

文章编号:1005-0523(2011)06-0063-05

有机锂皂石的膨胀性能影响规律的研究

聂建华¹, 王 俊¹, 戴春桃¹, 郑大锋², 李平辉¹

(1. 中山职业技术学院, 广东 中山 528404; 2. 华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要:从锂皂石原矿中提纯出精矿,经不同浓度的稀盐酸处理得到层电荷数逐渐降低的锂皂石样品,然后对其进行钠化,再与十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)反应从而制得有机锂皂石。有机锂皂石在硝基苯中的黏度和红外光谱分析表明当盐酸浓度为 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,锂皂石的层状结构几乎保持不变,此时层电荷数降低到了黏度最大的临界点。有机化最佳工艺条件为:CTAB用量 1.4 CEC 、反应温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以及反应时间 12 h 。

关键词:锂皂石;层电荷数;膨胀;有机改性

中图分类号:TQ170.1

文献标志码:A

有机锂皂石是锂皂石经有机物改性后一种重要的新型精细化工材料,能在适当的有机介质中形成高质量的触变性凝胶,可广泛应用于涂料、化妆品以及医药等行业中^[1]。目前,国内研究的重心主要在于有机蒙脱石及其相关应用^[2-5],对有机锂皂石则研究得很少。锂皂石是三八面体蒙皂石族矿物,与二八面体的蒙脱石在晶体结构存在较大的差别^[6],导致有机锂皂石和有机蒙脱石在凝胶和应用性能方面也存在较大的差异;因此,开展有机锂皂石改性的理论和技术研究显得十分重要。国外关于有机锂皂石改性的研究较多^[7-10],但国内鲜见报道。有鉴于此,本文以新疆吐鲁番托克逊县榆树沟地区的锂皂石原矿为实验原料,先从中提纯出锂皂石精矿,再对其进行酸处理制取层电荷数逐渐降低的锂皂石样品,然后对其进行有机改性,重点探讨层电荷数大小和有机改性工艺条件对有机锂皂石在有机介质中膨胀性能的影响,并为新疆榆树沟地区的锂皂石矿产的科学研究和工业应用进行一定程度的有益探索。

1 实验主要药品、仪器以及表征手段

1.1 主要药品

浓盐酸,AR,广州化学试剂厂。

十六烷基三甲基溴化铵,AR,上海经纬化工有限公司硝基苯,AR,天津市福晨化学试剂厂。

碳酸钠,AR,广州化学试剂厂。

1.2 主要仪器和表征手段

样品的粉末X-射线衍射分析:采用日本理学公司的全自动X射线衍射仪D/max-IIIAX-射线衍仪,测试条件为:Cu靶 $K\alpha$ 辐照, 40 kV , 30 mA 。

傅里叶红外分析(Nicolet 370 FT-IR):采用KBr压片法制样,样品与溴化钾质量比为 $1:200$,测试范围是 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,定位精度为 4 cm^{-1} ,红外图谱数据分析采用配套软件EZ OMNIC 7.3。

黏度测试:将 1.00 g 有机锂皂石样品溶于 49.00 g 硝基苯中,匀速搅拌直至完全处于分散状态;然后用上海舜宇恒平科学仪器有限公司的NDJ-1型粘度计4号转子以 $6\text{ 转}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度旋转 60 s 后测量体系的黏度。

阳离子交换量(CEC)的测定参照文献[11]。

收稿日期:2011-10-12

作者简介:聂建华(1984—),男,实验员。

2 实验材料

2.1 锂皂石精矿的提纯和酸化

原矿采自新疆吐鲁番托克逊县榆树沟地区的锂皂石原矿,由香港进新国际有限公司提供。采用 Carrado 等^[12]方法对锂皂石原矿进行提纯,所得到的精矿是纯度很高的锂皂石,其结构式为 $(\text{Si}_{3.83}\text{Al}_{0.17})(\text{Al}_{0.09}\text{Fe}^{3+}_{0.06}\text{Fe}^{2+}_{0.016}\text{Mg}_{2.50}\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{0.00046})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$,半个晶胞的层电荷数为0.36^[12-13]。

然后采用文献[13]方法对其酸化:将锂皂石精矿按照一定土液比例浸渍在浓度不同的稀盐酸中一定时间,充分洗涤后冷冻干燥,再研磨至小于2 μm。分别用0.1,0.2,0.3,0.4 mol·L⁻¹及0.5 mol·L⁻¹盐酸溶液处理样品,依次记为SM1,SM2,SM3,SM4及SM5。

