

PEG在微波诱导下对高岭石插层及剥片的研究

张先如 孙 嘉 徐 政*

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 利用微波能量, 快速制备了高岭石/DMSO 插层复合物, 并以其为前驱体, 在熔融状态, 微波诱导聚乙二醇(PEG)置换出高岭石层间的 DMSO, 微波继续协同 PEG 作用, 可以实现其对高岭石的剥片。同时提出了微波作用机理和微波条件下插层物对高岭石的剥片机理。采用 X-射线衍射、FTIR 光谱、TG-DTA、TEM 等技术对插层复合物进行了表征。

关键词: 微波; 高岭石; 插层复合物; 剥片

中图分类号: O631

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)09-1321-06

Intercalation and Exfoliation of Kaolinite through PEG by Microwave

ZHANG Xian-Ru SUN Jia XU Zheng*

(Research Institute of Microelectronic Materials, School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract: Kaolinite/DMSO intercalation composite, a precursor for kaolinite exfoliation, was prepared rapidly by using microwave method. The kaolinite exfoliation was realized by intercalation of the precursor with polyethylene glycol (PEG) at melting state by microwave radiation. The intercalated and exfoliated composites were characterized by FTIR, XRD, TG-DTA and TEM techniques. The intercalation and exfoliation mechanism under microwave radiation was suggested.

Key words: microwave; kaolinite intercalation composite; exfoliation

0 引 言

二维纳米材料是指厚度(z 轴方向)在纳米级, 而在其它二维方向上的尺寸和厚度之比为 $10^2 \sim 10^3$ 以上。有机二维纳米材料有单分子层 LB 膜; 无机二维纳米材料是由层状结构材料剥离到单分子层或接近单分子层的片状, 然后经不同的堆垛方式重新堆成薄膜状或粉末状的材料^[1]。高岭石夹层复合物属于二维纳米材料, 有机物的插入使其层间距增大, 层间表面能降低, 层间由亲水性转变为疏水性, 可以经过多步层间置换反应得到性能优异的纳米复合材料。

高岭石是 1:1 型层状结构的硅酸盐, 是由一层铝氧八面体 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 和一层硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 在 c

轴方向上周期性重复排列构成的。层与层间通过铝氧面的羟基(OH)和硅氧面的氧形成氢键连接。由于高岭石层间缺乏可以交换的阳离子, 铝氧八面体 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 和硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 的不对称分布使得层间显极性, 只有具有极性的分子才能直接插入到高岭石层间并与之发生相互作用, 撑开高岭石片层。此类分子可分为三种^[2,3]: (1) 与高岭石层间形成强氢键的, 如尿素、甲酰胺、乙酰胺、胍等; (2) 与硅酸盐层有强双极性作用的, 类似内铵盐类化合物, 如二甲基亚砷(DMSO)等; (3) 含短链脂肪族酸的碱盐, 如醋酸钾等。制备聚合物/高岭石插层复合物的方法有溶液插层法^[4], 即在溶液或溶剂中进行的插层反应; 熔融插层法^[5], 即在熔融状态下直接插入大分子; 插层聚合

