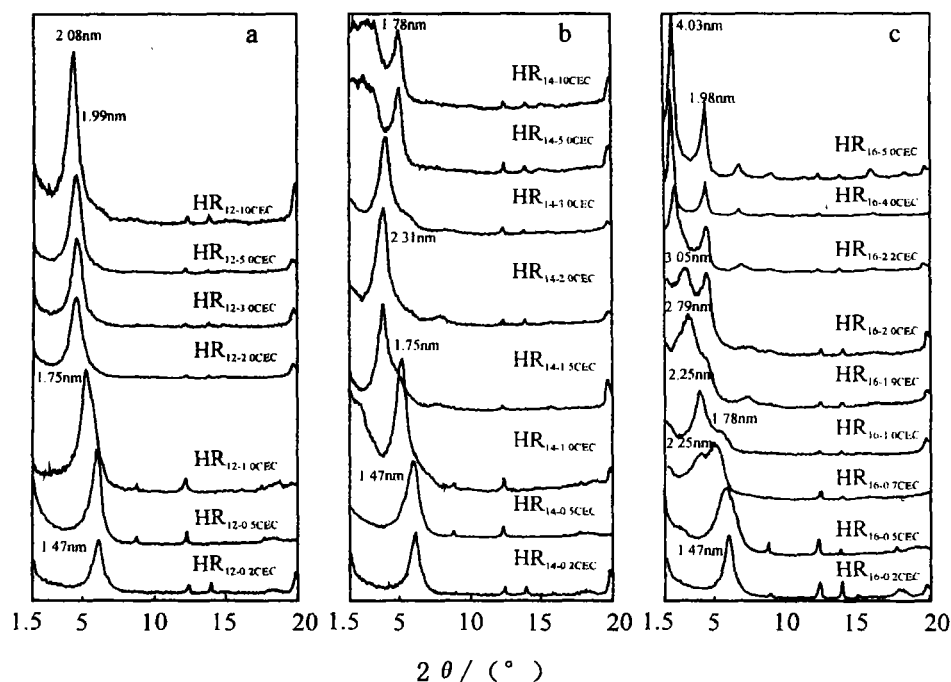


图 1 烷基铵离子有机柱撑蒙脱石的

撑剂的量,HR_{14-5.0CEC}和HR_{14-10CEC}的衍射峰均显示出具有两种不同的结构相态:一是 d 值为1.78 nm左右的堆垛较为整齐的相,另一个就是在衍射底角方向($2\theta < 3.5^\circ$)出现了不规则堆垛的结构相所表现出的杂乱弥散的衍射峰。

HDTMA⁺-蒙脱石(图1c)在低浓度柱撑液(0.2、0.5倍CEC)条件下,其产物001面网的衍射峰强度及峰位产生了明显的变化, d_{001} 为1.48 nm左右。随着柱撑浓度增大(0.7~2.0CEC),各样品主衍射峰峰位逐渐向小角度方向偏移, d_{001} 值明显增大,从1.78→2.25→2.79→3.05 nm。在0.7CEC时,1.78 nm为主峰,2.24 nm为次峰。1.0CEC中,2.25 nm成为主峰,1.78 nm变为肩峰。从1.9CEC开始出现1.98 nm的衍射峰,至2.0CEC中更为明显。在高浓度(>2.2CEC)柱撑条件下 d_{001} 达到最大,为4.03 nm左右,且峰形明

显锐化。从1.9CEC开始出现的1.98 nm的衍射峰依然存在。

2.2 有机离子在层间的排列方式

季铵盐在结构上可以看作是由三个甲基和一个十六烷基分别取代NH⁴⁺上的四个氢而形成,利用van der Waals半径数据,加上共价半径和键角数据,可以得到有机分子(离子)的立体构形、大小及形状^[18]。理想的直链三甲基烷基季铵离子结构示意图如图2所示,其阳离子端略大,链部较扁。烷基链近似一椭圆柱体,其截面长轴直径为0.46 nm,短轴直径0.41 nm。DDTMA⁺、TDTMA⁺和HDTMA⁺的结构近似,只是在烷基链长度上略有差别。通过计算可知,直链烷基上每增加两个碳原子,则烷基链长度增加0.255 nm。TDTMA⁺和DDTMA⁺的长度分别递减0.225 nm。

