

镁铝水滑石及其改性产物的表面性质的研究

张 峰 曹晓霞 倪哲明* 邢方方

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310032)

摘要: 采用共沉淀法制备了 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 比为 2:1 镁铝水滑石(Mg/Al-HTlc), 经 500 °C 焙烧后得到镁铝复合氧化物(C-HT), 并用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)对复合氧化物进行了改性(M-HT)。通过反相气相色谱法(IGC)对 Mg/Al-HTlc、C-HT 和 M-HT 的表面性质进行了研究, 定量计算了表面吸附自由能、表面能色散组分以及表面自由能特征分量。结果表明, 三者的表面自由能以及色散能的大小顺序为: C-HT>Mg/Al-HTlc>M-HT; 温度对非极性分子与 Mg/Al-HTlc 间的色散能影响不大, 而非极性分子与 C-HT 和 M-HT 间的色散能均随温度的升高而降低; 极性分子与固定相的吸附作用包括色散能和吸附自由能特征分量两部分, 表面改性会使 Mg/Al-HTlc 的自由能特征分量降低。

关键词: 水滑石; 反相气相色谱法; 吸附热力学

中图分类号: O614.2; O614.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)02-0271-07

Surface Properties of Mg/Al-Hydrotalcite-like Compound and Its Modified Products

ZHANG Feng CAO Xiao-Xia NI Zhe-Ming* XING Fang-Fang

(College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

Abstract: Magnesium-aluminum hydrotalcite-like compound(Mg/Al-HTlc)with Mg/Al molar ratio of 2 was synthesized by coprecipitation. The calcined hydrotalcite(C-HT) was obtained by calcination at 500 °C and then the C-HT was modified with dodecylbenzene sulfonic acid sodium salt(SDBS) to yield the modification product(M-HT). Inverse gas chromatography(IGC)was used to investigate the surface properties of the Mg/Al-HTlc, C-HT and M-HT. The surface free energy(ΔG^0), the dispersive component of the surface free energy(γ_s^d) and the specific component(ΔG^{sp}) were estimated. The results show that the ΔG^0 and γ_s^d of the three materials have the following order: C-HT>Mg/Al-HTlc>M-HT. The values of γ_s^d decrease with increasing measuring temperature for the C-HT and M-HT, but the values of γ_s^d between non-polar probes and Mg/Al-HTlc are not affected by measuring temperature. In addition, the value of ΔG^0 between the polar probes and the samples includes the dispersive component and the specific component, and the modification lowers the ΔG^{sp} of Mg/Al-HTlc.

Key words: hydrotalcite; inverse gas chromatography; adsorption thermodynamics

水滑石或类水滑石类物质, 又称层状双金属复合氢氧化物(HTlc), 其通式为: $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{xn} \cdot mH_2O$, 是一类阴离子型层状结构材料^[1-4]。水滑石具有吸附和中和酸性气体(如 HCl)的作用, 可以用作聚氯乙烯(PVC), 聚乙烯(PE)等高分子材料的辅助热稳定剂。它不仅可以提高材料的热稳定性, 同时又具

有阻燃抑烟作用, 是一种多功能高分子材料改性助剂^[5,6]。然而, 以水滑石为代表的阴离子型层状化合物表面羟基的亲水性, 限制了其在聚合物/HTlc 类复合材料中的应用。用表面活性剂对 HTlc 改性后, 可以在很大程度上降低材料的亲水性, 有利于水滑石在 高分子材料中的分散以及提高两者间的相容性^[7]。

收稿日期: 2008-09-16。收修改稿日期: 2008-11-12。

浙江工业大学校基金(No.20080173)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jchx@zjut.edu.cn

第一作者: 张 峰, 男, 25 岁, 在读硕士研究生; 研究方向: 无机功能材料。

表征粉体改性效果的方法有多种,包括测量粉体表面润湿性、接触角、沉降速率、悬浮体黏度、吸油量、吸水率、水渗透速度等。然而,上述的这些方法只能定性或半定量地来表征粉体的改性效果。定量的研究表面改性对水滑石表面性质的影响还鲜有报道。

