



蛭石的改性与应用研究进展

王丽娟

(中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 针对蛭石矿产资源丰富、开发生产能力低的现状,对蛭石的改性方法进行综述,包括蛭石的酸改性、热膨胀改性及有机化改性,介绍蛭石在环境净化、保温隔热、纳米复合材料等领域中的应用技术研究进展,指出目前研究成果已经为改善蛭石产品的物化性能提供了支撑,对蛭石改性过程中结构的变化及其对性能的影响规律是未来研究和探索的重点。

关键词: 蛭石; 表面改性; 插层改性; 综述

中图分类号: 0000 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2015)06-0096-05

Advances in Research and Application on Modification of Vermiculite

WANG Lijuan

(School of Materials Science and Technology,

China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Aiming at the status of exploitative and productive capacity of vermiculite being low in spite of an abundant mineral resource of vermiculite, the modification of vermiculite, including acid modification, thermal expansion modification and organic modification were summarized. The applications and corresponding development of vermiculite in environmental protection, thermal insulation, nano-composite materials and so on were introduced. It was pointed that the research achievements were enough to support improving the properties of vermiculite products, and the future research emphasis was pointed to be the structural change in procedure of modification and the corresponding influence on properties of vermiculite products.

Keywords: vermiculite; surface modification; intercalating modification; review

1 蛭石的矿物学特性

蛭石的结构是2层硅氧四面体夹1层镁、铁氧八面体的2:1型层状结构,层间为水分子和可交换阳离子,

在蛭石结构单元中占有特定的位置,部分水分子是游离态的^[1]。这种结构特点使蛭石具有较强的吸附能力^[2]和阳离子交换能力^[3],在农业、工业、饲养业等众多领域中应用广泛。阳离子交换性能取决于结构层电荷的数量^[4]。层电荷是由硅氧四面体中 Al^{3+} 替代 Si^{4+} 以及部分镁氧八面体结构层中的 Fe^{3+} 或 Al^{3+} 替代 Mg^{2+} 引起的。

2 蛭石改性的主要方法

蛭石结构的特点使其层间区域为化学反应提供了一个特殊的反应环境,具有层间区域内的多种反应特性,如聚合、离子交换、吸附、柱撑等^[5]。从机理上分析,通过多种物理化学方法,把其他离子或化合物插入蛭石层间域后,改变层间域的电荷、层间距、结构单元层的四面体片和八面体所带电荷等,破坏了原蛭石层电荷的平衡,最终改变了蛭石结构与性质^[6]。

目前对蛭石通常采用热膨胀、酸处理、插层等方法来活化改性^[7]。

2.1 酸处理改性

蛭石酸化改性时,为了平衡酸化带来的负电荷增加,其表面会形成Lewis酸,且酸强度随着酸浓度的增大而增大。酸化蛭石的比表面积与酸化过程中酸的强度密切相关^[8]。酸化蛭石的一个重要特点是经过处理后蛭石具有更大的比表面积^[9]。

Suquet等^[10-11]研究发现酸处理后的蛭石呈现多孔特征,层状结构被破坏,出现多种直径为0.01~0.4 μm的大小不等的孔,比表面积增大,热及水热稳定性增强,活性和吸附性增强。Maqueda等^[12]采用粒径小于80 μm的蛭石,用浓度为1 mol/L的盐酸在80℃酸浸24 h后,蛭石比表面积由酸化前的15.4 m²/g增大为720 m²/g。彭同江等^[13]用不同浓度的稀盐酸对新疆尉犁蛭石矿的金云母-蛭石间层矿物进行酸化改性,研究样品酸处理过程中不同阳离子浸出情况,以及酸处理后酸化产物的化学组成、含量及结构变化特征,讨论金云母-蛭石间层矿物酸化过程中的溶出情况和酸化机理;结果表明,层间可交换性阳离子 Ca^{2+} 和 Na^{+} 的氧化物的酸浸出率最大,层间不可交换性阳离子 K^{+} 的氧