收稿日期: 2005-03-06。收修稿日期: 2005-06-07。

国家自然科学基金资助项目(No.50372045)。

*通讯联系人。E-mail: xz001@mail.tongji.edu.cn

第一作者: 张先如, 男, 30 岁, 博士研究生; 研究方向: 纳米复合材料。

法^[6],即先插入聚合物单体,然后再在层间聚合。传统上制备此类插层复合物是通过浸泡、加压、加热、搅拌等手段,反应周期长,一般为一周左右。

当前,人们对将微波辐射技术应用到化学反应中表现出极大的兴趣^[7,8]。与传统的加热方法相比,微波辐射加热可以极大的缩短反应时间,提高反应产率^[9]。这是由于微波加热的本质在于材料的介电位移或材料内部不同电荷的极化以及这种极化不具备迅速跟上交变电场的能力,可以用偶极子转动机理和离子传导机理来解释。微波技术应用到制备聚合物与层状无机物形成的复合材料也有报道^[10,11]。通常极性分子的介电常数较大,与微波有较强的耦合作用;非极性分子与微波不产生或只产生较弱的耦合作用。利用微波这一特性,促进并加快极性分子进入高岭石层间,从而减弱高岭石层间的吸附能,并有可能进一步使高岭石剥片。DMSO 是一种极性较强的小分子,具有较大的偶极矩,其介电常数 ϵ 为 48,与微波有较强的耦合作用,加上其分子为棱锥体结构,有利于其插入到高岭石的层间。利用微波“内加热”,使被加热物体在不同深度同时产生热,具有加热速度快和加热均匀的特点。同时在强磁场的作用下,在微波中可能存在着用热力学方法得不到的高能态的原子、分子和离子,因而可使一些在热力学上较难进行甚至不能进行的反应得以发生^[12]。

本文介绍了一种制备高岭石/聚乙二醇复合物的方法,即以高岭石/二甲基亚砜(DMSO)复合物为前驱体,在微波辐射条件下,熔融态聚乙二醇直接插入高岭石层间,继续延长辐射时间会使高岭石发生剥片。同时对微波条件下插层物对高岭石的剥片机理及微波作用机理进行了探讨。采用 X-射线衍射、FTIR 光谱、TG-DTA、TEM 等技术对插层复合物进行了表征。

1 实验部分

1.1 原料

高岭石选用苏州中国高岭土公司,经进一步研磨、水洗除杂、无机酸除铁、高温除碳后,用沉降分离法提取 $<2\ \mu\text{m}$ 的样品于 $100\ ^\circ\text{C}$ 烘干 24 h,密封备用。提取方法如下:在室温下,称取 4 g 六偏磷酸钠于 1 000 mL 烧杯中,加水 200 mL 再加入 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1:1) 20 mL,待六偏磷酸钠完全溶解,加入 20 g 高岭土,加水至 800 mL,搅拌 20 min,再在超声波振荡器中振荡 30 min。将悬浮液倒入沉降高度为 25 cm 的

沉降瓶中,加水至沉降瓶刻度线,静置 30 min,然后关闭旋塞摇动 5 min,使之竖立后记录沉降时间。待 20 h 后,取出 25 cm 沉降距离中的悬浮液,此部分为 $<2\ \mu\text{m}$ 的高岭石颗粒。其成分: SiO_2 (45.2%)、 Al_2O_3 (36.5%)、 Fe_2O_3 (0.3%)、 CaO (0.2%)、 MgO (0.2%)、 K_2O (0.2%)、 TiO_2 (0.3%)、 SO_3 (0.6%)。二甲基亚砜(DMSO)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)为上海振欣试剂厂生产,分析纯;聚乙二醇(PEG)相对分子质量 4 000,上海化学试剂公司,分析纯。

1.2 样品制备

1.2.1 高岭石/DMSO 插层复合物前驱体的制备

向 250 mL 的圆底烧瓶依次加入准确称量的高岭石、DMSO 和适量的水,将其置入带有搅拌与回流冷凝装置的改造后的家用微波炉中,开启微波炉进行反应 2 h。反应结束,通过离心分离取得生成物,用无水乙醇清洗样品,除去复合物表面多余的 DMSO,干燥后待用。

1.2.2 剥片高岭石的制备

2 g 高岭石/DMSO 复合物加入到 15 g 聚乙二醇中,将其置入改造后的家用微波炉中进行反应,设置微波输出功率为 500 W,反应温度为 $110\ ^\circ\text{C}$ 。反应 0.5 h 后取出部分反应物,冷却后用无水乙醇清洗除去多余的聚乙二醇。得到高岭石/聚乙二醇插层复合物。继续反应 1 h,将最终产品取出,用无水乙醇清洗样品,将聚乙二醇洗出,干燥后待测。

