

微波辐射制备高岭石/聚丙烯酰胺插层复合物

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: 本文将微波技术引入到制备高岭石/有机物插层复合物的研究中, 以 DMSO 为前驱体, 研究了微波辐射对高岭石的有机插层取代、原位聚合作用。发现微波能加快插层和置换反应, 极大地缩短反应时间。微波辐射下插层时间为 30 min 时, 插层率即可达到 75% 以上, 置换反应 50 min, 置换率达到 77% 以上。同时发现微波在反应中对高岭石具有剥片效果。采用 X 射线衍射、FT-IR 光谱、TG、TEM 等技术对插层复合物及微波作用机理进行了探讨。

关键词: 微波; 高岭石; 丙烯酰胺; 插层复合物

中图分类号: O631; P578.964

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0617-05

The preparation of kaolinite/polyacrylamide intercalated compound by microwave irradiation

ZHANG Xian_ru, Sun Jia and Xu Zheng

(School of materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In this paper, the authors applied microwave techniques to the preparation of kaolinite/organics intercalated compound. The effects of microwave during intercalation, displacement and in situ polymerization were investigated through DMSO and acrylamide. The result shows that the microwave energy can accelerate intercalation and displacement reactions. After 30 minutes of reaction, the intercalation rate reached 75%. The displacement rate of acrylamide reached above 77% after 50 minutes of irradiation. It is also found that the microwave energy has the exfoliation effect on kaolinite. The intercalated compound and the reaction principle of microwave irradiation were studied by such means as FT-IR, XRD, TG and TEM.

Key words: microwave; kaolinite; acrylamide; intercalated compound

近年来, 由于高岭石/有机物插层复合物在高岭石/聚合物纳米复合材料、非线性光学材料、电流变液等领域表现出的特殊性能, 其研究已成为人们关注的热点。高岭石是 1:1 型层状结构的硅酸盐, 是由一层铝氧八面体 $[AlO_2(OH)_4]$ 和一层硅氧四面体 $[SiO_4]$ 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, 层间距为 0.73 nm 左右, 只可容纳 1~2 个被压缩的水分子, 层间电荷饱和, 可交换的离子容量较少, 客体分子的插层较为困难(韩炜等, 2003)。据文献报道(Yoshihiko *et al.*, 1999; Frost *et al.*, 2002), 只有少量无机盐、极性的小分子如含有氮、硫的化合物二甲亚砜(DMSO)、甲酰胺(FA)、*N*-甲基甲酰胺(NMF)等的插层获得成功, 其他有机分子则要通过取代的方法与高岭石形成插层复合物。由直接插层和通过取代反应形成的高岭石/有机物复合物的稳定性较差, 而通过在

高岭石层间原位聚合可形成较稳定的复合物。传统上制备高岭石/有机物插层复合物的方法是通过浸泡、加压、加热、搅拌等手段, 反应周期长, 且插层率较低。微波能加速化学反应的研究已有较多报道, 但将微波辐射应用到制备高岭石/有机物插层复合物未见报道。本文采用微波辐射对高岭石的有机插层取代、原位聚合进行研究, 通过在不同的微波辐射条件下实现对高岭石的插层反应, 并采用 X 射线衍射、FT-IR 光谱、TG/DTA、TEM 等技术对插层复合物及微波作用机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 原料

高岭石样品选自内蒙古三保高岭土有限公司。经水洗、提

收稿日期: 2005-05-18; 修订日期: 2005-06-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50372045)

作者简介: 张先如(1975-), 男, 在读博士, 材料学专业, E-mail: zxr119@126.com, 电话: (021) 65983469。

纯后,用沉降分离法提取 $< 2 \mu\text{m}$ 的样品,于 100°C 烘干 24 h ,密封备用。二甲基亚砜(DMSO)、四氯化碳(CCl_4)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)为上海振欣试剂厂生产的分析纯;丙烯酰胺($\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$)、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的化学纯。

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和DMSO,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。反应结束,通过离心分离取得生成物,然后用无水乙醇清洗样品两次,除去复合物表面多余的DMSO,干燥后待测。