收稿日期:2014-10-20,修回日期:2014-11-03。

基金项目:中国地质大学(北京)基本科研业务费专项资金资助项目,编号:2011YYL155。

作者简介:王丽娟(1979—),女,博士,讲师,研究方向为矿物材料。
E-mail: wljcl@cugb.edu.cn。

化物次之,八面体中阳离子 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 有较大的酸浸出率,而四面体阳离子的氧化物 SiO_2 的酸浸取率最小。Jayabalakrishnan 等^[14]对某地蛭石进行酸化条件进行优化,采用浓度为 2 mol/L 的盐酸在 80 °C 酸浸 2 h,获得了比表面积为 672 m²/g 的蛭石。由此可知,可以通过控制酸处理时的工艺参数来改变蛭石的化学组成和结构,从而改变其表面化学活性^[15]。王丽娟等^[16]采用酸化改性方法,对河北灵寿蛭石进行层电荷调控实验,获得了层电荷不同的改性蛭石;分别通过 X 射线衍射、阳离子交换容量(简称 CEC)测试、溶出离子测试、红外光谱分析、差热分析、核磁共振谱分析等对改性蛭石进行表征,探讨了蛭石层电荷调控的机理;结果表明,在蛭石酸化过程中,四面体 Si^{4+} 、 Al^{3+} 均被溶出,而且 Si^{4+} 相对于 Al^{3+} 优先溶出,而四面体 Al^{3+} 相对于八面体 Al^{3+} 优先溶出, Si 与 Al 原子比的减小使蛭石的层电荷增加,但是阳离子交换容量呈先增大后减小的变化趋势;改性蛭石阳离子交换容量的减小与其层电荷增大有关,层电荷增大使层间阳离子与结构层结合更牢固,因此不容易被交换。

2.2 热处理改性

蛭石的结构单元层间存在大量的水分子,按照受层间阳离子束缚情况,分为层间束缚水和层间自由水。此外,在蛭石的结构单元层内还存在结构羟基,称为结构水。

在急剧加热蛭石时,表面边缘部位先受热,边缘水首先散逸出去。表面边缘质点间距与晶层间距缩小,蛭石结构中间被加热后的水蒸气无法及时散逸出去而形成强大的层间蒸汽压力,撑开蛭石晶层,蛭石体积膨胀。张乃嫻等^[17]研究表明:蛭石加热至 500 °C 时,层间水散失,但会遇水重新水化;温度超过 700 °C 后,蛭石不会再重新水化,生成膨胀蛭石。

膨胀蛭石的制备方法有 2 种,即物理法和化学法。物理法制备膨胀蛭石利用了蛭石在被灼烧时会产生膨胀的性质,得到的产物称为热膨胀蛭石(简称 TEV);化学法利用蛭石在化学药剂作用下产生膨胀的性质对蛭石进行改性,称为化学膨胀蛭石(简称 CEV)。

胡光锁等^[18]对新疆尉犁蛭石进行加热处理,并研究了加热温度对其膨胀性能的影响;结果表明,蛭石的单片体积膨胀率和集合膨胀率均随着温度的升高而增大,但当温度超过 600 °C 后,体积膨胀率增大缓慢。杜彦召等^[19]采用新型微波加热法,制备新疆尉犁膨胀蛭石,并与电热加热 900 °C 法制备的热膨胀蛭石进行对比分析;结果表明,2 种方法制备的膨胀蛭石结构不同,微波法得到的样品层与层之间分离彻底,层间孔隙多,膨胀倍数大,且层间距变化小,膨胀蛭石不发

脆。Marcos 等^[20]对不同产地的蛭石的膨胀性能进行研究,发现各地蛭石在 1 000 °C 加热后膨胀倍数不同的原因是各种蛭石中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的含量不同, Fe^{2+} 含量大的蛭石膨胀性能更好。霍小旭等^[21-22]对物相成分复杂的新疆尉犁蛭石进行高温膨胀实验研究,发现蛭石膨胀倍数与蛭石及蛭石混层矿物含量有直接关系,并主要受蛭石混层矿物含量的影响,并探讨了原料粒度、温度、蛭石层间离子类型对膨胀倍数的影响。苗朝等^[23]对新疆尉犁蛭石样品采用微波加热法进行膨胀改性,讨论了不同微波功率和作用时间时蛭石的体积膨胀率、密度和质量变化;结果表明,功率大于 320 W,作用时间超过 90 s 时,所得膨胀蛭石的膨胀倍数大于 4.5,微波加热法制备的膨胀蛭石样品的最大膨胀倍数约为 4.5,且有与金云母相似的晶体结构。