1.3 实验仪器及样品检测

实验所用的微波反应器为改造的家用微波炉(图 1);红外光谱测定采用德国 BRUKER 公司 E-QUINOX 型傅里叶变换红外光谱仪测定,试样质量 2 mg 与 KBr 300 mg 混合均匀压片后测试;XRD 采

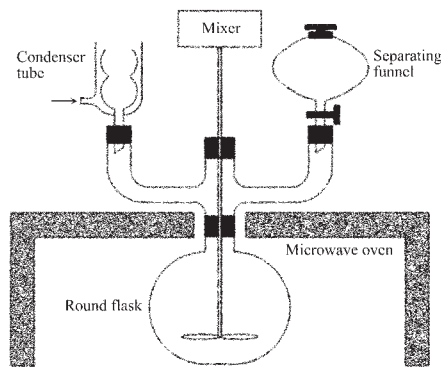


图 1 常压微波反应装置

Fig.1 Microwave reaction setup at normal pressure

用 D/MAX-6000 型 X 射线粉末衍射仪测定,测定条件为 Cu 靶、 $K\alpha$ 线,管电压与管电流分别为 40 kV 和 100 mA, $\lambda=0.154\,056\text{ nm}$;热分析采 NETZSCH 公司 STA449C 型热分析仪,试验温度 0~700 $^{\circ}\text{C}$,空气气氛下加热速度为 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;颗粒的形貌采用日立 H-800 透射电子显微镜观测,最高加速电压:200 kV;分辨率(晶格):0.2 nm;最大放大倍数:600 000,衍射相机长度:0.4~2.0 m。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 光谱分析

图 2 是高岭石及其插层复合物的 FTIR 谱图。高岭石单位晶胞中有两种羟基,一种位于层间铝氧八面体表面,和硅氧面形成氢键,称为内表面羟基,其特征峰在 3 695 cm^{-1} 、3 670 cm^{-1} 、3 651 cm^{-1} ;另一种位于铝氧八面体和硅氧四面体顶氧共享面内,其质子端指向四面体的复三方孔洞,称为内羟基,其特征峰在于 3 620 cm^{-1} (图 2a)。内表面羟基易受层间环境变化的影响;而内羟基受层间环境变化的影响较小。DMSO 的插层作用(图 2b)使 3 695 cm^{-1} 和 3 651 cm^{-1} 处的强度下降,而在 3 537 cm^{-1} 和 3 498 cm^{-1} 处出现新峰,表明 DMSO 与高岭石的内表面羟基发生反应。在 1 410 cm^{-1} 、1 395 cm^{-1} 和 1 320 cm^{-1} 可以见到新增的峰。高岭石 IR 指纹区的 940 cm^{-1} 和 913 cm^{-1} 属于 Al-OH 的弯曲振动,DMSO 的插入使这两峰的强度大大减弱,也证明了内表面羟基与 DMSO 形成了氢键。固态 PEG4000 存在着晶相和非晶相,有一个较宽的波段 2 800~3 000 cm^{-1} ,在 2 887 cm^{-1} 处有较强的吸收,同时在 1 100 cm^{-1} 处也有较强的吸收。分别为 PEG 的 C-H 伸缩振动峰和 C-O-C 的伸缩振动峰,通过比较图 2a 和 2b 知,插层前后对 1 099 cm^{-1} 处峰影响不大,可以判断图 2c 中 1 100 cm^{-1} 处的峰不是高岭石 1 099 cm^{-1} 峰的扰动,因此确定 PEG 已插入到高岭石层间。图 2c 中,高岭石/PEG 复合物 O-H 伸缩振动 3 695 cm^{-1} 处的强度明显下降;3 473 cm^{-1} 处出现较宽的弱峰。Aranda 等发现^[13],在聚环氧乙烷化合物(PEO)与锰基蒙脱土的插层复合物中,PEO 的 C-H 伸缩振动峰 2 887 cm^{-1} 会分裂成较明显的峰,2 910 cm^{-1} 和 2 875 cm^{-1} 。他们还发现这些波段不受复合物中阳离子种类的影响。在试验中我们没有发现 2 887 cm^{-1} 峰的分裂。1 460 cm^{-1} 、1 406 cm^{-1} 、1 358 cm^{-1} 、1 337 cm^{-1} 的峰对应着 C-H 的面内弯曲振动吸收峰。根据文献^[14],1 460 cm^{-1}