1.2.2 高岭石/聚丙烯酰胺插层复合物制备

10 g 丙烯酰胺加入 50 mL 四氯化碳配成丙烯酰胺-四氯化碳溶液,加入 2 g 高岭石/DMSO前驱体,将其置入改造后的家用微波炉中进行反应,使丙烯酰胺取代DMSO得到高岭石/丙烯酰胺复合物,离心分离后用 CCl_4 洗涤两次除去表面多余的丙烯酰胺;将高岭石/丙烯酰胺复合物放入 20 mL CCl_4 中,加入 0.05 g 重结晶提纯过的过氧化苯甲酰,在磁力搅拌器中连续搅拌 0.5 h ,将其置入微波炉中,通氮气 30 min ,在一定的功率和时间下连续照射,反应完成后,将产物离心分离,用无水乙醇清洗样品,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;红外光谱测定采用德国BRUKER公司EQUINOX型傅里叶变换红外光谱仪,采用KBr压片法制备样品;XRD采用D/MAX_6000型X射线粉末衍射仪测定,测定条件为Cu靶K α 线,管电压与管电流分别为 40 kV 和 100 mA , $\lambda=0.154056\text{ nm}$,扫描方式:步进扫描;步宽: $2\theta=0.02^\circ$;时间常数: 0.2 s ;测试范围: $2\theta=3^\circ\sim 50^\circ$;热分析采NETZSCH公司STA409PC型热分析仪,试验温度 $0\sim 800^\circ\text{C}$,空气气氛下加热速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$;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: 0.2 nm ;最大放大倍数: 600000 ,衍射相机长度: $0.4\sim 2.0\text{ m}$ 。以上测试均在同济大学材料学院测试中心进行。

2 结果与讨论

2.1 微波对化学反应的影响

与常规加热方法相比,微波辐射能大大缩短反应时间(Umberto *et al.*, 2002; Panneerselvam *et al.*, 2003)。对于微波的作用原理,有两种不同的观点。一种认为微波促使反应速率或产率的提高在于微波的热效应(Gedye *et al.*, 1998; Clark *et al.*, 2000);另一种观点则认为在微波作用下存在着其独特的非致热效应(黄卡玛等, 1996; Zhou *et al.*, 2003)。微波被极性分子吸收时,可以通过在分子中储存微波能量与分子平动能发生自由交换,即通过改变分子排列等焓或焓

效应来降低反应活化能,从而改变了反应的动力学,促进反应进程。

微波能激发具有永久电偶极矩物质分子的转动能级跃迁,产生高频偶极转向极化,引起分子的转动进入亚稳定态;同时一定条件下能插入到高岭石层间的也是具有极性特征的分子,这与微波的作用正是天然的耦合。微波中的电磁场以每秒数百次甚至数十亿次的频率转换方向,极性分子中的偶极矩的转向运动来不及跟上如此快速的交变电场,引起极化滞后于电场并且极化产生的电流有与电场相同的相位分量,导致材料内部摩擦而发热,即所谓的“内加热”。与传统加热相比,微波加热具有以下特点:可以实现分子水平上的加热,且温度梯度小;可以对混合组成进行选择性加热;加热无滞后效果。

2.2 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。XRD谱图上衍射峰状况能清楚的反映高岭石结构的变化,是检测有机分子是否进入其层间的有效方法。未被插层的高岭石的 d_{001} 值为 0.7184 nm (图1a),当DMSO插入高岭石层间时,会引起层间距的增大,原高岭石的面间距(001, 002)所对应的衍射峰的强度大大减弱(图1b)。在 1.121 nm 处出现新的衍射峰,层间距增加了 0.4126 nm ,此数值小于DMSO分子的尺寸,说明DMSO分子有部分嵌入到高岭石的硅氧复三方孔洞中;由衍射峰的强度,依据公式 $I_R = I_i / (I_i + I_k)$ 计算插层率 I_R 为 96.2% , I_i 为复合物中由于DMSO插层产生的 d_{001} 衍射峰的强度, I_k 为复合物中残留的原高岭石 d_{001} 的衍射峰强度。图1c是置换反应后的高岭石/丙烯酰胺插层复合物的XRD,在 1.139 nm 处出现了新的衍射峰,使层间距增加

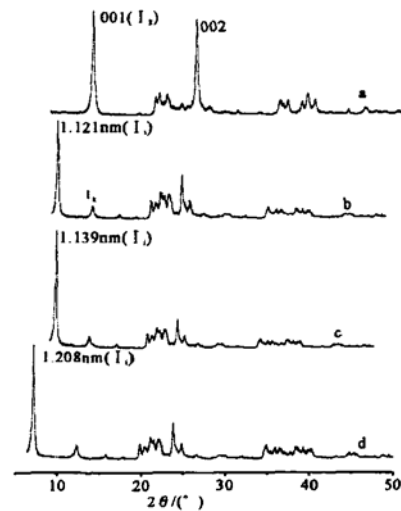


图1 高岭石原料(a)、高岭石/DMSO复合物(b)、高岭石/聚丙烯酰胺复合物(c)、高岭石/聚丙烯酰胺复合物(d)的XRD图
Fig. 1 XRD patterns of kaolinite (a), kaolinite/DMSO (b), kaolinite/ acrylamide (c), kaolinite/ polyacrylamide (d) intercalated compound

