

高岭石有机插层机理及其复合物的应用

张生辉¹, 杨 杨¹, 强颖怀¹, 夏 华²

(1. 中国矿业大学 材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221008; 2. 中国地质大学 材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 综述了近几十年来国内外高岭石有机插层纳米复合材料领域中有机插层理论的研究进展, 主要对插层剂在纳米层间的形态及结构、插层过程中水的作用、吸附与插层、脱嵌过程等方面以及纳米复合材料的应用进行了详细的阐述, 并在此基础上提出了该领域研究的重点及热点。

关键词: 高岭石; 有机插层; 机理; 应用

中图分类号: P578.964; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2006)06-0530-07

The organic intercalation mechanism of kaolinite and the application of intercalated composites

ZHANG Sheng-hui¹, YANG Yang¹, QIANG Ying-huai¹ and XIA Hua²

(1. School of Material Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China;
2. Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The intercalation of kaolinite is the key to the preparation of polymer layered silicate nanocomposites. In this paper, the research advances in intercalation mechanism of kaolinite are summarized, and the intercalation mechanism is discussed in detail, which includes several aspects of the reaction and orientation of the molecule in the lamella, the role of the water in the intercalating process, the absorption and intercalation, and the de-intercalation. In addition, the potential application of kaolinite/organic intercalated composites is described. On such a basis, the key points in this research field are indicated.

Key words: kaolinite; organic intercalation; mechanism; application

在过去几十年中,关于聚合物/层状硅酸盐(简称 PLS)纳米复合材料的研究工作已成为一个极富生命力的研究领域,吸引着众多研究者(邵鑫等, 2001; 王林江等, 2001)。这种复合材料不同于传统的复合材料,其微区通常为纳米尺度,在其内部各组分的协同作用下会产生一些母体所不具备的特异性。有关这方面的研究主要集中在聚合物/蒙脱石纳米复合材料(Giannelis, 1996; Ogawa *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 1998; 陈光明等, 1999; Oya *et*

al., 2000)。对于聚合物/高岭石纳米复合材料的研究却相对较少,仅有少量文献报道(Sugahara *et al.*, 1988; 李伟东等, 1994; Tunney *et al.*, 1996; Gardolinski *et al.*, 2000a; Itagaku *et al.*, 2001; Matsumura *et al.*, 2001)。究其原因,主要是由于制备聚合物/高岭石纳米复合材料较困难(Sugahara *et al.*, 1988),没有寻找到较好的用于制备 PLS 纳米复合材料的前驱化合物。因此,开展对高岭石/有机插层复合物的系统研究、扩大插层剂的选择范围、确

收稿日期: 2006-04-03; 修订日期: 2006-05-17

基金项目: 中国矿业大学青年基金资助项目(E200401); 中国矿业大学科技专项基金资助项目(ZK0005)

作者简介: 张生辉(1977-), 男, 汉族, 助教, 主要从事矿物材料的研究, Email: shenghui_zhang@163.com。

定插层反应的影响因素和最佳反应条件、测定热力学参数和热力学性能,从而推测插层机理,探讨某些插层剂与高岭石反应的规律是十分必要的。

1 高岭石有机插层机理

1.1 插层作用及插层复合物

高岭石是一种典型的层状硅酸盐矿物,层内存在强烈的共价键作用,层间则是一种氢键作用力。一定条件下,某些物质(原子、离子或分子)可以克服层间的作用力可逆地插入层间空隙,但不破坏其原有的层状结构,这种作用称为插层作用(陈兴国等, 2000)。通常将层状硅酸盐称为主体(host),被插层的有机分子称为客体(guest)或插层剂,由插层作用形成的化合物称为插层复合物(intercalation compound)。

高岭石层间不存在可以用来置换的离子,且层间氢键的作用强,因此只有少数有机分子能够直接插入到高岭石层间,如二甲亚砜(DMSO)、胍、甲酰胺、乙酰胺、N-甲基甲酰胺、醋酸铯、醋酸钾、醋酸铵、PNO等。有些分子虽不能直接进入层间,但可以通过取代、夹带的方式间接进入高岭石层间,如甲醇、烷基胺(Komori *et al.*, 1999)、苯甲酰胺(Gardolinski *et al.*, 2000b; 张生辉等, 2004)、脂肪酸盐(Sidheswaran *et al.*, 1990)、1,4-丁二醇(余化等, 2005)、对硝基苯胺(Takenawa *et al.*, 2001)等。

1.2 插层热力学

热力学基本原理认为,任何一个化学反应能够自发进行的条件是:在等温等压的条件下,反应的 ΔG 应该小于零。根据热力学第2定律, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$,式中 ΔG 为吉布斯自由能变化, ΔH 为焓变, T 为热力学温度, ΔS 为系统熵变。在实际的反应过程中,能够满足 $\Delta G < 0$ 条件的有3种情况,它们分别属于两种过程:

放热过程 (a) $\Delta H < 0$ 且 $\Delta S > 0$

(b) $\Delta H < T\Delta S < 0$

吸热过程 (c) $0 < \Delta H < T\Delta S$

对于插层过程, ΔH 主要由插层剂分子与高岭石层间相互作用的强弱程度决定,而 ΔS 则与反应过程中插层剂分子的约束状态有关。有机插层剂插入到高岭石的层间后,分子的活动性受到限制,排列趋向更加有序,在热力学上是个熵减过程,因此,插入过程是否能够进行就取决于插入反应的焓变。若

反应是放热反应,即 $\Delta H < 0$,且有 $|\Delta H| > T|\Delta S|$,插入过程就可以进行。要使反应的 $\Delta H < 0$,只有当插层剂与高岭石层片间存在着特殊的相互作用才有可能。这些特殊的相互作用包括:离子交换、酸-碱作用、氧化-还原作用和配位作用(Aranda *et al.*, 1992)。显然插层剂分子与高岭石内表面基团的相互作用控制着插层反应的进程和机理,因此理解和把握插层反应的机理和规律的关键在于弄清插层剂分子在高岭石纳米层间的形态、结构以及键合情况。以下将分别对层间分子键合及定向、插层过程中水的作用、吸附与插层、脱嵌过程等方面进行讨论。

1.2.1 层间分子键合及定向研究

深入系统地研究高岭石/有机插层复合物的性能、结构、插层剂分子在高岭石层间的形态,可以帮助确定聚合物单体或聚合物取代插层剂分子的方法、条件以及最佳实施途径。

Olejnik等(1968)分析了高岭石/DMSO的红外光谱后认为,插入高岭石层间的DMSO分子中的氧原子与高岭石的内表面羟基形成了较强的氢键;瞿金蓉等(2003)利用X粉晶衍射和激光拉曼光谱分析高岭石及其醋酸钾插层物的结构指出,进入高岭石层间的醋酸根利用其羧基上的两个氧同时和高岭石的内表面羟基形成氢键,在高岭石层间直立取向;Cliford等(1984)对高岭石/DMSO复合物的红外和拉曼光谱研究、Frost对高岭石/DMSO的原位激光拉曼光谱研究(Frost *et al.*, 1999a)和对埃洛石/醋酸钾复合物(Frost *et al.*, 2000a)以及高岭石/脲复合物(Frost *et al.*, 2000b)的拉曼光谱研究等都表明,插层剂分子在高岭石层间与高岭石内表面羟基形成了较强的氢键,从而打破原高岭石层间的氢键作用完成插层。

Thompson等(1985)、Raupach等(1987)、Hayash(1997)等都用核磁共振扫描技术研究了高岭石/DMSO复合物的结构以及DMSO分子在高岭石层间的动力学,认为DMSO分子中的两个甲基在高岭石层间的化学环境不同:一个甲基垂直于高岭石的层片,并插入到硅氧四面体层片上的复三方孔穴中;而另一个甲基则处于与层片平行的位置。上述实验数据似乎表明,DMSO分子不易从高岭石层间被取代出来。Gardolinski等(1999)进行了用N-甲基吡咯(NMP)取代高岭石/DMSO复合物中DMSO的实验研究,结果表明,NMP定量取代了复合物中的DMSO分子,形成具有化学计量的 $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$

(NMP)_{0.39}]; Tunney 等(1996)通过实验证明聚乙烯醇并不能完全取代高岭石层间的 DMSO 分子; 苯甲酰胺可以定量取代复合物中的 DMSO 分子, 但不能直接插入到高岭石层间(Gardolinski *et al.*, 2000b)。

王林江等(2003)用 DRIFT 光谱进行甲酰胺在高岭石层间的定向研究, 指出高岭石的 SiO₂、内表面羟基分别与甲酰胺的 NH、C=O 形成氢键, 甲酰胺的 NH 还部分嵌入高岭石复三方孔穴中。Gardolinski 等(2006)以 Amazon 高岭石为原料制备了插层复合物, 通过表征认为 BZ 中的羰基与层间方向为 70° 左右的内表面羟基形成氢键; 笔者的前期工作制备了苏州高岭石/BZ 插层复合物, 通过表征发现 BZ 分子与高岭石层间的作用与 Gardolinski 的结论不同: BZ 分子中的羰基未参与成键, 而是氨基与高岭石的内表面羟基作用形成氢键, 同时苯环对位上的 H 进入到高岭石复三方空穴中(张生辉等, 2004)。

以上研究表明, 在插层过程中, 插层剂与内表面羟基的键合不是唯一影响层间作用的因素。分子结构中的某些基团在空间上进入硅氧面的复三方孔穴, 以及由此引起内表面羟基化学环境的变化也是改变层间状况的一个重要因素。