反相气相色谱法(IGC)是将一系列已知性质的有机物作为探针分子注入填充固定相的色谱柱中,用与固定相不产生吸附作用的气体作为载气。探针分子在流动相中被载气无限稀释,因此,探针分子之间没有相互作用。当探针分子在流动相和固定相表面上的吸附作用达到平衡后,可测出探针分子在色谱柱中的保留时间,根据保留时间来研究固定相的表面性质,可以得到一系列固体材料的表面参数,为材料的应用提供理论依据^[8]。关于反相气相色谱法对层状粘土材料的表面性质研究,一直都受国内外学者的关注^[9,10]。Bandosz 等^[11,12]用烷烃和烯烃作为探针分子研究该类柱撑蒙脱石的表面性质,及金属聚阳离子对柱撑蒙脱石的影响,还将此方法应用于研究丙烯在云母上的表面聚合、碳化、高温反应及对表面改性斑脱土和高岭石的表面性质的研究^[13]等。倪哲明等^[14]研究了镁铝复合氧化物和镁铝混合氧化物表面性质上的差异。但运用 IGC 法研究改性水滑石表面性质的文章尚未见报道。

本工作用共沉淀法制备了镁铝水滑石,然后对水滑石进行了焙烧,并对焙烧产物通过表面活性剂进行改性,以水滑石、焙烧产物及其有机改性产物作为固定相,通过 IGC 法研究了三者的表面性质,分别计算了它们的吸附自由能、表面能色散组分以及表面能特征组分,并对吸附机理做了相应的推断。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

采用双滴共沉淀法^[15,16],制备 $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$ 比为 2 的镁铝水滑石(记做 Mg/Al-HTlc)。将 Mg/Al-HTlc 在 500 °C 焙烧 4 h,冷却,破碎,过 250~177 μm (60~80 目)筛,得到镁铝复合氧化物(记为 C-HT)。用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)对 C-HT 进行改性:在研磨后的复合氧化物中加入一定量的去离子水,强烈搅拌得到均匀的浆液,加入 3wt% 的 SDBS,强烈搅拌 12 h,抽滤,放入 130 °C 烘箱中干燥 12 h,得到改性产物(记为 M-HT)。

所用的探针分子有正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等,所用试剂均为分析纯。

气相色谱仪 GC7890(II)(天美仪器公司),热导池检测器,氮气作为载气,用皂膜流量计测量载气流速。用于装载固定相的色谱柱为内径 0.2 cm,长度 15 cm 的不锈钢柱,可填充固定相约 0.5 g。设定所需柱温 130~160 °C,气化室温度为 130 °C,检测器温度为 120 °C,保持载气流量 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.2 表面性质测试方法

1.2.1 色谱柱装填

用丙酮清洗色谱柱,自然晾干后称取色谱柱质量,将被测材料均匀装入色谱柱,称取装柱后色谱柱的质量求出固定相质量,在大的载气流量下,于 170 °C 老化 1 h。

1.2.2 柱流量测定及校正

实验时固定柱前压力,用皂膜流量计测定柱后流量,同时记录室温和大气压力,计算压力梯度校正因子。

1.2.3 色谱曲线的测定

在一定的柱温和流速下,用微量进样器将 0.2 μL 的一系列探针分子注入汽化室内。采用 N-2000 通道色谱工作站收集色谱峰并记录相应探针分子在镁铝复合氧化物及其改性产物上的保留时间。

1.3 理论计算

1.3.1 表面吸附自由能的计算

以 $\text{C}_5\text{--C}_9$ 的直链烷烃为探针分子,在无限稀释条件下,探针分子间的相互作用力可以不计,吸附自由能($\Delta G^\ominus$)与净保留体积 V_N 的关系如下^[17,18]:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln \left(\frac{V_N P_0}{\pi_0 m S} \right) \quad (1)$$

$$\text{其中: } V_N = (t_R - t_m) \cdot F_a \cdot \frac{T}{T_a} \cdot j \quad (2)$$

$$j = \frac{3}{2} \left[\frac{(p_i/p_o)^2 - 1}{(p_i/p_o)^3 - 1} \right] \quad (3)$$

