科学通报 2008 年 第 53 卷 第 21 期: 2624 ~ 2629
论 文
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

氨丙基三乙氧基硅烷嫁接蒙脱石的制备与表征

沈伟[①②], 何宏平[①*], 朱建喜[①], 袁鹏[①], 马月红[①②], 梁晓亮[①②]

① 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;
② 中国科学院研究生院, 北京 100049
* 联系人, E-mail: hehp@gig.ac.cn

2008-03-13 收稿, 2008-05-23 接受
中国科学院知识创新工程重要方向(批准号: KZCX2-YW-112)、国家杰出青年科学基金(批准号: 40725006)和国家自然科学基金(批准号: 40572023)资助项目

摘要 采用有机硅烷(氨丙基三乙氧基硅烷)对蒙脱石及其酸化土进行嫁接改性, 制备了有机硅嫁接蒙脱石, 并利用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶转换红外光谱(FTIR)和热重分析(TG)等技术对有机硅嫁接蒙脱石的结构进行了表征. XRD 结果表明, 有机硅烷嫁接产物的层间距明显增大, 说明有机硅烷进入了蒙脱石及其酸化土的层间, 并以双层排列方式存在于蒙脱石及其酸化土的层间域内. TG 结果表明, 酸化处理会降低蒙脱石的热稳定性, 但通过对其进行有机硅烷嫁接改性后, 不仅能够提高产物的热稳定性, 而且能够改变蒙脱石及其酸化土表面与端面的亲和性.

关键词
蒙脱石
酸活化
氨丙基三乙氧基硅烷
嫁接反应

蒙脱石是地表分布最为广泛的黏土矿物之一, 它具有纳-微米级的粒径、大比表面积、层间离子的可交换性等物化性能, 因此, 人们可以通过物理化学方法在蒙脱石的层间插入或在表面嫁接一些带有特殊官能团的离子或分子, 从而实现对其表面的修饰和性能调控[1]. 近年, 随着纳米技术的兴起, 蒙脱石基纳米复合材料的制备和应用促进了材料科学的飞速发展, 如以有机改性(或称有机插层、有机柱撑)蒙脱石为基体, 通过蒙脱石-聚合物纳米复合材料[2], 可以显著提高其光学性能、热稳定性能[3]、流变性能和机械性能[4]. 大量的研究表明, 经有机改性后, 蒙脱石的亲水性表面转变为疏水性表面并提高了其层间有机碳含量, 从而使其对有机污染物的吸附能力显著提高[5,6].

虽然有机改性蒙脱石在纳米复合材料的制备、污染环境的治理与修复等领域展示了巨大的应用前景, 但由于目前在有机改性蒙脱石的制备中, 主要采用离子型表面活性剂(如季铵盐), 通过离子交换反应将表面活性剂离子引入蒙脱石层间(少量可吸附在蒙脱石的外表面)[7~9], 因此, 蒙脱石的硅氧烷型外表面及其端面由断键产生的硅烷醇(-SiOH)、铝醇(-AlOH)仍呈现明显的亲水性, 这必然会影响有机物大分子与蒙脱石间的结合, 从而影响相关材料的性能[1]. 为了进一步改善黏土矿物基纳米复合材料的性能, 有机硅烷嫁接是目前黏土矿物基纳米复合材料制备中的关键技术之一. 最近, 有少数国外研究人员开始探索用有机硅烷嫁接的方法来修饰和改性黏土矿物的表面[10~13]. 此外, 由于酸化作用可以使蒙脱石的有效孔洞和表面断键增多, 从而可以镶嵌并滞留外来粒径相适宜的物质(如污染物等)或进行表面吸附[14]. 对蒙脱石进行酸化可以使其比表面积增加, 并导致大量断键的产生[15], 但其并没有改变蒙脱石表面的亲水性. 因此, 为了进一步改变其表面亲和性, 我们采用有机硅烷嫁接的方法实现对蒙脱石及其酸化处理产物表面的修饰和改性.