Suquet 等^[10]提出了利用双氧水、弱酸和一些电解液作为剥分剂来处理 2:1 型的层状硅酸盐矿物。Obut 等^[24-25]对双氧水剥分蛭石片和微波剥分蛭石片进行了研究,认为层间水含量是影响蛭石片剥分效果的主要因素。赵双盟等^[26]选用工业级双氧水作为化学膨胀处理剂对新疆尉犁蛭石进行化学膨胀处理实验,结果表明,双氧水对蛭石具有良好的膨胀性。

3 蛭石有机化改性方法

蛭石的有机插层方法的一般步骤如下:按照蛭石与水的质量比为 1:3~1:10 先配制成悬浮液,使蛭石充分润湿、分散;向悬浮液中加入一定量的有机插层剂,形成一定浓度的悬浮液,在一定工艺条件下反应后过滤,烘干^[27]。有机阳离子与蛭石层间的无机阳离子发生交换所得产品具有疏水-亲油性。根据有机阳离子种类的不同,目前蛭石有机插层剂主要有胺盐改性插层剂、有机大分子改性插层剂 2 大类,胺盐改性又分为季铵盐类和其他胺类化合物改性。

3.1 胺盐改性

3.1.1 季铵盐改性

季铵盐法制备有机插层蛭石具有处理工艺简单且性能稳定等特点。季铵盐是目前使用最广泛的有机改性剂。通常使用的季铵盐是碳原子数为 2~18 的不同碳链长度的烷基(或苄基)铵盐,其中以十六烷基三甲基溴化铵(简称 CTAB)居多。

在有机蛭石的制备中,有机插层剂的用量影响最大,会造成有机阳离子在蛭石层间域内的排列方式的改变。一般认为,烷基铵盐类插层剂的烷基链在层间主要有单层平卧、双层平卧、倾斜单层和倾斜双层 4 种排列方式^[28-29],如图 1 所示。