式中, t_R 为探针分子的保留时间, t_m 为死时间, F_a 为室温 T_a 下色谱柱出口的载气流速, j 是 Jamar-Martin 气体压缩校正因子, p_i 和 p_o 分别为色谱柱进、出口的压力, R 为理想气体常数, m 为柱中固定相的质量, S 为固定相的比表面积, π_0 为固体表面的二维铺张压,标准参考状态下的 $\pi_0 = 0.338 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, P_0 为标准状态(101.3 kPa)下探针分子的蒸气压^[17]。

1.3.2 表面能色散组分的计算

根据 Fowkes^[19]方程和 Dorris and Gray 方法^[20],固体的表面自由能 γ_s 可认为是两组分之和:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (4)$$

其中 γ_s^d 为色散(London)组分或非特殊(non-specific)组分, 表面能的色散组分 γ_s^d 可由方程(7)计算得到,

$$\gamma_s^d = \frac{1}{\gamma_{CH_2}} \cdot \left(\frac{-\Delta G_{CH_2}}{2 \cdot N \cdot a_{CH_2}} \right)^2 \quad (5)$$

其中, N 为 Avogadro 常数, a_{CH_2} 为一个亚甲基基团的横截面积(0.06 nm^2), γ_{CH_2} 为仅由 CH_2 基团组成固体的表面能, ΔG_{CH_2} 为吸附自由能增量, 计算公式如下:

$$\Delta G_{CH_2} = -RT \ln \frac{V_{N,n}}{V_{N,n+1}} \quad (6)$$

表 1 正构烷烃在 Mg/Al-HTlc、C-HT 以及 M-HT 上的吸附自由能

Table 1 Surface free energy for the adsorption of *n*-alkane on Mg/Al-HTlc, C-HT and M-HT

$-\Delta G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Probe				
	<i>n</i> -pentane	<i>n</i> -hexane	<i>n</i> -heptane	<i>n</i> -octane	<i>n</i> -nonane
C-HT	9.04	12.39	14.86	17.56	19.67
Mg/Al-HTlc	6.31	8.26	11.47	14.13	16.81
M-HT	3.09	5.88	6.84	9.79	12.2

表 1 给出了直链烷烃($C_5 \sim C_9$)在 3 类固定相上的吸附自由能数据。从表中可以发现: 正构烷烃在 3 类固定相上的 $-\Delta G^\ominus$ 值的从大到小顺序为: C-HT > Mg/Al-HTlc > M-HT。探针分子在 C-HT 表面上有最大的吸附自由能。究其原因, 是由于所选用的碳酸根类水滑石, 层间存在着大量的羟基和碳酸根, 在进行焙烧的过程中, 大量的羟基进行缩合形成了水分子, 同时碳酸根分解^[21], 释放出了 H_2O 和 CO_2 , 二者以气态的形式穿透水滑石的层板向外界释放, 这样就在水滑石的层板上形成了大量的微孔结构, 在很大程度上增大了材料的吸附能力。此外, 从图中还发现, 通过 SDBS 对 C-HT 改性后, 材料的吸附自由能有了极大的下降, 较未改性前的 C-HT 吸附自由能降低了约 $6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这是因为, 一方面, C-HT 上的微孔极强的吸附表面活性剂分子; 另一方面, 通过焙烧之后, 水滑石层间的部分水分子和碳酸根脱离层间, 层板有所塌陷, 但是由于水滑石的特殊的结构记忆效应^[22], 使得在改性的过程中十二烷基苯磺酸阴离子进入了水滑石的层间, 这样就实现了对水滑石内表面的改性, 对降低水滑石表面能也起到一定的作用。

众所周知, 水滑石作为固体碱催化剂以及固体吸附材料在使用之前通常要通过焙烧来增加其表面自由能, 而作为高分子材料的功能性助剂要通过表面有机改性来降低其表面自由能。通过本工作发现,

