

高岭石-硬脂酸插层复合物的制备及结构模型的提出

刘钦甫^{*1} 左小超¹ 张士龙² 张 帅¹ 姬景超¹

(¹ 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083)

(² 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 以张家口高岭土为原料,通过直接插层与取代相结合的方法制备高岭石-硬脂酸插层复合物。利用 X 射线粉末衍射、红外光谱、热重及透射电子显微镜对制备产物进行表征。结果表明:硬脂酸插入到高岭石层间,高岭石层间距 d_{001} 值由 0.72 nm 增加到 4.05~4.37 nm,插层率达到 86.9%;反应时间和溶液 pH 值会对高岭石-硬脂酸插层复合物的层间距及插层率产生影响;甲氧基嫁接在高岭石表面,与硬脂酸分子同时存在于高岭石层间。高岭石经甲醇改性后脱羟基温度明显降低,高岭石羟基活性提高;高岭石-硬脂酸插层复合物的稳定温度在 160 °C 以下。经过硬脂酸插层改性后的高岭石片层,从边缘开始出现卷曲现象,并且部分长条状片层形成类似埃洛石相的纳米卷;对硬脂酸插层高岭石的作用机理进行分析,结合结构计算,提出高岭石-硬脂酸插层复合物的结构模型,该模型可以解释高岭石-硬脂酸插层复合物在不同条件制备产物层间距变化的原因。

关键词: 高岭石; 硬脂酸; 插层; 纳米卷; 结构

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文献编号: 1001-4861(2015)01-0007-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.035

Synthesis and Possible Modeling of Kaolinite-Stearic Acid Intercalation Compound

LIU Qin-Fu^{*1} ZUO Xiao-Chao¹ ZHANG Shi-Long² ZHANG Shuai¹ JI Jing-Chao¹

(¹College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

(²School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Kaolinite-stearic acid intercalation compound was synthesized via intercalation and displacement using kaolinite from Zhangjiakou as raw material. The new intercalation compounds were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), Thermal Gravity Analysis (TG/DTG) and Transmission Electron Microscope (TEM). Experimental results show that the basal spacing of kaolinite-stearic acid intercalation compound is 4.05~4.37 nm and the intercalation rate of the product reaches to 86.9%. The intercalation time and the pH value of the solution have influence on the basal spacing and intercalation rate. The methoxy groups which were grafted with inner surface OH groups and the stearic acid molecules are inside the interlayers of the kaolinite. The TG/DTG Analyses were to conform that the activity of kaolinite hydroxyl increased after methanol modified. Some sheets of the kaolinite-stearic acid compound have rolled up from the edge and formed nanoscrolls which is similar with halloysite. The possible intercalation mechanism is analyzed. A model was provided by structural computation in theory. The results show that the reason about the changed spacings of the compounds in different conditions is explained by the model.

Key words: kaolinite; stearic acid; intercalation; nanoscroll; structure

粘土作为自然界非常重要的矿物资源,在国民经济和日常生活中具有广泛的应用。粘土矿物经改

性后被应用于工业制造和环境保护等方面,例如石油化工的催化剂、药品、农业、造纸、橡胶等。粘土插

收稿日期:2014-07-29。收修改稿日期:2014-10-10。

国家自然科学基金(No.51034006)重点项目。

*通讯联系人。E-mail: lqf@cumt.edu.cn

层复合物材料的制备一直是研究的热点,其不同于传统材料,它是由有机分子或聚合物插入层状无机物形成,得到的产物不仅可以提高其力学性能还能获得许多功能特性^[1-3]。

高岭石 $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ 是一种 1:1 型层状结构的硅酸盐矿物,其晶体结构由一层铝氧八面体 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 和一层硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 在 C 轴上周期性排列构成。目前,对高岭石进行插层改性一直是研究的热点。由于高岭石片层间不存在可交换的阳离子,客体分子进入层间困难^[4],只有少量极性小分子在一定条件下可插入到高岭石层间形成高岭石插层复合物,如:醋酸钾^[5-6],二甲基亚砷^[7-8],尿素^[9],甲酰胺^[10],胍^[11]等。而其他非极性小分子和长链大分子需要通过取代或夹带的方式进入高岭石层间。Komori 等^[12]通过二次取代的方式制备出高岭石-烷基胺插层复合物,并对复合物的性质进行了初步的探讨;Jakub 等^[13-14]利用相似的方法制备出高岭石-苄基氯化铵盐插层复合物,高岭石的层间距增加到 1.4~3.8 nm,并探讨了苄基氯化铵盐在高岭石层间的存在形式。硬脂酸是一种被广泛使用的阴离子型表面活性剂,具

有和醋酸盐相同的酸根 $(-\text{COO}^-)$,属于水溶性酸。醋酸盐分子链短较易进入高岭石层间,前人对醋酸盐的研究较为深入^[6,15]。席国喜等^[16]制备出硬脂酸-埃洛石插层复合材料。埃洛石是高岭石族矿物的一种,与高岭石具有相似结构。目前,国内外对于制备高岭石-硬脂酸插层复合物的研究尚未报道。

本文以高岭石-甲醇嫁接插层复合物为前驱体,利用直接插层与取代相结合的方法,制备高岭石-硬脂酸插层复合物,通过 XRD、FTIR、TG/DTG 和 TEM 对复合物结构进行表征。研究了反应时间和溶液的酸碱性对制备插层复合物的影响,通过分析表征结果,结合层间结构计算,推断出硬脂酸在高岭石层间的结构形态。

