

· 成果简介 ·

有机蒙脱石层间域内微结构与分子环境模拟研究

朱建喜* 周青 何宏平 朱润良 魏景明

(中国科学院广州地球化学研究所, 矿物学与成矿学重点实验室, 广州 510640)

[关键词] 有机蒙脱石, 层间域, 微结构, 分子环境

蒙脱石粘土矿物的纳米级二维片层结构和层间域空间被认为是蒙脱石各种特殊性能的重要来源和物质基础。长期以来, 众多研究者采用多种谱学及微区分析测试技术对蒙脱石粘土矿物及其改性产物进行了深入而系统地研究, 对其结构特性和物理化学属性已获得相当深入的认识和理解^[1]。但由于粘土矿物结构片层的屏蔽作用, 对于粘土矿物结构片层间纳米级局域空间(层间域)内部的各种结构和化学微环境信息, 目前的分析技术手段尚无法进行直接有效地探测, 以往所获得的部分表层信息或者波谱信息往往也具有非唯一性的解译结果。倘若从原子/分子层次上来看, 对于结构单元层和层间域内物质的分子级微观结构、微环境特征的认识还十分薄弱, 而这些微观结构特征可使我们更深入地了解粘土矿物及其有机改性物的表面亲和性、吸附性能以及胶体性能和流变性等特殊物理化学性质, 进而促进粘土矿物材料的应用与开发。

受国家自然科学基金面上项目“有机蒙脱石层间域柱撑结构及局域微环境的分子模拟研究”等项目的资助, 中国科学院广州地球化学研究所朱建喜研究员与合作者采用以实际实验和计算模拟相结合的方法, 在详细考察粘土矿物自身晶体化学性质差异、改性剂分子性质和结构差异以及含水量等因素对微观结构影响的基础上, 对有机粘土层间域结构内部微观结构特征进行了系统分析和模拟研究。在晶体化学差异明显的数种蒙脱石矿物有机改性实验的基础上, 以蒙脱石阳离子交换容量(CEC)、有机改性离子的负载量、底面间距大小、含水量等主要实际表征结果为参照, 同时采用了分子动力学(MD)模拟法, 研究了不同负载量情况下有机蒙脱石层间域内层间有机相的结构特征, 包括有机离子的排列及演

化方式、重要原子的空间赋存位置与分布特征。从原子/分子尺度上考察有机蒙脱石层间有机分子构型与比例、分子/离子间相互作用、堆积密度等局域微环境特征, 明确了晶体化学差异、改性剂性质(如表面活性剂类型、烷基链长度等)以及层间不同含水量情况对有机改性粘土结构的影响。

1 有机蒙脱石层间域内微结构特征

客体分子, 特别是一些具有长烷基碳链的表面活性剂分子, 在粘土矿物层间域内赋存形式一直是有机粘土结构研究的重点内容之一。早期对有机粘土层间域内有机分子的空间结构和排列方式的研究中, 在基于表面活性剂分子中的烷基碳链均采用最低能量全反式构型(All-trans)的假设基础上, 根据粉晶 X 射线衍射所测定有机粘土复合物的底面间距, 再结合有机分子立体化学显示的空间三维尺度大小, 藉此推测层间域内有机分子可能采取的空间就位方式。通常认为在高电荷密度粘土中, 表面活性剂分子可形成平卧单层、平卧双层、假三层以及倾斜单层、倾斜双层等多种排列方式, 烷基铵在粘土矿物层间的排布模式受层电荷密度以及烷基链长度影响较大^[2]。目前看来, 对于甲烷、甲苯和四甲基铵等一些空间构型简单、确定的有机分子或离子, 该方法确有可行之处。但对于含长碳链的有机表面活性剂分子, 围绕 C-C 键旋转而存在着无数的构型(Conformation), 因此该类有机分子的空间构型具有无限性。也就是说, 基于全反式构型的假设来推测层间有机分子的空间取向、排列方式甚至演化方式的工作方法并不是完全适用于具有不同负载量的有机改性粘土。

近年来, 随着对有机粘土中层间有机分子局域环境研究的深入, 特别是烷基长链构型的 FTIR 和

* Email: zhujx@gig.ac.cn

本文于 2014 年 6 月 30 日收到。

固体 ^{13}C MAS NMR 研究表明,层间表面活性剂分子/离子中的烷基碳链并非总是处于全反式构型状态^[3-5],随着表面活性剂负载量的增加,层间域有机相表现出一个从类似液体的无序状态再到类似固体的有序状态的变化趋势^[6,7]。此类研究也证明了传统的排列模式虽然在一定程度上能够反映一些排列方式的特点,但这与有机离子实际构型状况有较大差异,进而影响到人们对其结构、性质的认识和判断。