式中 $V_{N,n+1}$ 和 $V_{N,n}$ 分别为碳原子数为 $n+1$ 和 n 的烷烃的净保留体积。

1.3.3 表面能特征组分的计算

这部分数据的获得需要结合示意图, 详细过程见结果与讨论。

2 结果与讨论

2.1 Mg/Al-HTlc、C-HT 以及 M-HT 表面吸附自由能的比较

通过实验测得了一系列探针分子在水滑石及其改性产物上的保留时间, 由此计算了探针分子在 3 类固定相上的吸附自由能(表 1)。

反相气相色谱法可以较精确地测定出表面改性前后水滑石的表面自由能, 定量地反映出表面改性的效果。

2.2 表面吸附自由能的色散分量

根据公式(6), 结合图 1 线性拟合求得了吸附自

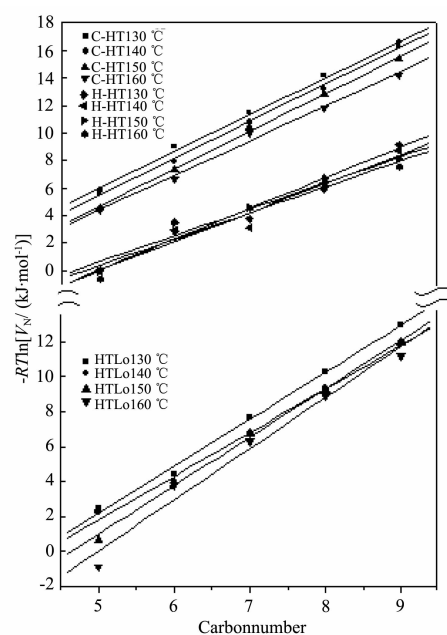


图 1 Mg/Al-HTlc、C-HT 以及 M-HT 的 $RT \ln V_N$ 随正构烷烃所含碳原子数 C_n 在不同温度下的变化关系

Fig.1 Plot of $RT \ln V_N$ (Mg/Al-HTlc, C-HT and M-HT) versus carbon number at different temperatures

由能的增量 ΔG_{CH_2} , 从图 1 可以发现正构烷烃在固体表面的吸附自由能 $\Delta G^\ominus$ 都与正构烷烃分子所含碳原子数之间有着良好的线性关系, 对于通过 ΔG_{CH_2}

所求得的 γ_s^d 有较高的置信度。根据公式(6)计算了 Mg/Al-HTlc、C-HT 以及 M-HT 3 类固定相在不同柱温下的表面能色散组分 γ_s^d , 数据见表 2。

表 2 Mg/Al-HTlc、C-HT 以及 M-HT 的表面色散组分 γ_s^d 值随柱温变化
Table 2 Dependence of γ_s^d values of Mg/Al-HTlc, C-HT and M-HT on temperature

Material	Dispersive component of the surface free energy(γ_s^d) / (mJ·m ⁻²)			
	403 K	413 K	423 K	433 K
C-HT	50.79	47.03	40.25	33.36
Mg/Al-HTL	30.57	31.33	31.27	32.08
M-HT	28.17	24.05	20.34	20.79

表 2 给出了 Mg/Al-HTlc、C-HT 与 M-HT 表面能色散组分随温度变化所对应的数据。从数据中可以看到, 在所考察的温度范围内, C-HT 表现出最强的色散能, 而 M-HT 的色散能是最小的, 并且除 Mg/Al-HTlc 随温度的升高变化不大以外, C-HT 与 M-HT 都随温度的升高而有明显的减小趋势。这是由于, Mg/Al-HTlc 层板比较规整, 材料表面与探针分子之间的作用比较均匀, 温度的升高未曾引起材料表面的膨胀。而对于 C-HT, 水滑石经焙烧后表面很不平整^[23], 温度升高会增加探针分子与材料表面之间的距离。而表面能色散部分与分子间距成反比, 所以色散能会随着温度的升高有较大幅度的降低; 对于 M-HT, 探针分子与材料的作用主要是探针分子与表面活性剂的作用, 同样, 温度升高也会使得两者间的距离变大降低色散能。此外, 还发现, M-HT 的 γ_s^d 值较 C-HT 下降了约 20 mJ·m⁻², 这是因为通过 SDBS 改性, 水滑石层板上的微孔吸附了大量 SDBS, 由于 SDBS 有较长的碳链, 当其一端吸附与孔内的时候, 另一端则弯曲下来附着在层板上^[24], 这样, 大面积的水滑石层板均被表面活性剂所覆盖。同时由于层间 SDBS 阴离子的插入, 使得水滑石层板几乎被表面