1 实验

1.1 实验材料

原料:河北张家口高岭土(K),亨克利结晶度指数为 1.03,高岭石含量为 95%,粒度为 325 目(44 μm),其成分见表 1。

表 1 高岭土的化学组成

Table 1 Chemical components of kaolinite

										%
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI ^a
44.640	38.050	0.220	1.130	0.002	0.060	0.110	0.270	<0.100	0.130	15.060

^aLOI: Loss on ignition

试剂:实验所用试剂为二甲基亚砷(DMSO),甲醇,无水乙醇,分析纯,西陇化工股份有限公司;硬脂酸,氢氧化钠,浓盐酸,分析纯,北京化工厂;去离子水,实验室自制。

1.2 样品制备

称取高岭石 10 g,与质量百分比浓度为 90%的二甲基亚砷(DMSO)溶液混合制浆,在 90 $^{\circ}\text{C}$ 恒温搅拌 3 h 后离心分离,获得高岭石-二甲基亚砷插层复合物(KD);

将 KD 置于 70 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中恒温干燥 24 h,取 5 g 干燥 KD 与 100 mL 甲醇混合,室温条件下磁力搅拌 24 h,每天离心更换新的甲醇,重复 10 次,制备高岭石-甲醇插层复合物(KM);

配制质量分数为 50%的乙醇水溶液 100 mL,于水浴锅加热至 80 $^{\circ}\text{C}$,将 10 g 硬脂酸溶于乙醇的水溶液中,称取 2 g 湿润状态下的 KM 溶于热的乙醇

水溶液中磁力搅拌,同时冷却回流,反应 72 h,离心并用温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 质量分数为 50%的乙醇水溶液洗涤,自然风干,制备得到高岭石-硬脂酸插层复合物(KSa)。

1.3 表征分析

X 射线衍射(XRD)采用日本 RIGAKU 公司的 D/max-2500PC X 射线衍射仪测定。测定条件:铜靶;电压 40 kV;电流 100 mA;扫描步宽 0.02 $^{\circ}$;扫描速率 1 $^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$;扫描范围 1 $^{\circ}$ ~30 $^{\circ}$ 。

红外光谱(IR)采用 Thermo 公司生产的 Nicolet 6700 型 Fourier 变换红外光谱仪,扫描次数为 32,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描范围为 4 000~600 cm^{-1} 。

热分析(TG-DTG)采用瑞士梅特勒-托利多公司产的 TGA/DSC1/1600HT 型同步热分析仪,温度为 30~1 100 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

透射电镜(TEM)照片使用 FEI-Tecna G2 F30 S-

TWIN 拍摄, 加速电压 300 kV。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1a 为高岭石原矿的 XRD 图, 其(001)面衍射峰 $d_{001}=0.72$ nm。经 DMSO 插层改性后, 0.72 nm 处衍射峰强度大大降低, 在 1.12 nm 处出现新的特征衍射峰, 其峰尖锐, 强度大, 说明 DMSO 成功插入到高岭石层间^[8], 层间距增大了 0.4 nm, 如图 1b 示。根据高岭石插层前后(001)面特征衍射峰强度的变化计算插层率 $IR^{[17]}$, 评价插层的完全程度, 可用公式:

$$IR = I_{\text{复合物}} / (I_{\text{复合物}} + I_{\text{高岭石}}) \times 100\%$$

式中 $I_{\text{复合物}}$ 和 $I_{\text{高岭石}}$ 分别表示插层复合物中已膨胀的(001)面和未膨胀的高岭石(001)面衍射峰强度。计算 KD 的插层率为 94%。图 1c 和 1d 分别是 KM 在湿润和干燥状态下测得的 XRD 图谱。发现, 湿润状态下 KM 经干燥后复合物层间距从 1.11~0.91 nm 塌陷至 0.86 nm, 这是因为经干燥后高岭石层间部分游离的甲醇分子从高岭石层间脱除, 高岭石层间发生坍塌, 最后嫁接在层间的甲氧基起主要支撑作用^[18-19]。

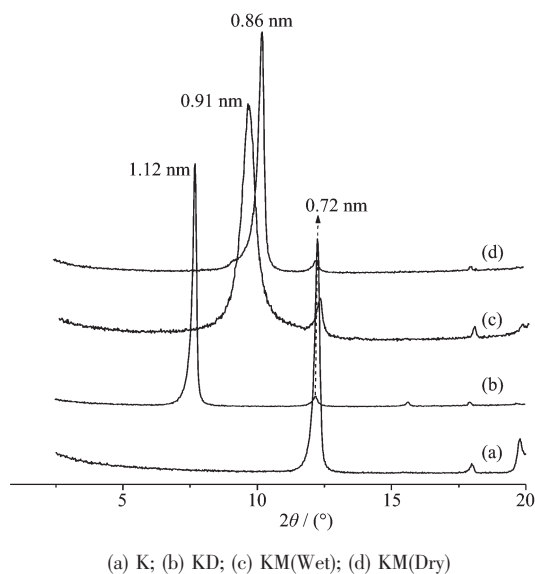


图 1 高岭石、高岭石-DMSO 和高岭石-甲醇插层复合物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of kaolinite and kaolinite intercalation compounds

图 2 是在不同反应时间的条件下测得的高岭石-硬脂酸(KSa)X 射线衍射图。以 KM 为前驱体经硬脂酸插层后, 高岭石在 $2^\circ(2\theta)$ 左右出现新的衍射峰, (001)面衍射峰向低角度偏移, 高岭石层间距增