分子模拟技术的引入,为层间域内有机分子结构与构型研究提供了新的手段和思路^[8]。对表面活性剂等有机分子的分子动力学模拟研究显示了与以往烷基碳链为全反式构型的假设截然不同的结果^[9]。表面活性剂分子中的烷基链极少采取能量最

低的全反式构型,更不会采取简单机械的整齐排列方式。分子模拟结果提供了更为接近真实的烷基链存在方式,即类似线团一样的弯曲缠绕存在与层间域内,只有在一定条件下的统计结果上才会出现原子或分子的分层分布特征^[10]。

对不同含水量情况下十六烷基三甲基铵改性有机蒙脱石的分子动力学模拟结果显示,链烷基铵在层间的排列特点是随着负载量增加,有机分子从层状分布(图 1(a))向倾斜交错分布转变(图 1(b,c,d))。在 c 轴方向上,水分子靠近粘土表面成层分布,而有机离子的阳离子端倾向于靠近粘土表面并被固定在蒙脱石硅氧六元环上方,烷基链则倾向于向层间域内伸展分布(图 1)。

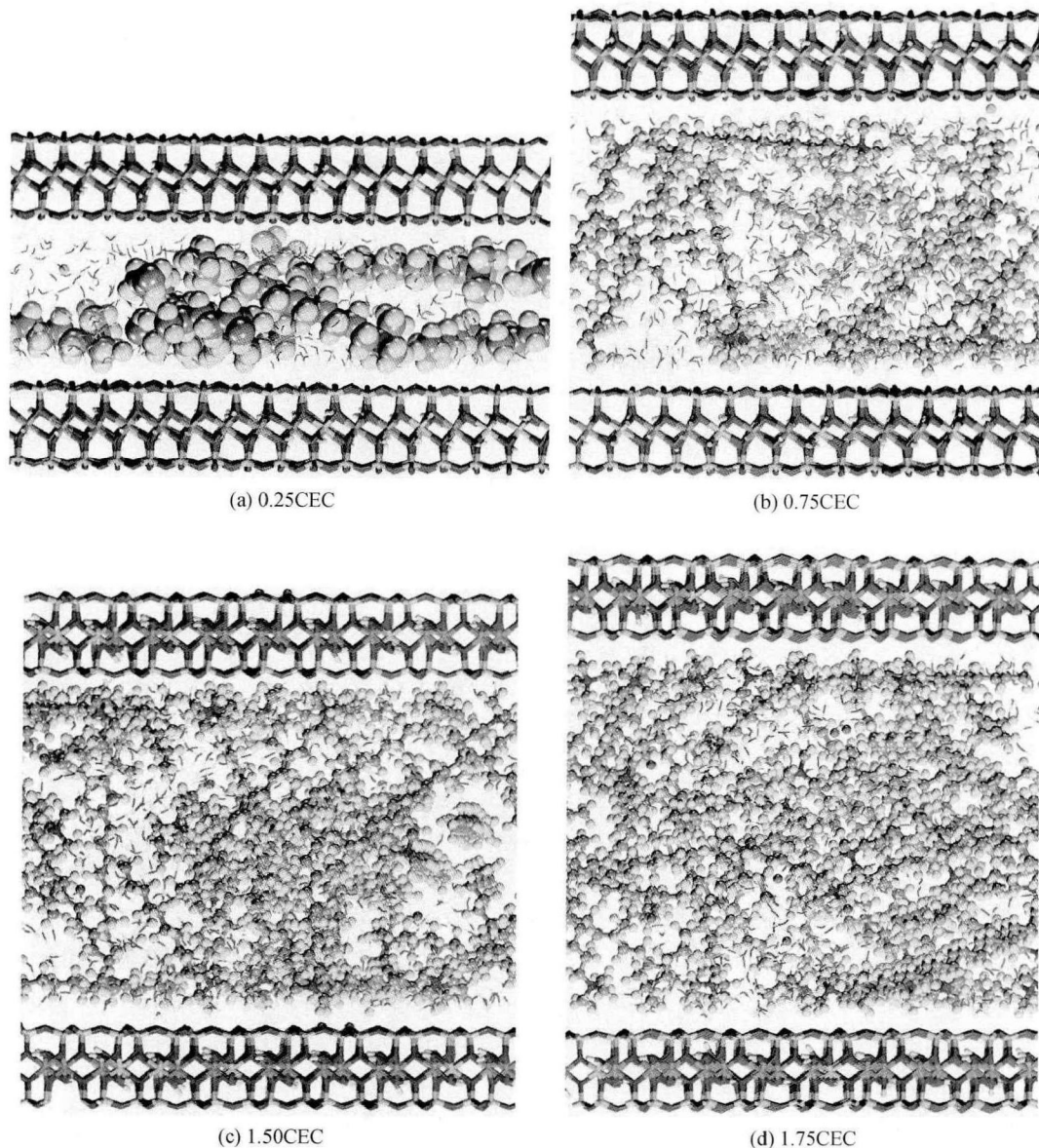


图 1 在含水情况下,不同表面活性剂负载量有机蒙脱石层间域微观结构示意图
(a) 中表面活性剂分子采用空间填充模型显示,(b)(c)(d) 采用球棍模型。

2 层间域内微结构与分子环境的主要影响因素

2.1 水分子

已有的有机粘土结构方面的研究大多是基于对干态固体样品的研究,考察的是样品是在相对简单的环境体系里自身固有的性质。但是实际样品的使用范围和对象相对复杂的多,例如有机蒙脱石吸附有机污染物大多在水介质环境中进行,而水介质与有机粘土之间的相互作用以及有机粘土进入水环境介质后中其微结构变化等相关研究因研究手段的缺乏几乎未见报导,这些问题是解决有机粘土吸附水体中有机污染物结构-效能关系的核心所在。我们采用了XRD与FTIR等分析测试方法中湿法制样,最大限度地保持了有机粘土在水介质中的结构性质。通过对有机粘土矿物原位水环境条件下的结构的解析和模拟,首次构建了有机粘土在水相环境中层间微结构特征,确定了层间柱撑高度、堆垛密度、可能的排布方式、层间域内水相与有机相比比例关系及其在不同表面活性剂负载量条件下的动态变化规律。

