

# 高岭土插层复合材料研究进展

潘晓兵 李彦锋\* 刘刚# 门学虎

(兰州大学化学化工学院 兰州大学生物化工及环境技术研究所 \*中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000)

**摘 要** 高岭土是一类储量丰富的非金属矿产资源,借助插层法改性后将成为重要的有机/无机复合材料之一。插层复合材料不同于传统的材料,它是由一层或多层有机分子或聚合物插入层状无机物形成的,复合后不仅可以提高力学性能还能获得许多功能特性。本文综述了高岭土插层反应的特点、高岭土插层复合材料合成、插层效果表征及插层材料应用等方面的研究进展,展望了高岭土插层复合材料的研究及开发前景。

**关键词** 高岭土 插层反应 插层复合物 插层材料

## Research Progress on Intercalation Composite Materials based on Kaolin

Pan Xiaobing, Li Yanfeng\*, Liu Gang#, Men Xuehu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Institute of Biochemical Engineering & Environmental Technology, Lanzhou University;

# Lanzhou Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

**Abstract** Kaolin is a nonmetal resource with abundant storage, and it would be changed into one of organic/inorganic composite materials by means of intercalating modification. Comparing with general composite materials, intercalation composite material is formed by intercalating one or more layers either organic molecules or polymers into inorganic materials with stratum shape, its mechanical properties could be modified markedly. The characteristics of intercalation reaction on kaolin, the effect of intercalation materials and conditions on preparation of kaolin/organic composites, as well as some characterizations for resulting composites were reviewed in this paper, meanwhile, the application and development of kaolin/organic composites were also introduced.

**Key words** Kaolin, Intercalation reaction, Intercalation composite, Intercalation materials

插层法是制备有机/无机复合材料的一种重要方法。相比于传统的材料,插层复合材料是由一层或多层有机分子或聚合物插入层状无机物形成的。复合后不仅可以提高力学性能,还能获得许多功能特性。因此,插层研究已引起相关学者的广泛重视。

高岭土的插层研究始于 20 世纪 60 年代,当时用有机低分子量化合物研究高岭土的膨胀性,并作为粘土矿物鉴定的一种手段。近年来,随着高岭土研究工作的不断深入,高岭土有机复合物作为新型矿物材料的许多优异性能逐渐显示出来,材料学家对此表现出了浓厚的兴趣。

作为一种新型的复合材料,高岭土插层复合物的研究涉及了无机化学、有机化学、高分子

---

潘晓兵 男, 28 岁, 硕士生, 现从事高分子功能材料的研究。 \*联系人, E-mail: liyf@lzu.edu.cn

甘肃省科技攻关项目资助(GS022-A52-084)

2003-09-05 收稿, 2003-12-23 接受

及材料等学科的内容, 综合性比较强。本文综述了高岭土插层反应的特点、插层复合材料的合成与表征以及高岭土插层复合材料的应用研究进展, 并展望了高岭土插层复合材料的研究及开发前景。

## 1 高岭土的结构及其插层反应特点

### 1.1 高岭土结构特点

高岭土是高岭石、地开石、珍珠陶土、埃洛石等具有 1:1 型层状结构的粘土矿物的总称。高岭石的理想化学式为  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ <sup>[1]</sup>。高岭石的结构是由一层硅氧四面体和一层铝氧八面体通过共同的氧互相连接形成一个晶层单元, 所以称为 1:1 型层状硅酸盐, 如图 1 所示。

