

文章编号: 1000-5013(2011)03-0288-04

高岭石-DMSO 插层复合物的制备与表征

张敬阳, 叶玲, 张昕

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 制备并表征高岭石-二甲基亚砷插层复合物, 讨论二甲基亚砷与水的体积比、插层时间和插层温度对插层反应的影响. 实验结果表明: 二甲基亚砷(DMSO)可以很容易地直接插入高岭石层间, 使高岭石的层间距由 0.695 0 nm 增加到 1.085 1 nm; 采用超细粉碎高岭石可以大幅度降低 DMSO 的浓度, 提高插层率, 如果反应条件控制得当, 插层率可达 99% 以上. 红外光谱分析表明, DMSO 与高岭石的内表面羟基和内羟基都形成了氢键. 扫描电镜显示, 高岭石的片状结构因为插层作用的影响在一定程度上受到破坏.

关键词: 插层复合物; 高岭石; 二甲基亚砷; 表征

中图分类号: P 578.964

文献标志码: A

层状硅酸盐矿物插层复合物兼具粘土矿物和有机物的特征, 是一种新型复合材料, 在功能填料、陶瓷材料、催化剂、环境修复材料等方面具有广阔的应用前景^[1]. 我国高岭石具有资源丰富、质量优良和价格低廉等特点. 但高岭石层间作用力较强, 不含可交换性阳离子, 无膨胀性, 较难与有机化合物发生插层反应, 只有一些极性较强的小分子有机化合物, 如乙酸钾、乙酰胺、二甲基亚砷(DMSO)和甲酰胺等, 可以直接插入到高岭石层间, 将高岭石层间撑开^[2-7]. 产自福建龙岩的高岭石外观呈白色、灰白色, 扫描电镜下呈假六方板状、鳞片状、片状构造, 集合体常为片状、鳞片状、书册状等, 粒度一般为 0.1~5.0 μm . 本文制备并表征了高岭石-DMSO 插层复合物.

1 实验部分

1.1 主要材料与设备

高岭石(福建龙岩); 二甲基亚砷, 无水乙醇(分析纯, 广东汕头西陇化工股份有限公司).

S-3500N 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司); D8 ADVANCE X 射线粉末衍射仪(德国 Bruke 公司); Magna-IR 750G 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); QS50 型超音速气流粉碎机; CRY-2 (P)型高温差热分析仪; RH BASIC 2 型磁力搅拌器; TDL-40B 型低速台式离心机; JHG-9053A 型精密恒温鼓风干燥箱.

1.2 高岭石-DMSO 插层复合物的制备

将高岭石进行气流粉碎, 使其粒度小于 5 μm , 并在 110 $^{\circ}\text{C}$ 进行 24 h 的烘干处理. 反应物配料后, 要充分搅拌使之混合均匀, 静置使其充分反应以得到不同反应时间的产品. 将 5 g 的高岭石粉末, 20 mL 的二甲基亚砷和 80 mL 的蒸馏水混合均匀, 在反应温度为 55 $^{\circ}\text{C}$ 下, 机械搅拌 2 h, 静置后将母液离心过滤掉; 然后, 用无水乙醇洗涤, 静置沉淀除去上清液, 将固体于 70 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 8 h.

高岭石-DMSO 插层复合物的插层率计算式^[1]为

$$R_1 = I_c / (I_c + I_k) \times 100\%$$

式中: R_1 为插层复合物的插层率; I_c 是插层复合物在 1.085 1 nm 处的衍射峰强度; I_k 是插层复合物中残留未膨胀高岭石在 0.695 0 nm 的衍射峰强度.

收稿日期: 2010-09-13

通信作者: 张敬阳(1968-), 男, 副研究员, 主要从事无机非金属材料的研究. E-mail: jyzhang@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金计划资助项目(D0710018, D0810018)

2 结果与讨论

2.1 高岭石-DMSO插层复合物的X射线衍射分析

高岭石-DMSO插层复合物的X射线衍射图谱(XRD),如图1所示.从图1可知,高岭石与二甲基亚砷作用后,高岭石原衍射峰强度大大降低,层间距(d_{001})由原来的0.695 0 nm增至1.085 1 nm.表明二甲基亚砷已插入高岭石层间,使高岭石的层间距被撑大,1.085 1 nm处峰为二甲基亚砷插入高岭石层间所形成的衍射峰.同时,0.695 0 nm处的峰强大幅度地减弱,表明未参加反应的高岭石很少,峰的强度表示残留高岭石的量.高岭石的XRD谱图中多了0.971 2 nm的粉晶谱线,表明高岭石中含有埃洛石.