本文进行了有机硅烷与蒙脱石及其酸化土嫁接的实验研究, 并对经有机硅烷嫁接后产物的结构和表面性能进行了表征, 揭示了嫁接反应条件、蒙脱石及其酸化土的结构特征对有机硅烷嫁接反应及嫁接产物结构与性能的影响.

1 实验

1.1 样品制备

实验用蒙脱石样品(Na-MMT)为南海钙基蒙脱石(Ca-MMT)，晶体化学式为$(Na_{0.009}Ca_{0.193}Mg_{0.064})(Al_{1.440}Fe_{0.086}Mg_{0.475})(Si_{3.96}Al_{0.04})O_{10}(OH)_{10}\cdot nH_2O$，其阳离子交换容量(CEC)为 60 mmol/100 g. 按其质量的8%加入无水碳酸钠，用 JSF-400 搅拌砂磨机搅拌 3 h，然后在反应悬浊液中加入数滴稀盐酸溶液，以除去CO_3^{2-}. 将该悬浊液用 TL-5.0 台式离心机以 3500 r/min 离心 7 min，以去离子水洗涤至近中性；用 DZF-6020 型真空智能干燥箱在 105℃条件下烘干，研磨，过 200 目筛，备用.

有机硅烷：选用具有 3 个官能团的氨丙基三乙氧基硅烷(APS)，图 1 为其结构示意图.

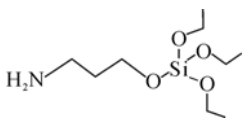


图 1 有机硅烷(APS)结构示意图

酸化蒙脱石的制备：酸化蒙脱石的制备参照文献[16]中的方法，酸化产物分别记为：MMT-2.5%, MMT-5%, MMT-7.5%, MMT-10%, MMT-12.5%, MMT-2.5%表示经体积浓度为 2.5%的硫酸活化处理获得的酸化蒙脱石，其他依次类推.

有机硅烷嫁接蒙脱石的制备：先将有机硅烷(2 g)加入 200 mL 酒精与水的混合液中(体积比为 75/25)，然后加入蒙脱石或酸化蒙脱石(2.5 g)，在 80℃条件下下搅拌 8~12 h. 反应产物用与嫁接反应相同的酒精-水混合液漂洗 8~12 次，以除去残留在样品中的未反应的有机硅. 在 50℃条件下烘干，产物分别记为：MMT-APS，MMT-2.5%-APS，MMT-5%-APS，MMT-7.5%-APS, MMT-10%-APS 和 MMT-12.5%-APS.

1.2 样品的表征

红外光谱分析采用 Bruker Vector 33 型红外谱仪，测量范围为 400~4000 cm^{-1}，采用 KBr 压片法，KBr 在测试前经红外灯干燥. XRD 分析采用英国 Bede D1 衍射仪，CuKα 辐射，管电压 35 kV，管电流 30 mA，扫描范围为 1°~60°，扫描速度 4°/min. TG 分析采用德国 NETZSCH 公司的 STA 409PC 热重分析仪，加热范围为 30~900℃，升温速率为 15℃/min，N_2 流速 60 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 是蒙脱石及其酸化土的 XRD 图. Na-MMT 的底面间距 $d_{(001)}$为 1.26 nm. 经不同浓度酸活化处理后，$d_{(001)}$值略有增大，为 1.51 nm 左右，但蒙脱石的(001)衍射峰依然清晰可见，说明蒙脱石的层状结构没有被破坏.

