

蒙脱石层间域的可改造性研究及进展*

孙红娟^{1,2}, 彭同江¹, 刘颖²

(1 西南科技大学矿物材料及应用研究所, 绵阳 621010; 2 四川大学材料科学与工程学院, 成都 610065)

摘要 蒙脱石具有良好的可改造性, 其加工产物具有优良的理化性能, 这都取决于蒙脱石结构的特殊性及其优良的阳离子交换性。从蒙脱石层间域具有可改造性出发, 揭示了蒙脱石层间域具有可改造性的本质。结合钠化、有机化、插层化合物、原位聚合反应及纳米化处理的试验研究, 讨论了层间域可改造的几种主要方式和类型、层间物改造后层间域的变化及国内外相关研究的进展。将蒙脱石钠化、有机化、无机化合物柱撑、有机聚合插层处理等上升为蒙脱石层间域的可改造性研究具有重要的理论和实际意义。

关键词 蒙脱石 层间域 可改造性

中图分类号: TD985

文献标识码: A

Research and Progress on Alteration of Montmorillonite Interlayer Space

SUN Hongjuan^{1,2}, PENG Tongjiang¹, LIU Ying²

(1 Institute of Mineral Materials & Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010;

2 College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Montmorillonite has well alterability and its processing products have fine physicochemical properties which depend on the particularity and the fine cation exchange performance of montmorillonite structure. It is revealed that the montmorillonite interlayer space has the essence of alterability based on the alterability of montmorillonite interlayer space. It is discussed that some main methods and types of interlayer transformed and the research progress at home and abroad and change of interlayer after the interlayer thing alteration combined with the experimental studied on sodium modification, organification, intercalation compound, situ anionic polymerization and nanometer treatment. It has the important theoretic and practical meaning that the research is developed from sodium modification, organification, pillared by inorganic compound, intercalation treatment by organic polymer and so on to the study about the montmorillonite interlayer reconstruct.

Key words montmorillonite, interlayer space, alterationability

0 前言

蒙脱石结构层之间的层间域为水分子和阳离子构成的二维片层, 即水化阳离子层, 其中的水分子和阳离子都具有可交换性。这是蒙脱石层间域具有可改造性的基础。在蒙脱石的处理与加工过程中, 如改型(钠化)、有机化、柱撑和层间原位聚合反应的纳米化处理等, 所依据的基本原理就是蒙脱石层间域中的水分子和阳离子具有可交换性。

蒙脱石结构层之间主要靠层间阳离子以弱静电引力结合, 结合力较弱, 单位化学式(半个晶胞)的电荷数只有 0.3~0.6。因此, 当层间域中的水分子和阳离子被交换时, 层间物发生了变化, 并引起层间域的高度产生较大的变化。通常层间域可以插入各种有机阳离子或有机分子、无机阳离子或阳离子型络合物等, 形成柱撑或多孔结构, 分子筛和催化剂等就需要这种结构。柱撑或插层后的蒙脱石又可进一步嵌入其它的有机分子、离子、有机物单体等。有机物/蒙脱石纳米

复合材料就是由蒙脱石经层间物交换、插层、聚合等改造后得到的一种新型功能性复合材料。蒙脱石插层改造后所形成的蒙脱石层间化合物除了具有蒙脱石与插入物质性能互补外, 还可获得一些新的优异物化性能。因此, 研究蒙脱石层间域的可改造性具有非常重要的理论和实际意义。

本文结合蒙脱石的钠化、有机化、插层化合物、原位聚合反应及纳米化处理的试验研究, 讨论了层间域可改造的几种主要方式和类型、层间物改造后层间域的变化及国内外相关研究的进展。

1 蒙脱石层间物种类

蒙脱石的层间域具有可改造性, 按照改造后蒙脱石层间域的物质(即层间物)种类不同可分为以下 4 种情况: ① 水化阳离子; ② 有机阳离子; ③ 无机化合物; ④ 有机聚合物。

1.1 水化阳离子

蒙脱石层间域中的水化阳离子通常是 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}

* 国家自然科学基金项目(40502008)

