

高岭土-二甲亚砜夹层复合物的形成机理*

李伟东 黄建国 许承晃

(华侨大学物化所, 泉州 362011)

摘要 运用红外吸收光谱(IR)和 X 射线衍射图谱(XRD)等手段, 研究高岭土-二甲亚砜(DMSO)夹层复合物的形成机理. IR 谱初步确定 DMSO 分子与高岭土的外羟基之间形成氢键, XRD 谱表明 DMSO 分子进入高岭土层间后, 使层间距增加了 4.1×10^{-10} m. 在 DMSO 中添加少量水可促进夹层反应的进行, 增大夹入量. DMSO 分子在高岭土层间以高度取向的形式存在.

关键词 高岭土, 二甲亚砜, 夹层复合物

分类号 O 743. 4

粘土-有机物夹层复合物, 是一类在高分子材料、催化剂、固体电解质、高性能陶瓷等领域, 有着良好应用前景的新型复合材料的前驱体. 粘土矿物的层状结构及其层间特有的活性, 使一些有机分子能被吸附进粘土层间. 高岭土是 1 种典型的 1:1 型粘土矿物, 硅氧四面体层与铝氧(氢氧)八面体层交替排列, 层间作用比较复杂. 其层间, 只有一些特定的有机分子才能直接进入, 二甲亚砜(DMSO)是 1 种具有很大偶极矩的极性小分子, 它与高岭土可直接形成夹层复合物. 有机物夹入高岭土层间后使层间距 $d_{(001)}$ 增大, 并因不同的有机物种类而不同. 高岭土-DMSO 夹层复合物具有特定的 $d_{(001)}$ 值, 因此可根据 $d_{(001)}$ 值将高岭土与绿泥石、蛇纹岩等矿物区分开^[1,2]. 高岭土层间的 DMSO 分子能被其它一些不能直接夹入层间的有机分子所置换(如丙烯酰胺等^[3]), 扩大了高岭土-有机物复合物的范围, 因而使一些重要复合物的合成成为可能. 此外, 高岭土-DMSO 夹层复合物可作为合成水合高岭石的中间物^[4,5]. 因此, 研究高岭土-DMSO 夹层复合物的形成机理, 对弄清粘土-有机物复合物的形成本质, 开拓应用途径有着重要的意义.

1 实验

选取福建某高岭土矿, 经除杂、分离分级后, 取小于 2 μm 的试样进行实验. 高岭土经化学分析, 其结果如表 1 所示.

表 1 高岭土的化学分析数据

成 分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO
$\omega/(\%)$	38.53	46.58	0.25	0.12	0.06	1.79

* 本文 1993-06-27 收到; 福建省自然科学基金资助项目

高岭土的 X 射线衍射图谱(XRD)如图 1(a)所示,从中未发现其它杂质晶相.高岭土的结晶程度良好.将高岭土在 200℃下加热 2 h,脱去层间水,然后,取 5.0 g 高岭土浸泡于 DMSO 液体中,室温下持续搅拌 4 d,通过离心沉降使固液分离,干燥.尔后用 CCl_4 溶液洗涤 2 次,除去复合物外表面多余的 DMSO.实验用的红外光谱仪,为 PERKIN-ELMER 983 型,采用 KBr 压片法;XRD 分析仪为 Rigaku PR511 型, $\text{Cu-}\alpha$ 靶, 40kV(20mA),粉末样品.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射图谱分析

由图 1(b)可知,高岭土与 DMSO 作用后, $d_{(001)}$ 值由原先的 $7.2 \times 10^{-10} \text{ m}$ 增至 $11.3 \times 10^{-10} \text{ m}$,表明 DMSO 的夹入使高岭土的层间距被撑大.图中(001)面衍射峰尖锐,则表明 DMSO 分子在高岭土层间有高度取向. DMSO 的夹入使层间距增加 $4.1 \times 10^{-10} \text{ m}$,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.

2.2 水的影响

据文献〔6〕报道,在 DMSO 液体中添加少量水能促进 DMSO 进入高岭土层间,但水量不能过多,这在本实验中得到了证实.将高岭土分别与纯 DMSO 和含水(体积分数 $\varphi_{\text{H}_2\text{O}}$)为 4%, 9%和 20%的 DMSO 作用(时间为 4 d),然后进行 XRD 检测,会发现(001)峰的高度不同.这说明进入高岭土层间,并与之发生键合的 DMSO 的数量不同.复合物的峰强 $I_{(001)}$ 愈大,进入高岭土层间的 DMSO 量愈大,结果见图 2.