大。KSa 的 $d_{001}(4.05\sim 4.37$ nm)与高岭石原矿($d_{001}=7.2$ nm)及 KM(湿润, $d_{001}=0.91$ nm)相比, 明显增大, 说明硬脂酸成功插入高岭石层间。计算不同反应时间后产物的插层率分别为 56.2%(a)、69.1%(b)、86.9%(c), KSa 插层率随时间延长而增加。

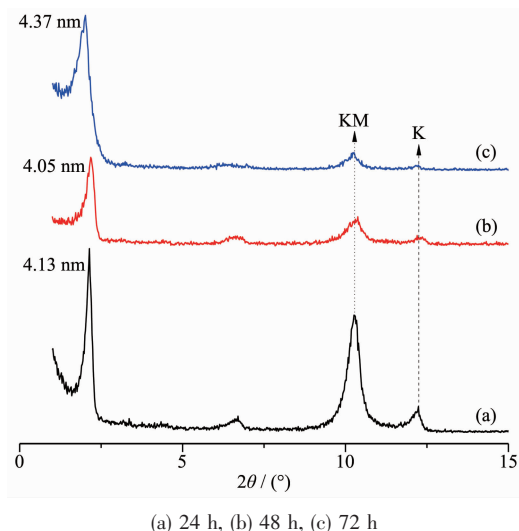
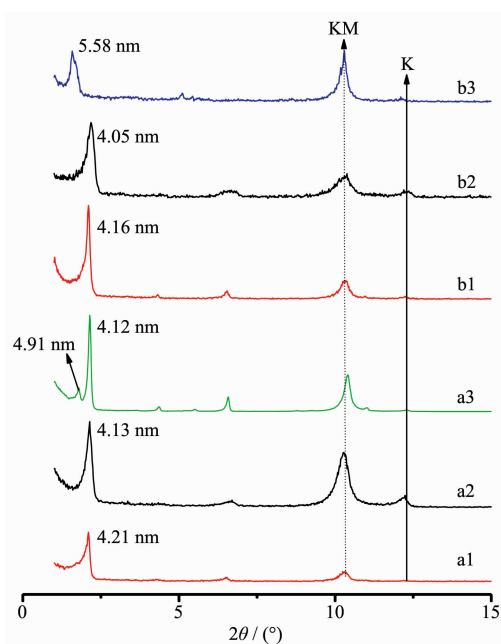


图 2 不同反应时间条件下高岭石-硬脂酸插层化合物 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of kaolinite-stearic acid intercalation compounds under different time

为研究溶液酸碱性对插层反应过程的影响, 用盐酸(HCl)和氢氧化钠(NaOH)溶液来调节溶液 pH 值。硬脂酸是一种弱酸, 在溶液中呈现弱酸性, 实验测得 $pH=6$ 。图 3 是在调节溶液 pH 下制备得到 KSa 的 X 射线衍射图谱。调节溶液 $pH=2$, 与不经处理相比, 从图 3 中可以看出 KM 的(001)面衍射峰强度均有所减弱; 经过相同的反应时间 KSa 的插层率为 $IR(a1)=82.3\%$, $IR(b1)=83.4\%$ 与 $IR(a2)=56.2\%$, $IR(b2)=69.1\%$ 相比均增大, 说明在酸性条件下有利于硬脂酸进入高岭石层间。由 d_{001} 值的变化: $d_{001}(a2)=4.13$ nm $< d_{001}(a1)=4.21$ nm; $d_{001}(b2)=4.05$ nm $< d_{001}(b1)=4.16$ nm, 说明酸性条件对高岭石层间距存在影响。

高岭石表面的电荷有 2 种类型: 一种是永久电荷(Al/Si 的类质同像置换); 一种是可变电荷(端面基团的质子化或去质子化)。表面电荷为零时对应的 pH 值称为表面零电荷点(pH_{pzc}), 当悬浊液 pH 低于 pH_{pzc} 时高岭石表面荷显正电性, 当 pH 高于 pH_{pzc} 时表面荷显负电性。酸碱滴定结果显示, 高岭石表面的 pH_{pzc} 为 5.1, 同时测得硬脂酸-高岭石乙醇的水溶液中 $pH=8$, 大于高岭石的 pH_{pzc} , 说明高岭石表面荷负电, 当调节 $pH=2$ 时, 高岭石表面荷正电。硬脂酸在



(a) 24 h, (b) 48 h; 1: pH=2, 2: pH=6, 3: pH=10

图 3 不同溶液 pH 条件下制备高岭石-硬脂酸插层复合物的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of kaolinite-stearic acid intercalation compounds under different pH values