通过干态和湿态样品的原位结构表征和分子动力学模拟,发现不同含水量对有机蒙脱石的层间域结构和分子环境有重要影响。通过干态和湿态样品的原位结构表征和分子动力学模拟,发现不同含水量对有机蒙脱石的层间域结构和分子环境有重要影响。虽然在不同表面活性剂负载量阶段,水含量对层间域高度的影响程度不同,但湿样品中水分子的存在会使有机蒙脱石拥有比干态样品更大的层间距,总体看湿态样品中结构更为规整。这是因为水分子的存在会挤压层间有机相空间,降低烷基链活动性,使有机表面活性剂更倾向于以规则的模式堆垛于蒙脱石层间^[11,12]。水环境下表面活性剂在蒙脱石层间域内的赋存特点可为进一步了解有机蒙脱石吸附机理及吸附构效关系提供了参考信息。

2.2 粘土晶体化学

电荷密度和电荷来源被认为是粘土矿物晶体化学特征中对有机改性过程非常关键的影响因素。粘土矿物片层上的电荷大多来源于四面体内或八面体内元素的类质同像替换,但由于缺乏合适的研究手段和样品,对于四面体电荷或是八面体电荷这两种不同来源电荷对有机改性的影响,至今一直没有明确可信的结论。相比较而言,能宏观反映电荷密度性质的阳离子交换容量(CEC)参数对粘土改性影响的研究则有较详细而明确的认识。对于长链烷基

表面活性剂改性蒙脱石,蒙脱石自身阳离子交换容量对最大柱撑高度影响不大,但CEC大小可明显影响表面活性剂的负载量。CEC越高,有机离子可负载量越高,烷基链则采取更为有序的构型状态堆垛于蒙脱石层间域中或吸附在表面,分子环境也更易从似液态转变到似固态,同时有机蒙脱石的热稳定性也相对较高^[12]。

2.3 表面活性剂性质与种类

就阳离子表面活性剂改性的有机蒙脱石而言,层间撑开高度主要受表面活性剂烷基链长度、链的数量以及负载量控制:最大层间距随表面活性剂烷基链长度增加而增加;烷基链长度相同的双链表面活性剂对蒙脱石的插层能力强于单链,其改性产物的层间距更大^[12]。

不同于传统的阳离子交换反应的改性机理,两性表面活性剂磺基甜菜碱可通过磺基基团与层间可交换金属阳离子络合,并固定于层间内部。同时,该表面活性剂的阳离子端与带有负电荷的蒙脱石粘土片层通过静电引力结合。通过络合成键和静电引力共同作用,与粘土矿物的结合更为牢固稳定,不易脱落造成二次污染。与阳离子表面活性剂改性有机粘土相比,此类有机改性蒙脱石表现出更高的热稳定性^[13]。该研究拓展了只能用阳离子表面活性剂改性蒙脱石等阳离子型粘土的传统认识,对合成类似的新型可膨胀性有机粘土有参考意义。