了 0.420 6 nm, 同时 $18^{\circ} \sim 26^{\circ}$ (2θ) 范围内的衍射峰形状变小表明各层面在 a, b 轴方向上的堆积也发生平移, 结晶程度变差。插层率经计算为 89.4%。高岭石/聚丙烯酰胺插层复合物在过氧化苯甲酰和微波辐射的作用下发生聚合反应后, 衍射峰位移至 1.208 nm (图 1d), 使层间距增大了 0.489 6 nm。由此可知: 由于受层间距的影响, 聚合反应是在高岭石层面间平行于层面进行的。

2.3 微波辐射时间与插层率和置换率

与常规的插层方法相比, 微波辐射诱导可极大减少反应时间。文献(Olejnik *et al.*, 1968)报道, 要使 DMSO 在高岭石层间的插层率达到 90% 以上, 常温下的浸泡搅拌需要一周以上时间, 即使在加温搅拌条件下, 如 80°C , 也需要 3 d 的时间(夏华等, 2001)。图 2 图 3 分别为 DMSO 插层反应中插层率与时间的关系和聚丙烯酰胺置换反应中置换率与时间的关系。由图 2 可知, 微波条件下的插层反应可分为两个阶段: 第一阶段插层速度较快, 插层率与时间呈指数关系, 30 min 可达到 75% 以上, 第二阶段则插层速度相对较慢, 插层率与时间呈线性关系, 插层率的变化较慢。如将该直线外推, 微波反应 200 min 后, 高岭石的插层率将达到 100%。在聚丙烯酰胺的置换反应中, 使用了 CCl_4 作为溶剂, 这是因为微波对 CCl_4 不起作

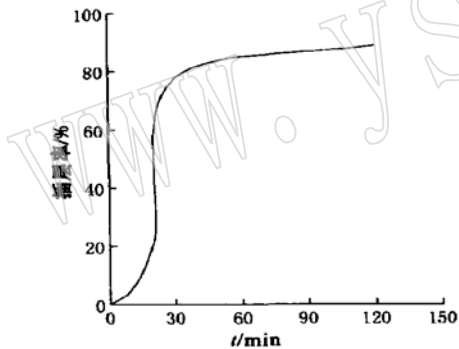


图 2 插层率与时间的关系

Fig. 2 Relationship between intercalation rate and time

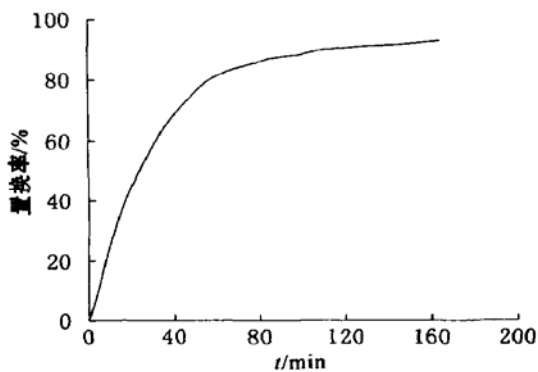


图 3 置换率与时间的关系

Fig. 3 Relationship between displacement rate and time

用, 同时由于 CCl_4 的沸点为 76.8°C , 从而使烧瓶中的温度维持在较低的程度, 避免由于微波加热引起聚丙烯酰胺的聚合。图 3 所示, 置换率随着时间的增加而提高, 且在前 1 h 内提高的较为明显, 微波辐射反应 20 min 达到 45.3%, 50 min 达到 77%。这表明微波辐射的反应速度要比常规加热反应的速度快得多, 这是由于 DMSO 和聚丙烯酰胺都是极性的小分子, 其分子偶极振动同微波振动具有相似的频率, 极性分子取向将随电场方向的改变而变化。在以一定频率交替改变的电场中, 介质中的偶极子也相应发生旋转、振动或快速摆动而形成位移电流。由于分子的热运动和相邻分子的相互作用, 使偶极子随外加电场方向的改变而发生规则的旋转滞后于电磁场的变化, 产生了类似摩擦的作用, 扭转效应和摩擦作用所产生的热量加剧了分子的运动, 大大增加了反应物分子之间的碰撞频率, 并可在极短的时间内达到活化状态, 而且在数量上远比传统加热方式增加的幅度大。