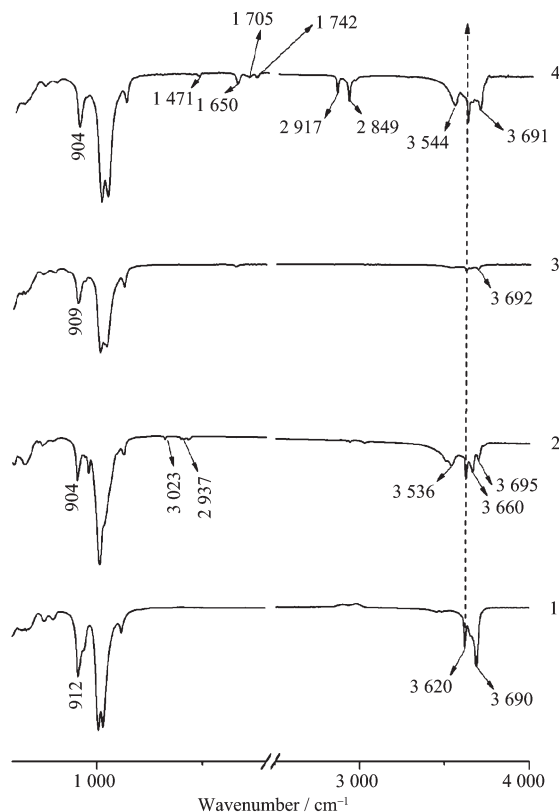
溶液中电离生成硬脂酸根离子($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-$),由于电性吸引,在酸性条件下更容易进入高岭石层间,进而影响硬脂酸在高岭石层间的排列方式,使高岭石层间距增大,插层率提高。

调节溶液 pH=10,插层反应进行 24 h,在 1.8° (2θ) 左右出现新的衍射峰,其 $d_{001}=4.91$ nm,反应进行 48 h 复合物 KSa 的 (001) 面衍射峰消失,在 1.58° (2θ) 出现新的衍射峰,其 $d_{001}=5.58$ nm(图 3-a3,b3)。这可能是因为氢氧化钠与硬脂酸发生酸碱中和反应,生成硬脂酸钠,进入高岭石层间,生产高岭石-硬脂酸钠插层复合物。说明碱性条件下,不利于高岭石-硬脂酸插层复合物的生成。

2.2 FTIR 分析

在高岭石中存在 2 种羟基:一种是位于高岭石层间内部,称为内羟基,其特征峰在 3620 cm^{-1} ,受层间环境变化影响小,无论是否发生插层反应,其振动峰的位置均不发生变化;一种是位于铝氧八面体的表面,与硅氧四面体形成氢键,称为内表面羟基,由于其直接暴露在层间,容易受到层间环境变化的影响,其特征峰在 3690 和 3660 cm^{-1} 。插层作用会破坏高岭石层间氢键,同时与插层剂分子形成新的氢键使内表面羟基的特征峰的强度和位置发生变

化,而内羟基则无变化。图 4-2 是 KD 的红外光谱,经 DMSO 作用后,在高频区,内表面羟基 3690 移至 3695 cm^{-1} ,且强度减弱明显, 3660 cm^{-1} 处振动峰强度明显变强,同时在 3536 cm^{-1} 出现新的羟基的振动峰, 3620 cm^{-1} 没有发生变化;在 3023 和 2937 cm^{-1} 出现的新的振动峰是由 DMSO 分子的 C-H 键的对称伸缩振动和反对称伸缩振动发生偏移造成的;在低频区,Al-OH 的 912 cm^{-1} 的弯曲振动峰移至 904 cm^{-1} ,并且强度大大减弱,这是由于 DMSO 中的 S=O 键与内表面羟基形成新的氢键,以上变化均说明 DMSO 分子进入到高岭石层间,高岭石内表面羟基的伸缩振动峰受到扰动,与 DMSO 形成新的氢键。以 KD 为前驱体,经甲醇的不断淋洗作用制备得到高岭石-甲醇嫁接插层复合物(干燥),其红外图谱如图 4-3 所示。可看出,经甲氧基嫁接后, 3692 cm^{-1} 羟基的伸缩振动峰强度减弱更加明显,同时发生微弱的红移;高岭石在 1650 cm^{-1} 出现新的吸收峰,Al-OH 的 904 cm^{-1} 的弯曲振动峰移至 909 cm^{-1} ,强度降低;表明甲醇分子进入到高岭石层间与内表面



