

阴-非离子表面活性剂复合改性水滑石的表面性质研究

徐金芳 施 炜 倪哲明* 孙志茵 钱萍萍
(浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310014)

摘要: 采用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、吐温-80(Tween-80)及两种表面活性剂复合改性镁铝水滑石, 得到 SDBS-LDHs, Tween-LDHs 及 SDBS/Tween-LDHs 3 种改性水滑石。利用反相气相色谱法(IGC)对样品进行表面性质的研究, 定量计算了表面吸附自由能(ΔG^0)和表面能色散组分(γ_s^d)。结果表明, 改性材料的 ΔG^0 与 γ_s^d 值均比未处理的镁铝水滑石小, 其中阴-非离子表面活性剂复合改性后的水滑石的 ΔG^0 与 γ_s^d 值最小, 说明阴-非离子表面活性剂复合改性水滑石较单一改性水滑石更有利于提高材料的稳定性。此外, 各类水滑石的 γ_s^d 值均随着温度的升高而减小, 因此, 在制备聚合物/水滑石类材料时, 可以利用提高温度来改善其与聚合物的相容性。

关键词: 水滑石; 表面活性剂; 反相气相色谱法; 复合改性

中图分类号: O614.2; O614.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)05-0977-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.144

Surface Characterization for Anionic-Nonionic Surfactant Modified Layered Double Hydroxides

XU Jin-Fang SHI Wei NI Zhe-Ming* SUN Zhi-Yin QIAN Ping-Ping

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The surface modification of magnesium-aluminum hydrotalcites was made by sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS), Tween-80 and anionic-nonionic surfactant. Inverse gas chromatography (IGC) was used to investigate the surface properties of the MgAl-LDHs, SDBS-LDHs, Tween-LDHs and SDBS/Tween-LDHs. The surface free energy (ΔG^0) and the dispersive component of the surface energy (γ_s^d) were estimated. The results show that the ΔG^0 and γ_s^d of the modified LDHs are lower than that of MgAl-LDHs, ΔG^0 and γ_s^d of the SDBS/Tween-LDHs are the lowest. This indicates that the chemical stability of SDBS/Tween-LDHs is better than that of other modified LDHs. In addition, the value of γ_s^d decreases with the increasing of temperature, so the compatibility with polymer can be improved by increasing the temperature in the preparation of polymer/hydrotalcite materials.

Key words: hydrotalcite; surfactant; inverse gas chromatography; compounding modification

0 引 言

水滑石(Layered double hydroxides, 简称 LDHs)是一类具有层状结构的阴离子粘土材料, 其通式可表示为: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O^{[1-2]}$ 。由于层板

金属阳离子及层间阴离子的可调变性, 使其在催化、吸附、阻燃、医药等领域具有越来越广泛的应用前景^[3-4]。但水滑石的层板表面富含大量活性羟基, 使得相邻的颗粒之间极易在干燥的过程中因氢键作用而结合在一起, 导致颗粒大小不均。因此, 在干

收稿日期: 2013-11-15。收修改稿日期: 2014-01-08。

国家自然科学基金资助项目(No.)。

*通讯联系人。E-mail: jchx@zjut.edu.cn

燥前对水滑石进行表面改性,利用表面活性剂中的有机官能团对水滑石表面进行包覆,增加颗粒之间的空间位阻、减弱粒子的团聚,可较好地改善颗粒的分散性。

近年来,表面活性剂改性粘土材料的研究越来越受人们的关注^[5-7]。段雪等^[8]用硬脂酸改性镁铝水滑石,改性后的水滑石粒子分布集中、形状规则。Jin 等^[9]用吐温改性 Fe_3O_4 纳米材料,改性后的材料更有利于制备核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ 纳米粒子,且具有更好的化学稳定性。另外,非离子型表面活性剂与离子型表面活性剂具有较好的相容性,复配体系之间的协同效应使其具有高于单一表面活性剂的性能,更好地发挥彼此的优势。Zhang 等^[10]发现有机粘土经阴-非离子表面活性剂复合改性后,有利于对五氯苯酚的吸附,且其体系的稳定性也有所提高。而阴-非离子表面活性剂复合改性水滑石的研究鲜有见报。表面活性剂的复合改性对材料的性质有较明显的改善,且物质的性质亦体现在表面性质上,因此,有必要用 IGC 法来探究阴-非离子表面活性剂复合改性水滑石的表面性质。

