

文章编号:1674-2869(2016)05-0461-04

# 反应温度和反应时间对黑云母柱撑的影响

李紫谦, 危 钰, 孟 鹏, 黄志良\*

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074

**摘 要:**采用氧化-离子交换法将黑云母制成蛭石型水钡云母,以十八烷基三甲基氯化铵作为柱撑剂对水钡云母插层改性.控制柱撑剂浓度不变,研究反应温度和反应时间对柱撑效果的影响.用X-射线衍射图谱和傅里叶红外检测对样品进行物相和微观结构表征.结果表明,当柱撑剂浓度不变时,反应时间和反应温度均不会影响改性剂在云母中的排列方式.反应温度影响插层速度,当反应温度为80℃时,插层速度快且低耗能;反应时间影响插层量,反应时间越长插层量越多,最终达到最大值.

**关键词:**黑云母;水钡云母;十八烷基三甲基氯化铵;插层改性

**中图分类号:**TD985 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2016.05.010

## Effect of Reaction Temperature and Time on Biotite Pillaring

LI Ziqian, WEI Yu, MENG Peng, HUANG Zhiliang\*

School of Materials and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** Vermiculite-type barium-mica was prepared by oxidation and ion-exchange methods using biotite as raw material, and then it was modified by using stearyl trimethyl ammonium chloride as pillared-reagent. The effects of reaction temperature and time on modification were studied at keeping the concentration of pillared-reagent constant. The phase and microscopic structure of modified biotite were characterized by X-ray diffraction spectrometry and Infrared spectroscopy. The results show that both the reaction temperature and reaction time have a little impact on the arrangement of pillared-reagent in biotite when the concentration of pillared-reagent remains unchanged. The reaction temperature mainly influences the intercalated speed, and the intercalated speed is high with lower energy consumption when the temperature is 80℃. The reaction time significantly influences the amount of inserted pillared-reagent, the longer the reaction time, the higher the amount of inserted pillared-reagent, and finally reaching the maximum values.

**Keywords:** biotite; barium-mica; stearyl trimethyl ammonium chloride; intercalation modification

## 1 引 言

云母因其良好的片层结构而被广泛应用于石油、化工以及环保材料等领域,但云母表面呈明显的亲水性,亲油性弱,与应用领域中的高分子材料相容性差.为了解决这一问题,需要对云母进行插层改性.插层改性实际上是一个阳离子交换过程,即用柱撑剂替换出云母层间的钾离子从而达到有

机柱撑剂进入云母层间的目的.因为云母TOT层强大的电负性对层间钾离子有强大的束缚力,实际应用中直接插层改性耗时长而且插入剂量少.为了解决这一问题,许多研究者也提出了不同方法,如闫伟<sup>[1]</sup>的热活化法、黄振宇<sup>[2]</sup>的钠化法,通过仔细研究总结他们的工作,在前期实验探索<sup>[3]</sup>中发现用氧化-离子交换法将黑云母制得蛭石型水钡云母,利用“空位效应”再对水钡云母插层改性效

收稿日期:2016-04-09

基金项目:国家自然科学基金(51374155);湖北省科技支撑计划(2014BCB034)

作者简介:李紫谦,硕士研究生. E-mail:892302441@qq.com

\*通讯作者:黄志良,博士,教授. E-mail:hyl6455@126.com

果不错.采用十八烷基三甲基氯化铵(STAC)对云母型矿物插层改性时,柱撑剂浓度对有机分子在云母层间的排列方式的影响已多有报道,但插层时反应温度、反应时间对插层效果的具体影响却鲜有人研究<sup>[4]</sup>.本文在之前取得的柱撑剂浓度对柱撑黑云母的影响<sup>[5]</sup>的研究成果前提下,研究了柱撑时反应温度和反应时间对柱撑效果的影响.

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

云母原矿购于中国灵寿矿业公司,0.5 mol/L稀盐酸由浓盐酸(产于西陇化工股份有限公司,HCl质量分数36.0%~38.0%)稀释得到,蒸馏水由实验室SZ-97自动三重纯净水蒸馏器自制,硝酸钡购于中国国药集团.实验所用主要仪器为DF-101S恒温磁力搅拌器.

### 2.2 样品的制备

称取0.5 g黑云母与20 g硝酸钡倒入250 mL锥形瓶中,加入2 mL 0.5 mol/L的稀盐酸与98 mL蒸馏水,放入磁子,密封,放入已升至60℃的恒温水浴锅中反应5 h制得水钡云母,5 h后取出过滤,烘干滤渣留作下阶段实验.精确称取0.2 g烘干后的水钡云母和0.07 g十八烷基三甲基氯化铵倒入100 mL锥形瓶中,加入40 mL蒸馏水,放入磁子,密封.在已升至设定温度(60℃~85℃)的恒温水浴锅中反应一段时间(2 h,5 h,8 h,18 h,24 h),到达预定时间后取出,过滤、烘干滤渣,将滤渣留作测试样品.