(1) K; (2) K(D); (3) KM(Dry); (4) KSa

图 4 高岭石及其插层复合物的红外振动光谱

Fig.4 IR spectra of kaolinite and its intercalation compounds

羟基形成新的氢键, $3\,023$ 和 $2\,937\text{ cm}^{-1}$ 消失说明 DMSO 分子已从高岭石层间脱除, 被甲醇取代。

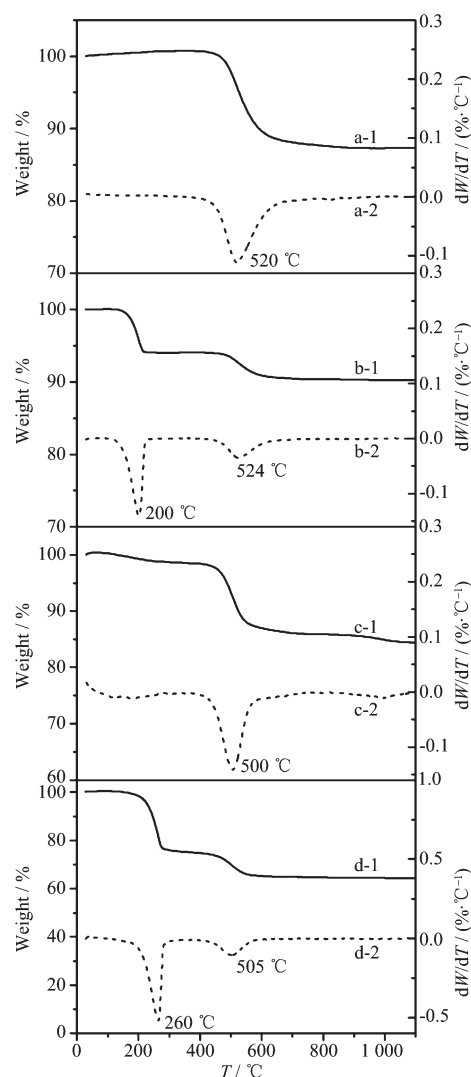
当硬脂酸分子插入到高岭石层间后, 在高频区, 内羟基 $3\,620\text{ cm}^{-1}$ 几乎没有变化; 内表面羟基 $3\,691\text{ cm}^{-1}$ 与甲醇 $3\,692\text{ cm}^{-1}$ 相比较, 位移变化不明显, 但是强度有所增加, 与高岭石原矿相比则强度大大减弱, 这可能是由于硬脂酸根离子与甲氧基之间形成氢键的作用, 造成甲氧基与高岭石铝氧面的羟基受力发生重分配; 在 $2\,917$ 和 $2\,849\text{ cm}^{-1}$ 出现新的吸收峰是 CH_3 -和 $-\text{CH}_2$ -的伸缩振动峰; 硬脂酸分子 $\text{C}=\text{O}$ 的 $1\,701\text{ cm}^{-1}$ 振动峰移至 $1\,705\text{ cm}^{-1}$, 且相对强度减弱明显; 在 $1\,471\text{ cm}^{-1}$ 出现的吸收峰为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰; 同时 $\text{Al}-\text{OH}$ 的弯曲振动峰和 $\text{Si}-\text{O}$ 的伸缩振动峰都发生一定的变化; 以上的变化结合 XRD 图, 说明硬脂酸成功插入到高岭石层间形成高岭石-硬脂酸插层复合物。

2.3 插层复合物的热稳定分析

图 5 是高岭石原矿及其插层复合物的热重(TG)和差热重(DTG)曲线。可以看出, 高岭石原矿仅在 $450\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内存在 1 个失重峰, 失重率为 12.6% (图 5a), 这是由于高岭石脱羟基作用引起的。高岭石-二甲基亚砷插层复合物有 2 个失重台阶, 第一个失重台阶是二甲基亚砷的脱嵌过程, 发生在 $120\sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, 失重率为 5.9% , 说明高岭石-二甲基亚砷插层复合物的稳定温度低于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。另一个是脱羟基过程, 温度在 $455\sim 630\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内, 与插层高岭石相近, 但 DTG 失重峰明显宽化, 说明由于二甲基亚砷插入到高岭石层间, 羟基的脱嵌速率降低, 其失重率为 3.8% (图 5b)。

与高岭石原矿相比, 高岭石-甲醇插层复合物的 TG 与 DTG 曲线相似, 只有一个明显的失重台阶。但是可以看到 DTG 曲线中在 $60\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有一个不明显的吸热峰, 说明高岭石-甲醇复合物稳定温度低于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 且宽化严重, 说明甲醇脱嵌速度慢, 甲醇与高岭石表面结合力强, 失重率是 2.2% 。在 $400\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间为另一个明显的失重台阶, 失重率为 12.5% , 归属为高岭石脱羟基作用(图 5c)。高岭石-硬脂酸插层复合物分别在 $160\sim 300$ 和 $450\sim 590\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内有 2 个失重台阶, 前者归属于硬脂酸融化与分解作用, 其失重率为 24.6% , 稳定温度低于 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, 由图 7 分析可知, 硬脂酸分子与甲醇分子同时存在于高岭石层间, 可以推测在第一个失重台阶过程中伴随着甲醇分子的脱嵌。后者是由于高岭石发生脱羟基

作用产生的, 失重率为 10.1% (图 5d)。同时可以看出经硬脂酸插层后, DTG 在 $505\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右失重峰宽化严重, 说明脱羟基速率降低。



a: K (1: TG; 2: DTG) b: KD (1: TG; 2: DTG) c: KM (1: TG; 2: DTG) d: KSa (1: TG; 2: DTG)

