

# Study on the Preparation and Structure Characterization of Organobentonites

Yongli Xue

Housing and Urban-Rural Planning Construction Bureau of Wushenqi, Wushenqi Inner Mongolia  
Email: yonglixue@163.com

Received: Oct. 11<sup>th</sup>, 2016; accepted: Nov. 6<sup>th</sup>, 2016; published: Nov. 9<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

This paper is based on the use of artificial Na-bentonite as raw material, cetrimonium bromide (CTAB) as modifier of Na-base bentonite for organic modification. The structure and properties of the Na-bentonites and organobentonites are characterized by means of XRD, FTIR and TG. The results showed that CTAB effectively entered layered structure of bentonite, increasing the layer spacing and providing with a good hydrophobicity, which widened application fields of Na-bentonite.

## Keywords

Bentonite, Organic Modification, Structural Characterization

---

# 有机膨润土的制备及其结构表征

薛永丽

乌审旗住房和城乡建设局, 内蒙古 乌审旗  
Email: yonglixue@163.com

收稿日期: 2016年10月11日; 录用日期: 2016年11月6日; 发布日期: 2016年11月9日

---

## 摘要

本文利用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对辽宁黑山的Na-膨润土进行有机改性, 并利用XRD、FTIR和TG

等手段对有机膨润土的结构进行表征。结果表明：CTAB有效地插层进入了膨润土的层状结构中，增大了片层间距且具有良好的疏水性，从而拓宽了膨润土的应用领域。

## 关键词

膨润土，有机改性，结构表征

## 1. 引言

近年来，作为聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的有机膨润土，其制备和研究越来越受到国内外学者的关注，已经成为新型复合材料领域的研究热点之一[1] [2]。有机膨润土的制备方法通常有干法、预凝胶法和湿法三种，然而，由于干法和预凝胶法制备有机膨润土均存在能耗高、产品均一性差、对原土的品质和纯度要求较高等缺点[3] [4]，目前制备有机膨润土常采用湿法[5]。湿法是将膨润土与改性剂按一定比例在水中混合，在一定温度、pH下充分搅拌一定时间完成离子交换，达到有机化的目的。由于是在溶液态进行，膨润土与表面活性剂达到充分混合，改性剂与膨润土的层间阳离子可达到交换平衡。本文采用湿法置换工艺，使用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对辽宁黑山的Na-膨润土进行有机改性，并利用XRD、FTIR和TG等手段对有机膨润土的结构进行表征，从微观的角度来分析说明有机膨润土的改性效果和物化性能。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验药品及仪器设备

#### 2.1.1. 实验药品

辽宁黑山Na-膨润土，根据现行GB/T 20973-2007《膨润土》进行性能测定，其CEC为86.4 mmol/100 g，吸蓝量为104.38 mmol/100 g，膨胀指数为11.25 ml/2 g；CTAB，分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；5%的稀硫酸，2%的硝酸银，自制蒸馏水等。

#### 2.1.2. 仪器设备

精度为0.01 g的电子称，SXJQ-1型数显直流无极调速搅拌器，DK-98-II型电热恒温水浴锅，SHZ-D(III)型循环水式真空泵，烘箱，研钵等。

XRD：日本理学的D/Max-2400全自动X射线衍射仪，Cu靶(波长 = 0.1541 nm)，管电压40.0 kV，电流100.0 mA；FTIR：美国Nicolet 550傅里叶红外光谱分析仪，KBr压片；SEM：日本电子株式会社JSM-5600LV型扫描电镜；TG-DTA：采用瑞士Mettler-851e型热重分析仪，静态氮气保护，以10°C/min的升温速率从室温加热到1000°C。

### 2.2. 有机膨润土的制备工艺参数

本文制备有机膨润土的制备工艺参数为：改性剂用量为120%、固液比为5%、pH值为5、反应时间为1.5 h、反应温度为70°C。

### 2.3. 有机膨润土的制备过程

将Na-膨润土溶解于水后在转速500 r/min下搅拌均匀，将过量的CTAB溶于水后，加入到膨润土悬浮液中，调节混合液pH值，在一定温度下搅拌一定时间，过滤悬浮液后用蒸馏水洗涤所得沉淀物，直至用2%AgNO<sub>3</sub>溶液检验不出溴离子为止。之后在85°C下干燥至恒重得到有机改性膨润土。