孙红娟: 女, 1976年生, 博士生, 讲师, 研究方向为矿物材料 E-mail: sunhongjuan@swust.edu.cn

等,具可交换性。利用层间阳离子的可交换性可对蒙脱石进行无机阳离子改型,通过改变蒙脱石层间可交换阳离子的种类,可以达到改善蒙脱石的物化性能和提高使用价值的目的。

图1是四川三台钙蒙脱石的XRD图,图2是经钠化处理后钠改型蒙脱石的XRD图。XRD分析用荷兰帕纳科公司的X'pert MPD Pro型X射线衍射仪,实验条件:Cu靶;管压40kV,管流40mA;扫描方式:连续扫描;狭缝系统DS $1/2^\circ$,SS0.04rad,AAS 5.5mm。

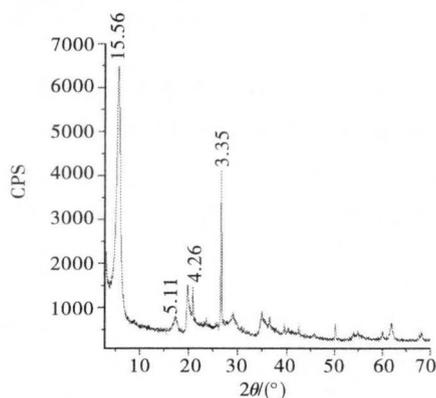


图1 钙蒙脱石的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of Ca-montmorillonite

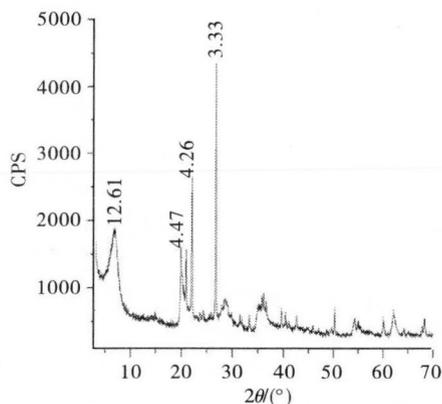


图2 钠改型蒙脱石的XRD图

Fig. 2 XRD patterns of Na-montmorillonite

钠改型后蒙脱石的层间距 d_{001} 由钙蒙脱石的 15.56\AA 减小至钠蒙脱石的 12.61\AA ,原钙蒙脱石层间域中的水化钙离子被水化钠离子所交换。钙蒙脱石经钠化改型处理后,其可塑性、粘结性和分散性能、胶体性能、成浆性能等明显提高。

曹明礼等^[1,2]对钙基蒙脱石进行了钠化改型研究,发现钠化改型后蒙脱石的水化性能和离子交换性大大提高。康玉茹等^[3-5]对低品位钙基蒙脱石进行了锂盐改性,得到的锂基蒙脱石性能有了大幅度提高,研究发现锂基蒙脱石是一种效果好的耐高温悬浮剂,有望替代有机蒙脱石在油漆、油墨、特种涂料中发挥作用。黄振辉等^[6-8]对蒙脱石进行了锂、铈、锡改型研究,铈化改型后的铈蒙脱石可以用作快离子导体。李博文等^[9]通过阳离子交换技术制得载银蒙脱石,并经过哈

罗法测试证明载银蒙脱石具有优良的抗菌性能。夏枚生等^[10]研究了载铜蒙脱石对副溶血弧菌的抗菌效果和机理,发现载铜蒙脱石能破坏细菌细胞膜。

1.2 有机阳离子

有机阳离子经过离子交换插入蒙脱石层间域后,可将蒙脱石由亲水疏油性转变为亲油疏水性。改型后的有机蒙脱石可广泛应用于油漆、油墨、涂料、化妆品、石油钻井等领域。图3、图4是四川三台蒙脱石经钠化改型后有机插层处理样品的XRD图。

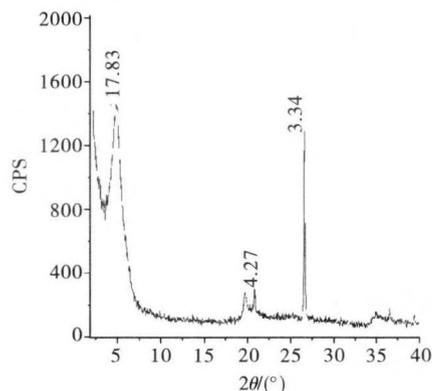


图3 十烷基三甲基溴化铵插层样品的XRD图

Fig. 3 XRD patterns of montmorillonite inserted by decyl trimethyl ammonium bromide