的峰为 PEG 分子链中 CH_2 的弯曲振动,1 406 cm^{-1} 的峰为氧化乙烯基单元的 CH_2 的弯曲振动。指纹区中的 1 200~800 cm^{-1} 波段反映了高岭石晶格振动和 Al-O-H 的变化。与图 2b 比较,图 2c 中高岭石内表面 Si-O-Si 的伸缩振动向高波数移动,从 913 cm^{-1} 移到 954 cm^{-1} 。

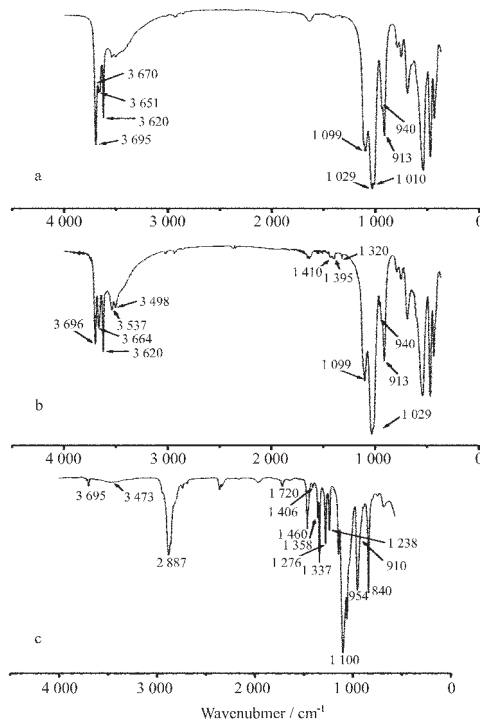


图 2 高岭石原料(a)、高岭石/DMSO(b)、高岭石/PEG 复合物(c)的红外吸收光谱

Fig.2 FTIR spectra of kaolinite (a), kaolinite/DMSO (b), Kaolinite/PEG (c)

2.2 X 射线衍射分析

插层分子进入高岭石层间,使其沿 c 轴膨胀,即 d_{001} 增大,001 面的衍射峰向低角度移动。插层反应程度 IR 可以用(001)峰强度的比值求得^[15]: $\text{IR}=[I_{i(001)}/(I_{k(001)}+I_{i(001)})]\times 100\%$ 。式中: $I_{i(001)}$ 为复合物中由于插层产生的 d_{001} 衍射峰的强度, $I_{k(001)}$ 为复合物中残留的原高岭石 d_{001} 的衍射峰强度。由图 3(a)知,原料中的特征峰包括 0.718 4 nm(001)、0.436 9 nm(110)、0.358 0 nm(002)和 0.234 3 nm(003)。当 DMSO 插入高岭石层间时(b),会引起层间距的增大,而垂直于层面的 c 轴方向的平面间距(001,002)所对应的衍射峰的强度大大减弱,说明在 c 轴方向上由铝氧八面体和硅氧四面体形成的复层的周期性重复排列受到破坏。在 1.114 nm 处出现新的衍射峰,层间距增大了 0.393 nm,插层率为 93.8%。图 3(c)为剥片后的高岭石分散