当反应时间一定时,在 DMSO 中添加少量水能促进夹层反应,增大夹入量.加水量为 9%是合适的,加 20%反而使夹入量减少. DMSO 在室温下呈液态,分子间因氢键而缔合成环状.这样,大分子显然难以进入高岭土层间,只有那些剩余的少数单分子能夹入,因此影响了夹入量;相反,少量水的加入,能有效地破坏 DMSO 环状分子间的氢键,使大分子变成小分子,从而加大了夹入量.但是,根据实验结果,水量过多时(加 20%)反而会取得反效果,其中的原因尚待进一步研究确定.在 DMSO 进入高岭土层间之前,先将高岭

土进行脱层间水的处理.高岭土的晶层之间以氢键相互关联,容易想象夹层反应的策动力,是夹入的有机物破坏了高岭土晶层间原有的氢键,使有机物本身与高岭土层面之间形成了氢键. H·范·粤尔芬^{〔7〕}则认为,高岭土晶层之间的内聚能很大,氢键键能仅占约 10%,因此有机物

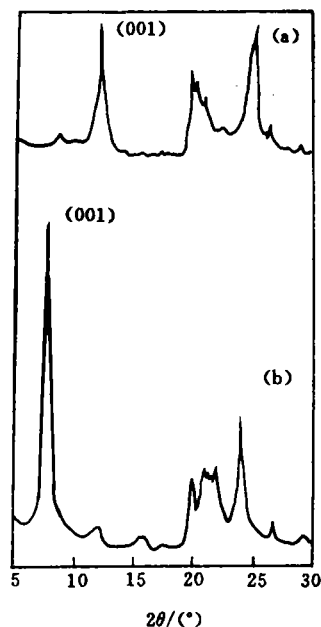


图 1 XRD 图谱

(a) 高岭土

(b) 高岭土-DMSO ($\varphi_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 9%)

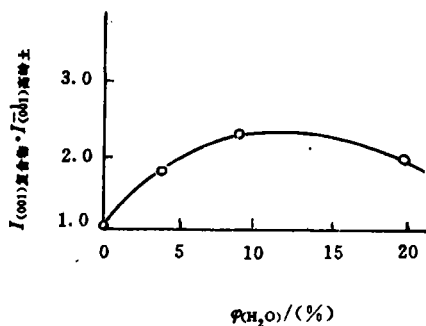


图 2 在 DMSO 中添加水量对夹入量的影响

与层面的氢键键能难与高岭土晶层之间的内聚能相抗衡,是少量的水帮助了夹层反应的完成. 因为,当有机物从颗粒周围进入粘土层间时,水会引起介电常数的增大,使高岭土晶层间的静电引力降低,从而促进有机物顺利地进入. 我们认为这种说法是很有道理的,它进一步说明了在 DMSO 中加入少量水对夹层反应是极其有利的.

2.3 红外光谱分析

表 2 所示为高岭土, DMSO 和高岭土-DMSO 复合物的 IR 数据, 图 3 为 IR 图谱, 反应时 DMSO 的 φ_{H_2O} 为 9%.

表 2 高岭土, DMSO 及高岭土-DMSO 复合物的 IR 数据(cm^{-1})

高岭土	DMSO	高岭土-DMSO	振动属性	高岭土	DMSO	高岭土-DMSO	振动属性
3 692		3 694	外(OH) stret.	1 028			层内 Si-O Asym. stret.
3 653		3 658			954	958	CH ₃ rocking.
3 618		3 618	内(OH) stret.				
		3 536		940		940	AlOH def.
		3 499		912			
	2 994	3 018	Asym. C-H stret.		897	904	CH ₃ rocking.
	2 910	2 933	Sym. C-H stret.	754		745	OAlOH v.
		2 318			700		Asym. C-S stert.
1 821				696		688	OAlOH v.
	1 433	1 426	Asym. CH ₃ def.		668		Sym. C-S stret.
	1 406	1 407		545		548	SiOAl v.
	1 310	1 317	Sym. CH ₃ def.	471		466	
	1 043	1 036	S=O stret.	432		433	
				345		342	Si-O Asym. def.