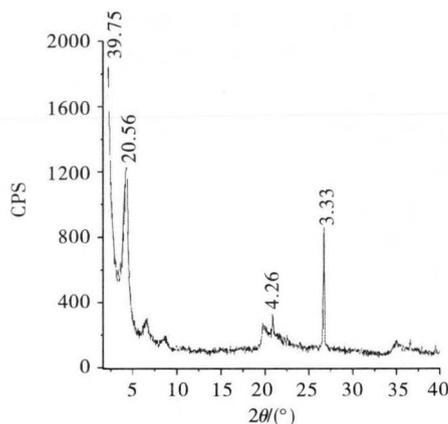


图4 十八烷基三甲基溴化铵插层样品的XRD图

Fig. 4 XRD patterns of montmorillonite inserted by octadecyl trimethyl ammonium bromide

如图3、图4所示,蒙脱石层间的金属水化阳离子被季铵盐阳离子交换后,蒙脱石的层间域 d_{001} 值增大,且 d_{001} 值随季铵盐阳离子的链长而增加。

层间域中为水化阳离子的蒙脱石,由于金属离子的水合作用,使蒙脱石层间域中具有水分子,并显亲水性;当有机阳离子经过离子交换进入蒙脱石层间域后,有机阳离子将原来层间域中的阳离子和水分子置换出来,使蒙脱石显亲油性,从而显著提高了蒙脱石对有机分子的吸附。

制备有机阳离子型蒙脱石通常采用分子大小不同的烷基季铵盐阳离子。这类有机阳离子含有不随pH值变化的永

久正电荷,拥有链长不等的烷基基团,可以制备具有层间域厚度和性能特征不同的有机蒙脱石(见图3、图4)。朱建喜等^[11]选用含不同烷基长链的3种季铵盐对河北钠基蒙脱石进行了有机插层实验,结果表明由于烷基链中所含的碳原子数目不同,3种长链季铵离子对蒙脱石的插层效果不同。Yunfei Xi等^[12,13]用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基溴化铵等通过阳离子交换美国怀俄明型蒙脱石,制备了一系列有机阳离子型蒙脱石。Monique等^[14]将十六烷基三甲基铵阳离子经离子交换进入蒙脱石层间后,发现蒙脱石对水溶液中的苯、二氯苯、全氯乙烯等有机物的吸附量比原来的蒙脱石多出10~30倍。Giora Rytwo等^[15]将1,1-二甲基六氢吡啶离子插入到蒙脱石层间,然后测定了二硝基苯胺除草剂在含水氯仿中对蒙脱石和有机阳离子-蒙脱石的吸附,红外测试结果表明有机阳离子-蒙脱石对除草剂的吸附大大提高。朱建喜等^[11,16]利用不同链长季铵盐对蒙脱石进行了有机插层研究,并提出了季铵盐阳离子在蒙脱石层间的不同排列方式。

1.3 无机化合物

蒙脱石层间化合物是近年来备受瞩目的纳米结构材料,在催化、石油化工、污染环境的治理与修复等领域具有十分广阔的应用前景。它是利用蒙脱石层间域的可改造性,通过离子交换和吸附等方式把某些聚合金属阳离子引入蒙脱石层间域,并将其撑开,再通过热处理使聚合金属阳离子脱羟,在层间形成稳定的、由金属氧化物簇构成的“柱”,从而获得具有良好孔结构和高化学活性的纳米结构材料。

根据蒙脱石层间域的可改造性,不仅可以通过阳离子交换改变层间域中的阳离子类型,从而改变其整体性能,而且还可将具有特定功能的氧化物插入到的层间域中,赋予蒙脱石新的功能,如分子筛、催化功能等。图5、图6是用经十八烷基三甲基溴化铵插层后的三台蒙脱石制备的TiO₂/蒙脱石层间化合物样品的XRD图。原十八烷基三甲基溴化铵插层蒙脱石层间域中的十八烷基三甲基铵离子被Ti(OH)₄所交换,其d₀₀₁值由39.75Å变为18.25Å,经500℃煅烧后显示出锐钛矿的特征衍射峰。