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 有机膨润土的结构表征与分析

本文利用 XRD、FTIR 和 TG 等手段对钠基膨润土和有机膨润土的结构进行表征并分析。

##### 3.1.1. X-射线衍射分析

膨润土是由 1 nm 厚的硅酸盐片层与中间吸附的可交换的钙、钠、钾等离子组成, 片层之间的距离一般在 0.96~2.1 nm 之间变化[6]。Na-膨润土和有机膨润土的 X 射线衍射图谱见图 1, 由图可知 Na-膨润土与 CTAB 发生离子置换反应后, 其(001)晶面衍射峰的  $2\theta$  值由  $6.982^\circ$  变为  $3.985^\circ$ , 由 Bragg 公式可知膨润土的层间距由 1.2650 nm 增大为 2.2156 nm, 这说明了体积较大的季铵盐 CTAB<sup>+</sup>分子链与层间可交换性阳离子发生离子置换反应, 已插层进入到了膨润土的层间结构中。

##### 3.1.2. 红外光谱分析

Na-膨润土和有机膨润土的红外光谱见图 2。分析图 2 发现, 经过 CTAB 改性后有机土的红外光谱主要发生了如下变化: 在  $2850\text{ cm}^{-1}$  及  $2920\text{ cm}^{-1}$  处出现了 2 个尖锐的强吸收峰, 这是属于改性剂 CTAB 中的  $\text{CH}_2$  的不对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰;  $1470\text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰, 属于 CTAB 分子中的  $\text{CH}_2$  的弯曲振动, 该峰较尖锐且峰形不对称, 可看出其与有机改性前钠基膨润土中的碳酸根的  $1420\text{ cm}^{-1}$  吸收峰发生重叠的痕迹; 在  $732\text{ cm}^{-1}$  处出现亚甲基  $\text{CH}_2$  的振动吸收峰。这些都表明 CTAB 分子链有效进入到了膨润土的层状结构中, 从这些峰的大小还可看出 CTAB 的进入量相当大。经过改性后, 膨润土晶格中的  $471\text{ cm}^{-1}$  处的 Si-O-Fe 弯曲振动峰、 $524\text{ cm}^{-1}$  和  $796\text{ cm}^{-1}$  处的 Si-O-Mg 弯曲振动峰、 $1040\text{ cm}^{-1}$  和  $1100\text{ cm}^{-1}$  左右的两个膨润土的 Si-O-Si 不对称伸缩振动吸收峰以及  $3620\text{ cm}^{-1}$  处的膨润土典型的 OH 伸缩振动峰均没发生显著变化, 这说明有机改性剂主要进入膨润土层间, 对晶体结构不产生显著影响, 膨润土的层状结构依然保持完整。膨润土经过有机改性后, 其结晶水的吸收峰( $1640\text{ cm}^{-1}$  和  $3440\text{ cm}^{-1}$ )无明显变化, 但其层间吸附水的吸收峰( $3620\text{ cm}^{-1}$ )的强度显著减弱, 这说明有机改性剂的进入, 对膨润土的层间吸附水具有很强的疏水作用, 而对晶格内的结晶水没有影响。

##### 3.1.3. 热失重分析

Na-膨润土与有机膨润土的热失重分析曲线见图 3。由图 3 可知, 钠基膨润土的热失重分析曲线在  $25^\circ\text{C}$  至  $110^\circ\text{C}$  之间失重量达 7.2811%, 主要是脱出杂质、吸附水和层间水; 从  $110^\circ\text{C}$  至  $680^\circ\text{C}$  温度范围内失重量达 7.2767%, 属于膨润土八面体晶片的脱羟基反应致使失重。有机膨润土的热失重分析曲线在  $25^\circ\text{C}$  至  $110^\circ\text{C}$  之间失重量很小, 约为 2.4%, 主要是脱出吸附水与层间水。与原土相比, 有机膨润土的吸附水与层间水的脱水量均显著降低, 说明改性剂 CTAB 已经有效地进入到膨润土层间, 其疏水作用使层间水减少。在  $25^\circ\text{C}$  至  $470^\circ\text{C}$  之间失重量达 30.9980%, 这主要是插入层间的有机改性剂 CTAB 燃烧所致, 说明有相当多的改性剂分子已进入到膨润土层间。从  $470^\circ\text{C}$  至  $680^\circ\text{C}$  之间, 失重量仅为 2.5393%, 说明现阶段膨润土八面体晶片的脱羟基反应基本完成;  $800^\circ\text{C}$  以后, 有机膨润土的重量基本不发生变化, 这表明 CTAB 的改性对膨润土的晶体结构没有产生显著影响, 其层状结构保持完整。