锂皂石精矿和SM1~SM5的阳离子交换容量如表1所示。

表1 锂皂石精矿和SM1~SM5的阳离子交换容量(CEC)

Tab.1 CEC of purified hectorite and SM1~SM5

样品	精矿	SM1	SM2	SM3	SM4	SM5
CEC	107.4	99.8	83.2	25.4	6.8	1.7

2.2 锂皂石有机改性流程^[14]

2.2.1 精矿钠化

钠化条件为:浆体浓度5%、 $m(\text{Na}_2\text{CO}_3):m(\text{精矿样品})=6:94$ 、温度80℃、时间3 h。钠化后,通过离心分离回收沉积于底部的钠化精矿,不断用去离子水洗涤精矿,直至精矿的水溶液的pH=7。然后于90℃下干燥精矿直至恒重,并研磨至小于2 μm。

2.2.2 精矿有机化

将2.00 g 钠化精矿先分散在300 mL去离子水中,然后缓慢加入一定量的CTAB,再于80℃下搅拌反应10 h。反应完毕,抽滤,并用去离子水洗涤至AgNO₃检验无Cl⁻。最后,样品在90℃下烘干干燥精矿直至恒重,并研磨至小于2 μm。

根据表1,精矿有机化时,CTAB的加入量分别为精矿和SM1~SM5的1.0CEC。按照该制备步骤,由精矿和SM1~SM5所制备的有机锂皂石分别记为HH0~HH5。

3 实验结果与讨论

3.1 层电荷数大小对膨胀性能的影响

有机锂皂石HH0~HH5的黏度如表2所示。

表2 有机锂皂石HH0~HH5的黏度

Tab.2 Viscosity of hydrophobic hectorite HH0~HH5

样品	HH0	HH1	HH2	HH3	HH4	HH5
黏度/Pa·s	3.8	4.7	6.5	4.2	0.1	0

由表2可知,有机锂皂石在硝基苯中的黏度先随着酸处理浓度的增加而变大,当酸浓度为0.2 mol·L⁻¹时,即由SM2有机化制备的HH2的黏度最大,高达6.5 Pa·s;然后随着酸处理浓度继续增加,有机锂皂石的黏度迅速减小。

锂皂石与H⁺发生反应时,层电荷数首先略微降低,然后由于H⁺不断地进入晶格内部而急剧变小,同时伴随着层状结构的破坏和层间区域的坍塌^[13,16-19]。因此,随着酸处理浓度的增加,有机锂皂石的层电荷数大小顺序为:HH0>HH1>HH2>HH3>HH4>HH5,层状结构被破坏的程度逐步增大,非膨胀性物质的量逐渐增加^[15-19]。

将有机锂皂石投入硝基苯中,插入层间的CTAB不断地将硝基苯吸附进入层间,最终迫使锂皂石结果单元层发生剥离,并逐渐形成“卡片房子”(House of cards)结构。硝基苯被束缚在“卡片房子”中不能自由流动,体系的黏度随着“卡片房子”的成熟老化而不断增大^[1,19-20]。

在一定范围内,层电荷数与结构单元层之间的库伦力作用成正向关系。层电荷数越小,结构单元层之间的库伦力越小,结构单元层越易膨胀和剥离^[21-22]。从HH0至HH2,层电荷数逐渐减小,结构单元层越易膨胀和剥离,“卡片房子”也越易形成和成熟老化,所以体系的黏度不断变大。从HH3到HH5,尽管层电荷数逐渐减小,结构单元层膨胀和剥离的倾向逐渐增大,但是由于H⁺过度作用而生成非膨胀性物质的数量逐渐增多,严重阻碍了结构单元层的剥离和“卡片房子”的形成。所以,从HH2至HH5,体系的黏度不断地降低。表2所体现的趋势与文献[24]研究结果一致。

3.2 CTAB用量对膨胀性能的影响

选定钠化精矿SM2,固定有机化反应温度80℃和时间10h,改变CTAB的用量,所制备的有机锂皂石的黏度如图1所示。

由图1可知,随着CTAB用量的增加,有机锂皂石在硝基苯中的黏度较快地增加,在1.4CEC时达到最大值,高达8.2 Pa·s。当继续增加CTAB的用量,体系的黏度反而减小。这是因为随着CTAB用量的增加,插入锂皂石层间的CTAB的量越多,导致越多的硝基苯被吸附进入层间,进而致使层间距越大,结构单元层越易膨胀和剥离,所以体系的黏度越大^[14,19-22]。