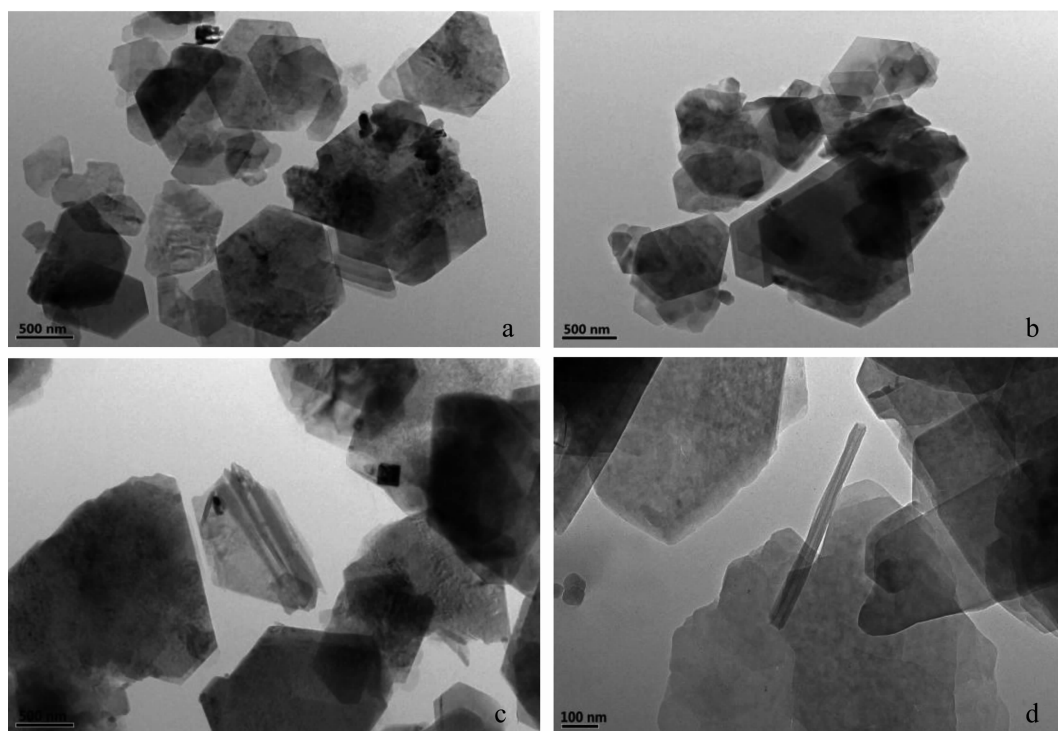
图 5 高岭石插层复合物的 TG-DTG 曲线

Fig.5 TG-DTG curves of kaolinite intercalation compounds

对比 a、b、c 和 d 的 DTG 曲线在 $500\sim 525\text{ }^{\circ}\text{C}$ 失重峰, 可以发现, 由于甲醇取代二甲基亚砷, 高岭石的脱羟基的温度降低, 说明经甲醇改性后高岭石羟基的活性提高。

2.4 透射电子显微镜分析

目前研究发现, 制备高岭石-有机长链大分子插层复合物过程中, 部分高岭石片层会出现卷曲的现象^[20-21]。透射电子显微镜是观察高岭石片层是否发生卷曲的最佳利器。图 6a 是高岭石原矿的透射电子



(a) K; (b) KM; (c and d) KSA

图 6 高岭石及高岭石-硬脂酸插层复合物的 TEM 照片

Fig.6 TEM images of kaolinite and its intercalation compounds

显微镜图片,可以看出高岭石形状为良好的六方片状晶形,边缘平直;图 6b 是经甲醇嫁接插层改性后的高岭石片层,并未发生本质的变化。图 6c 和 d 是高岭石-硬脂酸插层复合物的 TEM 图片,从前者可以看出高岭石片层从边缘开始发生卷曲,且数个片层同时卷曲;从后者可以看到类似埃洛石相未封闭的纳米管,其直径约为 30 nm,长度约为 500 nm,从其两边缘均有卷曲的痕迹可以推测其形成过程应该是硬脂酸分子从高岭石片层两个边缘同时作用使得高岭石片层层间距变大,单个或者少数高岭石片层不能稳定存在,而发生卷曲,达到稳定的状态。根据高岭石及高岭石插层复合物的片层形态的变化,说明硬脂酸分子在反应过程中进入高岭石层间,使得部分高岭石片层发生剥离。

2.5 高岭石-硬脂酸插层复合物结构模型

目前尚未有关于硬脂酸-高岭石插层复合物的报道,本文根据制备过程中插层复合物 X 射线衍射特征的变化及红外分析,对硬脂酸插层高岭石的机理进行了初步探讨并提出了硬脂酸在高岭石层间排列模型。

从图 2 中可以看出,KM 的(001)面衍射峰始终存在;且经 72 h 反应后得到的 KSA 经乙醇的水溶液

多次洗涤后,KSA 的(001)面衍射峰消失,KM 的衍射峰增强(如图 7),计算其插层率为 91.3%,与甲醇完全取代 DMSO 得到的插层率(94%)相差不大,这是由于部分片层经硬脂酸插层后发生卷曲(图 6 示)甲醇从高岭石层间脱嵌,造成甲醇插层率降低,说明甲醇嫁接于高岭石铝氧八面体的表面,与硬脂酸分子同时存在于高岭石-硬脂酸插层复合物中。

由于硬脂酸中连接分子之间的作用力主要是分

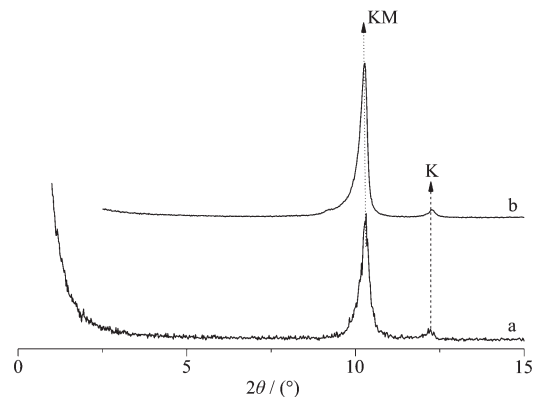


图 7 高岭石-甲醇与高岭石-硬脂酸插(硬脂酸洗脱嵌)层复合物的 XRD 谱

Fig.7 XRD patterns of KM and KSA (after stearic acid deintercalating)

子之间的氢键,且其为最强氢键的一种^[22],高温(80℃)溶于水后硬脂酸分子发生电离反应,生成硬脂酸根离子与水合氢离子,氢键被大大的减弱至完全消除。高岭石端面与表面有吸附负电荷的倾向,硬脂酸根离子向高岭石靠近,但由于其分子链大,位阻效应明显,呈直立形式进入到高岭石层间困难,所以硬脂酸根离子刚开始主要是沿水平方向进入到高岭石层间。硬脂酸根离子两端的氧具有相同的吸引质子的能力,与甲氧基的甲基的 2 个氢形成氢键。随着反应的进行,高岭石层间硬脂酸根离子含量逐渐增加,在溶液的扰动作用下部分硬脂酸分子呈倾斜状态,最终形成平铺与倾斜同时存在于高岭石层间的混合排列状态。