活性剂所包裹, 所以极大的降低了水滑石的表面能。通过有机改性对材料表面能的降低, 可以提高 C-HT 颗粒与聚合物基体间的相容性, 增强聚合物与填料粒子之间的粘结力, 改善 C-HT 粒子在聚合物材料中的分散性。

2.3 表面吸附自由能特征分量

当极性探针分子注入色谱柱后, 按 Fowkws 的方法, 其吸附自由能可以表示为: $\Delta G^0 = \Delta G^d + \Delta G^{\text{sp}}$, 其中: ΔG^d 为色散自由能, ΔG^{sp} 为特征吸附自由能, 包括酸碱作用, 氢键, π 键等作用。其中当极性探针分子的某种物理化学参数(如: 摩尔极化率 P_{DP} 、饱和蒸汽压的对数值 $\lg P_0$ 、拓扑指数 χ 、沸点温度 T_b 等, 本文用摩尔极化率 P_{DP}) 与正构烷烃的该特征量相等时, 说明极性探针分子和固定相之间的色散作用等同于正构烷烃的色散作用。由于正构烷烃探针和固定相间仅有色散作用力, 其吸附自由能值在一条直线上; 极性探针与固定相表面存在色散作用力和特征作用力, 故其吸附自由能点偏离了这一直线。如图 2 所示, 以 C_6H_6 为例, 线性回归求得正构烷烃探针分子的吸附自由能与其摩尔极化率的线性方程, 然后将 C_6H_6 的摩尔极化率代入方程, 便可获得 C_6H_6

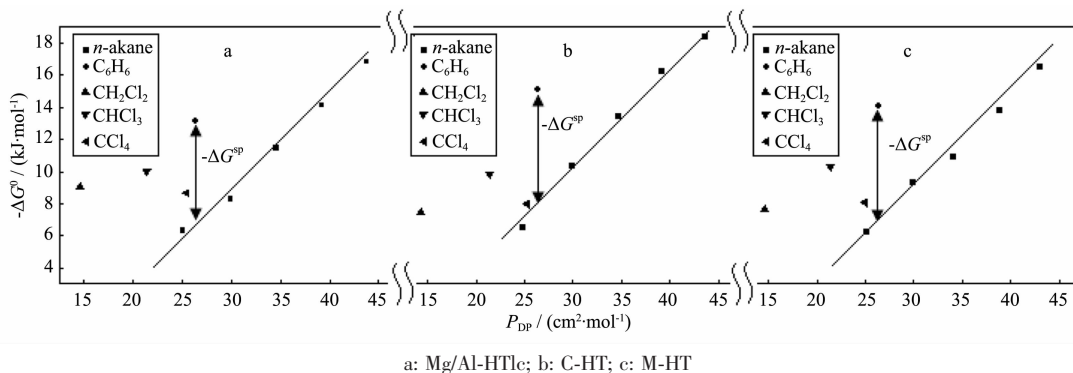


图 2 $-\Delta G^\ominus$ 随探针分子摩尔极化率 P_{DP} 的变化

Fig.2 Plot of $-\Delta G^\ominus$ versus P_{DP}

在固定相表面的 $\Delta G^d, \Delta G^{\ominus}$ 减去 ΔG^d 即为 C_6H_6 在固定相上的 $\Delta G^{\oplus}$ 。图 2 中 a、b、c 分别为 Mg/Al-HTlc、C-HT、M-HT 3 种固定相与探针分子的吸附自由能随 P_{DP} 的变化关系图, 所得探针分子的 $\Delta G^{\oplus}$ 值列于表 3

从表 3 可以发现, 苯、二氯甲烷和氯仿 3 种探针都有较大的 $-\Delta G^{\oplus}$ 值, 而四氯化碳的 $-\Delta G^{\oplus}$ 值则很小, 这主要是由于四氯化碳是非极性分子所致, 与 3 类固定相之间的作用力主要以色散力为主。同时, Mg/Al-HTlc 的 $-\Delta G^{\oplus}$ 值与 C-HT 的 $-\Delta G^{\oplus}$ 值相比, 除了苯所对应的值几乎不变之外, 其余探针所对应的值都有明显的减小, 这主要是由于通过焙烧, 水滑石层间的部分羟基、碳酸根以及水分子脱除, 极性基团减少所致; 比较 C-HT 与 M-HT 的 $-\Delta G^{\oplus}$ 发现, 各探针分子所对应的值都有所增加, 这主要是因为, 通过 SDBS 改性, 材料的内外表面都引入了一定量的磺酸基和苯环, 这些基团的引入使得材料表面的极性基团增加, 因此 $-\Delta G^{\oplus}$ 值有所增加。而比较 Mg/Al-

