

# CTMAB 和 PDMDAAC 有机改性膨润土的制备及其表征

于海琴<sup>1,2</sup>, 闫良国<sup>3</sup>, 辛晓东<sup>3</sup>, 杜斌<sup>3</sup>, 魏琴<sup>2</sup>, 范玉华<sup>1</sup>, 毕彩丰<sup>1\*</sup>

1. 中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100
2. 济南大学化学化工学院, 山东 济南 250022
3. 济南大学资源与环境学院, 山东 济南 250022

**摘要** 以天然膨润土为原料, 进行提纯钠化, 得到钠化膨润土, 测定了其膨胀容、膨润值、胶质价、吸蓝量、阳离子交换容量等指标, 使提纯钠化后的膨润土性能更加优越。分别以溴化十六烷基三甲基铵(CTMAB)和聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMDAAC)作为有机插层剂制备了两种有机改性膨润土, 通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)和 BET 表面积及孔隙度分析对改性膨润土进行表征。XRD 结果表明 CTMAB 和 PDMDAAC 有机改性膨润土具有膨润土的特征衍射峰,  $d_{001}$  值分别增大到 1.89 和 1.45 nm, 结合 FTIR 谱图中  $\text{CH}_2$  振动峰的出现, 说明两种插层剂已经进入膨润土层间。有机改性膨润土的比表面积、孔隙体积和平均孔径相比钠化膨润土均有所降低。

**关键词** 膨润土; 溴化十六烷基三甲基铵; 聚二甲基二烯丙基氯化铵; X射线衍射; 傅里叶变换红外光谱  
**中图分类号**: O657 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)05-1393-05

## 引言

膨润土是一种储量丰富、价格低廉的天然黏土矿物材料, 因具有表面吸附作用、层间阳离子交换能力、孔道过滤功能和特殊纳米结构-效应等特性, 膨润土的改性及其在环境污染控制和修复中的应用已成为国内外研究热点之一, 主要被用于废水净化、油污处理、城市垃圾处理、空气废气净化和放射性废物处理等<sup>[1-4]</sup>。膨润土是 2:1 型层状含水硅酸盐矿物, 每个晶胞由两个 Si-O 四面体中间夹一个 Al-O 八面体组成, 表面的 Si-O 结构具有较强亲水性, 通过有机改性可以使其表面基团由亲水性转变成疏水性, 提高对有机类污染物的吸附能力<sup>[4-11]</sup>。因此, 可用插层复合法将有机物(高聚物或单体)插入膨润土的层间, 不仅提高其无机相与有机相之间的相容性, 同时也使膨润土的层间距增大, 从而改善其选择吸附性能<sup>[12-15]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司), D/MAX 2200X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司), ASAP 2020 表面及孔隙度分析仪(美国 Micromeritics 公司), TG16 高速离心机(湖南凯达科学仪器公司)。

膨润土(山东潍坊坊子膨润土厂); 氯化钠(AR, 天津市北方天医化学试剂厂); 溴化十六烷基三甲基铵(AR, 天津市北方天医化学试剂厂); 聚二甲基二烯丙基氯化铵(40% 工业品, 山东滨州嘉源环保有限责任公司)。

### 1.2 有机膨润土的制备

#### (1) 膨润土的水洗提纯

称取 100.0 g 膨润土原土, 放入烧杯中, 加入 1.0 L 蒸馏水, 搅拌 2 h, 静置。待分层后, 弃去  $\geq 2 \mu\text{m}$  的杂质, 取出上清液, 即为膨润土悬浮液。80℃ 干燥, 研磨, 过 100 目筛, 备用。

#### (2) 膨润土的钠化

将水洗提纯后的膨润土加入到 2.5 L 0.50 mol·L<sup>-1</sup> NaCl 溶液中, 搅拌 24 h, 静置。分层后, 吸出上清液; 为保证充分钠化, 再加入 2.5 L 0.50 mol·L<sup>-1</sup> NaCl 溶液, 搅拌 12 h, 静置, 弃去上清液。用去离子水重复洗涤所得到的固体, 直至多余的氯离子洗涤干净, 用 AgNO<sub>3</sub> 溶液加以验证。

收稿日期: 2010-07-22, 修订日期: 2010-11-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(21075052, 20971115), 山东省中青年科学家科研奖励基金项目(2008BS09008), 山东省高等学校科技计划项目(J08LC06), 山东省科技攻关计划项目(2010GSF10628)和济南市科技发展计划项目(201004015)资助