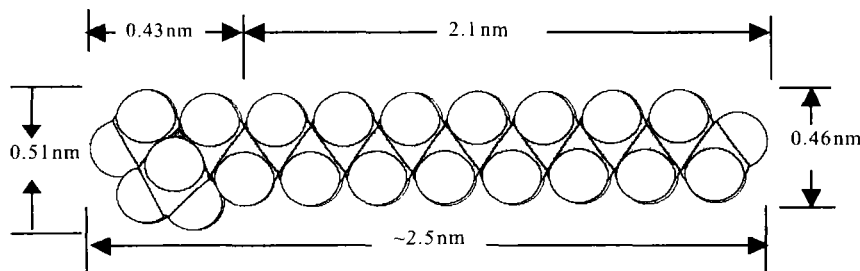


图2 长链烷基铵(HDTMA⁺)离子结构模型示意图

Fig. 2. Schematic drawing of HDTMA⁺.

确定了有机离子的几何尺寸,其在蒙脱石层间域内的不同的排列方式通常通过XRD方法来检测复合物的底面间距来判断,XRD测试方法是目前研究有机粘土复合物底面间距的较为有效和常用的方法^[14]。根据XRD谱图结果,可以确定底面间距为1.47 nm左右的复合产物中,层间域高度为0.51 nm,只能是长链烷基季铵离子在蒙脱石层间域内的平卧单层排列所形成的高度。所以推断1.47 nm的衍射峰对应的是有机离子的平卧单层排列(图3a)。根据计算,1.78 nm左右的衍射峰可对应于有机离子呈紧密堆积的平卧双层排列(图3b)。其可能的排列模式是阳离子端凸出的甲基部分楔入到另一层有机离子之间的空隙中或蒙脱石硅氧层面上的六方孔洞中去^[19],使烷基链形成紧密接触的双层平卧排列。这样,柱撑高度就是由双层排列的烷基链高度决定,而不是由两个紧挨着的高度较大的阳离子端来决定。若截面短轴平行于 Z 轴的烷基链沿 Z 轴呈双层排列,

其高度为0.82 nm,加上蒙脱石TOT层厚度0.96 nm,与衍射结果吻合。

1.98 nm左右的衍射峰出现表明存在一个高度约为1.0 nm的有机相层。若将其归结为有机阳离子“头靠头,尾靠尾”呈镜像双层排列,虽然其高度比较吻合,但由于离子间较强的斥力作用,这种镜像双层排列能量最低的排列方式。较为合理的解释是形成了一种假三层排列模式(图3d)。Brindley和Moll^[20]曾研究过烷基链的联锁嵌合(Interlocking)排列模式,即在两个平行排列的烷基链中,一个—CH₂位于相邻烷基链中的两个—CH₂基团中,可形成一种联锁嵌合排列。对于这种排列模式而言,其双层烷基链的高度必定要小于没有发生嵌合情况的双层排列高度。通过计算,每形成一层这种联锁排列,总体的高度将会减少大约0.1 nm。所以烷基链所形成的假三层排列的高度应该是1.0 nm左右。此

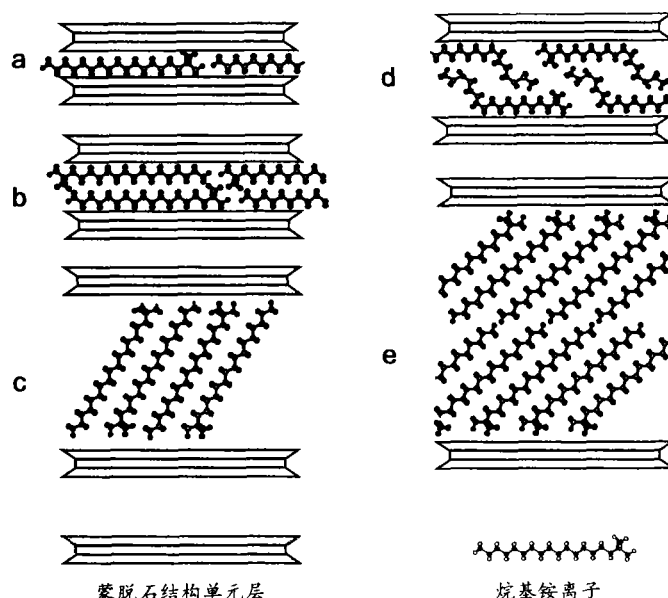


图3 长链烷基铵离子在蒙脱石层间排列模式

Fig. 3. Aggregation of alkylammonia in montmorillonite.

