

## 高岭石/聚丙烯酰胺插层复合物的制备与表征

王林江\* 吴大清 刁桂仪

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

关键词: 聚丙烯酰胺 插层作用 高岭石 IR 光谱 TG-DTG  
分类号: O614.3\*1 O613.72

高岭石 ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) 是自然界分布最广的粘土矿物之一, 为 1:1 型二八面体层状硅酸盐, 由  $\text{AlO}_6$  八面体和  $\text{SiO}_4$  四面体构成高岭石层, 层间由 H 键连接。高岭石层的刚性特征使其在插层反应过程中能基本保持不变形<sup>[1]</sup>, 有利于层间有机分子的自组装和分子识别, 有机分子在高岭石层间限制性环境中有序排列并具有各向异性。高岭石是插层材料的重要主体相。高岭石层与有机分子之间以分子水平相互作用, 使复合物具有独特的物理、化学和机械性能。高岭石有机插层复合物在催化剂、吸附剂、先进陶瓷材料等方面具有广阔的应用前景<sup>[2]</sup>。插层反应也为纳米材料的研究和制备提供了新的途径。高岭石-有机聚合物的插层化学研究已引起化学家、矿物学家、材料学家的广泛关注<sup>[3-5]</sup>。

高岭石层间不含可交换性离子, H 键作用较强, 客体分子的插层作用比较困难, 只有极性的小分子如二甲基亚砷 (DMSO)、甲酰胺 (FA)、N-甲基甲酰胺 (NMF)、脲、联胺等可以直接插入高岭石层间<sup>[6-8]</sup>, 其他有机分子则通过取代的方式与高岭石形成插层复合物。直接插层和取代作用形成的高岭石有机复合物稳定性较差, 只有通过层间原位聚合作用才能形成稳定的有机-无机复合物。丙烯酰胺容易在过氧化物引发剂、光和热的作用下聚合。但在高岭石层间的限制性局域空间的聚合作用环境与溶液中的聚合有很大区别, 所需条件也更苛刻。目前, 关于高岭石-有机物直接插层反应的研究较多<sup>[6-9]</sup>, 但对有

机分子的层间取代、原位聚合反应研究较少。本文用有机插层、取代、原位聚合方法制备高岭石/聚丙烯酰胺复合物, 用 X 射线衍射、FT-IR 光谱、热分析等技术研究反应机理及复合物性质。

### 1 实验部分

#### 1.1 原材料

实验用高岭石采自广东茂名山阁, 经水洗、提纯后, 用沉降分离法提取  $< 2\mu\text{m}$  的样品于  $100^\circ\text{C}$  烘干 36h, 密封备用。X 射线衍射 (XRD)、日立 S-3500N 扫描电子显微镜及 JEM-1010 透射电子显微镜分析表明样品中除有  $< 5\%$  的石英外不含其它杂质, 粒径多为  $1 \sim 0.5\mu\text{m}$ 。高岭石的结晶度 (Hinckly) 指数为 1.10。甲酰胺 ( $\text{HCONH}_2$ ) 为上海凌峰化学试剂有限公司生产, 分析纯。丙烯酰胺 ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH}_2$ )、过氧化苯甲酰 ( $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ ) 为广州化学试剂厂生产, 化学纯。四氯化碳 ( $\text{CCl}_4$ )、无水乙醇 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) 为广州新港化工有限公司生产, 分析纯。

#### 1.2 高岭石/聚丙烯酰胺复合物制备

用文献<sup>[10]</sup>的方法制备高岭石/甲酰胺插层复合物前驱体 (IMMF)。6g 丙烯酰胺加入 20mL 无水乙醇中配成丙烯酰胺-乙醇溶液, 加入 1g IMMF 和 0.02g 过氧化苯甲酰引发剂, 在磁力搅拌器中连续搅拌 3h, 丙烯酰胺取代甲酰胺得到高岭石/丙烯酰胺复合物 (DMMA)。将 1g DMMA 溶于 20mL  $\text{CCl}_4$  中, 在磁力搅拌器中连续搅拌 30min 以除去高岭石表面吸

收稿日期: 2002-04-10。收修改稿日期: 2002-05-27。

国家自然科学基金资助项目 (No. 40072014) 和广东省自然科学基金资助项目 (No. 010496)。

\* 通讯联系人。E-mail: wlinjiang@sina.com.cn

第一作者: 王林江, 男, 40 岁, 博士研究生, 副教授; 研究方向: 矿物材料。

附的有机分子。将 DMMA 置于马弗炉中于 140℃ 恒温 15h, 在热、引发剂作用下使丙烯酰胺原位聚合形成高岭石/聚丙烯酰胺复合物(PMMA)。

### 1.3 表征测试

用日本理学 Rigaku D/max-1200 衍射仪 (Cu K $\alpha$  辐射, 管电压 40kV, 管电流 30mA, 扫描速度 0.5° (2 $\theta$ )/min) 表征样品的晶体结构。