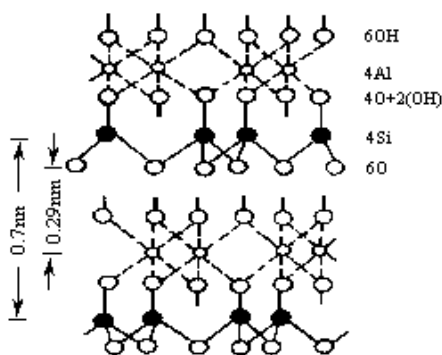


图 1 高岭石结构示意图<sup>[2]</sup>

Fig.1 Structure of raw kaolinite<sup>[2]</sup>

### 1.2 高岭土插层反应的特点

高岭土插层反应的特点, 主要表现在高岭土在插层反应过程中对于有机分子的选择。对有机分子进行选择时, 一方面要考虑到插层反应进行的难易程度、对层间的膨胀作用以及稳定性; 另一方面要考虑其插层后所形成复合材料的应用性能。

**1.2.1 高岭土/有机小分子插层复合物的制备特征** 高岭石层间域的一面为  $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$  八面体的羟基层, 而另一面为  $\text{SiO}_4$  四面体的氧原子层, 层间域两面原子的不对称分布使高岭石层间显极性, 因此, 极性小分子有机物对高岭石的插层作用较易进行。根据插层的作用方式将插层有机分子分为两大类<sup>[3]</sup>。(1) 直接插入高岭石的有机物: (a) 质子活性的有机分子, 可给出质子与高岭石表面羟基和氧形成氢键, 主要指氨基类化合物, 如甲酰胺(FA)、N-甲基酰胺(NMF)、胍等; (b) 质子惰性分子, 其具有大偶极矩, 可与硅氧层发生强的偶极作用, 如二甲基亚砷(DMSO)、二甲基硒亚砷(DMSeO)等; (c) 短链脂肪酸盐, 如醋酸钾、丙酸钾等。这些有机小分子都具有较强的极性, 且能与高岭石层间形成氢键, 因此可直接嵌入。(2) 间接插入高岭石的有机物: 一些极性较强、空间体积稍大, 且具有  $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-$  等基团的有机单体, 虽不能直接嵌入到高岭石的层间, 但可以通过取代、被夹带实现嵌入。

**1.2.2 高岭土/聚合物插层复合物的制备特征** 大分子聚合物对高岭石的嵌入主要有两种途径: 一是单体置换嵌入法, 即单体利用置换反应, 先取代或被夹带进入聚合物单体, 再在层间采用原位聚合的方法形成插层复合物; 另一种为直接熔融嵌入法, 即在熔融状态下直接置换入大分子。

## 2 高岭土插层复合材料的制备

由于高岭土自身的特征,对高岭土插层的相关报道并不是很多,而对所用的有机物种类也仅限于上面所列举的。根据所选用插层剂的不同,高岭土插层材料的制备可采用直接插入、一次取代插入、二次取代插入等方法。直接插层适合于极性小分子对高岭土的插层,而一次取代、二次取代多适合于聚合物在高岭土层间形成复合物。

### 2.1 高岭土/有机小分子插层复合材料的制备

2.1.1 插层复合物的制备 Satokawa 等<sup>[4]</sup>对 DMSO 与高岭土插层反应的条件作了详细的探讨与分析,李卫东等<sup>[5]</sup>利用 XRD、IR 等方法对反应机理作了探讨、并较为详细地研究了水在反应中的作用,Frost 等<sup>[6]</sup>和 Tompson 等<sup>[7]</sup>利用 Raman 光谱、XRD 等方法对插层后高岭土的晶体结构进行了表征,Adams 等<sup>[8]</sup>采用差热分析手段表征分析了插层产物。

Frost 等<sup>[9,10]</sup>在研究醋酸钾插层高岭土的反应条件基础上得到了剥离型的插层产物,运用 Raman 光谱研究了其插层反应动力学,并对结构进行了表征。Sidheswaran 等<sup>[11]</sup>采用 XRD、IR 对高岭土/醋酸钾插层复合物进行了表征。李学强等<sup>[12]</sup>对制备的复合物进行了插层率及稳定性的研究。