HTlc 与 M-HT 的 $-\Delta G^{\oplus}$ 值发现, 除苯以外, 其余探针均与 Mg/Al-HTlc 有更大的 $\Delta G^{\oplus}$ 值。这主要是由于 Mg/Al-HTlc 层间的极性基团更多一些。未焙烧前, 水滑石层间有大量的羟基和碳酸根, 经焙烧, 这些基团多数已经分解。经 SDBS 改性之后, 虽然有一些 SDBS 阴离子进入了层间, 但是数量较少, 所以 Mg/Al-HTlc 与 M-HT 相比较前者的极性基团的数量居多, 而苯和 M-HT 之间的作用力, 除了其他探针分子与固定相所存在的分子间作用力之外还可能存在 π 电子作用力。由于通过 SDBS 对 C-HT 进行改性, 材料表面会存在大量的苯环, 当探针分子与固定相接触后会产生较强的 π 电子吸引力, 并随着两者距离的减小引力逐渐增大, 实验过程中苯出峰会有轻微的拖尾现象也表明了这种作用力的存在。综上所述, 3 类材料的 $-\Delta G^{\oplus}$ 值大小顺序为: Mg/Al-HTlc > C-HT > M-HT, 说明, 通过焙烧改性和 SDBS 有机表面改性都会使 Mg/Al-HTlc 的表面能特征分量降低。

表 3 探针分子在 Mg/Al-HTlc、C-HT 与 M-HT 的 $-\Delta G^{\oplus}$
Table 3 $-\Delta G^{\oplus}$ values of probes on Mg/Al-HTlc、C-HT and M-HT

Probe	$-\Delta G^{\oplus} / (kJ \cdot mol^{-1})$		
	Mg/Al-HTlc	C-HT	M-HT
Benzene	6.50	6.55	6.71
Dichloromethane	9.09	6.06	6.26
Trichloromethane	6.19	4.73	5.45
Tetrachloromethane	1.92	0.79	1.15

2.4 吸附机理的探讨

2.4.1 吸附自由能色散部分探讨

本文以 $C_5 \sim C_9$ 的直链烷烃为探针分子研究了 Mg/Al-HTlc、C-HT 以及 M-HT 的表面吸附自由能的色散组分, 结合实验数据, 对吸附机理做了以下的推测。图 3 给出了 Mg/Al-HTlc 结构示意图, 从图中可

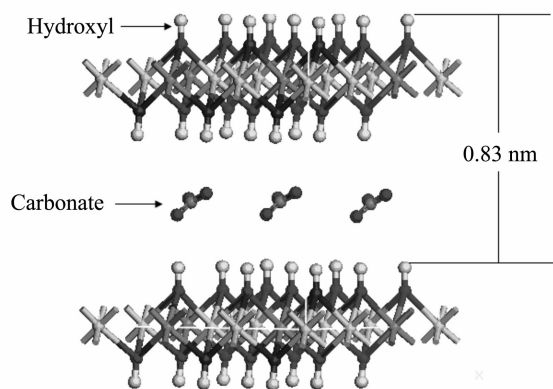


图 3 Mg/Al-HTlc 结构示意图

Fig.3 Structure of Mg/Al-HTlc

以看到, 水滑石的层间距很小只有 0.83 nm (由 XRD 表征结果计算得到), 况且层间有碳酸根以及一些水分子的阻碍, 烷烃分子很难进入层间, 本文推测烷烃分子与水滑石的表面层板进行作用, 图 4 为戊烷与水滑石层板作用示意图。

$C_5 \sim C_9$ 的直链烷烃作为典型的非极性分子与水滑石层板间的作用力以色散力为主。色散力是由于分子间瞬间偶极矩的产生而引起。由于水滑石层板上羟基中的氧元素电负性较强, 所以会将临近的烷烃进行极化, 极化过程如图 4。