用英国 Perkin-Elmer500 型傅立叶变换红外光谱仪 (光谱分辨率 4cm<sup>-1</sup>) 表征复合物中高岭石功能基与有机基团的作用机理。

用 CRY-2P 型热天平分析样品的热稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 X 射线衍射分析

图 1 是高岭石及其插层复合物的 X 射线衍射谱图。未插层高岭石的  $d_{001}$  值为 0.717nm, 经甲酰胺插层后,  $d_{001}$  值为 1.020nm, 层间距增加 0.303nm。由衍射峰强度计算得到的插层率 (intercalation ratio) ( $IR = I_i / (I_i + I_k)$ )<sup>[10]</sup> 为 95%, 其中  $I_i$  为复合物中由甲酰胺插层产生的  $d_{001}$  衍射峰 (1.020nm) 强度,  $I_k$  为复合物中保留的原高岭石  $d_{001}$  衍射峰 (0.717nm) 的强度。说明插层作用进行完全。插层复合物经丙烯酰胺取代后, 新产生  $d_{001}$  值为 1.135nm 的衍射峰, 使高岭石层间域扩大 0.418nm。用取代插层率 ( $DR = I_d / (I_d + I_k)$ ) 表示取代复合物的插层率, (其中  $I_d$  为复合物中由丙烯酰胺取代产生的  $d_{001}$  衍射峰 (1.135nm) 强度)。计算结果取代插层率为 91%, 取代复合物中 1.020nm 衍射峰已基本消失, 说明其中残留的甲酰胺已很少。高岭石/丙烯酰胺复合物在过氧化苯甲酰引发剂和热的作用下发生聚合反应, 聚合后  $d_{001}$  衍射峰位移到 1.144nm。由于聚丙烯酰胺链沿平行于高岭石层的方向增长, 聚合复合物的  $d_{001}$  衍射峰位置 (1.144nm) 与取代复合物 (1.135nm) 相近, 但取代-聚合系列实验证实了聚合作用使复合物  $d_{001}$  值增大的结论。而且, 高岭石/丙烯酰胺复合物在水洗过程中不稳定,  $d_{001}$  值恢复到 0.717nm; 高岭石/聚丙烯酰胺复合物能抗水洗作用, 水洗前后  $d_{001}$  值及其强度都较稳定, 说明丙烯酰胺在高岭石层间发生了原位聚合作用。用聚合插层率 (文献<sup>[3]</sup>中叫插层率) ( $PR = I_p / (I_p + I_k)$ ) 表征聚合复合物的插层率, (其中  $I_p$  为复合物中聚丙烯酰胺衍射峰 (1.144nm) 的强度)。计算结果聚合插层率为

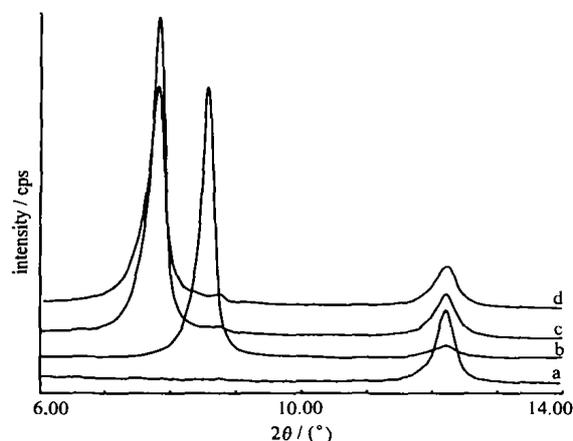


图 1 高岭石插层复合物的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of kaolinite intercalation compounds a: kaolinite; b: kaolinite/formamide intercalation compound; c: kaolinite/acrylamide intercalation compound; d: kaolinite/polyacrylamide intercalation compound