### 2.3 表征与测试

采用德国生产的Ru-200型X射线粉末衍射仪表征样品的物相以及云母层间距变化,测试参数为管电压40 kV、管电流100 mA、扫描步长0.1023 (°)/s、扫描范围2°~12°.用Nicolet Impact 420型傅里叶转换红外光谱仪表征样品中价键变化,分辨率4 cm<sup>-1</sup>.

## 3 结果与讨论

### 3.1 反应温度

将温度范围设定在60℃~85℃,每隔5℃做一组实验,反应时间为5 h.图1是不同反应温度下样品的XRD衍射图谱,在图1中 $d$ 值在约1.0 nm附近的衍射峰属于黑云母特征衍射峰, $d$ 值在约3.6 nm附近的衍射峰可以认为是柱撑云母的特征峰<sup>[6]</sup>,因为柱撑剂STA<sup>+</sup>(十八烷基三甲基铵根离子)进入云母层间后使得云母层间距扩大.从图1中可以看

出,随着反应温度的升高,柱撑云母的层间距并未出现多大变化,均在3.6 nm附近.说明反应温度的升高对柱撑剂在云母层间距的排列位置影响<sup>[7]</sup>并不大.但随着反应温度的升高,柱撑云母的衍射峰与黑云母特征衍射峰强度比值有越来越大的趋势,同时黑云母的特征衍射峰强度越来越弱.即未被柱撑部分越来越少,进入的柱撑剂含量越来越多.当反应温度为85℃时,两者强度比较之反应温度80℃时变化并不大,说明80℃后再继续升高温度对柱撑剂进入量的影响较小.当反应温度为70℃时,XRD图谱中并未出现柱撑云母的衍射峰,反应温度为70℃时重复多次实验,排除偶然误差因素,说明当反应温度为70℃时,柱撑剂STAC极难进入云母层间.结合图2不同反应温度下样品的FTIR图谱分析,反应温度为70℃时,在波数为1472 cm<sup>-1</sup>和2919 cm<sup>-1</sup>附近,虽然也出现了一CH<sub>2</sub>—的剪式振动和反对称伸缩振动吸收峰<sup>[8-9]</sup>,但强度较之其他温度组的略弱,可能是因为只有少量的有机柱撑剂包覆在云母表面而并未进入云母层间.推测是因为插层反应的实质是一个阳离子交换过程<sup>[10]</sup>,而阳离子交换过程的驱动力受反应温度、阳离子浓度差影响较大<sup>[11]</sup>,当温度为70℃时不利于插层反应的动力学平衡,从而导致有机阳离子无法进入云母层间,只能包覆在云母表面.将其他温度组的XRD图谱和FTIR图谱结合分析,可以证明STA<sup>+</sup>已经成功进入云母层间,并扩大了云母的层间距.

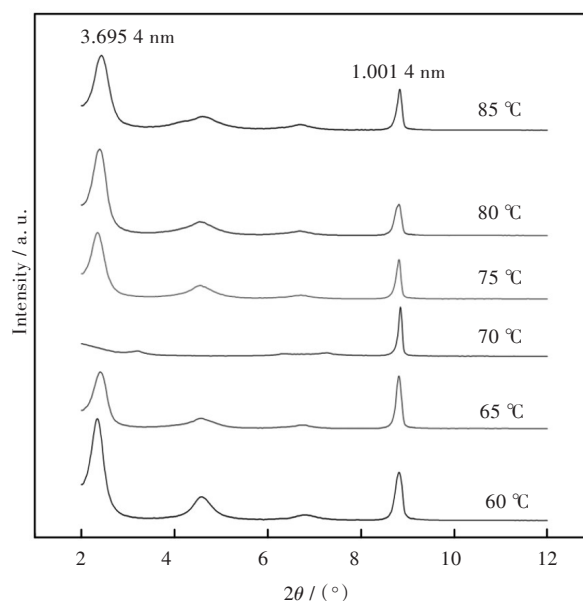


图1 在不同温度下得到的样品的XRD图谱  
Fig. 1 XRD patterns of samples obtained at different temperatures