1.2.2 水的作用

水是一种通用溶剂, 在高岭石的插层过程中起着非常重要的作用。适量的水可以提高许多插层剂的插入速率和插层率, 过量的水则会起相反的作用。

Olejnik 等(1968)研究了 DMSO 插入高岭石层间的过程, 发现在液体 DMSO 中存在一定量的水时, 会增加 DMSO 插入到高岭石层间的速度。当水的含量在某一范围内时, DMSO 的插入速率随着水的含量的增加而加快, 当超过这一范围时, DMSO 的插入速率将随着水含量的增加而减慢。Maxwell 等(1997)研究了水对醋酸钾插入高岭石层间的影响后, 发现: 不存在水时, 醋酸钾难以插入高岭石的层间; 水过量时, 醋酸钾插层的速率很慢, 且插层率较低; 只有当水适量时, 醋酸钾的插入速率最快且插层率最高。我们的初步实验也表明若没有水的参加, DMSO 需要大约 1 个星期的时间才能完全插入到高岭石层间, 而当有少量水存在时, 则在 24 h 内就可以完全插入。Costanzo 等(1990)研究了多种插层剂插入到水合和非水合高岭石层间的情况以及相应复合物的稳定性, 结果发现, 许多能够直接插入到水合高岭石层间的插层剂, 并不能直接或间接的插入到非水合高岭石层间。

这些研究表明水在高岭石的插层过程中起着非常重要的作用, 但不同的研究者对水的作用却持不同的看法。Olejnik 等(1968)认为产生这个现象的原因是, 少量水的存在破坏了液态 DMSO 因氢键而形成的环状结构, 允许 DMSO 以单个分子的方式插入到高岭石层间, 因而提高了 DMSO 的插入速率; 而当水的含量超过这一范围时, DMSO 可能与 H₂O 形成分子间的键合而使插入速率降低。然而, 高岭石/DMSO 插层复合物的热分析数据并不支持 Olejnik 的看法。Frost 等(1999a)报道了高岭石/DMSO 插层复合物的热分析结果, 热重分析数据表明复合物在 77、117、173℃ 分别对应 3 个失重平台, 其差热分析数据也说明在上述 3 个温度存在着吸热峰, 由此确认高岭石/DMSO 插层复合物中的水分别在 77 和 173℃ 分 2 步失去, 其含水量在 7% 左右, 这表明水分子实际上参加了插入过程插入到高岭石层间, 并且没有完全被 DMSO 所取代, 进而认为水分子插入到了复三方孔穴中, 减少了高岭石层间的键合强度, 从而有利于有机分子的插层。2000 年 Frost 等研究了水对甲酰胺插层过程的影响, 结果发现: 当用纯甲酰胺和水-甲酰胺的混合物分别作为插层剂时, 所得到的插层复合物的层间距存在着微小的差别, 即它们的 d_{001} 分别为 1.013nm 和 1.009nm (Frost *et al.*, 2000c), 从而认为水分子作为填充空间的分子参预了整个插层过程, 并且插入到高岭石层间, 水分子的量影响甲酰胺插入高岭石层间的量。

搞清楚水在插层过程中的作用对于推测插层反应机理、提高插层反应速率非常重要, 而插层剂的插入速率较慢也正是阻碍进一步研究和开发聚合物/高岭石纳米复合材料的重要因素之一。

1.2.3 吸附与插层

高岭石表面吸附的插层剂分子在对高岭石插层进行定性和定量分析时会产生较大的影响, 进而影响对插层机理的判断。这种吸附已经在核磁共振实验中被证实(Lan *et al.*, 2001; Shang *et al.*, 2002)。Michalkova 等(2002)也通过模型的方法, 计算了吸附与插层的有机分子与高岭石作用的能量以及形成的键长, 描述和区分了两种状态插层剂分子。

由于表面吸附和层间的插层剂分子与高岭石的结合程度以及所处的环境不同, 表现出不同的物化性质。Kristof 等(2001)利用准等温热分析技术, 成功的区分了高岭石/甲酰胺插层复合物中表面吸附(surface bonded)和插入层间的甲酰胺, 并以此推算

每摩尔高岭石内表面羟基通过氢键与 0.25 摩尔甲酰胺结合。利用此技术和热分析测试可以估算插层过程的热效应,进而分析高岭石/有机插层复合物制备过程的焓变以及外界条件的影响。只有这样才能对某一特定的插层剂插入高岭石选择最佳制备方法和最有利的实施途径,估算插层剂与高岭石主体之间的氢键作用、偶极作用和范德华力的大小,从而推测有机插层复合物的热力学驱动力。