在 PEG 基体中的 XRD 图。由图知,出现的较强的峰(2θ 分别为 19.1° 和 23.5°) 是聚乙二醇的结晶衍射峰^[16]。同时原 001 面的衍射峰消失,在低角度方向也没有新峰的出现。由此推断此时高岭石在 c 轴方向上的层堆砌完全被破坏,微波辐射作用产生了剥片效果。其剥片的机理为:PEG 的分子式为 $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, 其中桥氧原子 $-\text{O}-$ 为亲水基团, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 为亲油基团,分子为锯齿型的长链。由于 DMSO 的插层撑大了高岭石的层间距,这就有利于较大分子 PEG 的插层。PEG 的插层是从高岭石晶体的边缘开始,向晶体内部逐渐渗透。PEG 在边缘的楔入作用引起长链发生弹性变形,使 PEG 在高岭石层间以卷曲型存在。微波的辐射能量大约为 $10\sim 100\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而一般的化学键的键能为 $100\sim 600\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 氢键的键能为 $8\sim 50\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此不会造成化学键的断裂。但由于其频率与分子的转动频率相近,微波被分子吸收时,会激发分子的转动能级跃迁,还可以在分子中储存微波能量与分子平动能发生自由交换,从而引起卷曲长链发生膨胀。这种膨胀力随着微波辐射时间的延长而增加,当其增大到足够破坏层间的氢键时,就会使高岭石的层状结构发生剥离。根据我们的实验和 Tunney^[17]等的研究表明,聚乙二醇可以在较高温度时以熔融状态插入到高岭石的层间,但是其插层过程较困难。在 3c 中,3b 图 6.2% 的未插层的高岭石也发生了剥片,这可能是由于在熔融状

态下,PEG 分子可以插入高岭石层间,在微波作用下,使层状结构撑开。

2.3 TG-DSC 热分析

未反应的高岭石有一个明显的失重台阶,位于 $470\sim 680\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,失重率为 13.5%,归属于高岭石脱羟基作用^[18]。从图 4a 可知,高岭石/DMSO 插层复合物的失重曲线上在 $140\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $496\sim 610\text{ }^\circ\text{C}$ 有两个台阶。前者失重率为 11.24%,对应着层间的 DMSO 的挥发和分解,挥发部分在 DTA 曲线上表现为吸热,DMSO 的分解则为放热;后者失重率为 10.76%,与高岭石本身的失羟基,脱去结构水的过程相连。由于 DMSO 撑大了高岭石的层间距,使层间与 Al^{3+} 结合的 OH^- 部分裸露出来,较易于氢键相互缔合形成水分子而脱去。因此其脱羟基温度降低。图 4b 为高岭石/PEG 复合物的热分析曲线。可知 PEG4000 在 $67\text{ }^\circ\text{C}$ 处的熔融吸热峰已经消失,可以推断其链状的分子在插层时的聚集态发生了极大的改变,这与 Aranda 等^[19]研究的 PEO 插层蒙脱土和 James 等^[20]研究结果相同。

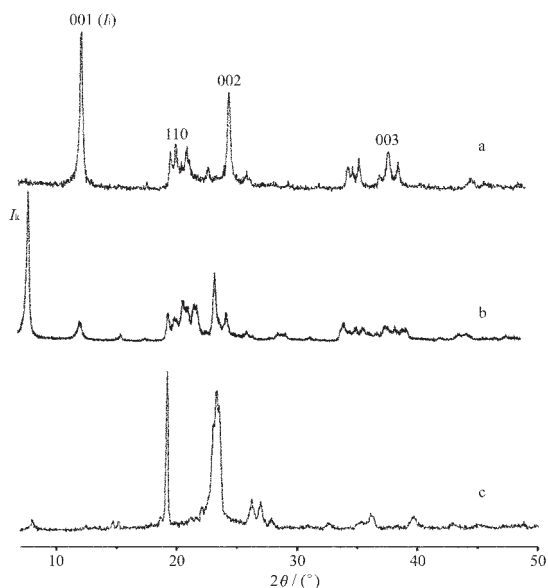


图 3 高岭石原料(a)、高岭石/DMSO(b)、高岭石/PEG 复合物(c)的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of kaolinite(a); Kaolinite/DMSO(b); kaolinite/PEG(c)