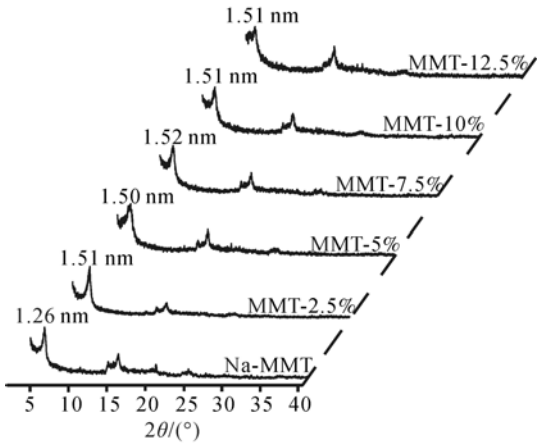


图 2 蒙脱石及其酸化土的 XRD 图谱

蒙脱石及其酸化土经有机硅烷嫁接改性后的 XRD 图(图 3)显示，经有机硅烷嫁接后产物的 $d_{(001)}$值比 Na-MMT 和相应的酸化蒙脱石的 $d_{(001)}$值有显著增大. 扣除蒙脱石结构单元层(TOT 层)厚度(0.96 nm)后得到经有机硅烷嫁接改性后，蒙脱石及其酸化土的净层间高度分别为：0.99 nm (MMT-APS), 1.16 nm (MMT-2.5%-APS), 1.17 nm (MMT-5%-APS), 1.14 nm (MMT-7.5%-APS), 1.19 nm (MMT-10%-APS)和 1.2 nm (MMT-12.5%-APS)，即其有机相的高度约为 1.1 nm,

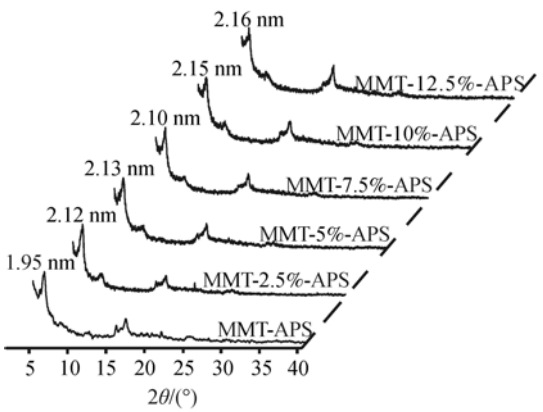


图 3 蒙脱石及其酸化土经有机硅烷嫁接改性后的 XRD 图谱

表明 APS 已经进入蒙脱石层间, 同时对于单层高度为 0.46 nm[17]的 APS 来说, 单层排列模式是不可能产生如此大的净层间高度的. 因此我们推测其可能的排列方式是在蒙脱石及其酸化土的层间域内形成了双层排列.

2.2 FTIR 分析

为了进一步证明有机硅烷与蒙脱石及其酸化土发生的嫁接作用, 我们对样品进行了 FTIR 测试. 图 4 为蒙脱石原样及其酸化土的 FTIR 谱图, 在图中, 仅出现了蒙脱石的 3623 cm^{-1} 羟基伸缩振动吸收峰和 3433 cm^{-1} 层间水伸缩振动吸收峰, 并没有出现有机基团的特征吸收峰. 图 5 为蒙脱石及其酸化土经有机硅烷嫁接改性后的 FTIR 谱图, 与图 4 相比, 不仅出现了蒙脱石的 3623 cm^{-1} 羟基伸缩振动吸收峰和 3433 cm^{-1} 层间水伸缩振动吸收峰, 而且在 3370~3360 和 3310~3300 cm^{-1} 处出现了 N—H 键的非对称伸缩振动吸收峰, 在 2926 和 2854 cm^{-1} 处分别出现了亚甲基(—CH_2)的非对称伸缩振动和对称伸缩振动, 表明在嫁接产物中存在 APS. 此外, 在图 5 中, APS 的特征吸收峰在经有机硅烷嫁接后的酸化土系列样品的红外谱图中的强度要明显高于在 MMT-APS 样品中的强度, 表明酸化处理有利于有机硅烷在蒙脱石中的负载或嫁接反应的发生. 这主要是由于蒙脱石经酸化处理后, 使得其表面断键、比表面积和有效孔洞逐渐增多[14,16], 表面断键的增加, 有利于有机硅烷与蒙脱石表面缩合反应的发生[18,19], 而比表面积和有效孔洞的增加则使蒙脱石对有机硅烷吸附能力提高. 可见, 对蒙脱石进行酸活化预处理对嫁接产物中有机硅烷含量的提高有着重要影响.