分离表面吸附和层间插入插层剂分子的一般方法是淋洗插层复合物。但由于直接插入层间的有机物与高岭石形成的复合物的抗水性都很差,用水和水溶剂淋洗就会破坏插层复合物。Frost 等(1996b)发现高岭石/胍插层复合物在潮湿的空气中仅能稳定存在 22 h。因此,选择合适的淋洗剂,选择性的除去表面吸附的插层剂分子,对于正确表征复合物和判断插层机理同样是十分重要的。李学强等(2002)用无水乙醇洗涤高岭石/醋酸钾插层复合物,除去了高岭石表面吸附的醋酸钾,而不影响插层的醋酸钾分子。

1.2.4 脱铈过程

Cruz 等(2000)用高温 X 粉晶衍射 (HTXRD)、差热 (DTA) 和热重 (TG) 研究了高岭石/胍插层复合物在 20~200℃ 间的行为,发现加热使复合物的结构发生重排,高岭石的层间距通过一系列的中间相逐步恢复到 0.72 nm。Frost 等(1999b)研究了胍从高岭石/胍复合物中的脱嵌 (deintercalation) 过程,认为复合物的脱嵌时间大于 120h,胍插入高岭石是以水合胍作为一个整体插入的,且水合胍的水合端与高岭石的内表面羟基形成了氢键。

Kallai 等(1991)研究了高岭石/DMSO 复合物的脱嵌过程,认为 DMSO 在高温下迅速脱嵌对结构的影响较少,而在低温下缓慢脱嵌或用水洗对结构的影响较大。Frost 等(1999a)用 DTA、TG 和拉曼光谱技术研究了高岭石/DMSO 插层复合物体系的脱嵌过程,指出水在 77℃ 时放出, DMSO 在 117 和 173℃ 两个阶段释放出来,同时证明了在拉曼光谱上 3660 cm^{-1} 处出现的具有拉曼活性的峰是由于内表面羟基与 DMSO 发生键合而产生。

Kristof 等(1998)同时运用 TG-DTG-DTA、TG-MS(热重、质谱联用)、拉曼光谱和 X 粉晶衍射 (XRD) 技术,研究了高岭石/醋酸钾和醋酸铯以及尿素插层复合物的热行为,发现不同的插层剂其相应的高岭石复合物将表现出不同的热稳定性。有趣的

是,对于高岭石/醋酸铯插层体系,在脱去内表面羟基时将会出现两个吸热平台。他们认为是因为铯离子体积较大,不能完全进入到硅氧面的复三方孔穴中,从而形成两种不同环境的羟基所致。

插层剂分子从高岭石层间脱嵌将极大的影响聚合物单体或聚合物的插入过程,甚至会影响到 PLS 纳米复合材料的性能,系统的研究插层剂分子从高岭石层间的脱嵌机理具有十分重要的应用意义和理论意义。但是,目前的研究还不能很好地说明插层剂的插入与脱嵌过程的可逆性问题,不能定量地给出插层复合物的分子式。

2 应用前景展望

2.1 高性能聚合物基复合材料

有机分子在高岭石层间聚合时,形成的聚合物/高岭石插层复合材料能作为高强度、高韧性的结构材料使用,同时由于无机片层对有机客体的保护作用,复合材料还具有优异的耐热性能和阻燃性能。

Sugahara 等(1998)首次制备出聚丙烯腈/高岭石纳米复合材料;李伟东等(1994)通过高岭石/DM-SO 中间体将丙稀酰胺插入层间,加热聚合制成聚丙烯酰胺/高岭石纳米复合材料;Tunney 等(1996)报道了用熔融的聚乙烯醇(PEG)取代高岭石/DMSO 插层复合物中的 DMSO,制备了 PEG/高岭石纳米复合材料;Gardolinski 等(2002a)采用聚合物取代 DMSO 的方法,成功制备了聚环氧乙烷/高岭石纳米复合材料和聚- β -羟基丁酸 (PHB)/高岭石纳米复合材料;Matsumura 等(2001)报道了高岭石/尼龙 6 插层复合物的制备方法,并通过混合尼龙 6 和高岭石/尼龙 6 插层复合物制备了一种新的高岭石/尼龙复合物,其具有良好的机械性能;Itagaku 等(2001)制备了高岭石/聚(β -丙胺酸)插层复合物,制得的复合物具有比本体更高的耐热性。

2.2 高性能有机纳米陶瓷

以聚合物插入高岭石所形成的纳米复合材料为原料制备陶瓷时,不仅可以改善成型条件,降低陶瓷固化的烧结温度,而且还可以使陶瓷的韧性大大提高(Sugahara *et al.*, 1988; Enzel *et al.*, 1992)。例如,在高岭石层间插入聚丙烯腈,在其层间聚合得到聚丙烯腈,在高温下,聚丙烯腈经烧蚀可以转化为碳纤维,从而得到分子水平分散的碳纤维增韧陶瓷。高岭石的结构和组成简单,其 Al/Si 比值接近 β' -Sialon