DMSO 是 1 种极性小分子, 有很大的偶极矩, 分子式为 $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$, 它不是平面分子, 而是呈棱锥体结构. DMSO 的 O 原子电负性大, 具有可供施予的孤对电子和形成氢键的能力. 由表 2 可以确认, 高岭土与 DMSO 作用后产物的 IR 谱上出现许多对应于 DMSO 的特征峰, 这说明 DMSO 进入高岭土的层间. 由于在高岭土与 DMSO 之间有化学键合, 所以高岭土-DMSO 夹层复合物的一些红外吸收的特征峰, 相对于 DMSO 和高岭土在位置和强度上发生了变化. DMSO 分子的 $\text{S}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收频率在 $1\,043\text{ cm}^{-1}$, 与高岭土作用后, 此峰红则移至 $1\,036\text{ cm}^{-1}$ 处, 这说明 DMSO 分子的 $\text{S}=\text{O}$ 键的振动因高岭土层间的束缚发生变化, 并与高岭土的层表面发生作用. 在 $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$ 分子中, H, C, S, O 原子的电负性分别为 2, 2.5, 2.5 和 3.5, 因而 C 与 3 个 H 之间的电子云略偏向 C, 3 个 H 的原子核并非完全裸露, 其接受孤对电子的能力较差. 然而, $\text{S}=\text{O}$ 间的电子云则偏向 O, O 具有多对可供施予的孤对电子, 有与高岭土层面形成氢键的能力, 所以 DMSO 分子中的 O 与高岭土层面可能发生氢键作用. DMSO 进入高岭土层间后, C-S 键的反对称伸缩振动峰 700 cm^{-1} 和对称伸缩振动峰 668 cm^{-1} 消失.

DMSO 进入高岭土层间后, O-Al-OH 振荡吸收峰由 754 cm^{-1} , 696 cm^{-1} 红移至 745 cm^{-1} 和 688 cm^{-1} , 说明高岭土中指向层间的外羟基受到层间的 DMSO 的影响.

940 cm^{-1} , 912 cm^{-1} 归属于 Al-OH 键的弯曲振动, DMSO 的夹入使这两峰的峰强大大减弱, 以致难以辨明, 也证明外羟基与 DMSO 发生了化学作用. 高岭土的外羟基的伸缩振动吸收频率在 3 692 cm^{-1} 和 3 653 cm^{-1} 处, DMSO 夹入后, 此两峰为 3 694 cm^{-1} 和 3 658 cm^{-1} 所替代. 3 694 cm^{-1} 的峰强相对 3 692 cm^{-1} 处的峰强有所减弱; 3 658 cm^{-1} 峰相对于 3 653 cm^{-1} 峰则大大增强, 且此峰极尖锐. 同时, 在 3 536 cm^{-1} 和 3 499 cm^{-1} 处出现两个新峰, 高岭土和高岭土-DMSO 复合物的羟基伸缩振动区的 IR 图谱如图 4 所示. 高岭土的内羟基伸缩振动峰 3 618 cm^{-1} 在夹层反应前后并无变化. 以上分析, 均说明高岭土的外羟基的伸缩振动受到层间 DMSO 分子的扰动, 外羟基与 DMSO 的 O 原子可以形成氢键.