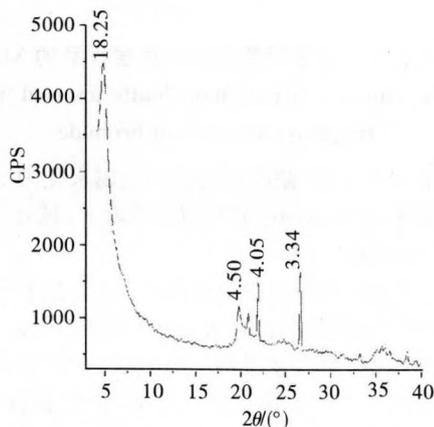


图5 Ti(OH)₄插层蒙脱石的XRD图

Fig.5 XRD patterns of montmorillonite inserted by Ti(OH)₄

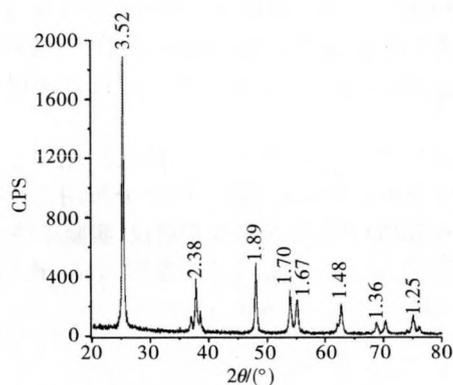


图6 TiO₂/蒙脱石样品的XRD图

Fig.6 XRD patterns of montmorillonite inserted by TiO₂

蒙脱石层间化合物在催化剂、催化剂载体、环保材料、离子交换剂、导电材料、储藏材料和纳米级复合材料等领域得到广泛应用。近年来许多学者对不同化合物插入蒙脱石层间域进行了研究。刘子阳等^[17]采用羟基铝及其同晶金属取代物交联蒙脱石,发现这种新的催化剂在异丙苯裂解时呈现较好的活性,并能使丙烯二聚,随即发生环化脱氢作用,且具有很高的异构物选择性。吴平霄等^[18]研究了制备Keggin离子的方法,并制备了具有较好耐热性、较大比表面积和较强Lewis酸位中心的柱撑蒙脱石。刘云等^[19]制备了聚羟基铝柱撑蒙脱石,研究了柱撑蒙脱石对Cu²⁺、Cd²⁺和Cr³⁺重金属离子的吸附性能。未经焙烧的柱撑蒙脱石对Cu²⁺、Cr³⁺的吸附性能较好,在400℃焙烧后对Cd²⁺有更好的吸附性。Karamanis等^[20]分别在不同条件下制备了铝柱撑蒙脱石,并研究了它们对Cs²⁺和Cu²⁺的吸附性能。田淑贵等^[21]研究了CO₃²⁺/Cr³⁺、水解温度和水解时间对氧化铬柱撑蒙脱石的影响,通过XRD和BET分析获得了基面间距为2.55nm、比表面积为190~230m²/g的柱撑蒙脱石。袁鹏等^[22]采用XRD、FT-IR、BET及孔结构研究铁柱撑蒙脱石的结构特性,发现经柱撑处理后的蒙脱石以层离结构为主,同时含有部分柱撑蒙脱石结构,并且铁层离-柱撑蒙脱石具有作为新型催化剂、吸附剂应用的前景。周春晖等^[23]在室温下合成了具有大通道的新介孔硅层柱撑蒙脱石,分析了材料的成孔机理和热稳定性提高的原因。

为了提高蒙脱石层间化合物的性能,不少研究人员通过层间化合物的掺杂来改变蒙脱石层间化合物的性能。孙伶等^[24,25]分别制备了铝钛交联蒙脱石和镍钛交联蒙脱石,并对利用它们来处理工业废水进行了实验研究。丁述理等^[26,27]分别制备了Al/Ce柱撑蒙脱石和Al-Mn柱撑蒙脱石,发现它们具有较好的热稳定性。田淑贵等^[28]制备了氧化铬-铝柱撑蒙脱石,并与氧化铬柱撑蒙脱石进行了比较,发现掺杂后晶面间距增大,稳定性较好,可以用于许多催化反应。Yang-Su Han等^[29]制备了SiO₂-ZrO₂柱撑蒙脱石(SZM),研究表明SZM层间距达到45Å,并且在400℃具有320m²/g的比表面积。