Frost 等<sup>[13,14]</sup>在探索 FA/高岭土插层反应方法的基础上,既对所得插层复合物进行光谱特征研究,又进行插层产物的等温热分析研究。Uwins 等<sup>[15]</sup>合成了 NMF 与高岭土的插层复合物,而 Komori 等<sup>[16]</sup>则展示了甲醇体系复合物作为中间体的研究前景,陈祖熊等<sup>[17,18]</sup>和 Frost 等<sup>[19,20]</sup>对胍与高岭土插层反应条件进行了较为详细的研究,Johnston 等<sup>[21,22]</sup>在采用振动原理分析插层产物结构的同时,还引进了非弹性中子散射的方法来分析结构。

这些研究结果表明,有机小分子 DMSO、醋酸钾、FA、NMF、胍等均能直接进行高岭土的插层反应,主要的控制条件是反应温度与时间,可利用不同的测试手段对插层复合物的结构、性能以及反应机理进行表征,插层反应的结果都是极性分子使高岭土层间距变大。

2.1.2 影响极性小分子插层反应的因素 (1)高岭石的结构特征:(a)粒度。高岭石的粒度将影响插层反应的速率和反应程度。一般情况下,插层速度随粒子直径的增大而增大,在一定粒度条件达到最大,然后则随粒度的进一步增加而减小。结晶度的差异可能不会引起这种现象,因为小粒度高岭土的结晶性并不比大粒度高岭土的好<sup>[23]</sup>。小粒度粒子的插层速率较低可能主要是由高岭土本身 1:1 的结构所致,即不对称的四面体和八面体结构产生的结构应力所致,IR 研究结果也支持这种假设<sup>[24]</sup>;(b)结构缺陷。高岭石的结构缺陷主要由无序堆垛作用产生<sup>[29]</sup>,无序高岭石比有序高岭石具有较大的层间距。高岭石结构缺陷的存在影响有机插层反应速率、插层率及所得有机复合物的结构。有机分子渗透高岭石边缘产生的弹性变形带的宽度与高岭石的结晶度有关,结晶度好则变形带宽度大、插层反应速率大,结晶度差则反应速率小。有序高岭石有利于插层机理的研究;(c)层间作用力。高岭石的层间作用力对有机插层作用有较大的影响<sup>[25]</sup>,这种力主要是八面体片羟基与邻层四面体片氧原子之间的氢键、范德华力和静电力。

(2)插层有机物性质:插层作用是界面反应的特殊形式,插层作用的前提是界面吸附作用。高岭石由于结构的不对称而产生极性,正是由于这种极性的存在,使得前述极性小分子有机物对高岭石的插层反应较易进行。

(3)介质水的作用：反应体系中含一定量的水有利于提高插层反应的速率。在纯有机液相中，有机分子之间呈氢键键合或由偶极缔合，形成网状或环状。在常温下，自由的或未成键分子数量极少。然而，当水或其它极性分子加入时，其联结结构被破坏，未成键分子比例增加，这有利于插层作用<sup>[25]</sup>，同时，通过水分子对高岭石层间的水化作用又能提高插层效果。如 DMSO 插层高岭石过程中，水起打开 DMSO 环氢键结构的催化剂作用，使其成为附有水分子的单个有机分子以利进入高岭石层间，提高插层反应的速率<sup>[5]</sup>；在胍与高岭土插层过程中，水的存在既使插层速率增加，又使  $d_{001}$  层从 0.96nm 扩大到 1.03nm<sup>[24]</sup>。当然，反应体系中含水量不能过高，一般以 10% 左右为宜<sup>[5]</sup>。

(4)温度<sup>[25]</sup>：温度对插层反应的主要影响是提高反应速率，缩短插层作用的时间。在常温下，有机分子在液体状态缔合形成网状集合体，影响其在高岭石层间的插入。随着温度的升高，集合结构被破坏，产生更多自由分子，分子运动速度加快，扩散渗透作用加强，插层速率提高。