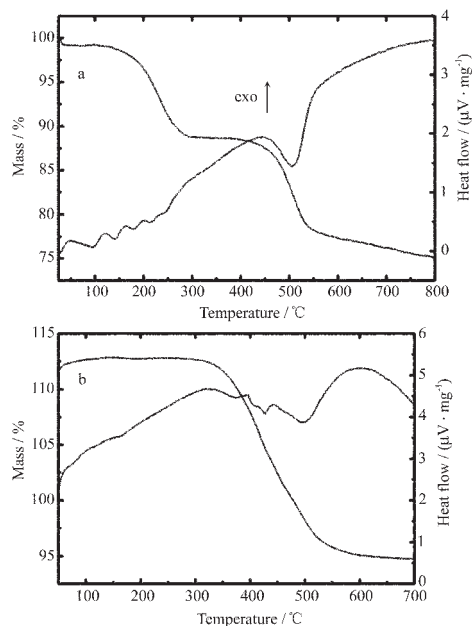


图 4 高岭石/DMSO(a)、高岭石/PEG(b)复合物的 TG-DSC 曲线

Fig.4 TG-DSC curves of (a) kaolinite/DMSO; (b) kaolinite/PEG (under air atmosphere)

在 $65\sim 224\text{ }^\circ\text{C}$, 有一失重台阶,失重率为 0.25%, 对应于表面所吸附的挥发性物质。在 $305\sim 610\text{ }^\circ\text{C}$, DSC 曲线有多步的放热与吸热现象,而在 TG 曲线只有一个失重台阶,失重率为 17.71%。这说明 PEG4000 的燃烧失重台阶($305\sim 439\text{ }^\circ\text{C}$)和高岭石本

身的失羟基失重台阶 (439~540 °C) 发生了重叠。PEG4000 能明显的降低高岭石的脱羟基温度,但其脱羟基反应在 635 °C 才能完全,反映在 540~635 °C 的较平缓的 TG 线上。

2.4 透射电镜(TEM)分析

图 5 为高岭石原料(a)、高岭石/DMSO(b)和剥片后高岭石(c)的 TEM 照片。粒子的颗粒大小及其形貌在反应前后发生了明显的变化。从(5a)可知,原料中的高岭石基本上是由 <2 μm 的颗粒聚集而成,形貌不规则。在经过微波辐射制备的高岭石/DMSO 插层复合物中(5b),高岭石的聚集状态发生了一定的破坏,其层状结构发生了分离,有少量分散的片状和管状颗粒。这是由于高岭石平行于(001)面即在 *a*、*b* 轴上的原子多以离子键结合,键能较高,而在平行于

(100)、(010)面即在 *c* 轴方向以氢键结合,其键能较弱而呈片状。管状结构是由于高岭石的硅氧四面体片和铝氧八面体片的大小不同,在形成层状结构时偶然的错位导致硅氧四面体要轻度的相对转动和曲翘才能于铝氧八面体相适应,相邻两层高岭石沿 *a* 轴错动 a_{03} ,依次堆积从而形成管状。由于聚乙二醇能溶于乙醇,(5c)为用乙醇将其洗去后得到的高岭石片晶。从(5c)中可以看出 PEG 在微波作用下对高岭石的剥片效果。大的颗粒已经不存在,其形貌为较规则的六边形。这是因为层间卷曲的 PEG 长链降低了高岭石层间的作用力,同时在微波下发生分子运动,产生较强的膨胀力,从而将堆积的层状结构撑开,得到高岭石片晶。