作者简介: 于海琴, 女, 1972年生, 济南大学化学化工学院副教授 e-mail: yanyu-33@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: bcfeng@ouc.edu.cn

所得固体于 80 °C 干燥, 研磨, 过 100 目筛, 备用。

### (3) 有机膨润土的制备

以提纯钠化的膨润土为基质, 分别以溴化十六烷基三甲基铵(CTMAB)和聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMAAC)作为有机插层改性剂, 制备两种有机膨润土。

称取 10.00 g 钠化膨润土, 加入等于其阳离子交换容量的改性剂, 在室温下振荡 24 h, 产物经过多次洗涤, 直至滴加 0.1% 的  $\text{AgNO}_3$  溶液无沉淀。分离后的产物在 80 °C 烘干, 105 °C 活化 1 h, 研磨过筛 100 目, 制得有机膨润土。

### 1.3 钠化膨润土性能测试

按照中华人民共和国建材行业标准 JC/T 593-1995 对膨润土钠化改型产品的性能进行测试, 主要测定膨胀容、膨润值、吸蓝量和阳离子交换容量等。

### 1.4 红外光谱分析

用 Perkin-Elmer Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪测试, 采用 KBr 压片法。

### 1.5 X 射线衍射分析

以 X 射线衍射仪连续记谱进行扫描, Cu 靶,  $K\alpha$  辐射源。

### 1.6 BET 表面积及孔隙度分析

用 Micromeritics ASAP 2020 表面及孔隙度分析仪, 使用  $\text{N}_2$  为吸附质, 在 77 K 进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钠化膨润土的性能测试结果

表 1 为钠化膨润土的性能指标。

Table 1 Physical performance of the natural and Na exchanged bentonite

吸附剂	膨胀容/( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	膨润值/( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	胶质价/( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	吸蓝量/( $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	阳离子交换容量/( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )
膨润土原土	12	5	73	0.328	0.416
提纯钠化膨润土	20	24	100	0.387	0.882

从表 1 结果可以看出, 膨润土经提纯、钠化后, 膨胀容、膨润值、胶质价、吸蓝量、阳离子交换容量均有大幅度提高, 性能更优越, 所以在下面的实验中选用提纯、钠化后的膨润土为基质进行有机改性。

### 2.2 红外光谱分析

膨润土原土, 钠化膨润土和两种有机膨润土的红外谱图

如图 1 所示, 由图 1 可见, 改性后的膨润土的红外光谱峰形与膨润土原土基本一致, 说明插层过程中膨润土基本骨架没有明显变化。均出现了典型的膨润土吸收峰, 3 431~3 440  $\text{cm}^{-1}$  附近较宽的吸收峰属于膨润土层间吸附水的羟基伸缩振动吸收峰, 1 630~1 637  $\text{cm}^{-1}$  附近吸收带为层间吸附水的羟基弯曲振动吸收峰, 1 035~1 039  $\text{cm}^{-1}$  范围宽而长的吸收