陶瓷。将一定量还原碳粉、催化剂与高岭石混合后经碳热还原和氮化反应可以得到 β' -Sialon 陶瓷粉末,但由于混合不均匀而使产品相组成复杂,性能差。利用高岭石有机插层反应的原理,先制备高岭石/有机插层复合材料,然后进行原位碳化、碳热还原、氮化反应,由于碳化层与高岭石层之间以分子水平接触,碳化反应均匀,碳热还原反应温度低,形成的 β' -Sialon 陶瓷粉体相组成简单,性能好。王林江等(2005)报道了以高岭石/聚丙烯酰胺插层复合物为前驱物,采用原位碳热还原、氮化反应技术在 1400℃ 合成 Sialon 粉体的方法。与混合物合成实验相比,以插层复合物为原料的合成反应,反应时间短,产物结晶度高,产物中 Sialon 相的比例也较高。

2.3 分子级纳米新型材料

人们在研究开发性能优异的纳米复合材料的同时,也正在进一步地拓展粘土/聚合物插层复合物的实用功能。其中一个新颖而富有潜力的方向是利用聚合物在高岭石层间的热解碳化,制备层状硅酸盐与碳的分子级插层复合物,并进一步加热处理成一些新型材料。这些材料的性能独特,有着良好的应用前景。Sonoke 等(1990)研究了聚丙烯腈、聚糖醇和聚醋酸乙酯在蒙脱石层间的热解碳化,并用酸除去粘土基质,将碳分离出来,这种二维大分子碳极易通过进一步的热处理而石墨化。高岭石的二维层间使在分子水平上控制碳化成为可能。

2.4 非线性光学材料

高岭石层间的非对称环境常常使插层进入的有机分子呈非对称中心排列,从而复合物可能表现出特殊的光学性质。Takenawa 等(2001)制备了高岭石/对硝基苯胺插层复合物,发现对硝基苯胺分子呈单分子层倾斜状排列于高岭石层间,表现出了二次非线性光学特性,观察到了二次简谐波。这一发现为高岭石/有机插层复合物开辟了新的应用领域,即高岭石/有机插层复合物可能作为非线性光学材料而得到广泛的应用。

2.5 电流变液

Wang 等(2002)将高岭石/DMSO 插层复合物分散在二甲基硅油中,制备出电流变液。他们发现,在 3 kVmm^{-1} 的电场中,用高岭石/二甲亚砷插层复合物制备的电流变液的剪切压力达到 600 Pa (剪切速率 5 s^{-1}),是纯的高岭石制备的电流变液的 3.14 倍。王宝祥等(2005)采用二步复合法制备了高岭土/二甲基亚砷/羧甲基淀粉三元纳米复合电流变液材

料,其静态剪切应力可达 17 kPa ,分别是相同条件下纯高岭土电流变液和高岭土/羧甲基淀粉电流变液的 14 和 4.25 倍,且具有较好的温度效应和抗沉降性能。研究成果表明:高岭石有机插层复合物有可能作为电流变液的一个组分,而应用于智能材料中。

2.6 电解质及阻隔材料

插入到高岭石片层间的聚合物具有排列整齐、结构规整、各向异性的特点,且由于插层的限制作用阻碍了结晶的产生,从而提高了离子定向位移的能力,因此该材料有望用作导电材料。目前已有将聚乙烯醇嵌入到云母(Yano *et al.*, 1997),用作固态电池的电解质。同时,由于高岭石片层的阻碍作用增加了扩散的有效途径,降低了大分子的热运动,减少了气体在聚合物中的扩散和渗透系数,因而该类复合材料具有较好的阻隔性能。有人制得了有很好气体阻隔性能可用于轮胎内气密层的粘土/液体丁腈橡胶纳米复合材料(Okada *et al.*, 1995; Liu *et al.*, 1996)。此外,由于相尺寸达到纳米级,小于可见光的波长,因此这种复合材料也具有很好的光学透明性,有望在食品包装、容器材料等方面得到应用(Kresge *et al.*, 1997)。

2.7 其他用途

高岭石/有机插层复合物既具有粘土矿物特有的吸附性、分散性、流变性、多孔性和表面酸性,同时又具有插层有机分子的反应活性。作为新型复合材料,预计高岭石/有机插层复合材料将在催化剂、功能材料、吸附剂、环境工程材料等方面得到广泛应用。

高岭石有机改性还为制备矿物纳米材料提供了新的思路。陈洁渝等(2003)将一定浓度的胍溶液与高岭石混合,施以机械研磨,然后于 120°C 下加热,使得插入高岭石层间的胍分子挥发,产生的气体将高岭石剥离,得到超细高岭石粉体,且片状晶形完好。

3 未来研究热点及重点

纵观高岭石插层机理的研究发现,大多数研究对象仍然是链状有机小分子(如 DMSO、胍、甲酰胺等)对高岭石的插层作用。由于小分子有机物中基团与高岭石层间表面作用比较简单,所得理论很难运用于较复杂分子与高岭石的作用,造成人们对插层理论产生不同的理解和猜测,因此扩大插层剂的