反相气相色谱法(IGC)是一种利用有机小分子(探针分子)研究固定相表面性质的分析方法。由于 IGC 技术与一些传统方法如接触角法等相比,具有简单易行、可靠性高、表征温度范围宽等优点^[11]而被广泛应用于测定聚合物的各种表面性质参数^[12-14]。Annem 等^[15]用 IGC 法探究了邻苯二甲酸醋酸纤维素与聚己内酯二醇这一混合物的表面酸碱性。Demet 等^[16]选用烷烃作探针分子,用 IGC 法研究聚苯乙烯改性海泡石的表面性质。本工作利用 IGC 法探究 SDBS 与 Tween-80 复合改性水滑石的表面性质,探究复合改性水滑石后材料的表面吸附自由能(ΔG^0)、表面能色散组分(γ_s^d)等表面性质的变化,借此更好地开拓水滑石的应用。

1 实验部分

1.1 样品制备

1.1.1 MgAl-LDHs 的制备

采用双滴共沉淀的方法^[17]制备镁铝物质的量的比为 2:1 的镁铝水滑石(MgAl-LDHs),取 12.82 g (0.050 mol) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 9.38 g (0.025 mol) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 去离子水中,标为溶液 A。取 8.00 g (0.200 mol) NaOH 及 1.59 g (0.015 mol) Na_2CO_3 溶于 100 mL 去离子水中,标为 B 溶液,将溶

液 A、溶液 B 分别滴加到装有 100 mL 去离子水的三口瓶中,常温下控制流速进行搅拌,使 pH 值保持在 9~10 之间,滴定完毕后继续搅拌 1 h,于 65 °C 下晶化 18 h,抽滤、洗涤,得到滤饼,将镁铝水滑石滤饼放入 65 °C 的烘箱内干燥后,记为样品 MgAl-LDHs。

1.1.2 表面改性

取未经干燥的 LDHs 滤饼,加入一定量的去离子水,配制成质量分数为 10% 的浆液,加入 5wt% 的阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)后,在 80 °C 的油浴中搅拌反应 30 min,再将浆液进行抽滤、洗涤、干燥,得到改性后的样品 SDBS-LDHs。

改变表面活性剂的种类,按照上述方法制备出非离子表面活性剂聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯(Tween-80)改性后的水滑石样品,记作 Tween-LDHs。

将 SDBS 与 Tween-80 按一定的比例混合后,在浆液中加入 5wt% 的阴-非离子表面活性剂,按上述同样的方法制备出阴-非离子表面活性剂复合改性水滑石的样品,记作 SDBS/Tween-LDHs。

1.2 仪器与试剂

由荷兰帕纳科公司生产 XPert PRO 型 X 射线粉末衍射仪测定样品的晶体结构。采用 Cu 靶辐射源, $K\alpha$ 射线,镍滤波片, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$,扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 70^\circ$,X 光管工作电压 40 kV,电流 40 mA。

采用 Bruker Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪分析样品的结构(样品与 KBr 的质量比为 1/100)。

采用装有热导池检测器(TCD)的 GC 7890(II)型气相色谱仪(天美仪器公司)探究样品的表面性质, N-2000 通道色谱工作站,以氮气做载气,用皂膜流量计于室温下测定载气流速。载气流量为 $40\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,检测器和气化室温度均为 443 K,柱温范围为 403~433 K,变化间隔为 10 K。采用微量进样器进样,进样量为 $0.2\ \mu\text{L}$,由色谱工作站收集色谱峰并记录相应探针分子分别在 4 种水滑石材料上的保留时间。

所用的探针分子为非极性探针分子,如正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷,所用试剂均为分析纯。

1.3 色谱柱的制备

选用内径 0.2 cm,长度 15 cm 的不锈钢柱作为色谱柱,用丙酮清洗色谱柱,再用去离子水冲洗,自然晾干后,称取色谱柱的质量,分别将已制备的四种水滑石材料均匀装入色谱柱,称取装柱后的色谱柱的质量,求出固定相的质量。于 443 K 下通氮气