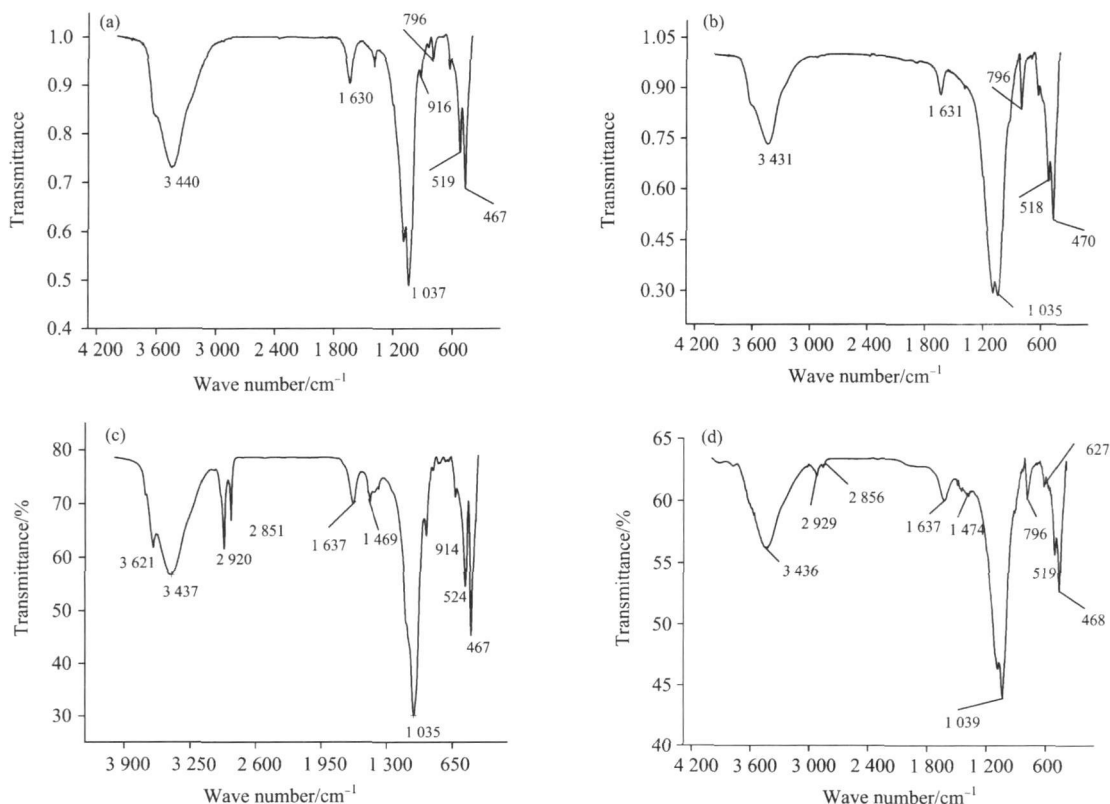


Fig 1 FTIR spectra of natural bentonite (a), Na-bentonite (b), CTMAB-bentonite (c) and PDMAAC-bentonite (d)

峰归属于膨润土晶格中八面体 Si—O—Si 的收缩振动吸收峰, 518~ 524  $\text{cm}^{-1}$  为 Si—O—Al 的弯曲振动吸收峰, 467~ 470  $\text{cm}^{-1}$  处吸收带为 Si—O—Si 弯曲振动吸收峰。

如图 1(c) 和 (d), 与原土对比, 经过有机插层剂改性后的有机膨润土的红外光谱图发生了以下主要变化: 在 2 920~ 2 929  $\text{cm}^{-1}$  附近及 2 856  $\text{cm}^{-1}$  附近出现的两个吸收峰归属于有机插层剂中  $\text{CH}_2$  的不对称伸缩振动和对称伸缩振动, 1 469~ 1 474  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰属于有机插层剂分子中  $\text{CH}_2$  的弯曲振动。这些峰的出现, 说明 CTMAB 分子和 PDMDAAC 分子已进入膨润土层间。

### 2.3 X 射线衍射分析

X 射线衍射是进行膨润土及其改性产物分析的重要手段之一, 可由 X 衍射曲线根据布拉格公式计算膨润土层间距  $d_{001}$  的大小。XRD 结果如图 2 和表 2, 图 2 的图谱中峰形尖

锐, 说明膨润土结晶度较高, 特征峰低角度一侧较陡, 高角度一侧舒缓, 这是薄晶体的衍射特征。

通常认为<sup>[2,3]</sup>,  $d_{001}$  值在 1.2~ 1.3 nm 为钠质膨润土; 1.3~ 1.4 nm 为钠钙质膨润土; 1.4~ 1.5 nm 为钙质膨润土; 1.5~ 1.6 nm 为钙质膨润土。膨润土原土样品  $d_{001}$  为 1.54 nm, 为钙质膨润土, 钠化膨润土的  $d_{001}$  为 1.24 nm, 符合理论值。钙质膨润土层间主要对应的阳离子是钙镁离子, 提纯钠化后, 层间的钙镁离子完全被较小半径的钠离子所取代, 从而导致层间距由 1.54 nm 降低至 1.24 nm, 说明原土由钙质膨润土转化为钠质膨润土, 钠化效果比较好。

采用 CTMAB 和 PDMDAAC 将钠质膨润土进行有机改性后,  $d_{001}$  层面衍射角均向低角度方向偏移, 层间距  $d_{001}$  值相应增大到 1.89 和 1.45 nm。证明 CTMAB 和 PDMDAAC 有机物已经与膨润土层间钠离子置换, 并进入到膨润土层间。