## 2.2 高岭土/聚合物插层复合材料的制备

高岭土/聚合物插层复合材料是一个极具发展潜力的研究领域，对这种类型复合物的研究可以加快插层材料的开发、应用，以达到提高性能、降低成本等目的。

2.2.1 插层复合物的制备 高岭土/聚合物插层复合材料的制备一般采用取代、原位聚合的方法。取代法首先将极性小分子插入高岭石层间形成前驱体，然后根据不同的应用目的选取合适的单体取代作为前驱体的极性小分子，再引发聚合，生成高岭石/聚合物复合物。

首先报道合成高岭石/聚合物复合材料的是日本的 Sugahara 等<sup>[26]</sup>，在 1988 年通过置换高岭石间的乙酸铵，合成了丙烯腈/高岭石复合物，聚合后高岭石的层间距从 0.7nm 增至 1.3 ~ 1.4nm。而厦华等<sup>[27]</sup>在 DMSO 插入的前提下，先用乙酸铵置换，再用丙烯腈取代引发聚合，得到了层间距扩大 0.3nm 的复合物。同样利用中间体置换的方法，Sugahara 等<sup>[28]</sup>和李伟东等<sup>[30]</sup>利用 DMSO 插层体作为前驱体，合成了高岭土/聚丙烯酰胺复合物。Matsumurat 等<sup>[29,30]</sup>运用单体置换法，将单体置换入已经甲醇处理的高岭石层间，利用共挤出的方法制备了尼龙 6/高岭土嵌入复合材料，使高岭石层间距扩撑到 1.23nm。

2.2.2 聚合机理<sup>[2]</sup> 在所报道的单体在高岭土层间的原位聚合中，其聚合机理基本上包括烯类单体的自由基聚合和内酰胺类的离子聚合。

(1)自由基聚合：单体在高岭土中的自由基聚合与典型的自由基聚合机理一样，包括链引发、链增长、链终止，但在插层材料生成上有其自身的特点。在插层自由基聚合中，单体聚合速度快，瞬间内放出大量的热，这种热效应足以使高岭土的片层逐层分离剥落，容易形成剥离型复合材料。

(2)离子聚合：原位插层离子聚合的单体主要是己内酰胺，用来制备尼龙类复合物。在高岭土原位聚合时，通常是在质子酸或 Lewis 酸催化条件下进行的。

## 2.3 高岭土插层纳米复合材料的制备

对高岭土插层纳米复合材料研究的报道比较少，制备的方法大多是采用原位聚合或挤出的方法获得的。而在所报道的高岭土/聚合物复合材料中，对所得高岭土纳米粒子的几何尺寸并没有作定量的测试和分析。笔者认为，基于高岭土层间距的扩大而认定所得高岭土粒子达到纳米

级的理由不是十分充分的。

Gardolinski 等<sup>[31]</sup>先以二甲基亚砷插层高岭土, 随后将这种前驱体分别在环氧乙烷和羟基丁酸溶体中进行取代、原位聚合反应, 得到了聚环氧乙烷和聚羟基丁酸与高岭土纳米复合材料, 并用 XRD 对插层率进行了讨论, 用 IR、TG、SEM 分别表征了组成结构、热性能及形态结构。

### 3 高岭土插层复合材料的表征研究

研究高岭土插层复合材料的结构和性能对复合材料的应用是非常重要的。需要多种表征技术的结合, 才能够较深入地了解高岭土插层复合材料的微观结构及性能, 进一步认识高岭土插层复合材料的全貌。

#### 3.1 X 射线衍射(XRD)

XRD 用来表征高岭土插层材料的纵向结构信息, 主要用来确定层间距离, 此外 XRD 还可以反映插层程度。

图 2 是 DMSO 插入高岭土所得产物的 XRD 图。由图 2 可知, 高岭土与 DMSO 作用后,  $d_{001}$  值由原先的 0.72nm 增至 1.13nm, 表明 DMSO 的夹入使高岭土的层间距变大。DMSO 的插层使层间距增加 0.41nm, 此数值小于 DMSO 的分子尺寸, 说明 DMSO 分子与高岭土层表面的网孔结构有着深入的键合。