老化 1 h。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 及 XRD 分析

图 1 为 MgAl-LDHs、SDBS-LDHs、Tween-LDHs 及 SDBS/Tween-LDHs 的 FTIR 及 XRD 图。从 A 图中可以发现 4 种材料均在 $3\,452\text{ cm}^{-1}$ 处出现层板羟基和层间水的伸缩振动峰,在 $1\,384\text{ cm}^{-1}$ 处出现层间 CO_3^{2-} 的振动峰,在 447 cm^{-1} 处出现了层板金属键 Mg-O-Mg 的吸收峰,说明已成功合成 MgAl-LDHs。a(MgAl-LDHs)在 $1\,624\text{ cm}^{-1}$ 处出现的特征峰是层板羟基和层间水的弯曲振动峰。b(SDBS-LDHs)在 $2\,922\text{ cm}^{-1}$ 及 $2\,873\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现了 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰,在 $1\,182\text{ cm}^{-1}$ 处出现 SO_3^{2-} 的伸缩振动峰,说明改性后的水滑石已含有 SDBS。c(Tween-LDHs)在 $1\,633\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 的振动峰,说明水滑石已成功被 Tween-80 改性。由 d(SDBS/Tween-LDHs)上的特征峰可知,改性后的水滑石同时含有 SDBS 及 Tween-80 的特征峰,表明 SDBS/Tween-LDHs 成功合成。另外,d(SDBS/Tween-LDHs)在 $3\,452\text{ cm}^{-1}$ 处出现的振动峰的强度明显比 a、b、c 的振动峰弱,这可能是由于复合改性之后更多的层板羟基被覆盖。

从图 1 中的 XRD 可见在低 2θ 角处存在 3 个峰形尖锐、强度大的特征衍射峰,分别对应于 LDHs 的(003)、(006)、(009)特征晶面,说明制备的水滑石的晶型较好、规整度高。衍射峰 d_{003} 值为层间距的大小,通过布拉格方程可计算得出 a(MgAl-LDHs)、b(SDBS-LDHs)、c(Tween-LDHs)、d(SDBS/Tween-LDHs) 4 种样品的层间距依次为 0.766、0.756、0.754、0.764

nm,说明表面活性剂改性之后层间距基本不变。结合 FTIR 谱图的分析,表明 SDBS 与 Tween-80 单一或复合改性水滑石后,表面活性剂并未进入水滑石层间,而是包覆在水滑石表面。

2.2 反相气相色谱分析

2.2.1 表面吸附自由能

当一系列探针分子($\text{C}_5\text{--}\text{C}_8$ 的直链烷烃)分别在水滑石及其改性产物表面达到吸附-脱附平衡后,可测得探针分子在色谱柱中的保留时间,进而通过公式计算得出探针分子在固定相上的保留体积 V_N 。

$$V_N = (t_R - t_m) \cdot F_a \cdot \frac{T}{T_a} \cdot J \quad (1)$$

其中:

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

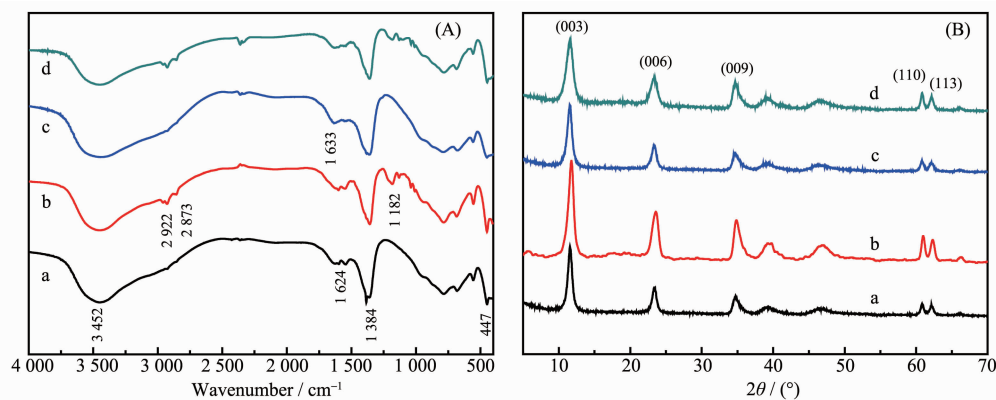
式中, t_R 为探针分子的保留时间, t_m 为死时间, F_a 为室温下柱末端测得的载气流速, T 为柱温, T_a 为室温, J 为 James-Martin 压力校正因子, p_i 、 p_o 分别为进口压力、出口压力。在柱温 423 K 下,各探针分子分别在不同固定相中的保留体积 V_N 见表 1。