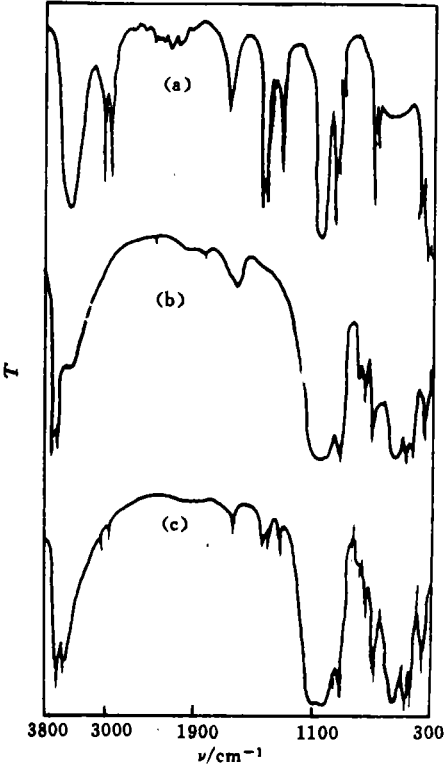


图 3 IR 图谱

(a) DMSO; (b) 高岭土; (c) 高岭土-DMSO 复合物

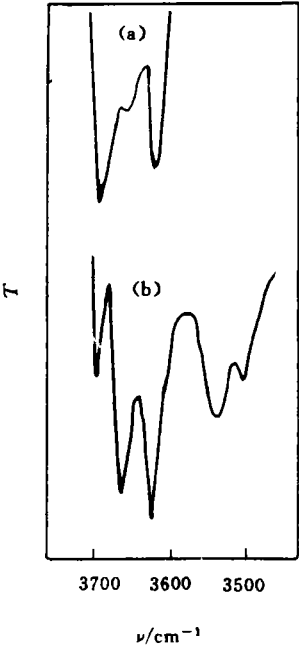


图 4 羟基伸缩振动区的 IR 图谱

(a) 高岭土; (b) 高岭土-DMSO 复合物

DMSO 分子在高岭土层间以高度取向形式存在, 高岭土-DMSO 复合物的 (001) 峰很尖锐. 在 DMSO 进入高岭土层间后, C-H 键的对称伸缩振动和反对称伸缩振动峰, 分别由 2 994 cm^{-1} , 2 910 cm^{-1} 兰移至 3 018 cm^{-1} 和 2 933 cm^{-1} . 尽管 C-H 中氢核的裸露程度较低, 但有可能与高岭土的层面上的 O 原子以弱键的形式 C-H...O 相互作用, 使 DMSO 分子的 1 个 CH_3 取向于四面体片的六方网孔结构的 O 离子面. 这个弱键的形成, 对高岭土的 Si-O 键的反对称弯曲振动会产生扰动, 使其振动吸收频率由 345 cm^{-1} 红移至 342 cm^{-1} , 也使 CH_3 基团的反对称弯曲振动及摆动发生了小位移.

高岭土-DMSO 复合物的结构示意图, 可见文献 [8].

3 结束语

DMSO 是具有很大偶极矩的极性小分子,能直接夹入高岭土层间,形成夹层复合物.在高岭土-DMSO 复合物中,根据 IR 谱结果可初步确定,DMSO 的 O 原子与高岭土的指向层间的羟基能形成氢键.在 DMSO 中添加一定比例的水,可促进夹层反应的进行,增大夹入量.DMSO 进入高岭土层间后,使高岭土的层间距 $d_{(001)}$ 值增加 4.1×10^{-10} m, DMSO 分子在高岭土层间以高度取向的形式存在.

参 考 文 献

- 1 Calvert G S. Simplified completed CsCl-hydrazine-dimethylsulfoxide intercalation of kaolinite. *Clays & Clay Minerals*, 1984, 32 (2): 125~127
- 2 Jackson M L, Abdel-Kader F H. Kaolinite intercalation procedure for all sizes and types with X-ray diffraction spacing distinctive from other phyllosilicate. *Clays & Clay Minerals*, 1978, 26 (1): 81~83
- 3 李伟东,黄建国,许承晃.高岭土-聚丙烯酰胺夹层复合物的合成. *复合材料学报*, 1994, 11 (1): 17~19
- 4 Costanzo P M, Giese R F, Clemency C V. Synthesis of a 10 \AA hydrated kaolinite. *Clays & Clay Minerals*, 1984, 32 (1): 29~31
- 5 Costanzo P M, Giese R F, Lipsicas M. Static and dynamic structure in hydrated kaolinite. I. the static structure. *Clays & Clay Minerals*, 1984, 32 (5): 419~421
- 6 Olejnik S, Aylmore L A G. Infrared spectra of kaolin mineral-dimethyl sulfoxide complexes. *J. Phy. Chem.*, 1968, 72 (1): 241~242
- 7 粤尔芬 H 范.粘土胶体化学导论.第 2 版.许冀泉等译.北京:农业出版社,1982.185~185
- 8 Thompson J G, Cuff C. Crystal structure of kaolinite dimethylsulfoxide intercalate. *Clays & Clay Minerals*, 1985, 33 (6): 490~493

Formation of Kaolin-Dimethylsulfoxide Intercalated Complex

Li Weidong Huang Jianguo Xu Chenghuang

(Inst. of Mater. Phys. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract By means of infrared absorption spectra, X-ray diffraction pattern, etc., the formation of kaolin-dimethylsulfoxide was studied with emphasis on its mechanism. It was shown by IR spectra that the hydrogen bonds are formed between dimethylsulfoxide (DMSO) molecules and the external hydroxyl groups of kaolin. It was indicated by XRD pattern that the intercalated spacing increases 4.1×10^{-10} m after DMSO molecules intercalation; DMSO molecules exist in highly oriented form in the interlayer of kaolin; and the amount of DMSO intercalation was obviously enhanced by adding some water into DMSO.

Keywords kaolin, dimethylsulfoxide, intercalated complex