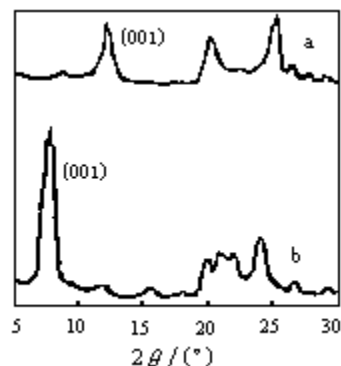


图 2 XRD 图谱<sup>[5]</sup>

Fig. 2 XRD from different kaolin<sup>[5]</sup>

a 高岭土, b DMSO-高岭土

确定高岭土与有机物的插层程度, 从而可以确定反应时间。可根据高岭土插层前后  $d_{001}$  衍射峰强度变化的比值(IR)来测量插层反应进行的程度, 即插层率<sup>[12]</sup>:

$$IR = I_{001 \text{ 复合物}} / (I_{001 \text{ 复合物}} + I_{001 \text{ 高岭土}})$$

式中,  $I_{001 \text{ 复合物}}$ 和  $I_{001 \text{ 高岭土}}$ 分别表示插层产物中新产生的和原高岭土衍射的强度。

#### 3.2 红外光谱(IR)

IR 用来研究高岭土插层材料的横向结构, 测定特定官能团的存在及变化情况。高岭土结构中包含两种类型的羟基<sup>[32]</sup>, 一种位于高岭土层间铝氧八面体表面, 和硅氧面形成氢键, 称为层间羟基; 另一种位于层内, 称为层内羟基。高岭土与有机物插层后, 会引起羟基振动频率的变化。插层反应是通过层间氢键和小分子相互作用而实现的, 层间羟基振动频率在高岭土插层后

发生偏移或减小,层内羟基一般不发生移动。以 DMSO-高岭土插层复合物为例<sup>[5]</sup>,插层后高岭土羟基振动频率  $\nu_1(3692\text{cm}^{-1})$ 、 $\nu_2(3653\text{cm}^{-1})$ 分别移至  $3694\text{cm}^{-1}$ 、 $3658\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_3(3618\text{cm}^{-1})$ 没有发生任何偏移,说明了 DMSO 是通过和层间羟基发生反应而插层的。

### 3.3 Raman 光谱

Raman 光谱用在高岭土插层研究中的例子并不多<sup>[6]</sup>。以甲酰胺插层高岭土为例<sup>[33]</sup>, Raman 光谱对探测高岭石及其插层复合物结构区  $100 \sim 400\text{cm}^{-1}$  带具有较高的灵敏度。插层作用使归属于高岭石铝氧八面体振动模式的  $143\text{cm}^{-1}$  峰位移到  $145\text{cm}^{-1}$ , 其强度明显增加,说明高岭石内表面羟基与甲酰胺之间形成了新的氢键。与此同时,插层使高岭石  $\text{O}-\text{H}-\text{O}$  基团  $\text{B}_2$ 、 $\text{A}_1$  振动模式的  $253\text{cm}^{-1}$  及  $270\text{cm}^{-1}$  带和  $\text{SiO}_4$  四面体振动模式  $366\text{cm}^{-1}$  带近于消失,这是插层破坏原高岭石层间氢键的结果。

### 3.4 扫描电子显微技术(SEM)

SEM 主要用于观察高岭土插层复合材料中高岭土粒子的形貌及其在基体中的分散情况<sup>[31]</sup>。但由于观察区域的局限性,因此不能反映出整批材料粒度分布情况。