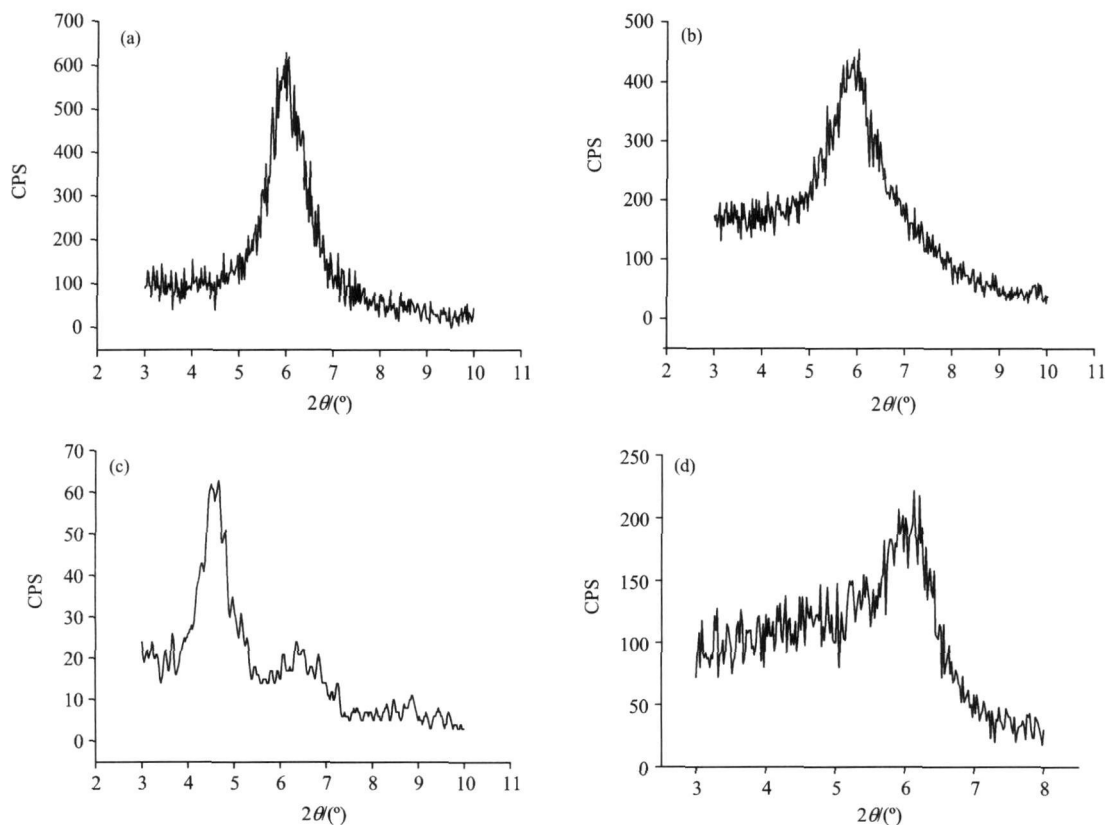


Fig 2 The X-ray diffraction pattern of raw bentonite (a), Na-bentonite (b), CTMAB-bentonite (c) and PDMDAAC-bentonite (d)

Table 2 The values of  $2\theta$  and  $d_{001}$  of bentonites

吸附剂	$2\theta / (^\circ)$	$d_{001} / \text{nm}$
天然膨润土	6.04	1.54
钠化膨润土	7.10	1.26
CTMAB-膨润土	4.66	1.89
PDMDAAC-膨润土	6.09	1.45

### 2.4 BET 比表面及孔隙度计算

膨润土原土、钠化土和两种有机改性土的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线在液氮温度 77 K 下、相对压力  $P/P_0 > 0.42$ , 开始出现缓慢上升的趋势, 且吸附-脱附等温线不重合(出现明显的

滞后回归现象), 属于典型的 H3 型迟滞回线。H3 型迟滞回线由片状颗粒材料, 如粘土, 或由缝形孔材料给出, 在较高相对压力区域没有表现出任何吸附限制。

几种膨润土的孔径分布曲线均呈现不规则的几个小峰, 主要集中在 3~ 4 nm 范围内的中孔。4 nm 附近的峰是膨润土的堆砌孔道, 3.6 nm 附近的峰是有机物进入膨润土层间所形成的中孔, 2.5 nm 附近的峰是有机物插入形成的孔道, 这几种类型的孔道在材料中占很大比例, 且呈可几分布。

表 3 为膨润土样品的 BET 比表面测定法测定的数据结果。两种有机膨润土的比表面积低于钠化膨润土, 说明有机物大分子进入膨润土层间和覆盖其表面, 阻塞了层间孔道,