在无限稀释时,探针分子间的相互作用力可以忽略不计,吸附自由能与保留体积 V_N 的关系如下^[18]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln V_N + C \quad (3)$$

式中, R 为理想气体常数($R=8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), C 为与固定相有关的常数。

从表 2 中的数据可以发现改性前与改性后的水滑石的表面吸附自由能皆为负数,说明在 423 K 下正构烷烃吸附在各水滑石材料表面的反应均可



a: MgAl-LDHs, b: SDBS-LDHs, c: Tween-LDHs, d: SDBS/Tween-LDHs

图 1 镁铝水滑石及其改性后的水滑石的 FTIR 及 XRD 图

Fig.1 FTIR spectra and XRD patterns of MgAl-LDHs and modified LDHs

表 1 柱温 423 K 下各探针分子的保留体积
Table 1 Retention volumes (V_N) of probes at 423 K

System	V_N / mL			
	<i>n</i> -pentane	<i>n</i> -hexane	<i>n</i> -heptane	<i>n</i> -octane
MgAl-LDHs	76.36	111.13	196.45	443.76
SDBS-LDHs	62.59	75.93	105.76	151.36
Tween-LDHs	54.90	78.15	100.03	193.50
SDBS/Tween-LDHs	33.21	38.94	51.86	71.45

表 2 柱温 423 K 时正构烷烃在水滑石表面的吸附自由能
Table 2 Surface free energy for the adsorption of *n*-alkane on LDHs at 423 K

System	$-\Delta G^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			
	<i>n</i> -pentane	<i>n</i> -hexane	<i>n</i> -heptane	<i>n</i> -octane
MgAl-LDHs	25.64	22.72	20.84	20.32
SDBS-LDHs	25.24	21.70	18.97	16.85
Tween-LDHs	24.24	21.29	18.27	17.21
SDBS/Tween-LDHs	23.44	19.79	16.89	14.63

自发进行。横向比较表 2 中的数据,表面吸附自由能随着正构烷烃中碳链长度的增加而减小,这可能是由于随着碳原子数的增加,烷烃分子越难进入水滑石的结构中,越不容易被吸附。纵向比较表 2 中的数据,发现 SDBS 或 Tween-80 单一改性水滑石后,其吸附自由能小于未经改性的水滑石,当 SDBS 与 Tween-80 复合改性水滑石后,其吸附自由能小于表面活性剂单一改性的水滑石。即水滑石经过阴-非离子表面活性剂复合改性之后,其稳定性提高。

究其原因,可能是由于 LDHs 的组成和结构中具有大量的结构水、吸附水及颗粒表面存在大量的非架桥羟基,因此相邻的 LDHs 粒子之间极易在干燥过程中通过氢键作用而结合在一起,导致体系稳定性减弱。而经表面活性剂改性之后,Tween 和 SDBS 的有机官能团都会以不同的形式包覆在 LDHs 颗粒表面,从而增加颗粒之间的空间位阻,减弱粒子的团聚现象,两者的协同作用使得表面活性剂在水滑石表面的覆盖率增大,进而不利于烷烃的吸附,使得 SDBS/Tween-LDHs 体系的稳定性最好。

2.2.2 表面能色散组分

表面能色散组分(γ_s^d)是测定材料表面性质的一个重要参数,表示材料表面和直链烷烃之间的相互作用的大小,可以反映出材料表面对探针分子的极化程度。根据 Dorris and Gray 的理论,其计算公式如下:

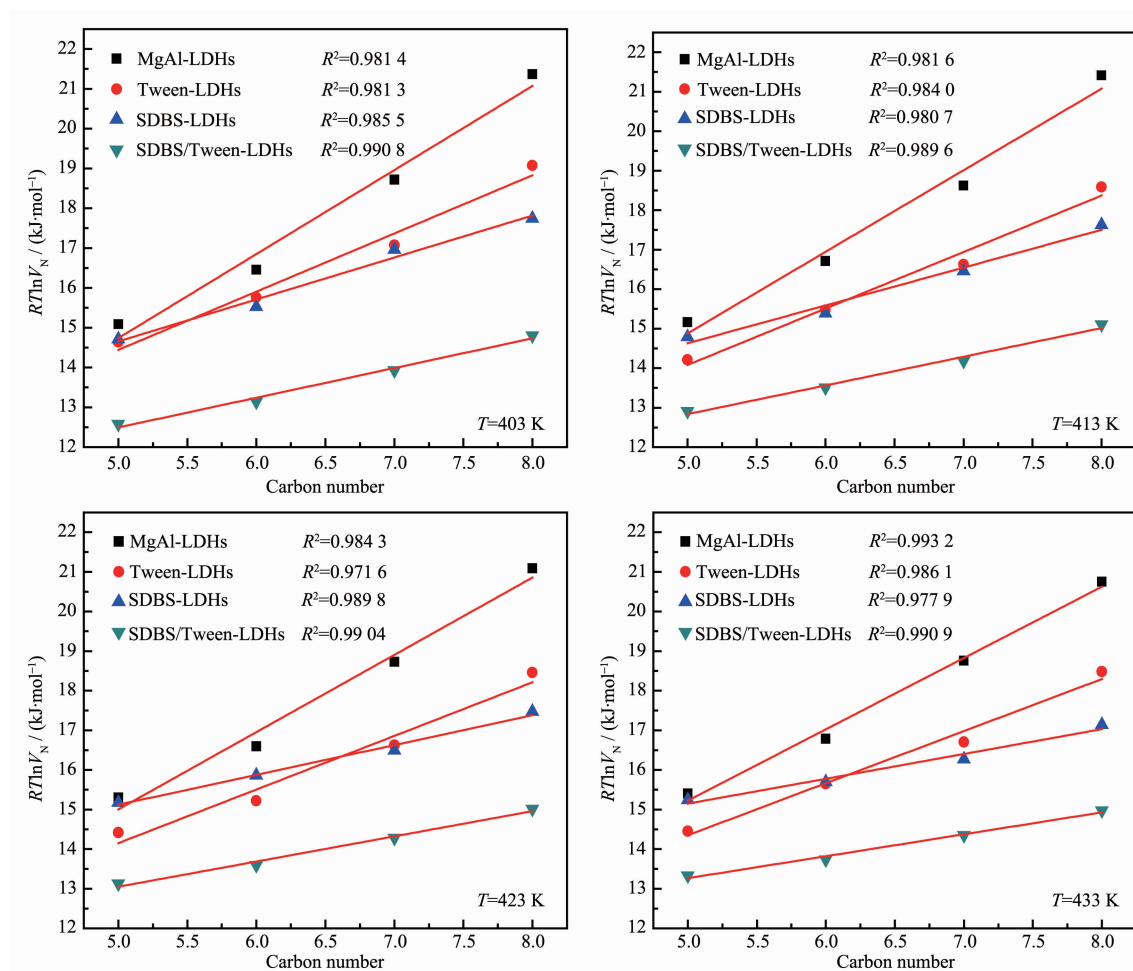
$$\gamma_s^d = \frac{1}{\gamma_{\text{CH}_2}} \cdot \left(\frac{-\Delta G_{\text{CH}_2}}{2N\alpha_{\text{CH}_2}} \right)^2 \quad (4)$$

式中 N 为 Avogadro 常数($N=6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), α_{CH_2} 为一个亚甲基基团的横截面积 (0.06 nm^2), ΔG_{CH_2} 表示吸附自由能的增量,可以通过一定温度下,正构烷烃分子在固定相表面的 $RT \ln V_N$ 与正构烷烃分子链中的碳原子数成线性关系,由直线的斜率获得, γ_{CH_2} 为仅由 CH_2 基团组成固体的表面能,以聚乙烯($35 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 20°C)作为标准,其表面能与温度存在如下关系: $\gamma_{\text{CH}_2} = 36.8 + 0.058(293 - T)$ 。