图 3 是用胍插层高岭土所得复合物中高岭土粒子的 SEM 图。通过对比实验,从粒径上看,研磨比浸泡好、烘干比离心冲水清除胍效果好。

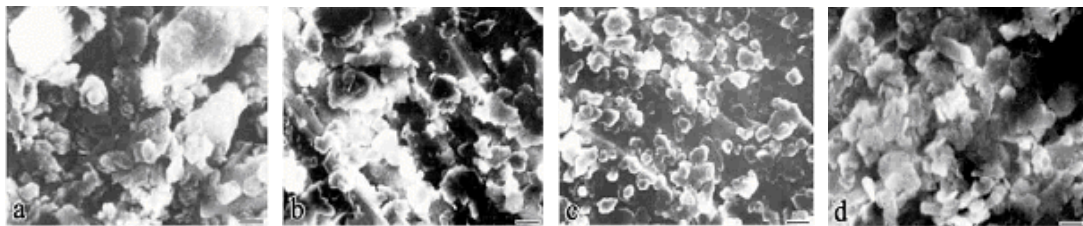


图 3 不同插层法及不同清除插层剂的方法所得高岭土粒度的扫描电镜图<sup>[34]</sup>

Fig. 3 SEM photos from different kaolinite<sup>[34]</sup>

a 高岭土原样, b 高岭土研磨插层并冲水处理, c 高岭土研磨插层并烘干处理, d 胍溶液插层高岭土并烘干  
照片中标尺为  $1\mu\text{m}$ 。

### 3.5 热重分析(TGA)

TGA 是一种通用型的测试技术,但是将其运用在高岭土插层研究中的却很少。Gardolinski 等<sup>[31]</sup>采用 TGA 的方法测试所得到的高岭土/聚环氧乙烷(PEO)插层复合物,结果表明,PEO 的热分解温度从未复合时的  $220^\circ\text{C}$  上升到  $243^\circ\text{C}$ 。他们认为,在高岭土/聚合物插层复合物中,由于聚合物分子链的运动在高岭土层间受到限制,从而提高了复合物的热稳定性。在热分析方面, Gardolinski 等<sup>[31]</sup>还用差示扫描量热法(DSC)对插层产物的性能进行了研究。

前述几种高岭土插层材料的表征手段,对插层复合物的结构和性能的表征起到了重要的作用。笔者认为基于插层材料的特殊性,研究人员应充分利用这些表征手段挖掘插层复合材料新的性能和功能,特别是可以通过不同表征手段所得结果的分析 and 比较,得出更为合理及可靠的结论。

## 4 高岭土插层复合材料的性能及应用

有机分子插入高岭石层间所形成的插层复合材料作为一种新型的材料,在功能陶瓷材料、环境工程材料、电性能材料、催化剂、选择型吸附剂等领域有广阔的应用前景。

#### 4.1 高岭土插层复合材料的种类

插层纳米复合材料的结构可以分为插层型结构和剥离型结构两种,如图 4。插层型高岭土复合材料可作为各向异性的功能材料,而剥离型的复合材料具有很强的增强效应。从所报道的文献来看,对这方面的研究并不是很多。

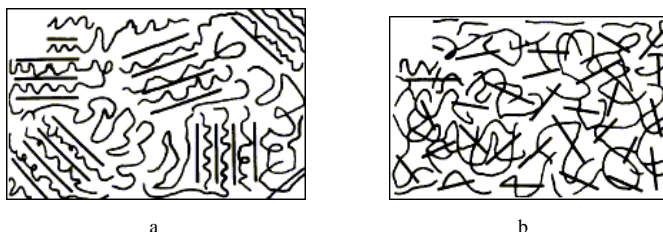


图 4 高岭土插层材料的两种结构<sup>[35]</sup>  
Fig. 4 Structure of intercalation compounds of kaolinite<sup>[35]</sup>  
a 插层型, b 剥离型