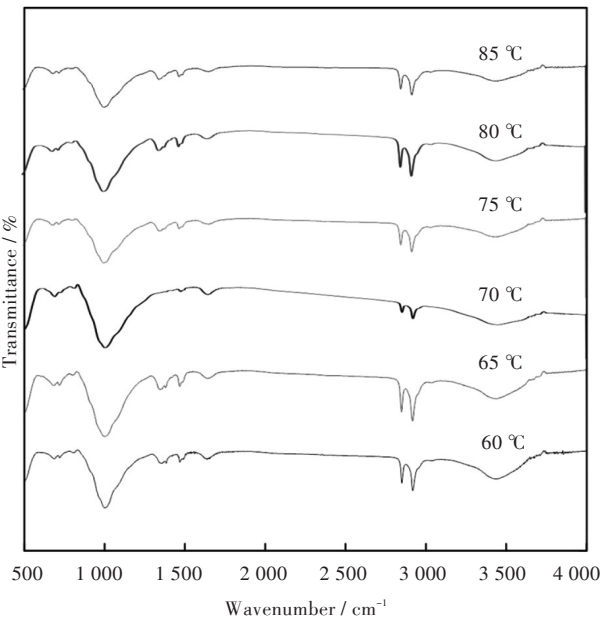


图2 在不同温度下得到的样品的FTIR图谱  
Fig. 2 FTIR spectra of samples obtained at different temperatures

3.2 反应时间

设定反应时间分别为2 h、5 h、8 h、18 h、24 h, 反应温度定为60 ℃. 图3是不同反应时间内得到的样品的XRD图谱,在图3中钡云母的XRD图谱较之黑云母的XRD图谱新出现了层间距约为1.2 nm的衍射峰,其原因是钡离子替换出钾离子进入云母层间,扩大了层间距. 钡离子在云母层间以一种水合阳离子形式存在<sup>[5]</sup>,这种水合钡离子半径略微大于钾离子半径,使得云母层间距略微扩大. 从图3中可以看出,当使用STA<sup>+</sup>对钡云母插层改性后,与图1一样出现了柱撑云母的衍射峰,*d*值也约为3.6 nm,同样随着反应时间的增加,也不会改变柱撑云母的层间距,即当柱撑剂浓度一定时,反应温度和反应时间不会影响柱撑剂在云母层间的排列方式. 随着反应时间增加,优先消失的是*d*值约为1.2 nm的衍射峰,其后慢慢变弱的是黑云母的特征衍射峰,说明STA<sup>+</sup>进入云母层间后优先置换的是钡离子,而后再置换钾离子<sup>[6,12]</sup>. 图4是在不同反应时间内得到的样品的FTIR图谱,结合图4可以进一步证明STA<sup>+</sup>已进入云母层间. 随着*d*值约为1.0 nm的黑云母特级衍射峰越来越弱,也就说明STA<sup>+</sup>进入云母层间的量越来越多. 但反应18 h和反应24 h的黑云母特级衍射峰强度变化并不大,说明在60 ℃反应18 h后,插层量已达到饱和,再继续增加反应时间也再难将柱撑剂插入云

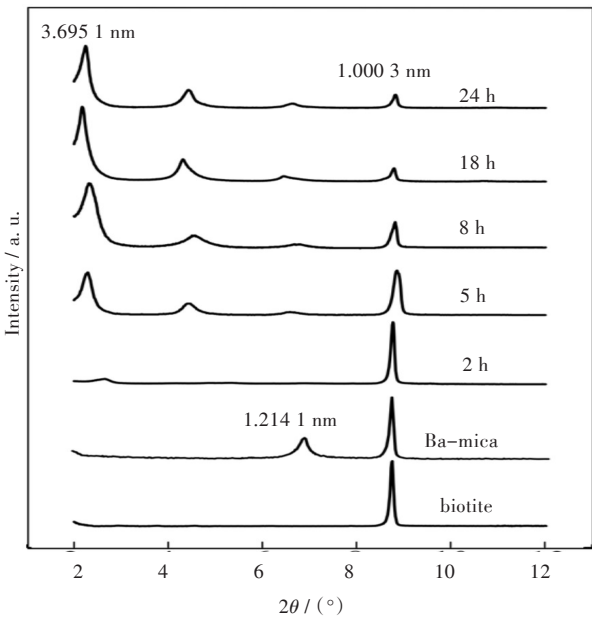


图3 在不同反应时间内得到的样品的XRD图谱  
Fig. 3 XRD patterns of samples obtained at different reaction times