倾斜单层情况比较复杂,由于其一般在平卧双层排列(或假三层排列)出现后才会出现,且此种排列是一个底面间距逐步增大的渐变过程,所以推测其复合产物的底面间距是从 2.1 nm 开始(图 3c)。倾斜双层排列只出现在烷基链碳原子数等于 16 的样品中,底面间距固定不变,约为 4.0 nm(图 3e)。

对于本次研究中的 DDTMA⁺-蒙脱石而言,随着阳离子表面活性剂加入量的提高,复合产物的 XRD 结果揭示出至少存在三种有机离子的排列方式: d 值为 1.47 nm 的 HR_{12-0.2CEC} 和 HR_{12-0.5CEC} 样品,对应着平卧单层排列; d 值为 1.70 nm 的 HR_{12-0.7CEC} 样品,对应着平卧双层排列; d 值为 1.99 nm 的 HR_{12-1.0~5.0CEC} 样品,对应着假三层排列; d 值为 2.1 nm 的 HR_{12-10CEC} 样品,底面间距很接近于假三层排列,所以可能是假三层排列,但是也不排除存在倾斜单层排列的可能性。

TDITMA⁺-蒙脱石中有机离子的排列方式与 DDTMA⁺-蒙脱石相差较大。 d 值为 1.47 nm 的 HR_{14-0.2CEC} 和 HR_{14-0.5CEC} 样品,对应于平卧单层排列; d 值为 1.75 nm 的 HR_{14-1.0CEC} 样品,对应着平卧双层排列; d 值从 2.2 nm 至 2.3 nm 的 HR_{14-1.5~3.0CEC} 样品,对应着倾斜单层排列;HR_{14-5.0CEC} 及其浓度大于它的样品是由两种不同的相态组成的混合物:一种相态是由于不规则堆垛导致衍射峰弥散的混杂排列相,另外一种则是

衍射峰在 1.75 nm 且规则堆垛的平卧双层排列相。

而 HDTMA⁺-蒙脱石样品中出现了 5 个较为典型的层面间距:1.48, 1.78, 1.98, 3.05, 4.03 nm,分别对应于层间有机离子的平卧单层排列、平卧双层排列、假三层排列、倾斜单层排列和倾斜双层排列。倾斜单层排列所导致的底面间距随浓度的增加而增加,从 HR_{16-0.7CEC} 中出现的 2.24 nm 可以增大到 HR_{16-2.0CEC} 的 3.05 nm。3.05 nm 可以视为柱撑蒙脱石中有机离子倾斜单层排列所能达到的最大底面间距,此时,烷基链与蒙脱石结构单元层层面的所成的夹角最大,约为 56°。值得注意的是,0.7~2.0CEC 浓度范围内,主衍射峰明显的宽化,说明存在多相态共存的情况,甚至可能发生有平卧排列层与未交换的蒙脱石层间层排列等一些复杂的情况。由于 HR_{16-2.2CEC} 样品的 4.03 nm 的 (002) 衍射峰 d 值 1.98 nm 与假三层排列的衍射峰 d 值相近,因此,不能排除体系中可能含有假三层排列柱撑蒙脱石的混合相^[22]。

总体看来,三种不同链长烷基铵离子的柱撑蒙脱石均各有不同的排列演化路径,随着柱撑液浓度提高,DDITMA⁺-蒙脱石中有机离子的排列演化为:平卧单层→平卧双层→假三层排列;TDITMA⁺-蒙脱石中有机离子的排列演化为:平卧单层→平卧双层→倾斜单层→不规则堆垛+平卧