#### 4.2 高岭土插层复合材料的性能

高岭土插层复合材料由于独特的结构,具有许多有别于普通复合材料的特点。当作为结构材料使用时,高岭土插层复合材料的力学性能与常规的聚合物基复合材料相比,具有以下几个方面的优点:(1)在聚合物中加入很少量的插层材料,就能够使聚合物获得较高的强度和韧性;(2)在聚合物中添加高岭土插层材料,能够获得很好的阻隔性、抗静电性及阻燃性;(3)由于无机物的存在,使含有插层材料的聚合物能够拥有优良的热稳定性及尺寸稳定性;(4)插层材料具有很好的再生性质,再生的材料能够获得进一步增强的力学性质。

#### 4.3 高岭土插层复合材料的应用

4.3.1 高岭土插层复合物改性聚丙烯(PP) 用由 DMSO 嵌入到高岭石层间制得的复合物对 PP 改性<sup>[36]</sup>,添加量较低时对 PP 的抗冲击性能有所提高,且缺口敏感性下降,而此时的拉伸强度也略有提高,耐热性能有所改善。

4.3.2 电解质材料、阻隔材料 对于各向异性的高岭土插层复合材料,由于插层的限制作用阻碍了结晶的产生,从而提高了离子定向位移的能力,因此该材料有望用作导电材料。由于高岭土片层的阻碍作用增加了扩散的有效途径,同时降低了大分子的热运动,减少了气体在聚合物中的扩散和渗透系数,因而该类复合材料具有较好的阻隔性能。这些只是从理论上进行分析所得,实际的应用均未见文献报道。

4.3.3 高岭土插层复合物在陶瓷工业中的应用 在高岭土中嵌入聚合物,不但有利于成型,而且使陶瓷的固化烧结温度下降,韧性大为提高。如在高岭土中嵌入丙烯腈<sup>[37]</sup>,层间聚丙烯腈高温下可烧蚀为碳纤维,从而制得分子水平分散的碳纤维增韧陶瓷。

### 5 结束语

高岭土插层复合材料具有优良的性能,在使用上除可以提高原有的性能,还会显现新的功能,具有重要的研究价值和广阔的应用前景。

从文献报道的内容来看,对于高岭土插层复合物的研究还存在一些问题,需要研究人员来

解决：(1)研究范围有限。对于插层剂的种类、复合物性能的研究都比较少；(2)制备方法的局限性。对于聚合物插层高岭土复合物的制备较多的文献只说在层间引发聚合，然后就研究性能，但对于采用何种聚合方法、反应条件以及它们对产物性能的影响都没有进行深入的探讨；(3)表征的应用比较传统。对表征手段及分析方法都还停留在传统方法上，对复合材料特别是纳米材料的表征不完善，这些不完善与高岭土插层复合材料的先进性不相符。(4)高岭土/聚合物插层复合物虽然有着不同而广泛的用途，然而对形成这一类复合物的反应机理还不是非常的清楚，而对其应用的研究更少；(5)理论化是研究的一个重要方向，而对高岭土插层的研究还没有形成一个理论体系的雏形；(6)研究的最终目的是产业化，而在这一方面的研究几乎还是空白。

从所分析的来看，科研工作者在对高岭土插层复合物研究当中，显然不应局限于现有思想方法，而应该在综合不同学科的基础理论和工艺技术甚至应用前景的基础上，开拓新的研究方法，并形成新的理论。高岭土插层复合材料不管是在制备方法、功能特性上还是在使用上都存在着许多的可能，它已经成为材料领域研究的新热点。