88%。插层、取代和聚合复合物的  $d_{001}$  衍射峰对称性好, 其 cps 值为原高岭石的 3~5 倍, 说明复合物中有机分子的有序性较好。

### 2.2 FT-IR 光谱分析

图 2 是高岭石及其插层复合物的 FT-IR 谱图。可以看出, 高岭石羟基伸缩振动区由内羟基伸缩振动带 3620cm<sup>-1</sup>, 内表面羟基伸缩振动带 3696cm<sup>-1</sup>、3670cm<sup>-1</sup> 和 3653cm<sup>-1</sup> 组成, 其中 3696cm<sup>-1</sup> 为同相振动模式, 3670cm<sup>-1</sup> 和 3653cm<sup>-1</sup> 为反相振动模式<sup>[11]</sup>。在羟基弯曲振动区, 914cm<sup>-1</sup> 归属于内表面羟基, 934cm<sup>-1</sup> 归属于内羟基 (图 2a)。

高岭石内羟基伸缩振动峰 (3620cm<sup>-1</sup>) 的强度和位置在插层前后都基本保持不变, 说明在插层反应过程中内羟基处于相对稳定状态, 因为内羟基位于四面体与八面体的共享面内, 不与插层反应客体分子直接接触。因此, 内羟基的伸缩振动带常作为衡量其他谱带变化特征的参考标准。

甲酰胺插层作用使高岭石内表面羟基伸缩振动带 3697cm<sup>-1</sup>、3653cm<sup>-1</sup>、3670cm<sup>-1</sup> 的强度下降, 并在低频区产生 3600cm<sup>-1</sup> 附加带 (图 2b), 归属于原高岭石层间氢键破坏后, 内表面羟基与甲酰胺 C=O 基团之间的氢键作用。纯甲酰胺分子 NH 基伸缩振动频率为 3300cm<sup>-1</sup>, 插层后位移到 3534cm<sup>-1</sup> 和 3474cm<sup>-1</sup>。说明 NH 基与高岭石四面体 Si-O 基团形成氢键且 NH 基部分嵌入高岭石复三方孔洞中,

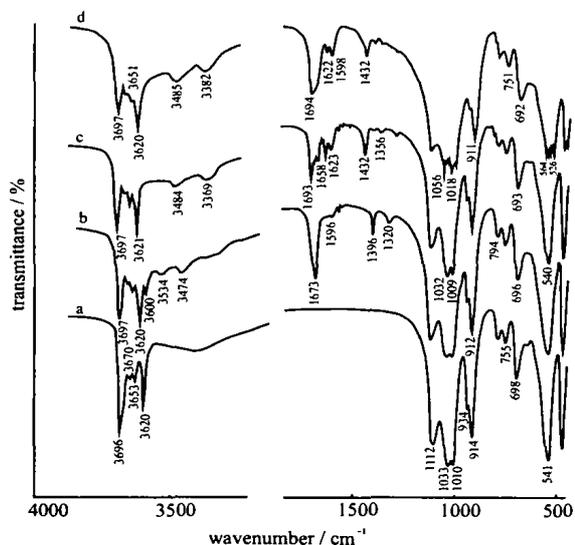


图 2 高岭石及其插层复合物的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of kaolinite and kaolinite intercalation compounds

a: kaolinite; b: kaolinite/formamide intercalation compound; c: kaolinite/acrylamide intercalation compound; d: kaolinite/polyacrylamide compound

$^1\text{H}$  NMR 研究结果也说明了这一点<sup>[10]</sup>。1396 $\text{cm}^{-1}$  归属于甲酰胺 CN 基的伸缩振动。

丙烯酸取代甲酰胺后, 高岭石内表面羟基伸缩振动带强度进一步下降, 取代作用使高岭石层间氢键作用进一步减弱。丙烯酸 NH 基的伸缩振动带从 3200~3300 $\text{cm}^{-1}$  位移到 3369 $\text{cm}^{-1}$  和 3484 $\text{cm}^{-1}$ , 归属于 NH 基与高岭石四面体 Si-O 基团之间形成的氢键; C=O 基的伸缩振动带从 1673 $\text{cm}^{-1}$  位移到 1693 $\text{cm}^{-1}$ , 归属于丙烯酸 C=O 基与高岭石内表面羟基之间的氢键(图 2c)。1658 $\text{cm}^{-1}$  带归属于丙烯酸 C=C 基的伸缩振动, 1623 $\text{cm}^{-1}$  为 NH 基的变形振动, 1432 $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{CH}_2$  的变形振动。

高岭石/聚丙烯酰胺复合物中, 丙烯酸 C=C 伸缩振动带 1658 $\text{cm}^{-1}$  强度大大减弱(图 2d), 说明在催化剂和热的作用下, 丙烯酸 C=C 基团的  $\pi$  键断裂并发生链增长原位聚合, 形成聚丙烯酰胺。高岭石内表面羟基伸缩振动带强度进一步下降, 聚丙烯酰胺 C=O 伸缩振动带位于 1694 $\text{cm}^{-1}$ , 说明聚合作用未改变内表面羟基与 C=O 基之间的氢键作用。丙烯酸 NH 基伸缩振动带 3369 $\text{cm}^{-1}$  位移到 3382 $\text{cm}^{-1}$ ; 平行于层的高岭石 Si-O 伸缩振动带分别从 1032 $\text{cm}^{-1}$ 、1009 $\text{cm}^{-1}$  位移到 1056 $\text{cm}^{-1}$  和 1018