选择范围,尤其是进行较大分子插层的研究将是未来高岭石插层研究的一个重点。

高岭石插层目的之一是为了制备出性能优良的聚合物/高岭石纳米复合物,而目前聚合物单体和聚合物都不能直接插入到高岭石层间,只能通过取代或夹带的方法插层。因此,寻找良好或高效的前驱化合物(中间体)仍然是未来研究的热点和焦点。

Olejnik等(1968)最先用X粉晶衍射(XRD)红外光谱(IR)研究了DMSO分子插入高岭石层间的过程,论证了高岭土的膨胀性和水在插层中的作用。至此该方法成为插层复合研究的传统和基础的方法。随后的热重差热分析被广泛应用,使人们能够分析层间状况和材料的热稳定性,从而进一步研究插层机理和水的作用。Frost等(2000b)对高岭石/DMSO的原位激光拉曼光谱研究给出了插层剂分子与层间作用的形式和状态;Thompson等(1985)用核磁共振扫描技术找到DMSO分子中的一个甲基垂直于高岭石的层片,并插入到硅氧四面体层片上复三方孔穴中的直接证据;Kristof等(2001)利用准等温热分析技术成功区分了表面吸附和插入层间的甲酰胺。我们可以看到,每一次新的表征技术的应用都使研究向纵深进一步发展。因此,新的表征技术的发明和应用、联用技术的发展将成为未来研究的热点和创新点,同时也会为插层复合材料的研究带来新的突破。

References

- Aranda P and Ruiz-Hitzky E. 1992. Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials[J]. Chem. Mater., (4):1395~1403.
- Chen Guangming, Li Qiang, Qi Zongneng, et al. 1999. Advances of polymer layered silicate nanocomposites[J]. Polymer. Bull., (4):1~10(in Chinese).
- Chen Jieyu and Yan Chunjie. 2003. A method for rapid preparation of hydrazine-kaolinite intercalation complex and its significance[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 22(1):99~102(in Chinese with English abstract).
- Chen Xingguo, Yang Chuluo and Qin Jingui. 2000. Synthetic methods, structures and properties of polymer-inorganic intercalation compounds[J]. Chemistry, (7):1~7(in Chinese).
- Clifford T J, Garrison S, David F B, et al. 1984. Vibrational spectroscopic study of the interlamellar kaolinite-dimethyl sulfoxide[J]. J Phys. Chem., 88:5959~5964.
- Costanzo P M and Giese R F. 1990. Ordered and disordered organic intercalates of 8.4-A, synthetically hydrated kaolinite[J]. Clays Clay Miner., 38(2):160~170.
- Cruz M D R and Franco F. 2000. Thermal behavior of the kaolinite-hydrazine intercalation complex[J]. Clays Clay Miner., 48(1):63~67.
- Enzel P and Bein T. 1992. Poly(acrylonitrile) chains in zeolite channels: polymerization and pyrolysis[J]. Chem. Mater., 4:819~824.
- Frost R L, Klopogge J T, Kristof J, et al. 1999b. Deintercalation of hydrazine-intercalated low-defect kaolinite[J]. Clays Clay Miner., 47(6):732~741.
- Frost R L, Kristof J, Horvath E, et al. 1999a. Deintercalation of dimethylsulphoxide intercalated kaolinites-a DTA/TGA and raman [J]. Spectroscopic Study, Thermochimica Acta, 327:155~166.
- Frost R L, Kristof J, Horvath E, et al. 2000c. Effect of water on the formamide-intercalation of kaolinite[J]. Spectrochimica Acta Part A, 56:1711~1729.
- Frost R L, Kristof J, Mako E, et al. 2000a. Modification of the hydroxyl surface of potassium acetate intercalated halloysite between 25 and 300°C[J]. American Mineralogist, 85:1735~1743.
- Frost R L, Kristof J, Rintoul L, et al. 2000b. Raman spectroscopy of urea and urea-intercalated kaolinites at 77K[J]. Spectrochimica Acta Part A, 56:1681~1691.
- Gardolinski J E, Carrera L C M, Cantao M P, et al. 2000a. Layered polymer-kaolinite nanocomposites[J]. J. Mater. Sci., 35(12):3113~3119.
- Gardolinski J E, Peralta-Zamora P and Wypych F. 1999. Preparation and characterization of a kaolinite-1-methyl-2-pyrrolidone intercalation compound[J]. J Colloid Interface. Sci., 211(5):137~141.
- Gardolinski J E, Ramos L P, Wypych F, et al. 2000b. Intercalation of benzamide into kaolinite[J]. Colloid Interface Sci., 221:284~290.
- Giannelis E P. 1996. Polymer layered silicate nanocomposites[J]. Adv. Mater., 8:29~35.
- Hayashi S. 1997. NMR Study of dynamics and evolution of guest molecules in kaolinite/dimethyl sulfoxide intercalation compound[J]. Clays Clay Miner., 45(5):724~732.
- Itagaku T, Komori Y, Sugahara Y, et al. 2001. Synthesis of a kaolinite-poly(β -alanine) intercalation compound[J]. J. Mater. Chem., 11:3291~3295.
- Kallai L H, Huard E, et al. 1991. Disorder induced by de-intercalation of DMSO from kaolinite[J]. Clay Miner., 26:245~253.
- Komori Y, Yoshiyuki S and Kuroda K. 1999. Intercalation of alkyamines and water into kaolinite with methanol kaolinite as an intermediate[J]. Applied Clay Sci., 15(1~2):241~252.
- Kresge E N. 1997. Tire inner liners comprising a solid rubber and a complex of a reactive rubber and layered silicate clay[P]. US Patent 5665183.
- Kristof J, Horvath E, Frost R L, et al. 1998. Thermanalytical investigations on intercalated kaolinites[J]. J Thermal Analysis, (53):461~415.
- Kristof J, Horvath E, Frost R L, et al. 2001. Thermoanalytical investigation of formamide intercalated kaolinites under quasi-isothermal conditions[J]. J Therm. Anal. Cal., 63:279~289.
- Lan T, Liang Y, Tsipursky S, et al. 2001. Intercalates and exfoliates formed with long chain(C^{6+}) or aromatic matrix polymer-compatible monomeric, oligomeric or polymeric intercalant compounds, and composite materials containing same[P]. US Patent 6242500.
- Li Weidong, Huang Jianguo and Xu Chenghuang. 1994. Preparation of kaolinite-acrylamide intercalation compound[J]. Acta Mater Compositae Sinica, 11(1):23~28(in Chinese).