图 2 为不同温度下改性前与改性后的水滑石表面的 $RT \ln V_N$ 随正构烷烃所含碳原子数的变化,图中直线的斜率就是吸附自由能的增量 ΔG_{CH_2} ,由图 2 中的线性相关系数可以看出 4 类材料的 $RT \ln V_N$ 与正构烷烃含碳原子数均呈良好的线性关系,说明 ΔG_{CH_2} 的数据可靠,用它来计算 γ_s^d 的置信度高。另外,水滑石经表面活性剂改性之后,其斜率减小,间接地说明了改性后单个亚甲基在水滑石表面对吸附自由能的贡献减小。

结合图 2 和公式(4),求出不同温度下各类水滑石的 γ_s^d ,列入表 3。

纵向分析表 3 中的数据,发现与未做处理过的水滑石相比较,经表面活性剂改性后的水滑石的表面能色散组分 γ_s^d 值均有不同程度的减小。这可能是由于水滑石层板富含活性羟基基团,与探针分子作用时,极化探针的能力更强一些。当 SDBS 与 Tween-80 单一改性水滑石时,由于其覆盖在水滑石表面,掩盖了一部分羟基,故 SDBS-LDHs 和 Tween-

图2 不同温度下各类水滑石表面的 $R\ln V_N$ 随正构烷烃所含碳原子数的变化Fig.2 Plot of $R\ln V_N$ values versus carbon number at different temperatures表3 不同温度下各类水滑石的表面能色散组分 γ_s^d Table 3 γ_s^d values of LDHs at different temperatures

System	$\gamma_s^d / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$			
	403 K	413 K	423 K	433 K
MgAl-LDHs	63.66	63.64	59.95	53.16
Tween-LDHs	30.50	30.49	28.86	28.36
SDBS-LDHs	15.88	13.69	8.92	6.44
SDBS/Tween-LDHs	7.95	7.87	6.37	5.04

LDHs 的 γ_s^d 均比 MgAl-LDHs 小,但由于水滑石表面并不能完全被这些表面活性剂覆盖,故还保留着一部分羟基。当 SDBS 与 Tween-80 复合改性水滑石时,增加了反胶团粒子的半径,且两者之间存在协同作用,最终使其在水滑石表面的覆盖率增加,导致复合改性后水滑石的 γ_s^d 值小于任何一种表面活性剂单一改性后的水滑石。

横向分析表 3 中的数据,发现随着温度的升高,各类水滑石的 γ_s^d 值均减小。这是由于随着温度

的升高,探针分子与各类水滑石之间的距离增加,而表面能色散组分与分子间距的六次方成反比,最终导致 γ_s^d 值随着温度的升高而减小。因此,在制备聚合物/水滑石类材料时,可以通过提高温度来改善其与聚合物的相容性。