1.4 有机聚合物

用有机季铵盐交换蒙脱石层间域中的可交换性阳离子

和水分子,并使蒙脱石层间距变大,再将有机单体插入有机化的蒙脱石层间域中,利用蒙脱石变大的层间域作为有机单体发生聚合的反应器,可以进行原位聚合反应。蒙脱石层间域作为纳米反应器可使有机单体聚合,并将蒙脱石结构层进一步撑大,分散剥离为无周期性重复的纳米薄片。通过用插层聚合方法制备聚合物/粘土纳米^[30,31]复合材料,实现了无机纳米相的均匀分散、无机/有机相界面强结合和自组装,获得的纳米复合材料较常规聚合物/无机填料复合材料有无可比拟的优点(如优异的力学、热学和气体阻隔性能等)。聚合物/蒙脱石纳米复合材料中蒙脱石结构层内表面由亲水性转变为亲油性,其片层被聚合物单体插层或撑开,并均匀分散在聚合物基体中,使复合材料的界面结合增强。Mehrotra等^[32]提出了插层原位聚合物基有机-无机纳米级复合材料的概念,其合成过程就是利用聚合物单体插入到具有层状结构的硅酸盐黏土中,在粘土的层间域产生原位聚合反应,形成无机相分散均匀的纳米复合材料。此外,聚合物还可在层状结构粘土中直接插层复合,聚合物大分子链的插层在某些情况下可促进粘土结构的解理,在聚合物基体中形成纳米级复合材料。李田等^[33]采用聚吡咯/有机蒙脱石纳米复合材料作为导电添加剂,聚酰胺作固化剂,制备了水性环氧抗静电涂料。Pluta等^[34]制备了聚交酯/蒙脱石纳米复合材料,并研究了它的结构、绝缘性、弹性及热稳定性等。

2 结语

(1)蒙脱石具有很好的可改造性,主要体现在层间物和层间域的变化,而这取决于蒙脱石层间具有水分子和可交换的阳离子;通过阳离子交换性可对蒙脱石进行钠化改型及有机化处理,钠化后蒙脱石的分散性、吸附性、成浆性和胶体性等明显提高;有机化可使蒙脱石由亲水性变为疏水性,进而大大提高蒙脱石对有机物的吸附能力,这为进一步引进有机物大分子或有机单体等提供了通道。

(2)蒙脱石层间域可以作为纳米反应器,进入其中的有机大分子在层间域中可水解形成氢氧化物或氧化物;进入其中的有机单体可产生聚合反应,并使层间域的高度进一步增大,以致于将蒙脱石的结构层剥离分散成聚合物/蒙脱石纳米复合材料。

(3)膨润土的用途非常广,有学者称之为“万用土”,这是由蒙脱石的层间域(物)具有良好可改造性所决定的。

参考文献

- 曹明礼,于阳辉,袁继祖. 膨润土的钠化改型研究[J]. 矿冶工程,2001,21(2):24
- 周佳荣,易发成,侯莉. 钙基蒙脱石的钠化改型方法研究[J]. 中国矿业,2007,16(3):84
- 康玉茹,宋国勇,杨涛. 钙基膨润土锂改性工艺研究[J]. IM&P 化工矿物与加工,2006,(5):16
- 李静静,吕宪俊. 锂基蒙脱石制备工艺研究[J]. 非金属矿,2006,29(6):29
- 胡智荣,钟旭东,李玉平. 锂基膨润土在高温涂料中的应用