2.4 FT-IR 光谱分析

图 4 是高岭石及其插层复合物的 FT-IR 谱图。从图 4a 可以看出: 高岭石单位晶胞中含有两种羟基, 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 $3695, 3670, 3651\text{ cm}^{-1}$; 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, 其特征峰位于 3620 cm^{-1} 。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 4b)使 3695 和 3651 cm^{-1} 处的强度下降, 而在 3537 和 3498 cm^{-1} 处出现新峰, 表明 DMSO 与高岭石的内表面羟基发生反应。高岭石 IR 指纹区的 940 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。聚丙烯酰胺与高岭石-DMSO 插层复合物发生置换反应后, IR 谱图发生较大变化(图 4c)。DMSO 的特征峰消失, 由于聚丙烯酰胺的插层而产生新的峰。 1658 cm^{-1} 带归属聚丙烯酰胺 $\text{C}=\text{C}$ 基的伸缩振动; 1681 cm^{-1} 带归属聚丙烯酰胺的 $\text{C}=\text{O}$ 基的伸缩振动; 1444 cm^{-1} 带归属 CH_2 的变形振动; 1614 cm^{-1} 归属 NH 的变形振动。取代反应使高岭石层间的氢键进一步受到破坏, 表现在内表面羟基伸缩振动强度减弱, 同时在 3656 cm^{-1} 处出现新的吸收, 表明有新的氢键形成, 归因于高岭石的羟基同聚丙烯酰胺的酰胺基的相互作用。图 4d 为高岭石-聚丙烯酰胺的红外谱图。在催化剂和微波辐射的条件下, 聚丙烯酰胺的双键断裂发生层间原位聚合, $\text{C}=\text{C}$ 键伸缩振动吸收峰在 1658 cm^{-1} 处强度减弱, 反应 30 s 后, 该峰消失。位于 1679 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动带说明聚合作用未改变内表面羟基与 $\text{C}=\text{O}$ 基之间的作用。层间原位聚合反应使聚丙烯酰胺的部分基团嵌入了高岭石的复三方孔洞中, 从而形成较稳定的高岭石-聚丙烯酰胺插层复合物。

2.5 插层复合物的热稳定性

原始样品和插层后的复合物的热重分析如图 5 所示。从图 5a 可知, 原料高岭石有两个失重平台, 位于 $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 和

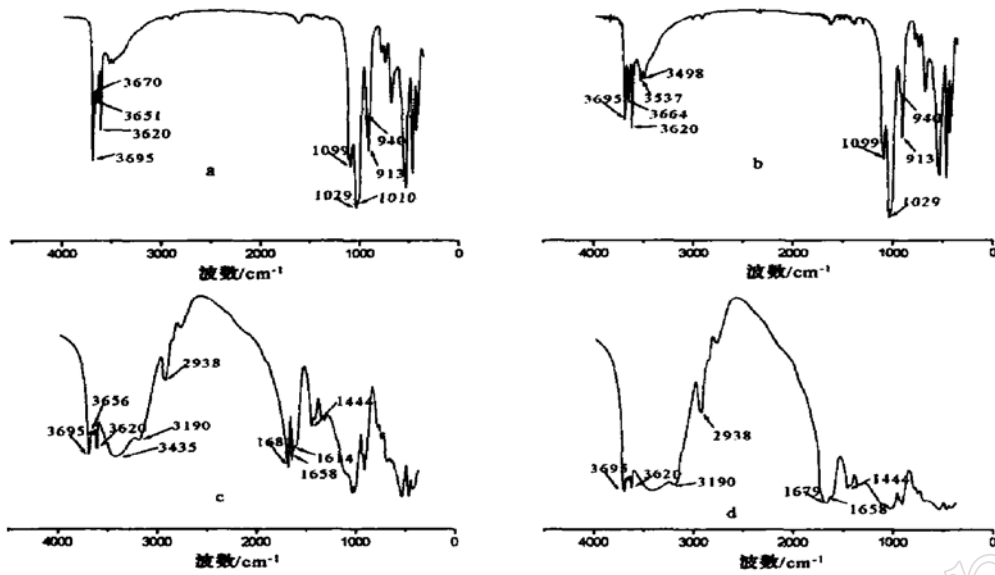


图4 高岭石原料(a)、高岭石/DMSO复合物(b)、高岭石/丙烯酰胺复合物(c)、高岭石/聚丙烯酰胺复合物(d)的红外光谱图
Fig. 4 FT-IR spectra of kaolinite (a), kaolinite/DMSO (b), kaolinite/acrylamide (c), kaolinite/polyacrylamide (d)