减小了比表面积。钠化膨润土经有 CTMAB 和 PDMDAAC 改性后, 孔隙体积和平均孔径减小。

Table 3 Summary of BET analysis results of bentonites

吸附剂	比表面积 $/(m^2 \cdot g^{-1})$	孔隙体积 $/(cm^3 \cdot g^{-1})$	平均孔径 /nm
原土	10 15	0 030 71	3 515
钠化膨润土	31 67	0 060 75	7 672
CTMAB-膨润土	4 422	0 017 99	3 118
PDMDAAC-膨润土	5 123	0 027 89	4 234

### 3 结 论

(1) 对天然膨润土进行提纯、氯化钠钠化, 测定了膨胀容、膨润值、胶质价、吸蓝量、阳离子交换容量等指标, 提纯钠化后性能提高。(2) FTIR, XRD 和 BET 表征结果表明 CTMAB 和 PDMDAAC 插层剂已经进入到膨润土层间, 与目标产物相一致。

### References

- [ 1 ] WU Ping-xiao(吴平霄). Clay Minerals and Environmental Remediation(黏土矿物材料与环境修复). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2004.
- [ 2 ] Yariv S, Cross H. Organo-Clay Complexes and Interactions. New York: Marcel Dekker, 2002.
- [ 3 ] Bergaya F, Theng B K G, Lagaly G. Handbook of Clay Science. Amsterdam: Elsevier, 2006.
- [ 4 ] ZHU Li-zhong, CHEN Bao-liang(朱利中, 陈宝梁). Preparation of Organobentonite and its Application in Pollution Control(有机膨润土及其在污染控制中的应用). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2006.
- [ 5 ] WANG Wei-qing, FENG Qi-ming, DONG Fa-qin, et al(王维清, 冯启明, 董发勤, 等). Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2010, 38(4): 684.
- [ 6 ] Yan L, Wang J, Yu H, et al. Applied Clay Science, 2007, 37: 226.
- [ 7 ] Akcay M. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 280(2): 299.
- [ 8 ] Zhu L, Chen B, Tao S, et al. Environmental Science Technology, 2003, 37: 4001.
- [ 9 ] Sánchez-Martín M J, Rodríguez-Cruz M S, Sánchez-Camazano M. Water Research, 2003, 37(13): 3110.
- [ 10 ] SU Jin, WANG Qing-ping, JIN Xia-ying, et al(苏锦, 王清萍, 金晓英, 等). Environmental Pollution & Control(环境污染与防治), 2010, 32(3): 39.
- [ 11 ] SUN Hong-liang, ZHU Li-zhong(孙洪良, 朱利中). Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报), 2010, 30(5): 1037.
- [ 12 ] Komadel P. Clay Miner, 2003, 38: 127.
- [ 13 ] Shen Y H. Chemosphere, 2001, 44: 989.
- [ 14 ] Yapar S, Özbudak V, Dias A, et al. Journal of Hazardous Material, 2005, 121: 135.
- [ 15 ] Lin S-H, Juang R-S. Journal of Hazardous Material, 2002, 92: 315.

# Synthesis and Characterization of CTMAB and PDMDAAC Modified Organobentonite

YU Hai-qin<sup>1,2</sup>, YAN Liang-guo<sup>3</sup>, XIN Xiao-dong<sup>3</sup>, DU Bin<sup>3</sup>, WEI Qin<sup>2</sup>, FAN Yue-hua<sup>1</sup>, BI Cai-feng<sup>1\*</sup>

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Ji'nan 250022, China

3. School of Resources and Environmental Sciences, University of Jinan, Ji'nan 250022, China

**Abstract** The natural bentonite was purified and changed to sodium form by NaCl via exchange reaction. Their characteristics, such as swelling volume, swelling value, colloid valence, ethylene blue adsorbed and cation exchange capacity, were measured. The results indicate that the property of Na-bentonite is better than that of natural bentonite. Using cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB) and homopolymer of dimethyldiallylammomium chloride (PDMDAAC) as organo-intercalating reagents, two organic modified bentonites were prepared and characterized by Fourier transform infrared (FTIR), X-ray powder diffraction (XRD) and BET surface area. The XRD results showed that the CTMAB-bentonite and PDMDAAC-bentonite had typical X-ray diffraction peaks, and the  $d_{001}$  values increased to 1.89 and 1.45 nm, respectively. Combined with the results of FTIR, the modified reagents had been intercalated to the layer of bentonite. The BET areas, pore volumes and average pore diameters of the two organo-bentonites were decreased as compared to that of Na-bentonite.

**Keywords** Bentonite; Cetyltrimethylammonium bromide; Homopolymer of dimethyldiallylammomium chloride; XRD; FTIR

(Received Jul. 22, 2010; accepted Nov. 2, 2010)

\* Corresponding author