Martynková 等^[30]研究了改性剂用量对有机阳离子在蛭石层间域内排列的影响,结果表明,有机蛭石的

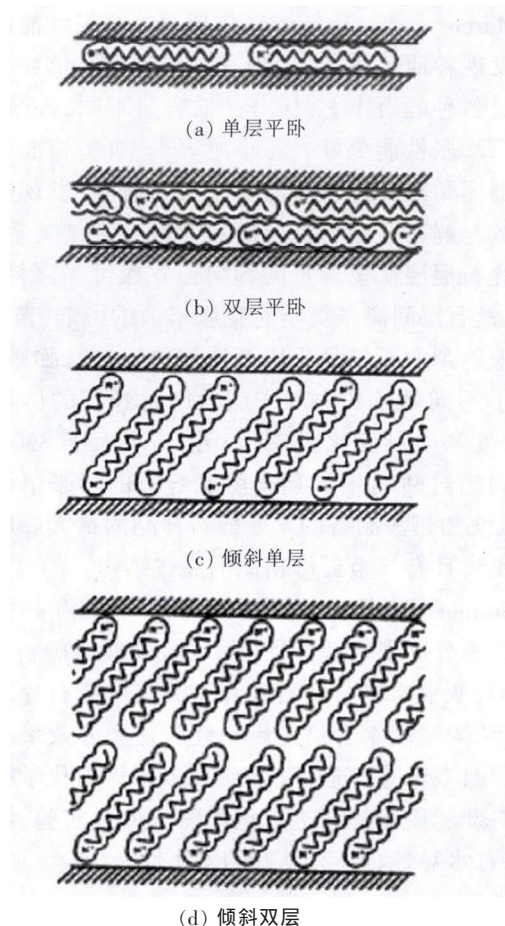


图 1 烷基链在蛭石层间可能的排列模型

Fig. 1 Arrangement model of alkyl chain in vermiculite interlayer

层间距均增大,改性剂用量小时有机阳离子在层间域倾斜排布,而当改性剂用量大时有机阳离子紧密的竖直排列。Williams-Daryn 等^[31]用系列烷基三甲基溴化铵处理钠蛭石,研究了有机阳离子在蛭石层间域中的结构和排布,结果表明,季铵盐阳离子在蛭石层间域中均倾斜排列。吴平霄^[32]研究了 CTAB 改性后蛭石的层间结构特征,结果表明,CTAB 能容易地进入蛭石层间域,以约 57° 的倾角倾斜立于层间。Slade 等^[33]在不同的反应溶液中将 CTAB 分别与蒙脱石和蛭石进行插层改性的结果表明:当单位晶胞层电荷数小于 0.5 时,CTAB 阳离子 CTA^+ 在层间单层平铺;当单位晶胞层电荷数为 0.5~1.0 时, CTA^+ 双层平铺;而当单位晶胞层电荷数大于 1.0 时, CTA^+ 倾斜排列。李雪梅等^[34]采用 CTAB 对蛭石进行有机改性,结果表明,当反应液中蛭石与水的质量比为 1:10 并且反应温度为 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 时,有机插层剂的阳离子进入绝大部分蛭石晶粒的晶层,有机蛭石(001)晶面间距增大到 3.7 nm。

由于蛭石具有较大的层间电荷密度,与有机阳离子插层剂直接进行离子交换较难,因此先对蛭石进行结构修饰后再进行有机插层改性,将具有更好的效果。通常采用的结构修饰方法有酸化、钠化和热处理等。

钠型蛭石的交换性能优异,阳离子交换容量大。宋海明等^[35]研究表明,对蛭石进行钠化处理后可提高其阳离子交换容量,有机插层剂对钠化蛭石的插层效果较好。陈志坤等^[36]对蛭石高温焙烧膨胀后,采用浓度为 1 mol/L 的 NaCl 溶液进行钠化处理,再以 CTAB 为插层剂对蛭石和钠化蛭石进行有机化插层,对比讨论了钠化对有机插层的影响。黄振宇等^[37]对蛭石采用硝酸酸化、 600°C 煅烧、钠化综合处理法进行结构修饰改性,然后利用 CTAB 分别对蛭石原样和结构修饰蛭石进行有机插层,得到了结构修饰及蛭石剩余层电荷变化对结构的影响规律:结构修饰蛭石减少其剩余层电荷,使得 CTA^+ 在其层间的插层量和排列方式改变;插层剂用量小于 5 倍阳离子交换容量时,进入层间的 CTA^+ 减少且呈单层倾斜排列,层间距小且有序度低;插层剂用量为 5 倍阳离子交换容量时, CTA^+ 以双层倾斜方式排列,层间距与未结构修饰的有机蛭石的层间距相等;而插层剂用量达到 10 倍阳离子交换容量后, CTA^+ 以双层倾斜排列,且其层间距比未结构修饰的有机蛭石的还要大。毛雁升等^[38]也采用同样的方法对新疆蛭石进行了结构修饰,选用 CTAB 对改性前、后的蛭石进行有机插层实验,结果与文献^[37]的研究结果一致。

3.1.2 其他胺盐改性

张青山等^[39]将双酰胺溶于不同溶剂得到楔型、丰楔型和双子型 3 种不同的插层剂,并比较了这 3 种插层剂的效果,结果表明,3 种插层剂处理蛭石后层间距大于 5 nm,其中由丰楔型插层剂的层间距达到 5.96 nm,接近剥离型纳米复合材料的结构要求。

3.2 有机大分子改性

朱建喜等^[40]利用溴代十六烷基吡啶和磷酸三丁酯两种改性剂对蛭石原矿和膨胀蛭石进行改性,研究蛭石层间水对插层反应动力学的影响,结果表明,蛭石层间水含量对有机插层有影响,但对磷酸三丁酯的影响较小。胡大千等^[41]以吡啶、尿素和磷酸三丁酯为改性剂处理蛭石原矿和膨胀蛭石,发现插层改性效果很好,尿素改性蛭石原矿、磷酸三丁酯改性膨胀蛭石的效果较好,这可能与蛭石层间水分子对有机分子的作用遵循异极性排斥的原则有关;同时研究表明,有机改性蛭石的阻燃性能得以保持,该成果为研制高聚物基蛭石阻燃材料提供了新思路。