分子极化情况由分子极化率的大小决定, 从 $C_5 \sim C_9$ 分子的极化率逐渐增大, 分子被极化的程度也越大, 进而说明从 $C_5 \sim C_9$ 探针分子与水滑石层板的相互作用力会逐渐增加, 这与实验结果所得到的数据的变化趋势是一致的。

此外, 从实验数据中我们发现, 直链烷烃与 Mg/Al-HTlc、C-HT 以及 M-HT 的色散力的大小顺序为: C-HT > Mg/Al-HTlc > M-HT, 对此结果我们作了以下的

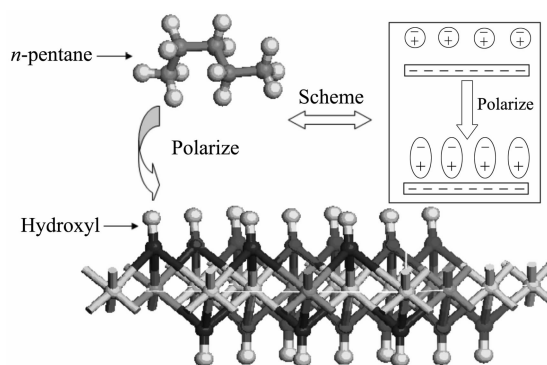


图 4 戊烷与Mg/Al-HTlc 层板作用示意图

Fig.4 Interaction between n-pentane and the layer of Mg/Al-HTlc

分析:Mg/Al-HTlc 由于层间距比较小,直链烷烃只与层板上的羟基进行作用;经过焙烧之后,Mg/Al-HTlc 层板上出现了较多的孔结构,所以直链烷烃除了可以与层板上的羟基作用以外还可以与部分的层间的羟基作用,所以较 Mg/Al-HTlc,直链烷烃与 C-HT 间的色散力更大一些;而对于 M-HT 由于 SDBS 的改性,Mg/Al-HTlc 层板上的微孔被 SDBS 堵上,并且层板上的羟基也被 SDBS 所覆盖,所以直链烷烃和 M-HT 之间的色散力最小。

2.4.2 吸附自由能特征组分探讨

本文主要以苯、二氯甲烷、氯仿等作为探针分子研究了探针分子与 Mg/Al-HTlc、C-HT 以及 M-HT 间的吸附自由能的特征组分。吸附自由能的特征组分主要包括酸碱作用,氢键, π 键等作用,本文以二氯甲烷与 Mg/Al-HTlc 间的作用为例进行了探讨,二氯甲烷与 Mg/Al-HTlc 层板作用见图 5。

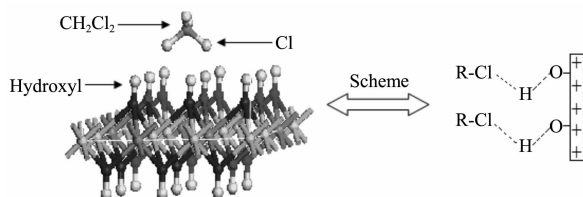


图 5 二氯甲烷与 Mg/Al-HTlc 层板作用示意图

Fig.5 Interaction between methylene dichloride and the layer of Mg/Al-HTlc

通过对上图的分析,本文推测,二氯甲烷与 Mg/Al-HTlc 之间的作用力的特征分量主要为分子间氢键,所以键合力的大小受羟基数量影响。对于 Mg/Al-HTlc,羟基都直接裸露在层板上,氯代烷烃与 Mg/Al-HTlc 接近时可以直接形成氢键;对于 C-HT,将水滑石焙烧之后,层板上的羟基有所减少,所以氢键作用也随之减少;而对于 M-HT,由 SDBS 改性之后同

样部分羟基被 SDBS 覆盖,氢键作用仍然小于氯代烷烃与 Mg/Al-HTlc 的氢键作用;上述推断的结论与实验结果显示数据的大小顺序一致。

综上所述,直链烷烃与 Mg/Al-HTlc、C-HT 以及 M-HT 的作用力为色散力,作用力的大小受直链烷烃的极化率影响,极化率越高作用力越强。氯代烷烃与 Mg/Al-HTlc、C-HT 以及 M-HT 的吸附自由能特征组分主要表现为分子间氢键,C-HT 与 M-HT 的羟基数量较 Mg/Al-HTlc 层板上的羟基的数量少,所以探针分子与 Mg/Al-HTlc 间的吸附自由能特征组分最大。