intercalated compound

510~700℃,失重率分别为6.07%、13.78%。前者归属于高岭石表面与层间吸附的水分子的脱离,后者归属于高岭石脱羟基作用。在高岭石/DMSO插层复合物的失重曲线上有140~300℃、430~590℃两个台阶(图5b)。失重率为11.24%,对应着层间的DMSO的挥发和分解;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。高岭石/丙烯酰胺插层复合物的TG曲线在90~410℃的较大温度范围内有缓慢失重,失重率为16.70%,其归属较复杂,包括丙烯酰胺的聚合、挥发以及聚丙烯酰胺的分解。在420~580℃的失重率为13.60%,归属于高岭石的脱羟基作用(图5c)。在高岭石/聚丙烯酰胺插层复合物的失重曲线上170~250℃处的失重台阶为高岭石表面及夹层边缘的聚丙烯酰胺的分解,失重率为5.11%(图5d),400~600℃间的失重率为14.68%,对应于高岭石的脱羟基作用、层间的聚丙烯酰胺的分解等。由图5可知,高岭石原料的脱羟基发生在510~700℃,而经过插层作用后,其脱羟基的温度降低了100℃以上,这是因为发生插层后,高岭石的层间距离大大增加,从而使与 Al^{3+} 结合的 OH^- 大部分裸露在外,较易与氢键相互缔合形成水分子而脱去。

2.6 透射电镜(TEM)分析

图6为高岭石原料、高岭石/丙烯酰胺和高岭石/聚丙烯酰胺的TEM照片。从图6a可看出,高岭石是由小于1 μm 的微粒紧密聚集而成,无法通过常规的方法将小颗粒分散。从图6b可看出,经过在微波下DMSO插层和丙烯酰胺置换两

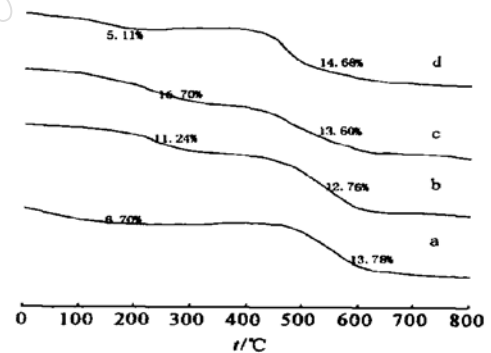


图5 高岭石原料(a)、高岭石/DMSO复合物(b)、高岭石/丙烯酰胺复合物(c)、高岭石/聚丙烯酰胺复合物(d)的热重分析曲线

Fig. 5 TG curves of kaolinite (a), kaolinite/DMSO (b), kaolinite/acrylamide (c), kaolinite/polyacrylamide (d) intercalated compound

步反应后,高岭石产生了较好的剥离效果,从团聚的颗粒分散成为片状或管状。管状是由于硅氧四面体和铝氧八面体在结合时,对应八面体和四面体的尺寸不匹配,导致硅氧四面体弯曲或曲翘以适应铝氧八面体,从而形成管状或棒状。图6c为经过抽提后的高岭石/聚丙烯酰胺复合物的形貌。可见高岭石明显呈细碎均匀的薄片,呈现出筛网状,这是由于高岭石片层的不完全剥离造成的。