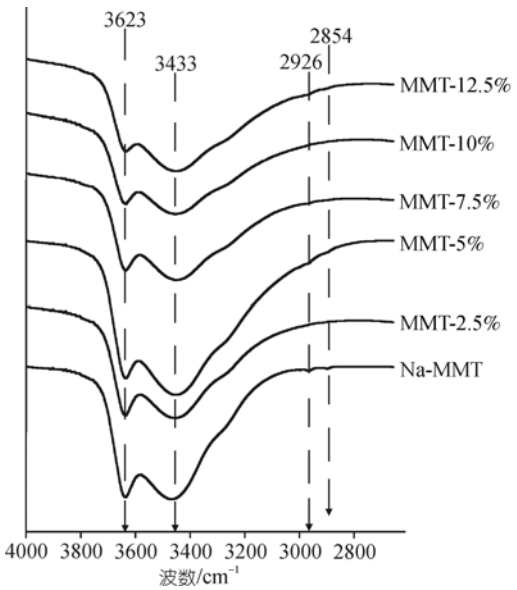


图 4 蒙脱石及其酸化土的 FTIR 谱图

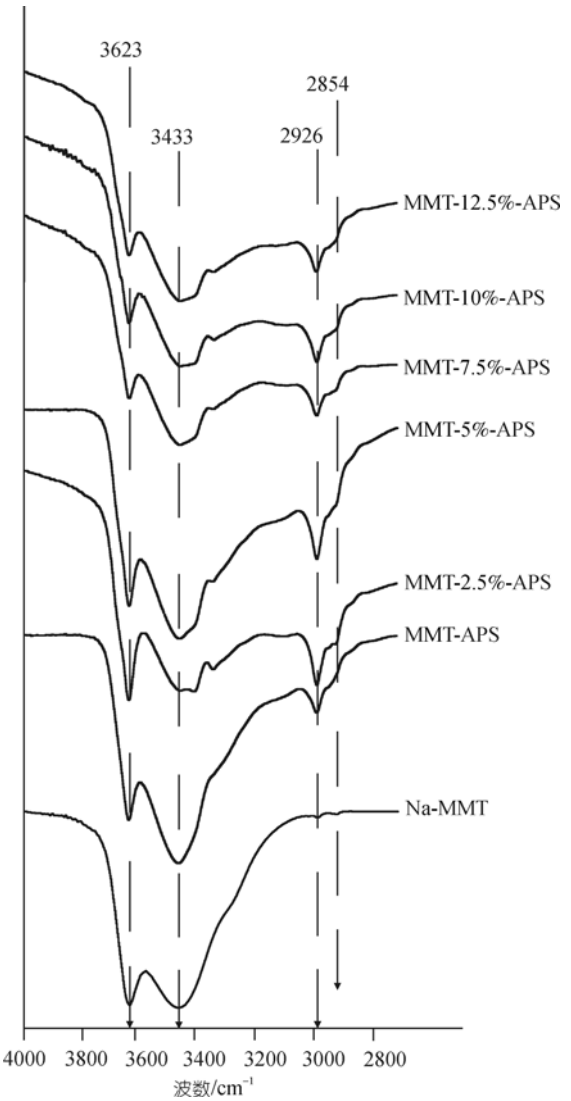


图 5 蒙脱石及其酸化土经有机硅烷嫁接改性后的 FTIR 谱图

2.3 TG 分析

热重分析为测量嫁接产物中有机硅烷及物理吸附水的含量提供了简便而有效的方法. 表 1 和图 6 是蒙脱石和酸化蒙脱石的 TG 和 DTG 分析结果, 对于蒙脱石原样(Na-MMT), 只在 56 和 639℃处出现了 2 个峰, 前者对应于蒙脱石表面吸附水和层间水的脱失, 后者则为蒙脱石结构羟基的脱失. Na-MMT 在 150~440℃之间的失重量仅为 0.98%, 可能是由层间水或

表 1　蒙脱石及其酸化土的热重分析结果

样品	第一步		第五步	
	T/℃	失重量(%)	*T*/℃	失重量(%)
Na-MMT	56	6.68	639	5.26
MMT-2.5%	128	6.76	633	2.25
MMT-5%	140	6.53	624	2.14
MMT-7.5%	125	6.18	621	1.90
MMT-10%	126	4.31	607	1.60
MMT-12.5%	130	3.49	605	1.61

层间阳离子的配体水的脱失所致. 因此, 在有机硅烷嫁接的蒙脱石中, 该温度区间(150~440℃)的失重主要应归属于有机硅烷的脱失和分解.