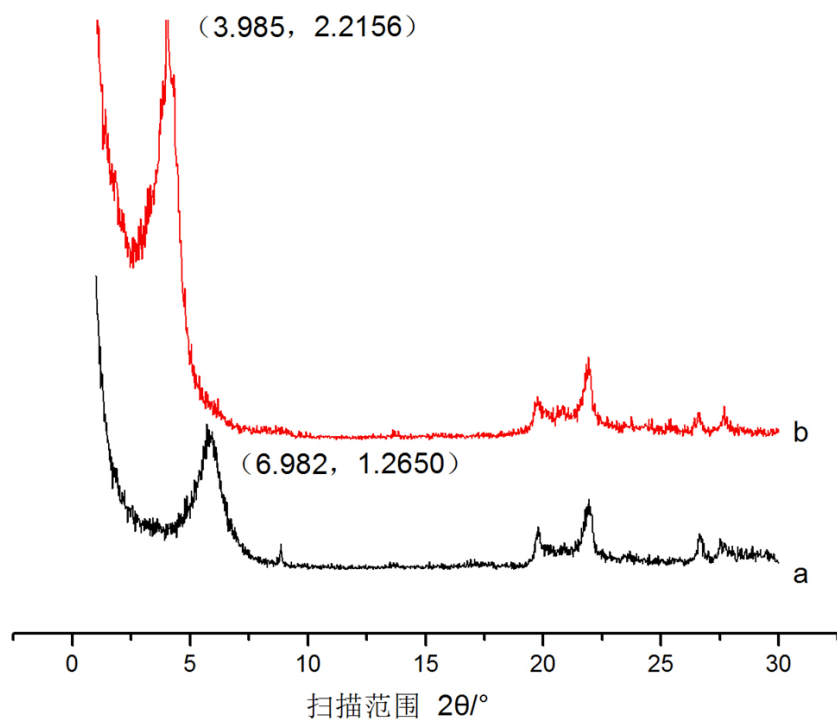
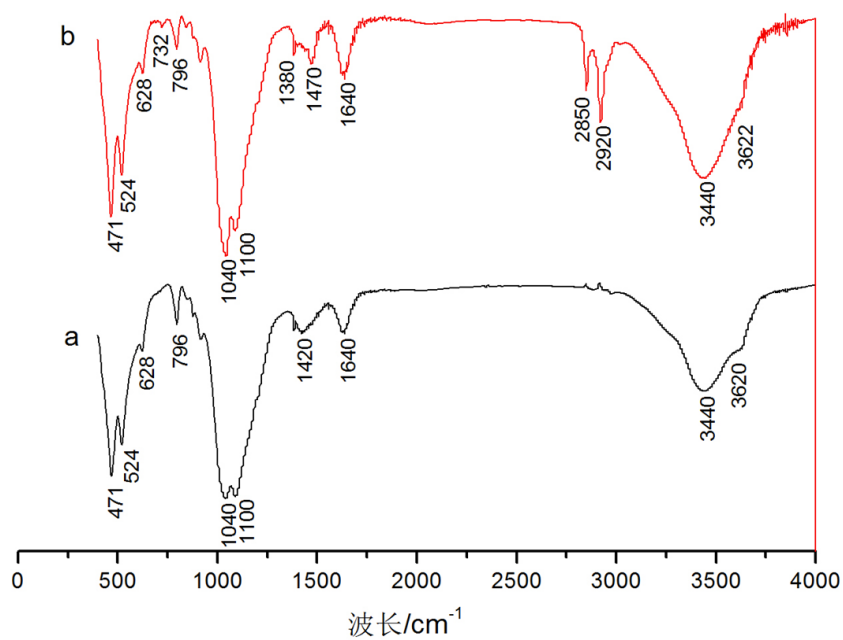
#### 3.2. 膨胀性能测定

根据 GB/T 20973-2007《膨润土》分别测定 Na-膨润土和有机膨润土的膨胀指数, 试验结果见表 1。

试验结果表明, Na-膨润土经过有机改性后, 膨胀指数从 11.25 (ml/2 g)降低至 0 (ml/2 g), 说明了有机改性剂 CTAB 有效地插层进入到了膨润土层结构中, 并发挥了亲油疏水作用; 进一步也说明, 有机膨润土已经完全失去了吸水膨胀性, 在使用中遇水时具有很好的体积稳定性。