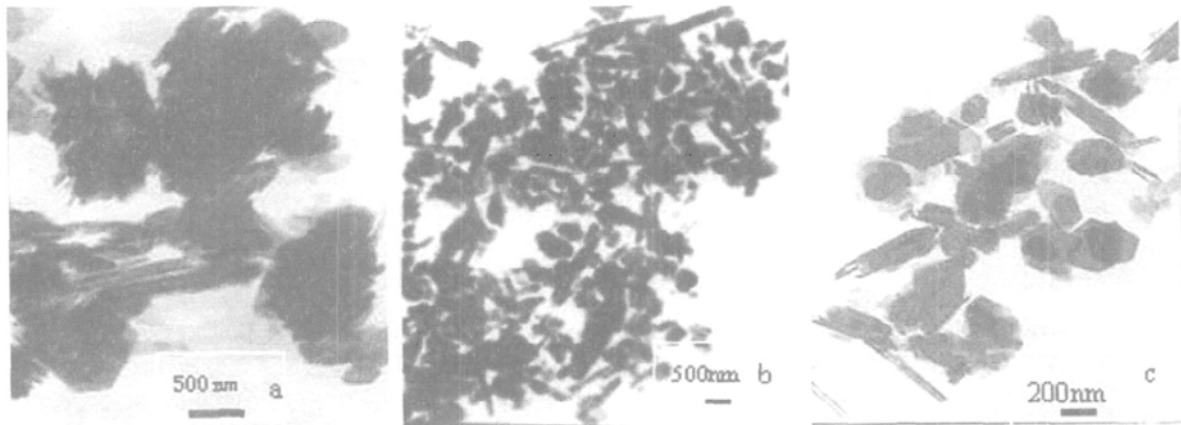


图 6 高岭石原料(a)、高岭石/丙烯酰胺复合物(b)、高岭石/聚丙烯酰胺复合物(c)的 TEM 照片

Fig. 6 TEM photographs of kaolinite (a), kaolinite/acrylamide (b), kaolinite/polyacrylamide (c) intercalated compound

3 结论

(1) 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, 通过取代反应制备了高岭石/丙烯酰胺插层复合物。微波在高岭石层间引发原位聚合, 合成了高岭石/聚丙烯酰胺插层复合物。

(2) XRD 分析表明插层分子进入高岭石层间, 使层间距扩大; FLIR 分析表明插层分子影响高岭石内外羟基的振动, 改变其键合方式; 同时丙烯酰胺在层间发生聚合, 并有部分结构进入高岭石的复三方孔洞中。

(3) 在反应中, 微波对高岭石层离成片状结构具有一定的分散作用。

Reference

- Han Wei and Chen Jingzhong. 2003. The calculation of crystal cell, atomicity and crystal plane atomicity of nano-kaolinite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(3): 293~296 (in Chinese with English abstract).
- Yoshihiko k, Yoshiyuki S and kazuyuki K. 1999. Intercalation of alkylamines and water into kaolinite with methanol kaolinite as an intermediate[J]. *Applied Clay Science*, 15(1): 241~252.
- Frost R L, Kristof J, Erzsebet Horvath, *et al.* 2002. Complexity of intercalation of Hydrazine into kaolinite. *Colloid and Interface Science* [J]. 251(2): 350~359.
- Panneerselvam M and Rao K J. 2003. Novel Microwave Method for the Synthesis and Sintering of Mullite from Kaolinite [J]. *Chem. Mater.*, 15(11): 2247~2252.
- Umberto Costantino, Riccardo Vivani, Vitezslav, *et al.* 2002. Microwave Assisted Intercalation of 1-Alkanols and 1, ω -Alkanediols into Zirconium Phosphate[J]. *Langmuir*. 18(4): 1211~1217.
- Gedye R N and Wei J B. 1998. Rate enhancement of organic reactions by microwave at atmospheric pressure[J]. *Can. J. Chem*, 76(5): 525~523.
- Clark D, Folz D and West J. 2000. Processing materials with microwave energy[J]. *Materials science and Engineering, A*, 287(2): 153~158.
- Huang Kama, Liu Yongqing, Tang Jingxian, *et al.* 1996. A Study of Athermal Action Electromagnetic Waves on Chemical Reaction[J]. *Chem. J. Chinese Universities*, 17(5): 764~768 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Jian, Chun Shi, Mei Bingchu, *et al.* 2003. Research on the technology and the mechanical properties of the microwave processing of polymer[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 137(1): 156~158.
- Olejnik S, Aylmore L A G, Posner A M, *et al.* 1968. Infrared spectra of kaolin mineral-dimethylsulfoxide complexed[J]. *J phys chem*, 72(1): 241~245.
- Xia Hua, Tong Jian and Hou Chang'er. 2001. Preparation of Kaolinite-Polyacrylonitrile intercalation compound[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 21(4): 7~10 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 韩 炜, 陈敬中. 2003. 纳米级高岭石晶胞数、原子数和晶面原子数的计算与研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(3): 293~296.
- 黄卡玛, 刘永清, 唐敬贤, 等. 1996. 电磁波对化学反应非致热作用的实验研究[J]. *高等学校化学学报*, 17(5): 764~768.
- 夏 华, 佟 健, 侯嫦娥. 2001. 高岭石-聚丙烯腈夹层复合物的制备[J]. *矿物岩石*, 21(4): 7~10.