而经酸活化处理后, 蒙脱石的吸附水和层间水的脱失温度略有升高, 分别为 128℃(MMT-2.5%), 140℃(MMT-5%), 125℃(MMT-7.5%), 126℃(MMT-10%), 130℃(MMT-12.5%). 这是由于在酸的作用下, 有部分八面体阳离子(如 Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+})溶出, 从而增加蒙脱石的永久电荷, 导致蒙脱石对极性水分子的作用力增加, 使得吸附水不易脱失. 但在图 6 中, 经酸活化处理后的蒙脱石的脱羟温度有所下降, 同时, 与吸附水和结构羟基相应的脱失量也明显比蒙脱石原样要少. 吸附水脱失量的减少主要是由于在酸活化处理过程中, H^+置换了蒙脱石层间的水合阳离子, 而结构羟基脱失量的减少是由于在酸化处理过程中, 结构羟基会成对脱失而形成 Lewis 和 Bronsted 酸, 从而导致蒙脱石中结构羟基量的显著减少[16,20]. 同时, 由于酸化处理过程中, 八面体阳离子(如 Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+})的溶出和结构羟基的脱失, 使得蒙脱石的局部晶体结构遭到破坏, 因此降低了它的稳定性.

表 2 和图 7 是蒙脱石及其酸化土经 APS 嫁接改性后的 TG 和 DTG 结果, 其分解可以分为 5 个步骤(如表 2 所示), 对应的峰值温度范围分别为 63~114℃, 340~355℃, 429~437℃, 533~554℃和 632~670℃. 由于蒙脱石在 200~600℃区间相对比较稳定, 没有明显的失重, 因此, 与蒙脱石及其酸化土的热分析结果相比, 在 APS 嫁接产物的 TG 和 DTG 曲线中, 200~600℃区间的失重主要与插层进入蒙脱石层间和嫁接到蒙脱石表面的 APS 相关. 340~355℃和 429~437℃2 个失重阶段主要为通过插层作用进入蒙脱石层间的有机硅烷脱失, 而 533~554℃区间的失重则归属于嫁接到蒙脱石层间有机硅烷的分解[18]. 从表 2 所示的失重量可以发现, 经酸化处理过的蒙脱石样品在嫁接反应后, APS 的含量明显提高, 一方面蒙脱石酸化