- [J]. 非金属矿,1999,22(6):22
- 黄振辉,苏明迪,陈立泉,等. 锂型蒙脱石的离子导电性[J]. 地质科学,1992,(1):71
- 何卓立. 锌蒙脱石隔离层性能的研究[J]. 电池,1993,23(5):206
- 王仪珍,王大志,张道远,等. 四价锡离子导体——锡蒙脱石[J]. 物理学报,1991,40(1):1893
- 李博文,肖清华. 载银膨润土的抗菌性能研究[J]. 非金属矿,2001,24(5):17
- 夏枚生,胡彩虹,赵文艳. 载铜蒙脱石的抗菌机理研究[J]. 微生物学报,2006,46(3):432
- 朱建喜,何宏平,郭九皋. 不同链长烷基季铵离子在蒙脱石层间域内排列方式的对比[J]. 矿物学报,2003,23(3):193
- Xi Yunfei, Zhou Qin, Frost Ray L. Thermal stability of octadecyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite organoclay [J]. J Colloid Int Sci,2007,311:347
- Xi Yunfei, Frost Ray L, He Hongping. Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides [J]. J Colloid Interf Sci,2007,305:150
- Monique A M Lawrence, Ravi K Kukkadapu, Stephen A Boyd. Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium-and tetramethylphosphonium-exchanged montmorillonite [J]. Appl Clay Sci,1998,13(1):13
- Giora Rytwo, Mordechai Tavasi, Shmuel Afuta, et al. Adsorption of difenzoquat on montmorillonite: Model calculations and increase in hydrophobicity [J]. Appl Clay Sci,2004,24(3-4):149
- 曾少雁,吴平霄. C₁₀ TAB, C₁₄ TAB, C₁₈ TAB 柱撑蒙脱石层间域有机柱排布研究[J]. 矿物岩石,2005,24(3):58
- 刘子阳,蒋大振,等. 羟基金属聚合物交联蒙脱石(临安)及其催化特性[J]. 吉林大学自然科学学报,1990,(4):98
- 吴平霄,张慧芬,肖文丁,等. 柱撑蒙脱石的制备与表征[J]. 矿物学报,1997,17(2):200
- 刘云,吴平霄,唐剑文,等. 聚羟基铝柱撑蒙脱石吸附重金属离子实验研究[J]. 矿物岩石,2005,25(3):122
- Karamanis D, Assimakopoulos P A. Efficiency of aluminum-pillared montmorillonite on the removal of cesium and copper from aqueous solutions[J]. Water Res,2007,(41):1897
- 田淑贵,王冠鑫,林传易,等. 氧化铬柱支撑蒙脱石的制备研究[J]. 矿物学报,1998,18(4):390
- 袁鹏,王辅亚,肖万生,等. 铁层-柱撑蒙脱石的结构初探[J]. 矿物岩石,2005,25(3):37
- 周春晖,李庆伟,葛忠华,等. 介孔硅层柱蒙脱石材料合成的新方法与其表征[J]. 高等学校化学学报,2003,24(8):1351
- 孙伶,邵红. 铝-钛交联改性膨润土在处理废水中的应用研究[J]. 辽宁化工,2006,35(5):271

(下转第 84 页)