图 8 为硬脂酸分子空间尺寸示意图。查表可知 C-H 的键长为 0.110 nm, H-C-H 键角为 109.5°, 计算出 C 原子到 H 原子所在平面的距离为 0.036 nm, 在羧基中 C-O 的键长为 0.127 nm, O-C-O 的键角为 125°, 计算 C 原子到 2 个 O 原子所在直线的距离为 0.058 6 nm, C-C 的键长为 0.154 nm, C-C-C 键角为 111.9°, 计算硬脂酸中 2 个碳原子之间的距离为 0.255 nm, 由此可计算出直链硬脂酸根离子的长度为 0.036+0.255×8.5+0.058 6=2.262 nm。根据前面分析可知,甲氧基嫁接在高岭石铝氧面上,可以计算出其分子链长度为 0.127+0.036=0.163 nm。1:1 型层状硅酸盐 TO 厚度为 0.54 nm。即假设硬脂酸分子链在高岭石层间垂直单层排列时计算得到其层间距为 2.262+0.163+0.54=2.965 nm, 与 X 射线衍射测得高岭石-硬脂酸插层复合物层间距 (如图 2 示, 4.05~4.37 nm) 相差 1.085~1.405 nm, 远在允许误差范围之

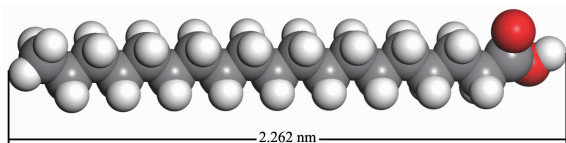


图 8 硬脂酸分子空间尺寸示意图

Fig.8 Schematic about the size of Stearic acid

内, 所以, 硬脂酸在高岭石层间不是简单的单层排列。结合红外图谱分析, 据此推测硬脂酸分子在层间是平铺与倾斜混合形式存在, 如图 10 示。烷基链近似圆柱体, 其截面长轴直径 a 为 0.46 nm, 短轴直径 b 为 0.41 nm^[23], 如图 9 示。假设存在一层硬脂酸分子是垂直排列的, 满足层间距要求则其平铺层数 n :

$$\begin{aligned} &4.05-0.54-0.163-2.262=1.085, \\ &n_1=1.085/0.46=2.36, n_2=1.085/0.41=2.65; \\ &4.37-0.54-0.163-2.262=1.405, \\ &n_3=1.405/0.46=3.05, n_4=1.405/0.41=3.42, \end{aligned}$$

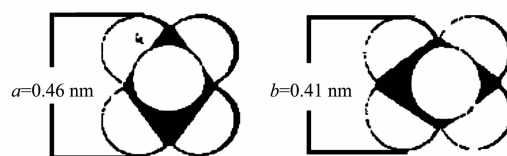


图 9 烷基长链分子端面示意图

Fig.9 End face drawing of Long-chain alkyl molecules

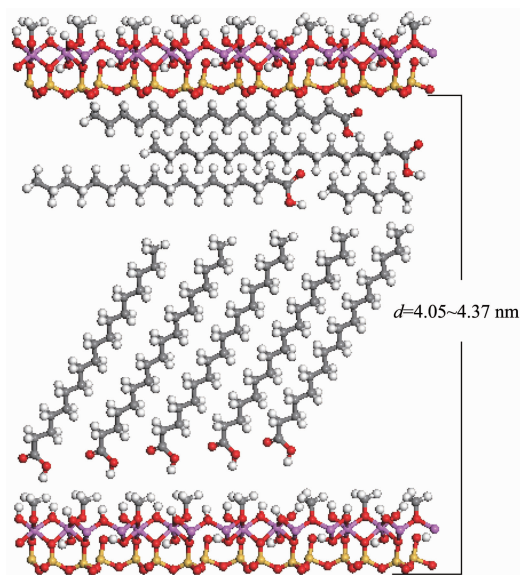


图 10 高岭石-硬脂酸插层复合物结构模型

Fig.10 Structure models of kaolinite-stearic acid intercalation compounds

表 2 硬脂酸不同平铺排列高岭石层间距

Table 2 Layer spacing of kaolinite-stearic acid

Arrangement		d_{001} of 3 layers / nm	Arrangement		d_{001} of 4 layers / nm
0a	3b	3.995	0a	4b	4.305
1a	2b	4.045	1a	3b	4.355
2a	1b	4.095	2a	2b	4.405
3a	0b	4.145	3a	1b	4.455
			4a	0b	4.505

则硬脂酸分子垂直或倾斜排列一层, 平铺 3~4 层。当双层有机离子平铺时, 由于烷基链紧密堆垛, 导致烷基链发生联锁嵌合, 层间距减少 0.1 nm^[24]。由此计算层间距如表 2, 分析知排列 3~4 层时均满足条件。