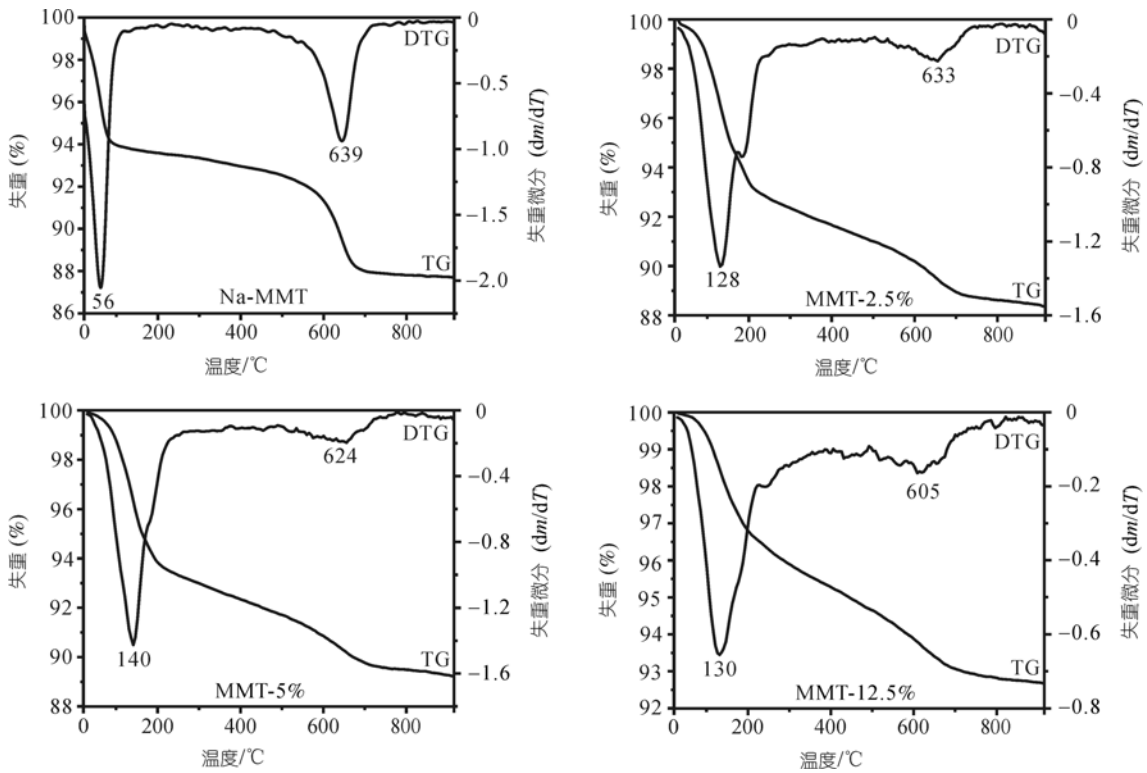


图 6　蒙脱石及其酸化土的 DTG 谱图

表 2 蒙脱石及其酸化土经有机硅烷嫁接改性后的热重分析结果

样品	第一步		第二步		第三步		第四步		第五步	
	T/℃	失重量(%)	*T*/℃	失重量(%)	*T*/℃	失重量(%)	*T*/℃	失重量(%)	*T*/℃	失重量(%)
MMT-APS	63	3.31	346	1.30	429	6.96	533	0.80	632	3.22
MMT-2.5%-APS	108	2.08	340	3.16	431	7.37	546	2.66	670	0.85
MMT-5%-APS	114	2.49	349	2.85	435	7.06	554	2.68	640	0.82
MMT-7.5%-APS	105	1.81	345	3.01	435	6.51	547	2.65	663	0.92
MMT-10%-APS	103	1.88	346	2.75	436	6.65	546	3.24		
MMT-12.5%-APS	110	2.26	355	2.63	437	5.95	550	3.22		