- 水泥添加剂[C]//中国水泥协会助磨剂分会会刊. 北京, 2008:9
- 11 Rossi M, Pina C D, Pagliaro M, et al. Greening the construction industry: Enhancing the performance of cements by adding bioglycerol[J]. *Chem Sus Chem*, 2008, 1: 809
- 12 Rehbinder P A. About influence of changing surface on cleavage hardness and other crystal properties[C]//Proc 6th Phys Congress. Moscow, 1928
- 13 Klimpel R R, Manfroy W. Chemical grinding aids for increasing throughput in the wet grinding of ores[J]. *Ind Eng Chem Process Des Dev*, 1978, 17(4): 518
- 14 Sureshan K Moothedath, Ahluwalia S C. Mechanism of action of grinding aids in comminution[J]. *Powder Techn*, 1992, 71: 229
- 15 Locher F W, Seebach H M. Influence of adsorption on industrial grinding[J]. *Ind Eng Chem Process Des Dev*, 1972, 11(2): 190
- 16 丁向群, 赵苏, 凌健, 等. 水泥助磨剂的研究及应用概况[J]. *材料导报*, 2004, 18(6): 61
- 17 Anna B, Tiziano C, Mariagrazia G, et al. Grinding aids: A study on their mechanism of action[C]//11th International Congress on the Chemistry of Cement. Durban, 2003: 11
- 18 朱宪伯, 吕忠亚, 张正锋. 水泥助磨剂的作用机理——薄膜假说[C]//第四届水泥学术会议论文集. 北京: 中国建筑工业出版社, 1992: 143
- 19 许雅周, 丁锐, 常传平. 粉体团聚理论在超细研磨中的应用[J]. *陶瓷*, 2007, (3): 30
- 20 张成祥, 蒋永波, 黄曙. 助磨剂原理及应用[J]. *新世纪水泥导报*, 2002, (1): 10
- 21 Jankovic A, Valery W, Davis E. Cement grinding optimization[J]. *Miner Eng*, 2004, 17: 1075
- 22 Celik I B. The effects of particle size distribution and surface area upon cement strength development[J]. *Powder Techn*, 2009, 188: 272
- 23 郭诊明. 以有机溶剂作为水泥熟料助磨剂之研究[D]. 中国台南: 国立成功大学, 2004
- 24 Sottili L, Padovani D. Effect of grinding aids in the cement industry[J]. *Petrocem*, 2002, 4: 14
- 25 林明星, 林宗寿. 水泥粉磨时间对助磨剂作用效果的影响[J]. *水泥*, 2005, (7): 15
- 26 Shang Shaoming, Zhang Tonglin, Yin Fushan, et al. Adsorptive behavior of surfactants on surface of Portland cement[J]. *Detergent Cosmetics*, 2000, 23: 53
- 27 Menek N, Heren Z. Analysis of triethanolamine in white cement pastes by voltammetric methods[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29: 777
- 28 Teoreanu I, Guslicov G. Mechanisms and effects of additives from the dihydroxy-compound class on Portland cement grinding[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29: 9
- 29 Albayrak A T, et al. Investigation of the effects of fatty acids on the compressive strength of the concrete and the grindability of the cement[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35: 400
- 30 Albayrak A T, Gurkaynak M A. The effects of fatty acids on the particle size distribution of the portland cement[J]. *J Mater Sci*, 2007, 42: 5170
- 31 马保国, 许永和, 董荣珍. 三乙醇胺对水泥初始结构和力学性能的影响[J]. *建筑材料学报*, 2006, 9(1): 6
- 32 Ramachandran V S. Hydration of cement——Role of triethanolamine[J]. *Cem Concr Res*, 1976, 6: 623
- 33 Heren Z, Ölmez H. The influence of ethanolamines on the hydration and mechanical properties of Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 1996, 26(5): 701
- 34 Perez J, Nonat A, Gauffinet S G, et al. Influence of triisopropanolamine on the physico-chemical and mechanical properties of pure cement pastes and mortars[C]//Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement. The Cement and Concrete Institute of South Africa, Document Transformation Technologies. Durban, South Africa, 2003, 2: 454
- 35 Sandberg P J, Doncaster F. On the mechanism of strength enhancement of cement paste and mortar with triisopropanolamine[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34: 973
- 36 Aggoun S, et al. Effect of some admixtures on the setting time and strength evolution of cement pastes at early ages[J]. *Construct Building Mater*, 2008, 22: 106

(责任编辑 王 炎)

(上接第 79 页)

- 25 邵红, 孙伶. 镍钛交联改性膨润土处理工业废水的实验[J]. *岩矿测试*, 2006, 25(2): 147
- 26 丁述理, 李萍, 杜振川, 等. Al/Ce 柱撑蒙脱石的制备与结构表征[J]. *河北建筑科技学院学报*, 2000, 17(4): 55
- 27 曹明礼, 于阳辉, 袁继祖, 等. Al-Mn 柱撑蒙脱石的制备和微结构变化研究[J]. *硅酸盐学报*, 2002, 30(1): 86
- 28 田淑贵, 王冠鑫, 林传易, 等. 氧化铬-铝混杂柱支撑蒙脱石的制备和性能[J]. *矿物学报*, 2000, 20(2): 108
- 29 Han Yangsu, Shoji Yamanak. Preparation and characterization of microporous SiO₂-ZrO₂ pillared montmorillonite[J]. *J Solid State Chem*, 2006, 179: 1146
- 30 Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid[J]. *J Mater Res*, 1993, 8: 1185
- 31 Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. Sorption of water in nylon 6-clay hybrid[J]. *J Appl Polym Sci*, 1993, 49: 1259
- 32 Mehrotra V, Gianelis E P. Polymer based molecular composites[M]. Shaefer D Wand Mard J E, Ed. Pittsburgh: Mater Res Socproc, 1990
- 33 李田, 曾幸荣, 许均: 聚吡咯/有机蒙脱土纳米复合材料制备水性环氧抗静电涂料研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(2): 251
- 34 Pluta M, Jeszka J K, Boiteux G. Poly(lactide)/montmorillonite nanocomposites: Structure, dielectric, viscoelastic and thermal properties[J]. *Eur Polym J*, 2007, 4(9): 1

(责任编辑 曾文婷)