- Li Xueqiang and Xia Hua. 2002. Preparation of intercalation complex of kaolinite and potassium acetate[J]. Non-Metallic Mines, 25(4):22~23(in Chinese).
- Liu Y J, Schindler J L, De Groot D C, *et al.* 1996. Synthesis, structure, and reactions of poly(ethyleneoxide)/V2O5 intercalative nanocomposite[J]. Chem Mater, 8(2):525~534.
- Matsumura A, Komori Y, Itagaki T, *et al.* 2001. Preparation of a kaolinite-nylon 6 intercalation compound[J]. Bull Chem Soc Jpn, 74(6):1153~1158.
- Maxwell C B and Prakash B M. 1997. Kaolin-potassium acetate intercalation complex process of forming same, US Patent 5672555.
- Michalkova A, Tunega D and Nagy L T. 2002. Theoretical Study of intercalations of dickite and kaolinite with small organic molecules[J]. J Molecular Structure(Theochem), 581:37~49.
- Ogawa M and Kurroda K. 1997. Preparation of inorganic-organic nanocomposites through intercalation of organoammonium ions into layered silicates[J]. Bull. Chem. Soc. Jpn., 70:2593.
- Okada A and Arimitsu U. 1995. The chemistry of polymer-clay hybrid[J]. Mater. Sci. Engng. C, 3:109~115.
- Olejnik S, Aylmore L A G, Pasner A M, *et al.* 1968. Infrared spectra of kaolin mineral-dimethyl sulfoxide complexes [J]. J Phys. Chem., 72(1):241~249.
- Oya A, Kurokawa Y and Yasuda H. 2000. Factors controlling mechanical properties of clay mineral/polypropylene nanocomposites[J]. J Mater. Sci., 35(5):1045~1050.
- Qu Jinrong, Hu Ming'an, Chen Jingzhong. 2003. The reaction and orientation of potassium acetate in the kaolinite-potassium acetate intercalate[J]. J Miner. Petrol., 23(4):50~53(in Chinese).
- Raupach M, Barron P F and Thompson J G. 1987. Nuclear magnetic resonance, infrared, and X-ray powder diffraction study of dimethylsulfoxide and dimethylselenoxide intercalates with kaolinite[J]. Clays Clay Miner., 35(3):208~219.
- Shang Xiuyong, Zhu Zikang and Yin Jie. 2002. Compatibility of soluble polyimide/silica hybrids induced by a coupling agent[J]. Chem Mater., 14(1):71~77.
- Shao Xin, Tian Jun, Xue Qunji, *et al.* 2001. Synthesis, character and application of organic-inorganic nanocomposites[J]. Mater Review, 15(1):50~53(in Chinese).
- Sidheswaran P, Bhat A N and Gangullli P. 1990. Intercalation of salts of fatty acids into kaolinit[J]. Clays Clay Miner., 38(1):29~32.
- Sonobe N, Kytani T and Tomita A. 1990. Carbonization of polyfurfuryl alcohol and polyvinyl acetate between the lamella of montmorillonite[J]. Carbon, 28(4):483~488.
- Sugahara Y, Satokawa S, Kuroda K, *et al.* 1988. Evidence for the formation of interlayer polyacrylonitrile in kaolinite[J]. Clays Clay Miner., 36(4):343~348.
- Takenawa R, Komori Y, Hayashi S, *et al.* 2001. Intercalation of nitroanilines into kaolinite and second harmonic generation[J]. Chem. Mater., 13:3741~3746.
- Thompson J G and Cuff C. 1985. Crystal structure of kaolinite dimethylsulfoxide intercalat[J]. Clays Clay Miner., 33(6):490~500.
- Tunney J J and Detellier C. 1996. Aluminosilicate nanocomposite materials. Poly(ethylene glycol)-kaolinite intercalates[J]. Chem. Mater., 8(4):927~935.
- Wang B X and Zhao X P. 2002. Electrorheological behavior of kaolinite-polar liquid intercalation composite[J]. J. Mater. Chem., 12:1865~1869.
- Wang Baoxiang, Zhao Xiaopeng and Yao Yuan. 2005. Electrorheological fluid materials of Kaolinite/DMSO/CMS ternary nanocomposite and its properties[J]. Sci China E:Tech Scis, 35(9):911~923.
- Wang Linjiang and Wu Daqing. 2001. Effect factors of organic compound intercalation of kaolinite[J]. Industrial Minerals and Processing, (5):29~32(in Chinese).
- Wang Linjiang and Wu Daqing. 2003. Study of the orientation of formamide in kaolinite interlayer space [J]. J. Miner. Petrol., 23(4):25~27(in Chinese).
- Wang Linjiang and Wu Daqing. 2005. In-situ synthesis of β '-sialon from kaolinite-polyacrylamide intercalation compound [J]. J Miner Petrol., 25(3):79~82(in Chinese).
- Wang Z and Pinnavaia T J. 1998. Hybrid organic-inorganic nanocomposites: exfoliation of magadiite nanolayers in an elastomeric epoxy polymer[J]. Chem Mater, 10(7):1820~1826.
- Yano K. 1997. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films [J]. Polym Sci Part A: Polym Chem, 35(11):2289~2294.
- Yu Hua, Liao Libing and Zhang Zepeng. 2005. Intercalation of 1,4-butanediol into kaolinite with DMSO as an intermediate[J]. J. Miner. Petrol., 25(4):30~34(in Chinese).
- Zhang Shenghui, Yang Wei, Xia Hua, *et al.* 2004. Preparation and characterization of kaolinite-benzamide intercalation compound[J]. J Chin. Ceram. Soc., 132:631~635(in Chinese).