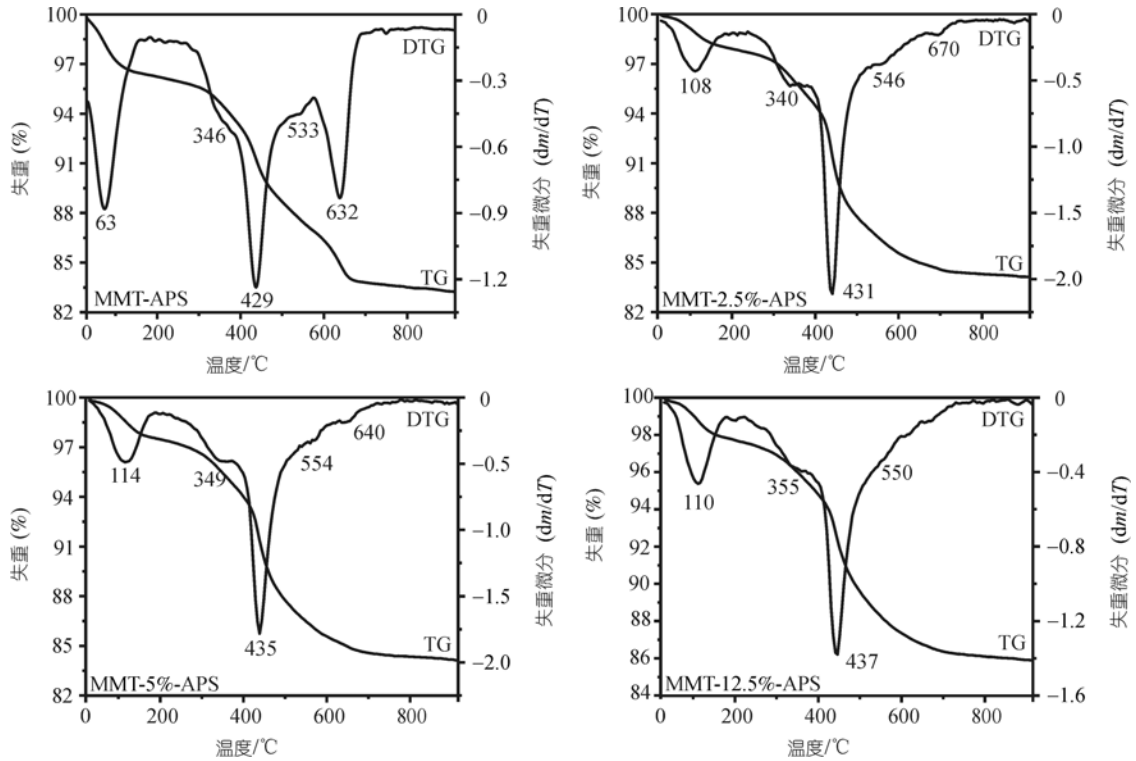


图 7 蒙脱石及其酸化土经有机硅烷嫁接改性后的 DTG 谱图

后使得其比表面积增大，有效孔洞增多，因而蒙脱石对 APS 的吸附能力明显提高[14]. 另一方面, APS 在酒精与水的混合液中易发生水解反应, APS 水解后产生的羟基不仅会与蒙脱石的表面羟基发生缩合反应, 同时也会通过 APS 间的缩合反应, 形成不同尺寸的聚合体(如: 链状、单环、多环和笼状)[21,22], 那些“尺寸”合适的聚合体可以进入蒙脱石及其酸化土的层间. 根据 XRD 的结果不难发现, 酸化处理后使得蒙脱石的 $d_{(001)}$值增大，且在悬浮液中形成层离卡房状结构[23,24], 层离结构中不仅存在可发生插层反应的层间域, 而且还存在处于类晶团聚体微粒之间表面积较大的空隙, 该空隙可作为良好的吸附反应场所. 与规则层状结构相比, 层离结构因层间域和类晶团聚体间空隙同时存在, 比表面积较大, 且有更大的孔径, 有助于聚合体进入蒙脱石层间.

对比表 1 和 2, 酸化土经 APS 嫁接改性后, 吸附水的脱失温度较酸化土本身有所降低, 分别为 108℃(MMT-2.5%-APS), 114℃(MMT-5%-APS), 105℃(MMT-7.5%-APS), 103℃(MMT-10%-APS)和 110℃(MMT-12.5%-APS). 这可能是由于 APS 进入酸化蒙脱石的层间后, 并与其表面羟基发生缩合反应, 使得酸化土的永久电荷减少, 导致蒙脱石对极性水分子的吸引力减弱.

3 结论

本文采用有机硅烷(APS)在酒精与水的混合液中

对蒙脱石及其酸化土进行嫁接改性，制备了有机硅嫁接蒙脱石. 研究结果表明，经有机硅烷嫁接改性后的蒙脱石及其酸化土的层间距较 Na-MMT 和酸化蒙脱石有明显增大，说明有机硅烷已进入蒙脱石的层间. 根据改性后蒙脱石的层间域高度及 APS 的构形，APS 在蒙脱石层间的排列模式为平卧双层. FTIR 谱和热分析结果表明，有机硅烷(APS)在酸化土中的含量明显高于在蒙脱石中的含量.

致谢　三位审稿专家提出了中肯意见和修改建议，中国科学院广州地球化学研究所樊明德博士生帮助进行 DTG 实验和分析. 在此一并深表谢意.