2.2 二甲基亚砷与水的体积比对插层率的影响

将二甲基亚砷与蒸馏水以不同体积比混合均匀后,加入烘干的5 g的高岭石,于25 ℃下搅拌1 h后,可得到不同二甲基亚砷与水的体积比($V(\text{DMSO}) : V(\text{H}_2\text{O})$)的插层复合物.根据插层复合物X射线衍射图谱的衍射峰强度,计算出不同二甲基亚砷与水的体积比的高岭石-DMSO插层复合物的插层率(R_1),结果如表1所示.

当 $V(\text{DMSO}) : V(\text{H}_2\text{O})$ 为1 : 10时,插层率只有10.22%;随着DMSO与水的体积比增大,高岭石的插层率快速增大;当 $V(\text{DMSO}) : V(\text{H}_2\text{O})$ 为1 : 2时,插层率提高至92.84%;当 $V(\text{DMSO}) : V(\text{H}_2\text{O})$ 为1 : 1时,插层率已达到98.52%.

与其他文献相比,只需较低DMSO体积比就能达到高插层率.主要原因是高岭石经超细粉碎后,较小的颗粒能大幅度增大高岭石与DMSO之间的相互接触,从而提高插层率.

2.3 插层温度对插层率的影响

温度是影响反应速率的主要因素之一,在一定的范围内,升温可提高插层效率.二甲基亚砷沸点为189 ℃,故在水浴条件下可不考虑二甲基亚砷的损失.以5 g的高岭石,20 mL的DMSO,80 mL的 H_2O ,在不同温度(θ)下搅拌反应1 h后制备高岭石-DMSO插层复合物.根据所得到样品XRD图的衍射峰强度计算出不同温度下的插层率,如表2所示.

由表2可知,随着温度的上升,插层率快速增大,到55 ℃时,插层率已经达到92.32%,此后上升趋势平缓.因此,在水浴条件下,温度越高越有利于插层,但从经济效益和操作简便性来看,以55~70 ℃之间插层反应温度为最优温度条件.

2.4 插层时间的对插层率的影响

插层时间(t)越长,二甲基亚砷可充分插入高岭石中,反应就越完全,插层率也就越高;但一定时间后反应趋于饱和,插层率不再明显变化.故选择适当的插层时间非常重要.

以5 g的高岭石,20 mL的DMSO,80 mL的 H_2O ,在25 ℃下搅拌不同时间后制备高岭石-DMSO插层复合物.根据所得到样品XRD图谱的衍射峰强度计算出不同插层时间下的插层率,结果如表3所示.从表3可以看出,当插层时间为1,2 h时,插层率变化比较显著,而当反应时间为3 h时,插层率达到

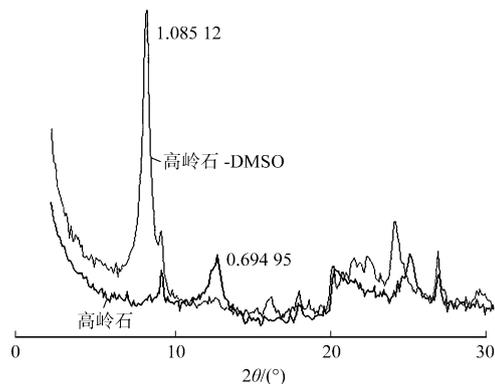


图1 高岭石-DMSO插层复合物的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of kaolinite-DMSO intercalation composites

表1 二甲基亚砷与水的体积比对插层率的影响

Tab. 1 Effects of $V(\text{DMSO}) : V(\text{H}_2\text{O})$ on the intercalation rate

$V(\text{DMSO}) : V(\text{H}_2\text{O})$	I_c	I_k	$R_1 / \%$
4 : 1	3 096.93	27.58	99.12
2 : 1	3 565.35	38.29	98.94
1 : 1	3 156.37	47.30	98.52
1 : 2	2 527.02	194.94	92.84
1 : 4	1 094.54	461.93	70.32
1 : 6	333.20	776.73	30.02
1 : 8	109.79	646.89	14.51
1 : 10	83.34	732.43	10.22

表2 插层温度对插层率的影响

Tab. 2 Effects of intercalation temperature on the intercalation rate

$\theta / \text{℃}$	I_c	I_k	$R_1 / \%$
25	984.75	672.40	59.42
40	1 094.54	461.93	70.32
55	3 376.47	280.92	92.32
70	1 366.05	81.74	94.35
85	2 033.80	37.93	98.17

85.69%,之后插层率的变化较小.