2.3 改性机理探究

表面活性剂对 LDHs 进行改性,使得有机官能团包覆在 LDHs 颗粒表面,增加颗粒表面的疏水性,减弱粒子的团聚现象。如图 3 中的 A 所示,非离子

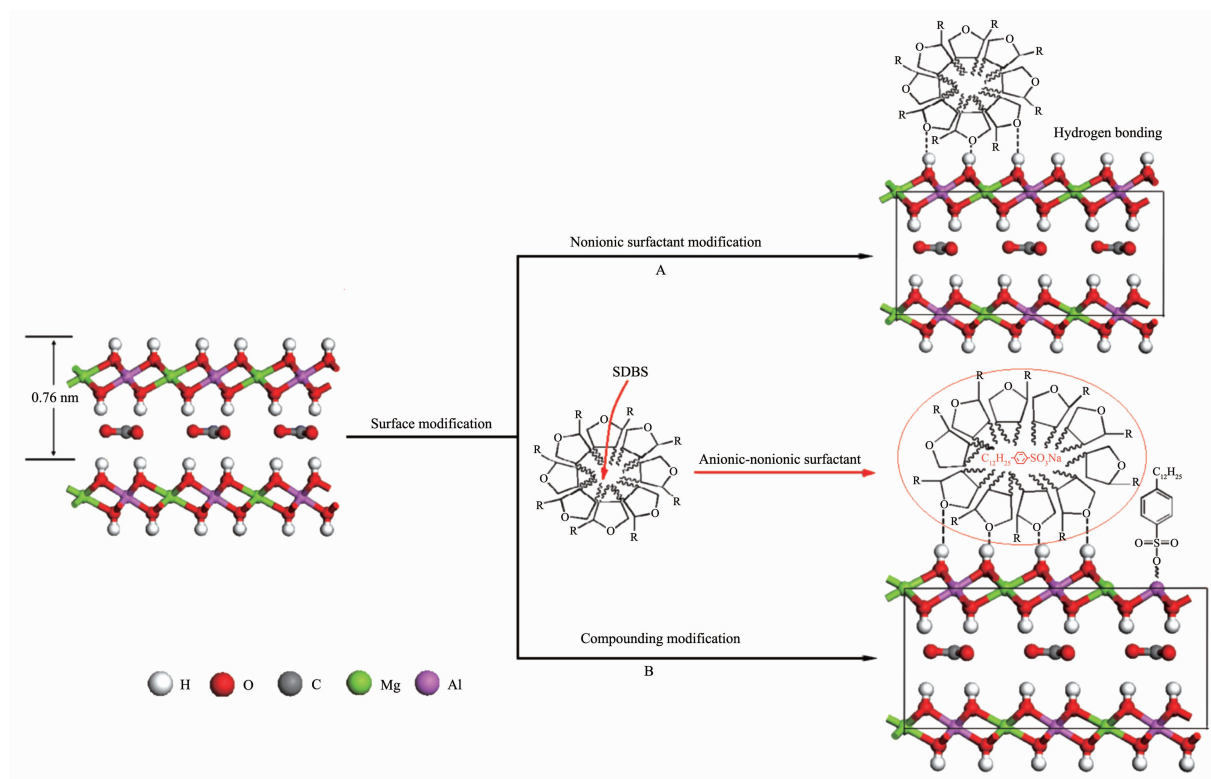


图 3 表面活性剂改性镁铝水滑石的机理图

Fig.3 Mechanism for surface modification of MgAl-LDHs by surfactant

表面活性剂改性水滑石时, Tween-80 颗粒自发聚集成疏水基朝外的反胶团^[19], 其中的醚键与层板-OH 中的 H 以氢键的形式吸附在一起^[20], 增加了颗粒之间的空间位阻, 使得改性后的水滑石的 ΔG^0 与 γ_s^d 值均比 MgAl-LDHs 小。

当阴-非离子表面活性剂复合改性水滑石时, 如图 3 中的 B 所示, 一部分 SDBS 会进入 Tween-80 所形成的反胶团中, 反胶团粒子的半径随着 SDBS 的加入而增大^[19], 表面活性剂在水滑石表面的覆盖率也随之增大。另一部分 SDBS 会在水中电离成负电性离子基团, 与 LDHs 粒子作用, 使其带有相当量的负电荷, 在粒子周围形成带电吸附层, 粒子间通过静电斥力作用达到稳定分散的状态, 由于水滑石层板中的 Mg^{2+} 及 Al^{3+} 有空的 p 轨道, 属于路易斯酸, 使得层板中的金属元素可能与 SDBS 中含有孤对电子的 O 之间电子授-受配位, 形成氧桥化合物-Mg-O-、-Al-O-配位体^[21], 覆盖了水滑石层板上的活性羟基。总之, 阴-非离子表面活性剂复合改性水滑石后, 2 种表面活性剂的协同作用使其在水滑石表面的覆盖率增大, 这与红外表征中 SDBS/Tween-LDHs 的层板羟基的振动峰最弱相符合。因此, 复合改性