参考文献

1 Ray S S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. Prog Polym Sci, 2003, 28: 1539—1641[doi]
2 Wang D Y, Zhu J, Yao Q, et al. A comparison of various methods for the preparation of polystyrene and poly(methyl methacrylate) clay nanocomposites. Chem Mat, 2002, 14: 3837—3843[doi]
3 Yei D R, Kuo S W, Fu H K, et al. Enhanced thermal properties of PS nanocomposites formed from montmorillonite treated with a surfactant/cyclodextrin inclusion complex. Polymer, 2005, 46: 741—750[doi]
4 Fornes T D, Yoon P J, Hunter D L, et al. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. Polymer, 2002, 43: 5915—5933[doi]
5 Zhu L Z, Ren X G, Yu S B. Use of cetyltrimethylammonium bromide-bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water. Environ Sci Technol, 1998, 32: 3374—3378[doi]
6 Smith J A, Galan A. Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water. Environ Sci Technol, 1995, 29: 685—692[doi]
7 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. 科学通报, 2003, 48(3): 302—306
8 Xi Y F, Ding Z, He H P, et al. Structure of organoclay—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. J Coll Int Sci, 2004, 277: 116—120[doi]
9 Zhou Q, Frost R L, He H P, et al. Changes in the surfaces of adsorbed para-nitrophenol on HDTMA organoclay—the XRD and TG study. J Coll Int Sci, 2007, 307: 50—55[doi]
10 Park K W, Jeong S Y, Kwon O Y. Interlamellar silylation of H-kenyaite with 3-aminopropyltriethoxysilane. Appl Clay Sci, 2004, 27: 21—27[doi]
11 Herrera N N, Letoffe J M, Putaux J L, et al. Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites. Langmuir, 2004, 20: 1564—1571
12 Park M, Shim I K, Jung E Y, et al. Modification of external surface of laponite by silane grafting. J Phys Chem Solids, 2004, 65: 499—501[doi]
13 Isoda K, Kuroda K. Interlamellar grafting of γ-meththacryloxypropylsilyl groups on magadiite and copolymerization with methyl methacrylate. Chem Mat, 2000, 12: 1702—1707[doi]
14 温淑瑶，杨德涌，陈捷. 膨润土及其酸化土、碱处理酸化土的 X 射线衍射特征及扫描电镜下的表面特征分析. 矿物学报, 2001, 21(3): 453—456
15 王德强，郭九皋，王辅亚，等. 酸化对蒙脱石成分和结构影响的研究. 矿物学报, 1998, 18(2): 189—193
16 He H P, Guo J G, Xie X D, et al. A microstructural study of acid-activated montmorillonite from Choushan, China. Clay Min, 2002, 37: 337—344[doi]
17 Shen W, He H P, Zhu J X, et al. Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systerms. J Coll Int Sci, 2007, 313: 268—273[doi]
18 He H P, Duchet J, Galy J, et al. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane. J Coll Int Sci, 2005, 288: 171—176[doi]
19 Yuan P, Yang D, Lin Z Y, et al. Influences of pretreatment temperature on the surface silylation of diatomaceous amorphous silica with trimethylchlorosilane. J Non-Cryst Solids, 2006, 352: 3762—3771[doi]
20 何宏平，郭九皋，林鸿福，等. 酸活化蒙脱石微结构演化模式的新证据. 科学通报, 2002, 47(5): 396—400
21 Ahenach J, Cool P, Vansant E, et al. Influence of water on the pillaring of montmorillonite with aminopropyltriethoxysilane. Phys Chem Chem Phys, 1999, 1(15): 3703—3708[doi]
22 Sprung M M, Guenther F O. The partial hydrolysis of methyltriethoxysilane. J Am Chem Soc, 1955, 77(15): 3990—3996[doi]
23 Norrish K. Manner of swelling of montmorillonite. Nature, 1954, 173: 256—257[doi]
24 Benna M, Kbir-Ariguib N, Magnin A, et al. Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions. J Coll Int Sci, 1999, 218: 442—455[doi]