双层;HDTMA⁺-蒙脱石的为:平卧单层→平卧双层→倾斜单层→倾斜单层+假三层→倾斜双层(+假三层)。此外,从衍射图中可以看出,含有不同排列方式的复合产物可以以多相共存的形式存在,例如 TDTMA⁺-蒙脱石的高柱撑浓度样品中存在平卧双层和不规则堆垛相的混合;HDTMA⁺-蒙脱石中的 HR_{16-0.7CEC}和 HR_{16-2.0CEC}分别出现了平卧双层和倾斜单层、倾斜单层和假三层排列的混合相。

2.3 不同排列方式的影响因素

有机离子在蒙脱石层间域内的排列方式是随着柱撑剂加入量的逐步增加,即柱撑液浓度逐渐增大而逐步发生变化,这表明柱撑浓度的变化能够影响层间有机离子排布方式。可以推测为随着柱撑液浓度增大,有利于有机离子向粘土矿物层间域内运移,导致蒙脱石层间有机离子的堆垛增加。明显地,在同一个系列的反应过程中,柱撑液浓度决定了有机离子在层间域内的排列方式和演化模式。这说明只有达到一定浓度条件的时候,柱撑液才能够为有机离子的各种排列方式提供相应的插层动力。

由于三种阳离子表面活性剂各自对应的柱撑蒙脱石随着柱撑剂加入量的增加,每一系列的产物有着不同的排列方式及各自不同的发展演化过程,这种不同可以明确地归结为柱撑剂(阳离子表面活性剂)性质的不同。鉴于三种柱撑离子均为结构相同的烷基季铵离子,所不同的只是烷基链上碳原子数量分别为 12, 14, 16, 所以可以推断烷基链长度的不同导致了有机离子在蒙脱石层间域内产生不同排列方式和演化过程。由于实验中柱撑液的浓度已经远远超过了表面活性剂形成胶

粒、胶束的临界胶束浓度(CMC)(DDTMAB 的 CMC 为 1.6×10^{-2} mol/L, 另外两个与其近似), 所以有机阳离子表面活性剂离子在溶液中均是以胶束的形式存在, 多年来对胶束的微观结构研究认为: 随着表面活性剂浓度增加, 胶束的结构将出现从球状胶束到棒状胶束、层状胶束的转化, 直径可达 1 ~ 10 nm^[23]。不同表面活性剂形成胶束的大小与有机柱撑蒙脱石层间域的大小之间的关系还有待进一步的研究和确认。

3 结 论

由于烷基链中所含的碳原子数目不同, 三种长链季铵离子对蒙脱石的柱撑效果是不同的: DDTMA⁺在蒙脱石层间域内可形成三种不同排列方式: 平卧单层、平卧双层和假三层排列; TDTMA⁺与 DDTMA⁺在低浓度条件下形成的前两种排列方式相同, 而第三种则不同, 为倾斜单层排列; HDTMA⁺有机柱撑产物除综合了前两者的排列方式外, 还具有倾斜双层排列方式。不同排列方式的复合产物可以多相共存。

随着柱撑剂浓度的增加, 三种长链季铵离子在蒙脱石层间域内的排列方式的演化不同。DDTMA⁺-蒙脱石中有机离子的排列演化为: 平卧单层→平卧双层→假三层排列; TDTMA⁺-蒙脱石中有机离子的排列演化为: 平卧单层→平卧双层→倾斜单层→不规则堆垛+平卧双层; HDTMA⁺-蒙脱石的为: 平卧单层→平卧双层→倾斜单层→倾斜单层+假三层→倾斜双层(+假三层)。

层间域内有机离子从平卧单层到平卧双层排列是三种有机柱撑蒙脱石共同的特点, 随后便表现出各自不同的演化模式。

参 考 文 献:

- [1] Meier L P, Nueesch R, Madsen F T. Organic pillared clays[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 238: 24 ~ 32.
- [2] Stackmeyer M R. Adsorption of organic compounds on organophilic bentonites[J]. *Applied Clay Science*, 1991, 6: 39 ~ 57.
- [3] Krishna B S, Murty D S R, Jai Prakash B S. Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate[J]. *Applied Clay Science*, 2001, 20: 65 ~ 71.
- [4] Wang Z, Pinnavaia T J. Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane[J]. *Chem Mater*, 1998, 10: 3769 ~ 3771.
- [5] Pinnavaia T J. Intercalated Clay Catalysts[J]. *Science*, 1983, 220: 365 ~ 371.
- [6] 蒋引珊, 张军, 方送生, 等. 利用天然矿物承载 TiO₂ 制备光催化功能材料的研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2001, 20(4): 445 ~ 448.
- [7] Wu J H, Lerner M M. Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from Na-montmorillonite and polyethers[J]. *Chem Mater*, 1993, 5: 835 ~ 838.
- [8] 戴劲草, 萧子敬, 叶玲, 等. 粘土的层间交联和多孔材料的形成条件

- [9] Lagaly G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds [J]. *Solid State Ionics*, 1986, 22:43 ~ 51
- [10] Hackett E, Manias E, Giannelis E P. Molecular dynamics simulations of organically modified layered silicates [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1998, 108:7410 ~ 7415.
- [11] Newman A C D. *Chemistry of Clays and Clay Minerals* [M]. New York: Mineralogical Society 1987. 371 ~ 373.
- [12] Klapysa Z, Fujita T, Iyi N. Adsorption of dodecyl- and octadecyltrimethylammonium ions on a smectite and synthetic micas [J]. *Applied Clay Science*, 2001, 19: 5 ~ 10.
- [13] Ijdo W L, Pinnavaia T J. Solid Solution formation in amphiphilic organic-inorganic clay heterostructures [J]. *Chem Mater*, 1999, 11: 3227 ~ 3231.
- [14] Vaia R A, Teukolsky R K, Giannelis E P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates [J]. *Chem Mater*, 1994, 6: 1017 ~ 1022.
- [15] Lagaly G. Characterization of clays by organic compounds [J]. *Clay Minerals*, 1981, 16: 1 ~ 21.
- [16] Lagaly G. Layer charge heterogeneity in vermiculites [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1982, 30:215 ~ 222.
- [17] 赵杏媛, 张有瑜主编. 粘土矿物与粘土矿物分析 [M]. 北京: 海洋出版社, 1990. 115 ~ 116, 118.
- [18] 周公度. 无机结构化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1984. 118 ~ 119.
- [19] Faridi A V, Guggenheim S. Crystal structure of tetramethylammonium-exchanged vermiculite [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45: 859 ~ 866.
- [20] Brindley G W, Moll W F. Complexes of natural and synthetic Ca-montmorillonites with fatty acids [J]. *Am Miner*, 1965, 50: 1355 ~ 1370.
- [21] Choy J H, Kwak S Y, Han Y S, *et al.* New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions [J]. *Materials Letters*, 1997, 33: 143 ~ 147.
- [22] 朱建喜, 何宏平, 郭九皋, 等. 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, 2003 (待刊).
- [23] 王云峰, 张春光, 侯万国, 等. 表面活性剂及其在油气田中的应用 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1995. 20 ~ 21.

COMPARATIVE STUDY ON THE AGGREGATION OF DIFFERENT LONG-CHAIN ALKYLAMMONIA IN MONTMORILLONITE

ZHU Jian-xi, HE Hong-ping, GUO Jiu-gao, YANG Dan, XIE Xian-de

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The orientation of quaternary ammonium cation in the interlayer of organic pillared montmorillonite prepared at different concentrations of DDTMAB, TDTMAB, HDTMAB has been studied using X-ray powder diffraction (XRD). The arrangement model and transmutation of DDTMA⁺, TDTMA⁺ and HDTMA⁺ in the interlayer of montmorillonite were different. The arrangement model of DDTMA⁺ in the interlayer of montmorillonite changes in the order of lateral-monolayer → lateral-bilayer → pseudotrilayer; TDTMA⁺ changes in the order of lateral-monolayer → lateral-bilayer → paraffin-type monolayer → random stacking + lateral-bilayer, and HDTMA⁺ changes in the order of lateral-monolayer → lateral-bilayer → paraffin-type monolayer → pseudotrilayer → paraffin-type-bilayer. These differences are mainly due to the difference in length of alkyl chain.

Key words: montmorillonite; organic pillared montmorillonite; quaternary ammonium salt; aggregation