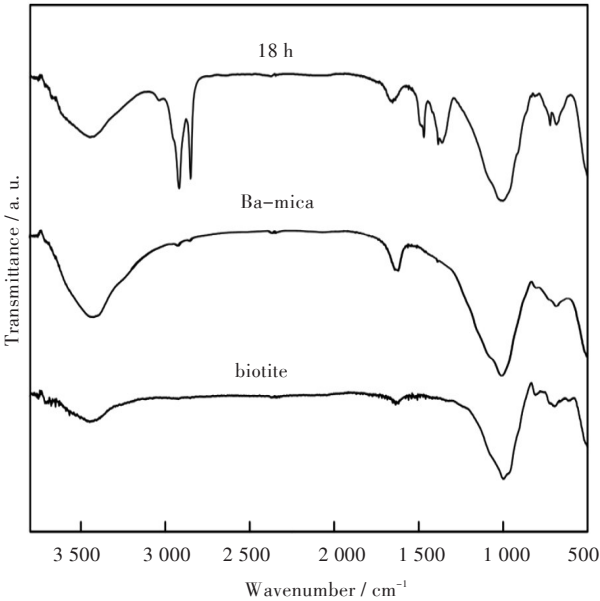


图4 在不同反应时间内得到的样品的FTIR图谱  
Fig. 4 FTIR spectra of samples obtained at different reaction times

母层间.

4 结 语

以STAC作为柱撑剂对黑云母进行插层改性, 将反应温度和反应时间对改性的影响作为主要研究对象,依据单一变量原则,分别控制插层改性黑云母的反应温度和反应时间. 当柱撑剂浓度一定时,反应温度和反应时间不会影响有机柱撑剂在云母层间的排列方式,但反应温度会影响插层速度,反应时间会影响有机柱撑剂的插入量,当反应

温度为70℃时,插层改性效果极不理想.

#### 参考文献:

- [1] 闫伟. 绢云母活化处理及对其结构和性能的影响研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2008.
- [2] 黄振宇, 廖立兵. 蛭石的结构修饰及有机插层试验[J]. 矿产保护与利用, 2005(2):17-21.  
HUANG Z Y, LIAO L B. Structure modification and organic intercalation of vermiculite [J]. Conservation & utilization of mineral resources, 2005(2):17-21.
- [3] MENG P, HUANG Z L, LI Z Q, et al. Conditions and mechanism for extracting potassium from muscovite in potassium-bearing shale by the barium ion-exchange method [J]. International journal of mineral processing, 2015, 142:107-112.
- [4] 陈芬. 绢云母有机插层改性和纳米片体制备[D]. 北京: 中国地质大学, 2009.
- [5] 黄志良, 孟鹏, 李紫谦, 等. 柱撑剂浓度对黑云母柱撑的影响[J]. 武汉工程大学学报, 2015, 37(8): 53-57.  
HUANG Z L, MENG P, LI Z Q, et al. Effect of different concentrations of pillared-reagent on biotite pillaring [J]. Journal of Wuhan institute of technology, 2015, 37(8):53-57.
- [6] 吴平霄, 朱能武, 党志, 等. 有机柱撑水黑云母功能材料层间域有机柱结构排布模式[J]. 功能材料, 2006, 37(1):83-86.  
WU P X, ZHU N W, DANG Z, et al. The arrangement models of organic-pillar structure in the interlayer of organic pillared hydrobiotite [J]. Journal of functional materials, 2006, 37(1):83-86.
- [7] LAGALY G. Characterization of clays by organic compounds [J]. Clay minerals, 1981, 16(1):1-21.
- [8] 宋海明, 张宝述, 彭同江, 等. 新疆水黑云母及其HDTMA<sup>+</sup>插层复合物的红外光谱研究[J]. 分析测试学报, 2008, 27(3):231-234.  
SONG H M, ZHANG B S, PENG T J, et al. Infrared spectroscopic study on Xinjiang hydrobiotite and its composites intercalated by HDTMA<sup>+</sup> surfactant [J]. Journal of instrumental analysis, 2008, 27(3): 231-234.
- [9] DUKE E F. Near infrared spectra of muscovite, tschermak substitution, and metamorphic reaction progress: implications for remote sensing [J]. Geology, 1994, 22(7):621.
- [10] 杜旭杰, 李国昌. 插层法制备硅酸盐层柱材料研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(6):1213-1219.  
DU X J, LI G C. Advances in the preparation of pillared silicate materials by intercalation methods [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2009, 28(6):1213-1219.
- [11] SCOTT A D, HANWAY J J, EDWARDS A P. Replaceability of ammonium in vermiculite with acid solutions [J]. Soil science society of America journal, 1958, 22(5):388-392.
- [12] MENG P, LI Z Q, HUANG Z L, et al. Extraction of potassium from biotite by Ba<sup>2+</sup>/K<sup>+</sup> ion exchange and the structural transformation[J]. Physics and chemistry of minerals, 2016, 43(6):387-393.

本文编辑:张 瑞