2.5 插层适宜条件的确定

由上述实验结果可以初步确定,高岭石-DMSO 插层反应的适宜反应条件: $V(\text{DMSO}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 4$,反应温度为 55 或 70 $^{\circ}\text{C}$,反应时间为 1 h 或 2 h 较好.为了具体确定适宜反应条件,按 5 g 的高岭石,20 mL 的 DMSO,80 mL 的 H_2O 制备高岭石-DMSO 插层复合物,测量反应的适宜温度与适宜时间,结果如表 4 所示.

由表 4 可知,制备高岭石-DMSO 插层复合物的适宜温度是 55 $^{\circ}\text{C}$,适宜时间是 2 h.

表 4 不同温度与时间对插层率的影响

Tab. 4 Effects of different temperature and time on the intercalation rate

$\theta/^{\circ}\text{C}$	$t = 1 \text{ h}$			$t = 2 \text{ h}$		
	I_c	I_k	$R_1/\%$	I_c	I_k	$R_1/\%$
25	1 094.54	461.93	70.32	1 542.00	359.87	81.08
55	3 376.47	280.92	92.32	4 028.10	54.37	98.67
70	1 366.05	81.74	94.35	20 068.66	493.38	97.60

2.6 高岭石-DMSO 插层复合物的红外光谱分析

高岭石样品和高岭石-DMSO 插层复合物的红外谱图(IR),如图 2 所示.图 2(b)中: $3\ 695.73 \text{ cm}^{-1}$ 为内表面羟基振动峰; $3\ 619.16 \text{ cm}^{-1}$ 为内羟基振动峰, $3\ 595.43 \text{ cm}^{-1}$ 处为新峰.与图 2(a)对照可知,插层复合物表面羟基及内羟基峰强度减弱,表明二甲基亚砷插入高岭石片层中,并与内表面羟基形成氢键,而且很可能在高岭石内羟基位置处也形成了氢键.此外,各峰峰形不明显,简并严重,说明高岭石结构单元间的羟基基团结构被破坏,趋于无序.在 $3\ 500 \sim 3\ 000 \text{ cm}^{-1}$ 之间出现一个很宽的谱带,这是由于埃洛石中层间水的存在所致.

从图 2(b)可知,在 $1\ 319.35 \text{ cm}^{-1}$ 出现了新的 C-H 弯曲振动峰;在 $1\ 394.58 \text{ cm}^{-1}$ 处的 C-H 弯曲振动峰蓝移至 $1\ 398.44 \text{ cm}^{-1}$;同时,C-H 振动峰由 $2\ 926.16$ 和 $2\ 854.74 \text{ cm}^{-1}$ 蓝移至 $3\ 020.66$ 和 $2\ 922.25 \text{ cm}^{-1}$.说明,高岭石的结构由于二甲基亚砷的插层作用而发生了变化.