#### 参考文献

- [1] 钦征骑, 钱杏南, 贺盘发. 新型陶瓷材料手册. 江苏: 江苏科学技术出版社, 1996: 33~34.
- [2] 徐国财, 张立德. 纳米复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2001: 208~227.
- [3] 刘 岚, 罗远芳, 贾德民. 合成橡胶工业, 2002, 25(3): 190~193.
- [4] S Satokawa, R Miyawaki, S Tomura et al. Clay Sci., 1997, 10: 231~239.
- [5] 李伟东, 黄建国, 许承晃. 华侨大学学报(自然科学版), 1994, 15(1): 48~52.
- [6] R L Frost, J Kristof, E Horvath et al. Clay Miner., 2000, 35: 443~454.
- [7] J G Thompson, C Cuff. Clay. Clay Miner., 1985, 33: 490~500.
- [8] J M Adams, G Waltl. Clay. Clay Miner., 1980, 28: 130~134.
- [9] R L Frost, J Kristof, G N Paroz et al. J. Colloid Interf. Sci., 1998, 204(2): 227~236.
- [10] R L Frost, J Kristof, T H Tran. Clay Miner., 1998, 33: 605~617.
- [11] P Sidheswaran, S V R Mohan, P Ganguli et al. Indian J. Chem. A, 1987, 26: 994~998.
- [12] 李学强, 夏 华. 非金属矿, 2002, 25(4): 22~24.
- [13] R L Frost, J Kristof, E Horvath et al. Spectrochim. Acta A, 2000, 56(9): 1711~1729.
- [14] J Kristof, E Horváth, R L Frost et al. J. Therm. Anal. Calorim., 2000, 63(1): 279~289.
- [15] P J R Uwins, I D R Mackinnon, J G Thompson et al. Clay. Clay Miner., 1993, 41: 707~717.
- [16] Y Komori, Y Sugahara, K Kuroda. J. Mater. Res., 1998, 13(4): 930~934.
- [17] 陈祖熊, 颜 卫, 王 坚 等. 建筑材料学报, 2000, 3(2): 151~155.
- [18] 陈祖熊, 颜 卫, 王 坚 等. 建筑材料学报, 2000, 3(3): 240~245.
- [19] R L Frost, J Kristof, G N Paroz et al. J. Colloid Interf. Sci., 1998, 208(1): 216~225.
- [20] R L Frost, J T Klopogge, J Kristof et al. Clay. Clay Miner., 1999, 47: 732~741.
- [21] C T Johnston, D A Stone. Clay. Clay Miner., 1990, 38: 121~128.
- [22] C T Johnston, D L Bish, J Eckert et al. J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 8080~8088.
- [23] Y Sugahara, S Satokawa, K Kuroda et al. Clay. Clay Miner., 1990, 38: 137~143.
- [24] Y Deng. Doctoral dissertation, Texas A&M University, 2001: 9~10.
- [25] 王林江, 吴大清. 化工矿物与加工, 2001, 5: 29~32.
- [26] Y Sugahara, S Satokawa, C Kato. Clay. Clay Miner., 1988, 36(4): 343~348.
- [27] 厦 华, 佟 健, 侯常娥. 矿物岩石, 2001, 21(12): 7~10.
- [28] Y Sugahara, S Satokawa, K Kuroda et al. Clay. Clay Miner., 1990, 38: 137~143.
- [29] 李伟东, 黄建国, 许承晃. 复合材料学报, 1994, 11(1): 23~28.
- [30] A Matsumura, Y Komori, Y Sugahara et al. Bull. Chem. Soc. Jap., 2001, 74(6): 1153~1158.
- [31] J E Gardolinski, L C M Carrera, M P Cantao. J. Mater. Sci., 2000, 35(12): 3113~3119.
- [32] Y Komori, Y Sugahara, K Kuroda. Chem. Mater., 1999, 11: 3~6.
- [33] 王林江, 吴大清, 袁 鹏 等. 高等学校化学学报, 2002, 23(10): 1948~1951.
- [34] 陈洁渝, 严春杰, 谌 祺. 电子显微学报, 2002, 21(5): 775~756.



- [35] 何天白, 胡汉杰 等. 功能高分子与新技术. 北京: 化学工业出版社, 2001: 220~221.
- [36] J Tunney, C Detellier. *Can. J. Chem.*, 1997, 75(11): 1766~1772.
- [37] H Wang, C C Zeng, M Elkovitch et al. *Polym. Eng. Sci.*, 2001, 41(11): 2036~2046.