3 结论

本文通过对水滑石及其改性产物的反相气相色谱法研究,得到了以下结论:

(1) 以直链烷烃作为探针分子考察了 3 类固定相的表面吸附自由能发现,C-HT 与探针分子间的吸附自由能值最高,较 Mg/Al-HTlc 高约 $3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,较 M-HT 高约 $6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 以直链烷烃作为探针分子考察在不同温度下探针分子与 3 类固定相间的吸附自由能的色散组分发现,探针分子与 Mg/Al-HTlc 间的色散能几乎不随温度的变化而变,而探针分子与 C-HT 和 M-HT 间的色散能均随温度的升高而降低。

(3) 通过研究极性分子与 3 类固定相的吸附情况发现,极性分子与固定相的吸附作用包括色散能和吸附自由能特征分量两部分。同时发现,表面改性会使得 Mg/Al-HTlc 的自由能特征分量降低。

参考文献:

- [1] Albertazzi S, Basile F, Benito P, et al. *Catal. Today*, **2007**, **128**(3~4):258~263
- [2] Tsujimura A, Uchida M, Okuwaki A. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, **143**:582~586
- [3] Obaloval L, Pacultova K, Balabanova J, et al. *Catal. Today*, **2007**, **119**(1~4):233~238
- [4] Kannan S. *Catalysis Surveys from Asia*, **2006**, **10**(3~4):117~137
- [5] Wang X D, Zhang Q. *Polym. Int.*, **2004**, **53**(6):698~707
- [6] WANG Yan(王岩), SHU Wen-Xiao(舒文晓), BAO Yong-Zhong(包永忠), et al. *China Plastics(Zhongguo Suliao)*, **2007**, **21**:40~45
- [7] You Y W, Zhao H T, Vance G F. *Colloids Surf. A*, **2002**, **205**:161~172
- [8] Henryk G. *J. Chromatogr. A*, **2007**, **1145**:1~50

- [9] Shen J Y, Kobe J M, Chen Y, et al. *Langmuir*, **1994**,**10**(10): 3902~3908
- [10] Gareth J P, Deeba M A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**,**5**: 5552~5557
- [11] Bandoz T J, Jagiello J, Andersen B, et al. *Clay Miner.*, **1992**,**40**:306~310
- [12] Bandoz T J, Jagiello J, Schwarz J A. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, **1996**,**92**:4631~4635
- [13] Bandoz T J, Jagiello J, Amankwah K A G, et al. *Clay Miner.*, **1992**,**27**:435~444
- [14] NI Zhe-Ming (倪哲明), XING Fang-Fang(邢方方), XIA Sheng-Jie(夏盛杰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(3):446~450
- [15] NI Zhe-Ming(倪哲明), XIA Sheng-Jie(夏盛杰), WANG Li-Geng(王力耕), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2007**,**28**:1214~1219
- [16] LI Dan(李 丹), NI Zhe-Ming(倪哲明), WANG Li-Geng(王力耕), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**:1573~1578
- [17] Diaz E, Ordonez S, Vega A. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**,**70**:109~118
- [18] Carlino S, Hudson M J, Knowles J A. et al. *Solid State Ionics*, **1996**,**84**:117~129
- [19] Fowkes F M. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1964**,**56**(12): 40~52
- [20] Dorris G M, Gray D G. *J. Colloid Interface Sci.*, **1979**,**71**: 93~101
- [21] Kalina B, Adam V. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**,**315**:768~771
- [22] Yun S K, Constantion V, Pinnavaia T J. *Clays Clay Miner.*, **1995**,**43**(4):503~510
- [23] ZHAO Yun(赵 芸), JIAO Qing-Ze(矫庆泽), DUAN Xue(段 雪). *Sci. China B(Zhongguo Kexue B)*, **2002**,**32**(1):67~73
- [24] Wang B, Zhang H, Evans D G, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, **92**:190~196