3 结 论

(1) 以高岭石-甲醇插层复合物为前驱体制备高岭石-硬脂酸插层复合物, XRD、红外及热分析表明, 硬脂酸进入到高岭石层间, 高岭石的层间距由 0.72 nm 扩大到 4.05~4.37 nm, 层间距增大了 3.33~3.65 nm, 插层率达到 86.9%, 甲氧基嫁接在高岭石表面, 与硬脂酸分子同时存在于高岭石层间。甲醇对高岭石进行改性后高岭石的脱羟基温度明显降低, 高岭石的羟基的活性提高; 高岭石-硬脂酸插层复合物的稳定温度在 160 °C 以下;

(2) 插层反应时间及溶液酸碱性不仅对复合物的插层率存在影响, 而且影响高岭石层间距大小。随着时间延长插层率逐渐增加; 在酸性(pH=2)条件下, 插层率增加, 层间距变大; 在碱性(pH=10)条件下, 氢氧化钠与硬脂酸发生酸碱中和反应, 生成硬脂酸钠, 进入高岭石层间, 生成高岭石-硬脂酸钠插层复合物;

(3) 对比高岭石原矿及高岭石插层复合物在透射电子显微镜下的形貌变化, 高岭石经多次取代插层制备得到高岭石-硬脂酸插层复合物的部分片层发生卷曲, 且形成了未封闭的高岭石纳米卷, 说明硬脂酸分子在反应过程中进入高岭石层间, 使得部分高岭石片层发生剥离;

(4) 分析硬脂酸插层高岭石的作用机理, 结合结构计算, 建立结构模型。根据该模型, 可以合理解释硬脂酸分子在不同条件下制备产物层间距的变化。

总之, 高岭石-硬脂酸插层复合物的制备不仅扩展了高岭石插层剂的范围, 而且为高岭石剥离提供新的途径, 对提高高岭石的附加值、扩大应用领域具有重要意义。

参考文献:

- [1] CHENG Hong-Fei(程宏飞), LIU Qin-Fu(刘钦甫), WANG Lu-Jun(王陆军), et al. *Geol. Chem. Miner.*(化工矿产地质), **2008**, **2**:125-128
- [2] ZHANG Yin-Min(张印民), LIU Qin-Fu(刘钦甫), HE Jun-Kai(赫军凯), et al. *Chinese Non-Met. Min. Ind. Hera.*(中国非

金属矿工业导刊), **2010**(02):11-14

- [3] LIAO Li-Bing(廖立兵). *J. Chinese Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2011**(9):1523-1530
- [4] Frost R L, Kristof J, Horvath E, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, **251**(2):350-359
- [5] Frost R L, Kristof J, Paroz G N, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, **208**(2):478-486
- [6] XIA Hua(夏华), WANG Fang-Zheng(王方正), LI Xu-Qiang(李学强). *J. Harbin Inst. Technol.*(哈尔滨工业大学学报), **2006**(1):126-129
- [7] Olejnik S, Aylmore L A G, Posner A M, et al. *J. Phys. Chem.*, **1968**, **72**(1):241-249
- [8] ZHANG Yin-Min(张印民), LIU Qin-Fu(刘钦甫), WU Ze-Guang(伍泽广), et al. *J. Chinese Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2011**(10):1637-1643
- [9] CHEN Jie-Yu(陈洁渝), YAN Chun-Jie(严春杰), WAN Wei-Min(万为敏), et al. *J. Chinese Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2010**(09):1837-1842
- [10] Frost R L, Kristof J, Horvath E, et al. *Spectrochim. Acta Part A*, **2000**, **56**(9):1711-1729
- [11] Frost R L, Klopogge J T, Kristof J, et al. *Spectrochim. Acta Part A*, **2001**(57):603-609
- [12] Komori Y, Sugahara Y, Kuroda K. *Appl. Clay Sci.*, **1999** (15):241-252
- [13] Matusik J, Kapyta Z. *Appl. Clay Sci.*, **2013** (83/84):433-440
- [14] Matusik J, Kapyta Z, Olejniczak Z. *Appl. Clay Sci.*, **2013** (83/84):426-432
- [15] LIU Qin-Fu(刘钦甫), CHENG Hong-Fei(程宏飞), DU Xiao-Man(杜小满), et al. *Acta Mineralogica Sinica*(矿物学报), **2010**(2):153-159
- [16] XI Guo-Xi(席国喜), LU Kuang(路宽). *Bull. Chinese Ceram Soc.*(硅酸盐通报), **2011**, **30**(5):1155-1159
- [17] WANG Lin-Jiang(王林江), XIE Xiang-Li(谢襄漓), CHEN Nan-Chun(陈南春), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**, **26**(5):853-859
- [18] Komori Y, Enoto H, Takenawa R, et al. *Langmuir*, **2000**(16): 5506-5508
- [19] Matusik J, Scholtzova E, Tunega D. *Clays Clay Miner.*, **2012**, **3**(60):227-239
- [20] LONG Hai(龙海), ZHENG Yu-Ying(郑玉婴), GUO Yong(郭勇), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(6):1210-1216
- [21] Kuroda Y, Ito K, Itabashi K, et al. *Langmuir*, **2011**, **27** (5): 2028-2035
- [22] Smith M B, March J. Translated by LI Yan-Mei(李艳梅), *March's Advanced Organic Chemistry*(March 高等有机化学). Beijing: Chemical Industry Press, **2007**:47-49
- [23] CHEN Yan-Cui(陈彦翠), SUN Hong-Juan(孙红娟), PENG Tong-Jiang(彭同江). *Chinese Non-Met. Mine.*(非金属矿), **2008**(03):18-21
- [24] Brindley G, Moll W. *Am. Mineral.*, **1965**(50):1355-1370