4 有机插层蛭石的应用

4.1 环境保护材料

蛭石表面具有亲水性,吸附处理水中有机污染物时,水和有机物的选择性吸附成为制约其应用的主要因素。通过有机阳离子插层处理,使蛭石颗粒的表面-

界面呈疏水性,极大地增加了蛭石在水溶液中吸附有机物的选择性,因此有机插层蛭石是环境中有机污染物的良好吸附剂。

Williams-Daryn 等^[42]研究了蛭石-阳离子表面活性剂的界面作用及在有机溶剂中的颗粒膨胀效果,结果表明,蛭石层间距的最大值由阳离子表面活性剂的碳链长度所决定。已有的研究^[43-44]还表明,改性剂用量过大会导致比表面积减小,从而降低吸附效果。

4.2 制备聚合物-蛭石纳米复合材料

聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料是近年来聚合物材料领域的一个研究热点。蛭石可插层性及隔热、耐低温、阻燃等方面的特性决定了其在聚合物-蛭石纳米复合材料方面具有广阔的发展前景。目前国内外用于制备聚合物-蛭石纳米复合材料的原料都是有机蛭石。叶朝阳等^[45]利用 CTAB 改性蛭石,通过熔融或溶液混合的方法插层苯并噁嗪树脂,发现其层间距被进一步撑大,剥分的蛭石可以均匀分散地嵌入苯并噁嗪树脂基体中。余剑英等^[46]利用 CTAB 改性蛭石,通过熔融插层的方法制备树脂-有机蛭石复合材料,结果表明,制得的材料耐热性能更好,该成果使酚醛树脂在较高温度时的使用成为可能。张泽朋等^[47]利用 CTAB 改性蛭石,用氯丁橡胶(简称 CR)大分子对有机改性蛭石进行插层处理得到 CR-有机蛭石复合材料,研究了 CR 大分子插层对蛭石单片剥离效果的影响规律,结果表明,当 CR 溶剂为四氢呋喃时,插层反应很容易进行,并且插层后的蛭石很容易被剥离成纳米片。

5 结语

蛭石作为一种可以被插层处理的层状硅酸盐矿物,经过酸化改性、热膨胀改性和有机化改性以及插层改性后,可以在环境净化、保温隔热、有机聚合物-蛭石复合纳米材料的制备与应用方面广泛应用。新的研究成果已经为提高树脂使用温度、气密性、力学性能等性能提供了支撑。目前,需要加强对蛭石改性过程中结构的变化及其对性能的影响规律进行进一步研究和探索。

参考文献(References):

- [1] 孙金梅, 彭同江, 孙红娟. 有机蛭石的制备与研究现状[J]. 材料导报, 2007, 21(3): 50-53.
- [2] 潘兆麟, 万朴. 应用矿物学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993: 266.
- [3] 郭亚平, 谢练武. 镁改型蛭石对铵离子的交换性能[J]. 太原师范学院学报: 自然科学版, 2004, 3(4): 55-57, 67.
- [4] 彭同江, 刘福生, HUANG J, 等. 含蛭石晶层间层矿物的可交换性阳离子及交换容量研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(4): 391-396.
- [5] 吴平霄, 廖宗文. 黏土矿物层间域的研究进展[J]. 自然杂志, 2000,