但是,当CTAB用量高于1.4 CEC时,CTAB在反应体系中的浓度超过了其临界胶束浓度,大量的CTAB以胶束的形式进入到锂皂石层间,并形成较高密度的有机阳离子CTA⁺堆垛胶束结构,虽然可以吸附大量的硝基苯进入到层间,结构单元层比较容易剥离,但由于体系中过量的CTA⁺中和了部分结构单元层的负电荷,导致难以形成理想的“卡片房子”,因此体系的黏度降低^[21-23]。

3.3 反应温度对膨胀性能的影响

固定CTAB用量为1.4 CEC和反应时间10h,改变反应温度,所制备的有机锂皂石的黏度如图2所示。

由图2可知,随着反应温度的增加,有机锂皂石的黏度先逐渐增加。这是因为反应温度越高,CTAB在水中电离越充分,所以插层反应程度越高^[26],导致有机锂皂石在硝基苯中的黏度越大。但是,当反应温度超过80℃,有机锂皂石的黏度增加缓慢。综合考虑能耗成本和产品质量,反应温度为80℃较为合适。

3.4 反应时间对膨胀性能的影响

固定CTAB用量为1.4 CEC和反应温度80℃,改变反应时间,所制备的有机锂皂石的黏度如图3所示。

由图3可知,随着反应时间的延长,有机锂皂石的黏度逐渐增加,当反应时间超过12h时,有机锂皂石的黏度趋于平缓。这是因为反应时间越长,插层反应程度越高,导致有机锂皂石在硝基苯中的黏度越大。但是,反应时间过长,有机插层反应已经达到动态平衡,不再随着反应时间延长而显著地增加,所以有机锂皂

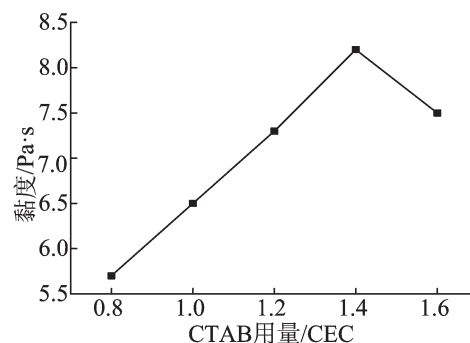


图1 CTAB用量对有机锂皂石膨胀性能的影响
Fig.1 Effects of the dosage of CTAB on the swelling property of hydrophobic hectorite

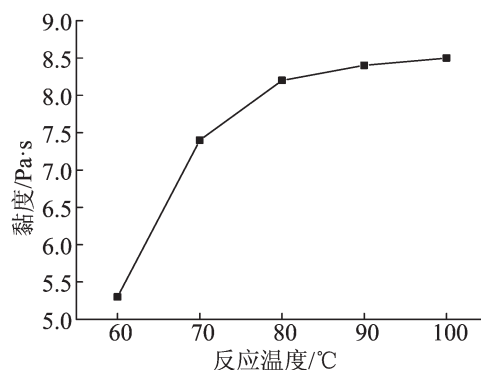


图2 反应温度对有机锂皂石膨胀性能的影响
Fig.2 Effects of reaction temperature on the swelling property of hydrophobic hectorite

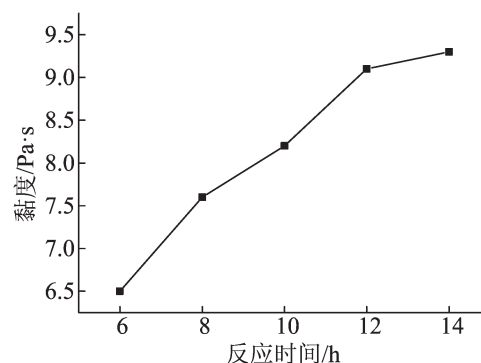


图3 反应时间对有机锂皂石膨胀性能的影响
Fig.3 Effects of reaction time on the swelling property of hydrophobic hectorite

石的黏度变化不大。综合考虑时间成本和产品品质,反应时间为12 h较为合适。

3.5 有机锂皂石的表征

由3.1~3.4分析可知,当酸浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,CTAB用量1.4CEC、反应温度 80°C 以及反应时间12 h,有机锂皂石在硝基苯中的黏度最大。在该工艺条件下制备的有机锂皂石的红外光谱如图4所示。