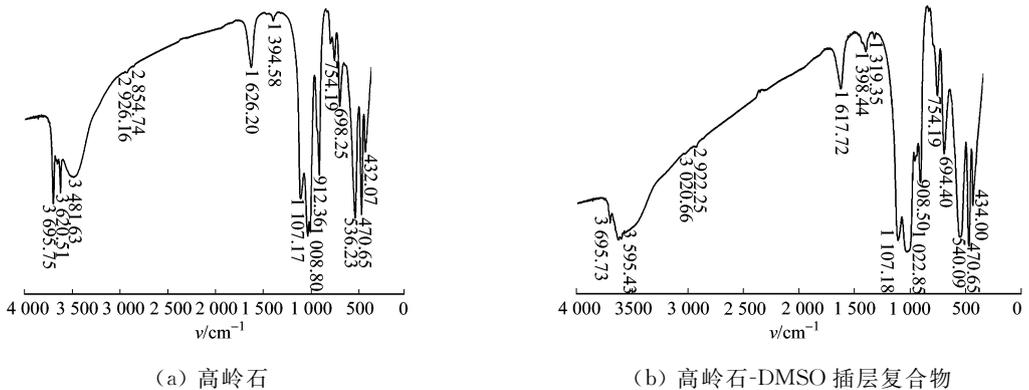


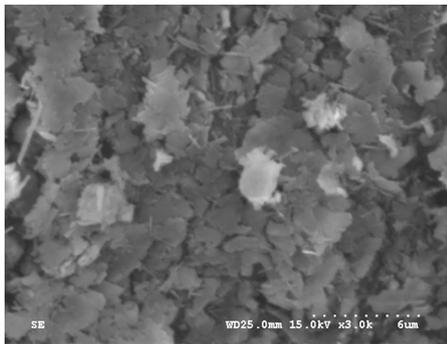
图 2 样品的红外光谱谱图

Fig. 2 IR spectra of samples

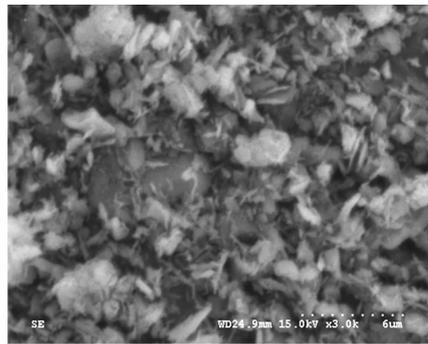
在 $400 \sim 1\ 100 \text{ cm}^{-1}$ 的峰强度比原高岭石在此范围内相对应的峰强度有不同程度的减弱.这是由于二甲基亚砷插入高岭土层间后,羟基位置处氢键的形成,使一些键,特别是单纯的 Si-O 键和 Al-O 键数目减少,电子对位置发生偏移,影响了其峰的强度.故 $1\ 107.18, 1\ 022.85, 908.50$ 和 434.00 cm^{-1} 等处的峰强度明显减弱.

2.7 高岭石-DMSO 插层复合物的形貌特征

高岭石样品和高岭石-DMSO 插层复合物的扫描电镜照片(SEM),如图 3 所示.对比图 3(a),(b)可以看出,经二甲基亚砷插层后,片状高岭石比例降低,棒状、颗粒状等不规则形状的比例增加.说明,在反应过程中高岭石的片状结构因为插层作用的影响在一定程度上受到破坏.



(a) 高岭石



(b) 高岭石-DMSO插层复合物

图3 样品的扫描电镜照片(3 000倍)

Fig. 3 SEM photographs of samples(3 000 times)

3 结束语

高岭石与二甲基亚砷作用后,二甲基亚砷插入高岭石,使高岭石的层间距被撑大,红外光谱分析也证明了这一点.采用超细粉碎高岭石可以大幅度降低二甲基亚砷的浓度,促进插层反应的进行,提高插层率.所制备出的高岭石-DMSO插层复合物,可以直接用作高岭石-有机插层复合物的前驱体.

参考文献:

- [1] 王林江,吴大清.高岭石有机插层材料的研究现状[J].材料导报,2001,15(6):41-43.
- [2] 张敬阳,叶玲,侯莉萍.高岭石-乙酸钾插层复合物的研制[J].华侨大学学报:自然科学版,2008,29(3):411-414.
- [3] Frost R L. Birdwood kaolinite: A highly order kaolinite that is difficult to intercalate-an XRD, SEM and Raman spectroscopic study[J]. Applied Clay Science,2002,20(4/5):177-187.
- [4] 王林江,吴大清,刁桂义.高岭石/聚丙烯酰胺插层复合物的制备与表征[J].无机化学学报,2002,18(10):1028-1032.
- [5] 厦华,佟健,侯常娥.高岭石-聚丙烯腈夹层复合物的制备[J].矿物岩石,2001,21(4):7-10.
- [6] 张先如,樊东辉,徐政.微波诱导快速制备高岭石-二甲亚砷插层复合物[J].同济大学学报:自然科学版,2005,33(12):1646-1650.
- [7] 张生辉,王振中,沈承金,等.高岭石-乙酰胺插层复合物的制备及结构表征[J].矿物岩石,2007,27(2):7-11.

Development of Kaolinite-DMSO Intercalation Composites

ZHANG Jing-yang, YE Ling, ZHANG Xin

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: In this paper, kaolinite-DMSO intercalation composites were prepared and characterized. The influence factors on intercalation, such as $V(\text{DMSO}) : V(\text{H}_2\text{O})$, intercalation time and temperature, were discussed mainly. Experiment data show that DMSO (dimethyl sulfoxide) can directly insert between the inner layer of kaolinite. As a result, the C-axis spacing (d_{001}) of kaolinite-DMSO intercalation composite increased to 1.085 1 nm from 0.695 0 nm of kaolinite. The concentration of DMSO could be greatly reduced by using ultrafine crashing kaolinite, together with higher intercalation rate. If the reaction conditions were controlled, the intercalation rate can reach 99%. Fourier transform infrared (FT-IR) spectra indicate that DMSO insert the inner layer of kaolinite, which form hydrogen bond with the inner and inner surface hydroxyl of kaolinite. SEM results show that the lamellar structure of kaolinite is destroyed to a extent because of intercalation reaction.

Keywords: intercalation composites; kaolinite; dimethyl sulfoxide; characterization