$\text{cm}^{-1}$ ; Si-O 弯曲振动带 540 $\text{cm}^{-1}$  分裂为 564 $\text{cm}^{-1}$  和 526 $\text{cm}^{-1}$  两个带。以上数据显示在高岭石/聚丙烯酰胺复合物中, 高岭石四面体 Si-O 与聚丙烯酰胺 NH 基之间存在较强的氢键作用, NH 基还在高岭石复三方孔洞中部分嵌入并扰动了 Si-O 振动带。丙烯酸原位聚合链增长使聚丙烯酰胺分子与高岭石层之间紧密接触, 部分基团嵌入高岭石复三方孔洞, 聚丙烯酰胺得以稳定存在于高岭石层间。

### 2.3 插层复合物的热稳定性

图 3 是高岭石及其插层复合物的热重 (TG) 和差热重 (DTG) 曲线。从图中可以看出, 未插层的高岭石只有一个明显的失重台阶, 位于 505~600 $^{\circ}\text{C}$  之间, 失重率 12.76% (图 3k), 由高岭石脱羟作用引起。高岭石/甲酰胺复合物的失重曲线有 2 个台阶, 脱羟反应温度为 500~605 $^{\circ}\text{C}$ , 失重 11.79%, 与未插层高岭石相近。另一明显的失重台阶位于 129~227 $^{\circ}\text{C}$  之间, 失重率 12.3% (图 3i), 归属于甲酰胺的分解和挥发, 说明高岭石/甲酰胺复合物的热稳定温度低于 129 $^{\circ}\text{C}$ 。根据失重率计算得出高岭石/甲酰胺复合物的分子式为  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{HCONH}_2)_{0.5}$ 。

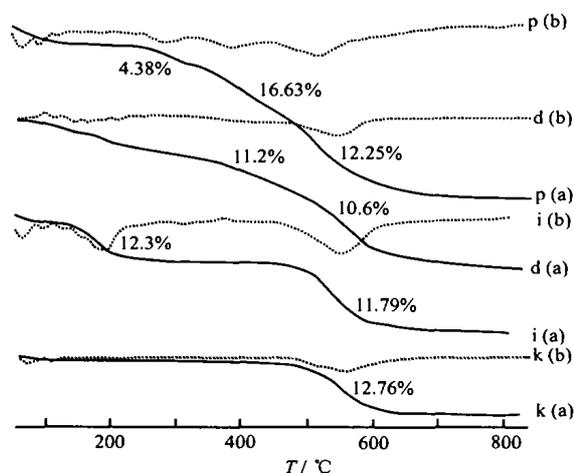


图 3 高岭石插层复合物的 TG-DTG 曲线

Fig. 3 TG-DTG curves of kaolinite intercalation compounds

k: kaolinite((a): TG; (b): DTG);  
i: kaolinite/formamide compound((a): TG; (b): DTG);  
d: kaolinite/acrylamide compound((a): TG; (b): DTG);  
p: kaolinite/polyacrylamide compound((a): TG; (b): DTG)

高岭石/丙烯酸复合物的 TG 曲线形态与高岭石/甲酰胺复合物的 TG 曲线差别较大, 在 500~

600℃ 之间有一明显的失重台阶, 失重率 10.6%, 归属于高岭石的脱羟作用。在 100 ~ 500℃ 之间为一缓斜坡, 不存在明显失重台阶, 失重率 11.20% (图 3d), 其归属比较复杂。在热重分析的升温过程中会发生丙烯酰胺的聚合、丙烯酰胺分解和聚丙烯酰胺分解作用。