- 22(1): 25-32.
- [6] 戴劲草, 黄继泰, 肖子敬, 等. 黏土矿物的层间域调控及其应用研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1997, 16(增刊 1): 47-48.
- [7] 李雪梅, 廖立兵, 曾青云, 等. 蛭石的有机改性研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26(4): 410-418.
- [8] FRINI-SRASRA N, SRASRA E. Acid treatment of south Tunisian palygorskite: removal of Cd(II) from aqueous and phosphoric acid solutions[J]. Desalination, 2010, 250(1): 26-34.
- [9] MAQUEDA C, PEREZ-RODRIGUEZ J L, SRBRT J, et al. Study of ground and unground leached vermiculite[J]. Applied Clay Science, 2009, 44(1/2): 178-184.
- [10] SUQUET H, CHEVALIER S, MARCILLY C, et al. Preparation of porous materials by chemical activation of the Llano vermiculite[J]. Clay Minerals, 1991, 26: 49-60.
- [11] SUQUET H, FRANCK R. Catalytic properties of two pre-cracking matrices: a leached vermiculite and a Al-pillared saponite[J]. Applied Clay Science, 1994, 8(5): 349-364.
- [12] MAQUEDA C, ROMERO A S, MORILLO E, et al. Effect of grinding on the preparation of porous materials by acid-leached vermiculite[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, 68(5/6): 1220-1224.
- [13] 彭同江, 刘福生, 张宝述, 等. 金云母-蛭石间层矿物的酸浸取物与蚀蚀机理研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(6): 622-628.
- [14] JAYABALAKRISHNAN R M, MAHIMAIRAJA S, UDAYASOORIAN C. Sodium and color removal from treated paper and pulp mill effluent using vermiculite[J]. Environmental Progress, 2008, 27(1): 79-83.
- [15] 黄继泰. 黏土的化学处理及工业应用研究[J]. 中国矿业, 1995, 4(2): 21-26.
- [16] 王丽娟, 吴年, 吕国诚, 等. 蛭石的层电荷调控及机理研究[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(12): 3157-3162.
- [17] 张乃嫻, 李幼琴, 赵惠敏, 等. 黏土矿物研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1990: 62-64.
- [18] 胡光锁, 李政一, 朱永平, 等. 高膨胀率高质量蛭石粉体制备: II: 蛭石热膨胀过程[J]. 过程工程学报, 2006, 6(5): 763-767.
- [19] 杜彦召, 陈朝阳, 范艳伟, 等. 高膨胀率蛭石制备新工艺研究[J]. 矿产保护与利用, 2008(3): 13-17.
- [20] MARCOS C, RODRÍGUEZ I. Expansion behaviour of commercial vermiculites at 1 000 °C [J]. Applied Clay Science, 2010, 48(3): 492-498.
- [21] 霍小旭, 王丽娟, 廖立兵. 新疆尉犁蛭石高温膨胀试验研究[J]. 矿物岩石, 2011, 31(1): 1-4.
- [22] 霍小旭. 新疆尉犁蛭石物相组成及膨胀性研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2012.
- [23] 苗朝, 彭同江. 微波法制备膨胀蛭石的试验研究[J]. 非金属矿, 2010, 33(3): 12-15.
- [24] OBUT A, GIRGIN I. Hydrogen peroxide exfoliation of vermiculite and phlogopite[J]. Mineral Engineering, 2002, 15(9): 683-687.
- [25] OBUT A, GIRGIN I, YÖRÜKOĞLU A. Microwave exfoliation of vermiculite and phlogopite[J]. Clays and Clay Minerals, 2003, 51(4): 452-456.
- [26] 赵双盟, 彭同江, 孙红娟. 新疆尉犁蛭石矿工业蛭石化学法膨胀的实验研究[J]. 矿物岩石, 2006, 26(2): 30-34.
- [27] 王菲菲, 吴平霄, 党志, 等. 蛭石矿物柱撑改性及其吸附污染物研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(2): 177-181.