3 研究总结与展望

基于层间域结构理论所设计的两性离子表面活性剂改性蒙脱石研究,开拓了一类新型粘土柱撑改性方法,丰富和完善了粘土矿物插层柱撑改性理论,对该类有机粘土矿物材料的设计合成有重要参考价值。另外,通过实验与计算模拟相结合的方法,对蒙脱石层间域内物质研究获得了更为深入的认识和了解。实践表明,计算模拟技术为粘土矿物层间域内这种类似无法直接探测的局域空间内微观结构和分子环境提供了一种重要的研究途径。

致谢 本文为国家自然科学基金资助项目(资助号:40972034,40673077,49972018)的部分研究成果。

参 考 文 献

- [1] Bergaya F, Lagaly G. Handbook of clay science. Amsterdam: Elsevier, 2013.
- [2] Lagaly G. Characterization of clays by organic compounds. Clay Minerals, 1981, 16(1): 1-21.

- [3] Vaia R A, Teukolsky R K, Giannelis E P. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. *Chemistry of Materials*, 1994, 6(7):1017—1022.
- [4] Kubies D, Jerome R, Grandjean J. Surfactant molecules intercalated in laponite as studied by ^{13}C and ^{29}Si MAS NMR. *Langmuir*, 2002, 18(16):6159—6163.
- [5] Zhu J X, He H P, Zhu L Z, et al. Characterization of organic phases in the interlayer of montmorillonite using FTIR and ^{13}C NMR. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 286(1):239—244.
- [6] He H P, Frost R L, Deng F, et al. Conformation of surfactant molecules in the interlayer of montmorillonite studied by ^{13}C MAS NMR. *Clays and Clay Minerals*, 2004, 52(3):350—356.
- [7] Wang L-Q, Liu J, Exarhos G J, et al. Conformation Heterogeneity and Mobility of Surfactant Molecules in Intercalated Clay Minerals Studied by Solid-State NMR. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(13):2810—2816.
- [8] Boek E S, Coveney P V, Skipper N T. Monte Carlo molecular modeling studies of hydrated Li^+ , Na^+ , and K^+ -smectites: Understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(50):12608—12617.
- [9] Zhou J H, Lu X C, Zhu J X, et al. Interlayer Structure and Dynamics of HDTMA $^+$ Intercalated Hectorite with and without Water: A Molecular Dynamics Study. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(24):13071—13078.
- [10] Zhou Q, Shen W, Zhu J X, et al. Structure and Dynamic Properties of Water Saturated CTMA-montmorillonite: Molecular Dynamics Simulations. *Applied Clay Science*, DOI: 10.1016/j.clay.2014.1005.1029.
- [11] Zhu J X, Wang T, Zhu R L, et al. Expansion characteristics of organo montmorillonites during the intercalation, aging, drying and rehydration processes: Effect of surfactant/CEC ratio. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 384(1-3):401—407.
- [12] Zhu J X, Shen W, Ma Y H, et al. The influence of alkyl chain length on surfactant distribution within organo-montmorillonites and their thermal stability. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, 109(1):301—309.
- [13] Zhu J X, Qing Y H, Wang T, et al. Preparation and characterization of zwitterionic surfactant-modified montmorillonites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 360(2):386—392.

The molecular simulations of the interlayer microenvironment and pillared structures of organic montmorillonites

Zhu Jianxi He Hongping Zhu Runliang Wei Jingming
(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Key words organic montmorillonite, interlayer space, micro structure, molecular environment

· 资料信息 ·

2014年度国家自然科学基金项目申请数量前20位的依托单位:地球科学部

序	单位名称	项数	序	单位名称	项数
1	中国地质大学(武汉)	246	11	中国科学院海洋研究所	137
2	南京信息工程大学	194	12	南京大学	135
3	中国科学院大气物理研究所	181	13	中国海洋大学	131
4	武汉大学	181	14	中国科学院南海海洋研究所	129
5	中国科学院地质与地球物理研究所	158	15	北京大学	127
6	中国科学院寒区旱区环境与工程研究所	151	16	吉林大学	124
7	中国地质大学(北京)	150	17	北京师范大学	112
8	成都理工大学	144	18	中国科学院地球化学研究所	106
9	中国科学院遥感与数字地球研究所	143	19	兰州大学	102
10	中国科学院地理科学与资源研究所	140	20	中山大学	92

(张丽萍、李东 供稿)