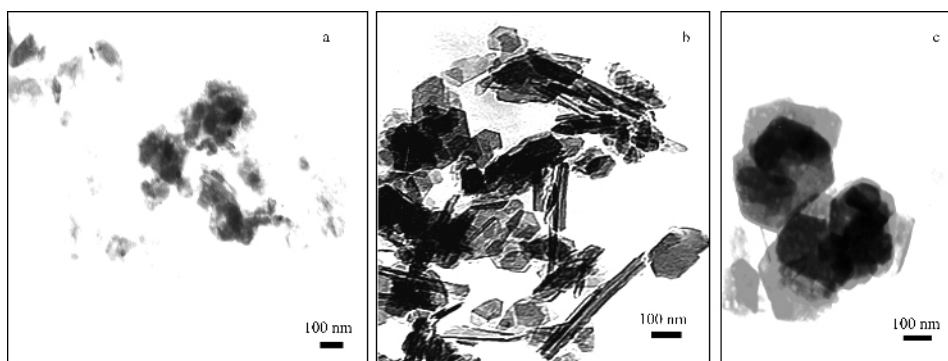


图 5 高岭石原料(a)、高岭石/DMSO(b)、微波作用得到的高岭石片晶(c)的 TEM 照片

Fig.5 TEM images of kaolinite (a), kaolinite/DMSO (b) and exfoliated kaolinite (c) after microwave treatment

3 结 论

通过微波诱导 DMSO 快速地插入高岭石中,制备了 DMSO/高岭石复合物为前驱物。通过微波辐射下的取代反应,用 PEG 置换出 DMSO,制备出高岭石/PEG 插层复合物。微波继续协同大分子 PEG 在高岭石层间作用,利用微波能使大分子在层间膨胀,破坏层间较弱的氢键,从而使高岭石剥离成纳米级片晶。

参考文献:

- [1] Divigalpitiya W M, Frindt R F, Morrison S R. *Science*, **1989**: 246~369
- [2] Yoshiyuki S, Shigeo S, Yoshioka, et al. *Clays and Clay Miner*, **1989**,**37**:143~150
- [3] Frost R L, Kristof J, Horvath E, et al. *Colloid and Interface Science*, **2002**,**251**:350~359
- [4] Jose Eduardo Gardolinski, Patricio Peralta-Zamore, Fernando Wypych. *Collide and Interface Science*, **1999**,**211**:137~141
- [5] Gradolinski J E, Carrera L G, Cantao M P, et al. *Mater. Sci.*, **2000**,**35**(12):3113~3119
- [6] Itagaki T, Komori Y, Sugahara Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2001**, **11**(12):3291~3295
- [7] Keller E B, Brittany L, Hayes. 226th ACS National Meeting. New York: Elsevier, **2003**.219~223
- [8] Gedye R, Smith F, Westanay K, et al. *Tetrahedron Lett.*, **1986**, **27**(3):279~282
- [9] John H. Booske, Reid F. Cooper, Samuel A. Freeman. *Mat. Res. Innovat.*, **1997**,**1**:77~84
- [10] Costantino U, Vivsni R, Zima V, et al. *Langmuir*, **2002**,**18**: 1211~1217
- [11] Benes L, Melanova K, Zima V, et al. *Inorg. Chem.*, **1997**,**36**: 2850~2854
- [12] JIN Qin-Han (金钦汉). *Microwave Chemistry* (微波化学). Beijing: Science Publishing House, **1999**.146~147
- [13] Aranda P, Ruiz-Hitzky E. *Chem. Mater.*, **1992**,**4**:1395~1430

- [14]Yoshihara T, Tadokoro H, Murahasi S. *J. Chem. Phys.*, **1964**, **41**:2902~2911
- [15]Tsunematsu K, Tateyama H. *Am. Ceram. Soc.*, **1999**,**82**(6): 158~1951
- [16]WANG Yi-Zhong(王一中), WU Bao-Hua(武保华), YU Ding-Sheng(余鼎生). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1999**,**20**(7):1143~1147
- [17]Tunney J, Christian D. *Chem. Mater.*, **1996**,**8**(4):927~935
- [18]ZHANG Zhi-Qiang(张智强), YUAN Run-Zhang(袁润章). *Guisuanyan Tongbao(Bulletin of the Chinese Ceramic Society)*, **1993**,**6**:38~39
- [19]Aranda P, Ruiz-Hitzky E. *Acta Polym.*, **1994**,**45**:59~67
- [20]Jame J Tunney, Christian Detellier. *Chem. Mater.*, **1996**,**8**: 927~935