- [28] VAIA R A, TEUKOLSKY R K, GIANNELIS E P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates[J]. *Chemistry Materials*, 1994, 6: 1017–1022.
- [29] SUPRAKAS S R, MASAMI O. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing[J]. *Progress Polymer Science*, 2003, 28: 1539–1641.
- [30] MARTYNKOVÁ G S, VALASKOVA M, CAPKOVA P, et al. Structural ordering of organovermiculite: experiments and modeling[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 313(1): 281–287.
- [31] WILLIAMS-DARYN S, THOMAS R K, CASTRO M A, et al. The structures of complexes of a vermiculite intercalated by cationic surfactants, a mixture of cationic surfactants, and a mixture of cationic and nonionic surfactants[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 256 (2): 314–324.
- [32] 吴平霄. HDTMA 改性蛭石的结构特征研究[J]. *地学前缘*, 2001, 8 (2): 321–326.
- [33] SLADE P G, GATES W P. The ordering of HDTMA in interlayers of vermiculite and the influence of solvents[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2004, 52(2): 204–210.
- [34] 李雪梅, 廖立兵, 谷勤, 等. 蛭石精矿的有机改性试验[J]. *岩矿测试*, 2008, 27(1): 63–66.
- [35] 宋海明, 张宝述. 钠化蛭石阳离子交换容量的实验研究[J]. *中国粉体技术*, 2007, 13(2): 1–4.
- [36] 陈志坤, 何素芹, 辛建泉, 等. 蛭石的钠化和有机插层蛭石的制备与表征[J]. *非金属矿*, 2009, 32(1): 18–21.
- [37] 黄振宇, 廖立兵. 蛭石的结构修饰及有机插层试验[J]. *矿产保护与利用*, 2005(2): 17–21.
- [38] 毛雁升, 夏新福, 梁鸿, 等. 新疆蛭石化学改性处理技术的研究[J]. *石河子大学学报: 自然科学版*, 2012, 30(5): 635–638.
- [39] 张青山, 朱湛, 王琦, 等. 烷基季铵盐插层剂的合成和应用[J]. *化学研究与应用*, 2003, 15(6): 849–851.
- [40] 朱建喜, 胡大千, 何宏平. 层间水含量对蛭石有机改性影响的研究[J]. *矿物学报*, 2001, 21(3): 464–466.
- [41] 胡大千, 朱建喜. 辽宁清原膨胀蛭石及其有机改性研究[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2002(1): 21–23.
- [42] WILLIAMS-DARYN S, THOMAS R K. The intercalation of a vermiculite by cationic surfactants and its subsequent swelling with organic solvents[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 255(2): 303–311.
- [43] ZHU R L, WANG T, GE F, et al. Intercalation of both CTMAB and Al_{13} into montmorillonite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 335(1): 77–83.
- [44] MAO H H, LI B S, LI X, et al. Novel one-step synthesis route to ordered mesoporous silica-pillared clay using cationic–anionic mixed-gallery templates[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(2): 583–591.
- [45] 叶朝阳, 顾宜. 苯并噁嗪树脂插层蛭石纳米复合材料的制备与表征[J]. *四川大学学报: 工程科学版*, 2002, 34(4): 71–75.
- [46] 余剑英, 魏连启, 曹献坤, 等. 有机蛭石 / 酚醛树脂熔融插层纳米复合材料的研究[J]. *材料工程*, 2004(4): 20–23.
- [47] 张泽朋, 刘建辉, 廖立兵, 等. 溶液插层法制备 CR 有机蛭石纳米复合材料的研究[J]. *橡胶工业*, 2005, 52(8): 464–468.

(上接第 90 页)

- [3] 宋丽琴, 刘惠涛, 高原. SiC 粉体的微观差异性及其浆料的流变性质[J]. *中国粉体技术*, 2013, 19(2): 52–55.
- [4] 李星, 铁生年. 半导体用高纯超细 SiC 粉体的表面改性[J]. *中国粉体技术*, 2011, 17(3): 54–58.
- [5] HE Rujie, HU Ping, ZHANG Xinghong, et al. Preparation of high solid loading, low viscosity ZrB_2 -SiC aqueous suspensions using PEI as dispersant[J]. *Ceramics International*, 2013, 39: 2267–2274.
- [6] 王仲军, 彭宝利. 偶联剂、单体对碳化硅原位凝固成型浆料流动性能的影响研究[J]. *硅酸盐通报*, 2006, 25(3): 177–180.
- [7] 铁生年, 李星. 硅烷偶联剂对碳化硅粉体的表面改性[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(3): 409–413.
- [8] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺学及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000, 271–281.
- [9] LI Wei, CHEN Ping, GU Mingyuan, et al. Effect of TMAH on rheological behavior of SiC aqueous suspension[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24: 3679–3684.
- [10] LI Wei, CHEN Ping, GU Mingyuan. Influence of surface cleaning and calcination on rheological properties of silicon carbide aqueous suspensions[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88: 1145–1149.
- [11] 苏小红, 周波, 武七德, 等. 碳化硅粉体表面改性对分散性能的影响研究[J]. *中国粉体技术*, 2007, 13(5): 27–30.
- [12] RAMACHANDRA R R, ROOPA H N, KANNAN T S. Effect of pH on the dispersability of silicon carbide powders in aqueous media[J]. *Ceramics International*, 1999, 25: 223–230.
- [13] 李光亮. 有机硅高分子化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 23–26.
- [14] SARIT D, OLIVER S, MATHEW D H, et al. Chemical properties of oxidized silicon carbide surfaces upon etching in hydrofluoric acid[J]. *Journal of America Chemistry Society*, 2009, 131: 16808–16813.
- [15] 薛茹君, 吴玉程. 无机纳米材料的表面修饰改性与物性研究[M]. 合肥: 合肥工业大学出版社, 2009: 105–112.