高岭石/聚丙烯酰胺复合物的 TG 曲线在 100 ~ 250℃ 之间为一平台, 未发生失重反应, 表明复合物在该阶段是稳定的。250 ~ 350℃ 之间有一弱的失重台阶, 失重率 4.38%, 可能归属于位于高岭石端面附近的聚丙烯酰胺的分解。350 ~ 500℃ 之间为一缓斜坡, 失重 16.63%, 归属于高岭石层间聚丙烯酰胺和层间未聚合单体的分解。图 3 中从 i、d 到 p, 复合物的失重温度升高, 曲线的台阶特征逐渐消失, 演变为连续的斜坡, 复合物的热稳定性逐渐提高。这种斜坡型的失重曲线, 正是有机化合物在层间限制性环境中原位聚合的反映。在开放性环境中聚合的有机高聚物, 具有比较确定的热失重温度, 其热失重曲线为明显的台阶状; 而在限制性环境中原位聚合的聚丙烯酰胺分子其热稳定性存在差异, 与高岭石之间的结合力也不同, 其热失重温度存在一个变化范围, 失重曲线为一斜坡。根据层间聚丙烯酰胺分解产生的失重率计算得到每半个高岭石单位晶胞含有聚丙烯酰胺重复单元  $(-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2-)$  数为 0.736, 复合物的分子式应为  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2-)_0.736$ 。

### 3 结 论

(1) 以高岭石/甲酰胺复合物为前驱体, 用取代、原位聚合的方法合成了高岭石/聚丙烯酰胺复合物, 有机分子在层间有序分布。取代插层率为

91%, 聚合插层率达 88%。

(2) FT-IR 光谱分析表明, 高岭石层间的丙烯酰胺在引发剂和热的作用下于 140℃ 发生链式聚合。聚丙烯酰胺的 C=O 基与高岭石内表面羟基形成氢键, NH 基则与四面体 Si-O 基形成氢键并部分嵌入高岭石复三方孔洞。

(3) 高岭石/聚丙烯酰胺复合物能抗水洗作用, 在 350℃ 以下的热稳定性较好。根据热失重率计算出高岭石/聚丙烯酰胺复合物的分子式为  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2-)_0.736$ 。

### 参 考 文 献

- [1] Solin S. A. *Annu Rev. Mater. Sci.*, **1997**, **27**, 89.
- [2] Vempati R. K., Mollah M. Y. A., Reddy G. R. et al *J. Mater. Sci.*, **1996**, **31**, 1255.
- [3] Tunney J., Detellier C. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**, 927.
- [4] Hayashi S. *Clays Clay Miner.*, **1997**, **45**(5), 724.
- [5] XIA Hua(夏 华), TONG Jian(佟 健), HOU Chang-E(侯常娥) *Kuangwu Yanshi(J. Miner. Petrol.)*, **2001**, **21**(4), 7.
- [6] Komori Y., Sugahara Y. *J. Mater. Res.*, **1998**, **13**(4), 930.
- [7] Frost R. L., Kristof J., Horvath E. et al *J. Colloid Interface Sci.*, **1999**, **214**, 109.
- [8] Frost R. L., Kristof J., Paroz G. N. et al *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, **208**, 216.
- [9] Xie X. L., Hayashi S. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**, 5949.
- [10] WANG Lin-Jiang, WU Da-Qing, YUAN Peng et al *Chinese Science Bulletin*, **2002**, **47**(23), 504.
- [11] Frost R. L., Johansson U. *Clays Clay Miner.*, **1998**, **46**(4), 466.

## Preparation and Characterization of Kaolinite-Polyacrylamide Intercalation Compound

WANG Lin-Jiang\* WU Da-Qing DIAO Gui-Yi

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

The kaolinite-polyacrylamide intercalation compound was prepared first by the displacement reaction of the kaolinite-formamide intercalation precursor with 30% acrylamide ethanol solution, and then the polymerization under 140°C for 15h with the catalysis of dibenzoyl peroxide. The XRD analyses showed that the basal spacings of kaolinite-acrylamide intercalation compound and kaolinite-polyacrylamide compound were 1.135nm and 1.144nm respectively. The kaolinite-polyacrylamide compound was able to resist to 30-min washing with water, but the kaolinite-acrylamide compound was unstable during washing. FT-IR proved that the hydrogen bonds were formed between kaolinite Si-O group and polyacrylamide NH group and between kaolinite inner surface hydroxyl and polyacrylamide C=O group, and that parts of NH group keyed into the kaolinite ditrigonal hole. TG and DTG analysis proved that kaolinite-polyacrylamide was stable under 350°C. A net weight loss of 16.63% between 370°C ~ 500°C is due to the removal of intercalated polyacrylamide from the interlamellar space of kaolinite. These results clearly indicate that acrylamide has been intercalated into the layers of kaolinite and was polymerized in-situ. Based on the TG data, the formula of the kaolinite-polyacrylamide intercalation compound,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n(\text{CH}_2\text{CHCONH}_2)$ , can be calculated.

**Keywords:** polyacrylamide intercalation kaolinite infrared spectrum  
TG and DTG analysis