附中文参考文献

- 陈光明, 李强, 漆宗能, 等. 1999. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料研究进展[J]. 高分子通报, (4):1~10.
- 陈洁渝, 严春杰. 2003. 快速制备卣-高岭石插层复合物的方法及意义[J]. 岩石矿物学杂志, 22(1):99~102.
- 陈兴国, 杨楚罗, 秦金贵. 2000. 高分子-无机夹层化合物的合成、结构和性能[J]. 化学通报, (7):1~7.
- 李伟东, 黄建国, 许承晃. 1994. 高岭土-聚丙烯酰胺夹层复合物的合成[J]. 复合材料学报, 11(1):23~28.
- 李学强, 夏华. 2002. 高岭石-乙酸钾夹层复合物制备[J]. 非金属矿, 25(4):22~23.
- 瞿金蓉, 胡明安, 陈敬中, 等. 2003. 插层高岭石层间醋酸钾的作用和取向[J]. 矿物岩石, 23(4):50~53.
- 邵鑫, 田军, 薛群基, 等. 2001. 有机-无机纳米复合材料的合成、性质及应用前景[J]. 材料导报, 15(1):50~53.
- 王宝祥, 赵晓鹏, 姚远. 2005. 高岭土基三元纳米复合电流变液材料及其性能[J]. 中国科学 E:工程科学材料科学, 35(9):911~923.
- 王林江, 吴大清. 2001. 高岭石有机插层反应的影响因素[J]. 化工矿物与加工, (5):29~32.
- 王林江, 吴大清. 2003. 甲酰胺在高岭石层间的定向研究[J]. 矿物岩石, 23(4):25~27.
- 王林江, 吴大清. 2005. 高岭石/聚丙烯酰胺插层原位合成 Sialon 粉体[J]. 矿物岩石, 25(3):79~82.
- 余化, 廖立兵, 张泽朋. 2005. 1,4-丁二醇插层高岭石的实验研究[J]. 矿物岩石, 25(4):30~34.
- 张生辉, 杨薇, 夏华, 等. 2004. 高岭石/苯甲酰胺插层复合物的制备与表征[J]. 硅酸盐学报, 132:631~635.