在有机锂皂石红外光谱图中, $3\,640 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,638 \text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰是分别由水的伸缩振动和水的羟基弯曲振动吸收引起的,说明有机锂皂石层间含有一定量的水。 $1\,010 \text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰归属于锂皂石的硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 的Si—O伸缩振动,该峰为锂皂石的要特征之一,反映了锂皂石层状结构和层间区域的完整程度。 654 cm^{-1} 处的吸收峰是镁皂石的独特吸收峰,归属于Mg—O—Mg的弯曲振动; 465 cm^{-1} 处的吸收峰则是归属于Si—O—Mg的变形振动^[13,25]。这些吸收峰说明经 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸处理,锂皂石层状结构基本保持不变,没有非膨胀性物质生成^[15];同时也表明锂皂石的层状结构在钠化和有机化过程中保持不变。

插入层间的CTA⁺长链烷烃中亚甲基C—H的反对称和对称伸缩振动吸收峰分别在 $2\,925 \text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,854 \text{ cm}^{-1}$ 处;亚甲基C—H的面内摇摆振动和剪式振动吸收峰分别在 $1\,490 \text{ cm}^{-1}$ 和 781 cm^{-1} 处。这证明CTA⁺确实已经插入层间,使有机锂皂石具备了疏水亲油的特性和在适当有机介质中膨胀的性能^[1,7-10,20]。在该工艺条件下所制备的有机锂皂石之所以在硝基苯中的黏度最大,原因在于有机锂皂石的层电荷数在不生成非膨胀性物质的同时降低到了一个临界点。如果层电荷数比临界点高,结构单元层之间的库伦力较大,难以形成理想的“卡片房子”;如果层电荷数比临界点低,锂皂石在酸处理过程中会生成较多的非膨胀性物质,导致有机锂皂石也难以在硝基苯中形成理想的“卡片房子”^[19-22]。

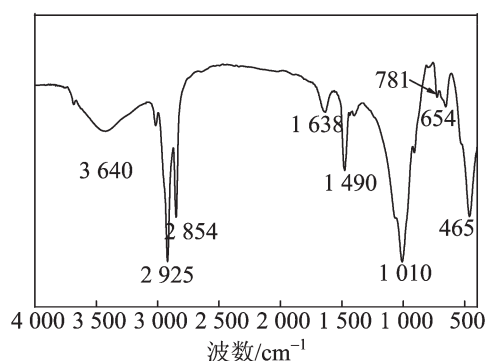


图4 有机锂皂石的红外光谱图
Fig.4 IR spectra of hydrophobic hectorite

4 结论

从原矿中提纯出的纯度很高的锂皂石精矿,依次对其进行酸处理、充分钠化以及有机化。当盐酸浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,锂皂石的层状结构几乎保持不变;并且其层状结构在钠化和有机化过程中也保持不变。最佳酸处理和有机化工艺条件为:盐酸浓度 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、CTAB用量1.4 CEC、反应温度 80°C 以及反应时间12 h,此时所制备的有机锂皂石的层电荷数在不生成非膨胀性物质的同时降低到一个临界点,其结构单元层之间的库伦力较弱,较易在硝基苯中形成理想的“卡片房子”,所以在硝基苯中的黏度最大。

参考文献:

- [1] 聂建华,郑大锋,皮丕辉,等. 锂皂石有机改性研究进展[J]. 化工进展,2008,27(12):1903-1908.
- [2] 张建玲,武克忠,张建军,等. 有机蒙脱石的制备及表征[J]. 河北师范大学学报,2000,24(1):70-72.
- [3] 翁祖华,黄双路,郑玉婴,等. 季铵盐表面活性剂烷基链数目对改性蒙脱石结构的影响[J]. 日用化学工业,2001(5):8-10.
- [4] 朱建喜,何宏平,郭九皋,等. HDTMA⁺柱撑离子空间几何尺寸与柱撑蒙脱石层间排列方式的研究[J]. 矿物岩石,2003,23(4):1-4.
- [5] 邱俊,吕宪俊,宋美宁,等. 有机蒙脱石的扩大实验及产品的结构表征[J]. 山东科技大学学报,2006,25(1):98-101.
- [6] 孙维林,王铁军,刘庆旺. 粘土理化性能[M]. 北京:地质出版社,1992:31-76.
- [7] CHAUDHURI R, LÓPEZ A F, LÓPEZ A I. Spectroscopic characterization of the adsorption of Rhodamine 3B in hectorite[J]. Langmuir,2000(16):1285-1291.
- [8] LÓPEZ A F, MARTINEZ J M H, LÓPEZ A T, et al. The hydrophobic effect on the adsorption of Rhodamines in aqueous suspensions of smectite, The rhodamine 3B/laponite B system[J]. Langmuir,1998(14):4566-4573.