**Table 1.** The swelling index of Na-bentonite and organobentonites**表 1.** Na-膨润土与有机膨润土的膨胀指数

种类	Na-膨润土	有机膨润土
膨胀指数(ml/2g)	11.25	0

**Figure 1.** The X-ray diffraction pattern of Na-bentonite (a) and organobentonites (b)**图 1.** 钠基膨润土(a)和有机膨润土(b)的 XRD 图谱**Figure 2.** The infra-red spectrogram of Na-bentonite (a) and organobentonites (b)**图 2.** Na-膨润土(a)和有机膨润土(b)的 FTIR 图

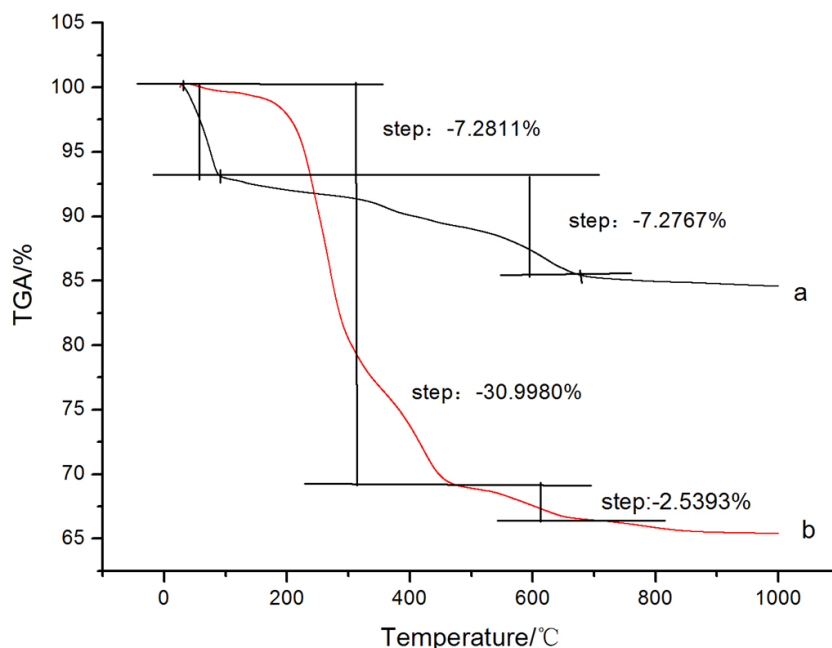


Figure 3. The TGA curves of Na-bentonite (a) and organobentonites (b)

图 3. Na-膨润土(a)与有机膨润土(b)的 TGA 曲线

#### 4. 结论

1) 利用 XRD、FTIR 和 TG 等手段对有机膨润土的结构性能进行测试, 结果均表明体积较大的季铵盐 CTAB<sup>+</sup>分子链与层间可交换性阳离子发生离子置换反应, 有效地插层进入到膨润土的层间结构中, 增大了片层结构的层间距(由 1.2650 nm 增大为 2.2156 nm)。

2) 经过 CTAB 有机改性后的膨润土其片层结构的亲水环境改变为疏水环境以及片层间距的增大, 为进一步制备高分子聚合物/膨润土复合材料提供了理论依据和制备原材料。

#### 参考文献 (References)

- [1] 王鉴, 臧伟鹏, 等. 蒙脱土表面改性研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(3): 749-755.
- [2] 徐文, 武小雷, 孙伟福. 聚合物/层状矿物纳米复合材料的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(5): 769-779.
- [3] 庞艳华, 丁永生, 孙冰, 等. 十六烷基三甲基铵改性膨润土的制备与物化性能研究[J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版), 2008, 31(3): 322-325.
- [4] 宋纤纤, 管学茂, 等. Na 基膨润土纳米层间有机改性研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(6): 1043-1047.
- [5] 方晓明, 张正国, 文磊, 邵刚. 膨润土纳米层间的有机改性及其影响因素[J]. 非金属矿, 2003, 26(3): 23-24, 31.
- [6] 王茜. 有机/无机复合相变储热材料的制备与性能[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2008.

**期刊投稿者将享受如下服务：**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)