后的水滑石体系最不利于烷烃的吸附, 其稳定性大于单一改性后的水滑石。

3 结论

本工作利用阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂对镁铝水滑石进行单一及复合改性, 用 XRD、FTIR 法对样品进行晶型及结构分析, 从而推测出 SDBS 与 Tween-80 包覆于水滑石表面。以 C_5 - C_8 系列的正构烷烃为探针分子, 在不同柱温下对镁铝水滑石及改性后的水滑石进行 IGC 分析, 结果表明, 镁铝水滑石经改性后其 ΔG^0 与 γ_s^d 值均降低, 其中 SDBS/Tween-LDHs 的 ΔG^0 与 γ_s^d 值最小, 这可能是由于 SDBS 与 Tween-80 混合之后, 一方面增加了反胶团粒子的半径, 增加其在水滑石表面的覆盖率; 另一方面, 层板中的金属元素可能与 SDBS 中的 O 形成氧桥化合物-Mg-O-、-Al-O-配位体, 更多地掩盖了水滑石层板上的活性羟基基团。因此阴-非离子表面活性剂复合改性水滑石比单一改性水滑石更有利于提高水滑石的稳定性。另外, 各体系的 γ_s^d 值随着温度的升高而减小, 因此, 在制备聚合物/水滑石类材料时可利用提高温度来改善其与聚合物的相容性。

参考文献:

- [1] Kannan S. *Catal. Surv. Asia*, **2006**,**10**:117-137
- [2] Tsujimura A, Uchida M, Okuwaki A. *J. Hazard Mater.*, **2007**, **143**:582-586
- [3] LIU Xiu-Fang(刘秀芳), FAN Bin-Bin(范彬彬), GAO Sheng-Cheng(高升成), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(2):345-349
- [4] Nejati K, Davary S, Saati M. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**,**280**:67-73
- [5] Sun Z M, Park Y, Zheng S L, et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2013**,**408**:75-81
- [6] FAN Ping(樊平), YANG Wei-Dong(杨维东), LI Hong-Ye(李宏业), et al. *Environ. Sci. Technol.*(环境科学与技术), **2011**, **34**(11):91-94
- [7] Erdogan B C, Ulku S. *J. Porous Mat.*, **2013**,**20**:1143-1151
- [8] FENG Chun-Yao(冯春瑶), JIAO Qing-Ze(矫庆泽), LI Lie(李蕾), et al. *Chin. J. Appl. Chem.*(应用化学), **2001**,**18**(2):140-142
- [9] Jin X M, Liang J L, Yang C F, et al. *J. Mater. Chem. B*, **2013**,**1**:1921-1925
- [10] Zhang Y X, Long Y Y, Zhang Y C, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2012**,**69**:93-98
- [11] YANG Xue-Wen(杨学稳), ZHENG Jun-Ping(郑俊萍), SU Zheng-Tao(苏正涛), et al. *Polym. Mater. Sci. Eng.*(高分子材料科学与工程), **2002**,**18**(3):190-192
- [12] YU Ya-Chen(于雅晨), LI Kun-Lan(李坤兰), MA Ying-Chong(马英冲), et al. *Chin. J. Chromatogr.*(色谱), **2013**,**31**(2):143-146
- [13] Maciejewska M, Krzywania-Kaliszewska A, Zaborski M. *J. Chromatogr. A*, **2012**,**1257**:141-148
- [14] WANG Qiang(王强), MA Feng-Yun(马风云), TIAN Hua(田华), et al. *Chin. J. Chromatogr.*(色谱), **2011**,**29**(5):462-465
- [15] Reddy A S, Rani P R, Reddy K S. *Polym. Eng. Sci.*, **2013**, **53**:1780-1785
- [16] Yalc D T. *Surf. Interface Anal.*, **2010**,**42**:974-977
- [17] Yun S K, Pinnavaia T J. *Chem. Mat.*, **1995**,**7**:348-354
- [18] Ruckriem M, Inayat A, Enke D, et al. *Colloids Sur. A*, **2010**, **357**:21-26
- [19] LIU Jin-Yan(刘金彦), HAN Wai-Hui(韩外慧), ZHANG Yan(张燕), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2010**, **26**(6):1552-1556
- [20] Hernandez M, Fenandez L, Borrás C, et al. *Anal. Chim. Acta*, **2007**,**597**:245-256
- [21] XU Sheng(徐圣), ZHENG Hong-Yan(曾虹燕), ZHAO Ce(赵策), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2013**,**41**(4):527-533