- [9] HOLZHEU S, HOFFMANN H. Adsorption study of cationic dyes having a trimethylammonium anchor group on hectorite using electrooptic and spectroscopic methods[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 245(1): 16-23.
- [10] BASKARALINGAM P, PULIKESI M, RAMAMURTHI V, et al. Equilibrium studies for the adsorption of acid dye onto modified hectorite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(3): 989-992.
- [11] 姜桂兰, 张培萍. 膨润土加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 26-54.
- [12] CARRADO K A, DECARREAU A, PETIT S, et al. Synthetic clay minerals and purification of natural clays[J]. Developments in Clay Science, 2006(1): 115-139.
- [13] 聂建华, 皮丕辉, 郑大峰, 等. 酸处理对皂石层电荷数和膨胀性能的影响规律[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(12): 2048-2054.
- [14] 陈平, 吕宪俊, 刘玉芹, 等. 凝胶制备条件对有机蒙脱石凝胶黏度影响的研究[J]. 非金属矿, 2009, 32(3): 10-13.
- [15] KOMADEL P, JANEK M, MADEJOVÁ J, et al. Acidity and catalytic activity of mildly acid-treated Mg-rich montmorillonite and hectorite[J]. Journal of the Chemical Society, 1997, 93(23): 4207-4210.
- [16] STEUDEL A, BATENBURG L F, FISCHER H R, et al. Alteration of swelling clay minerals by acid activation[J]. Applied Clay Science, 2009, 44(1-2): 105-115.
- [17] WARREN C J, DUDAS M J, ABBOUD S A. Effects of acidification on the chemical composition and layer charge of smectite from calcareous till[J]. Clays and Clay Minerals, 1992, 40(6): 731-739.
- [18] PÁLKOVÁ H, MADEJOVÁ J, RIGHI D. Acid dissolution of reduced-charge Li- and Ni-montmorillonites[J]. Clays Clay Miner, 2003, 51(2): 133-142.
- [19] 王桂芳, 邱俊, 吕宪俊, 等. 溶剂体系对蒙脱石/烷基铵复合物凝胶粘度的影响[J]. 化工矿物与加工, 2009(8): 7-9.
- [20] VENUGOPAL B R, RAJAMATHI M. Separation of surfactant modified smectite from bentonite by delamination[J]. Applied Clay Science, 2008, 41(3-4): 143-148.
- [21] DAVID A L. Influence of layer charge on swelling of smectites[J]. Applied Clay Science, 2006, 34(1-3): 74-87.
- [22] 邱俊, 陈平, 张言贵, 等. 蒙脱石层电荷与有机改性蒙脱石凝胶性能关系研究[J]. 矿物岩石, 2007, 27(1): 36-39.
- [23] 邱俊, 吕宪俊. 十八烷基三甲基铵改性蒙脱石的结构和凝胶性能关系研究[J]. 矿物岩石, 2007, 27(4): 17-21.
- [24] 邱俊, 吕宪俊. 蒙脱石的有机改性工艺及凝胶性能研究[J]. 化工矿物与加工, 2008(1): 7-10.
- [25] 雷绍民, 许天翼, 占长林, 等. 蒙皂石矿物及无机凝胶制备与机理研究[J]. 武汉理工大学学报, 2008, 12(12): 68-69.

A Research on the Swelling Property of Hydrophobic Hectorite

Nie Jianhua¹, Wang Jun¹, Dai Chuntao¹, Zheng Dafeng², Li Pinghui¹

(1. Zhongshan Polytechnic, Zhongshan 528404, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The hectorite is extracted from a raw ore, and then is treated in dilute hydrochloric acid of different concentrations to prepare a series of samples with sequentially reduced layer charge which is treated with sodium salt and is modified by cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) subsequently. The viscosity of hydrophobic hectorite on nitrobenzene and FT-IR spectroscopy indicate that when the concentration of hydrochloric acid is 0.2 mol/L, the layer structure of hectorite almost keeps intact, and its layer charge decreases to a critical point in which the viscosity of the corresponding hydrophobic hectorite on nitrobenzene reaches its peak. The optimum process conditions of organic modification are as follows: the dosage of CTAB is 1.4CEC, the reaction temperature is 80°C and the reaction time is 12 hours.

Key words: hectorite; layer charge; swell; organic modification