

文章编号: 1000 - 6524 (2001) 04 - 0485 - 05

高岭土有机改性实验研究

任子平¹, 鲁安怀², 周平¹, 方勤方¹

(1. 中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 北京大学 地质系, 北京 100871)

摘要: 利用二甲亚砜、丙烯酰胺、硅烷等多种有机改性剂对高岭土进行了有机夹层、吸附改性。经有机改性, 高岭石的层面间距 $d_{(001)}$ 可增大到 1.1454 nm, 并且与丙烯酰胺加热后形成稳定的聚丙烯酰胺-高岭土有机无机复合材料, 与硅烷形成稳定的有机无机复合体。改性后的高岭土与有机物的相溶性大大提高, 从而为更好地开发应用高岭土做准备。

关键词: 高岭土; 有机改性; 二甲亚砜; 丙烯酰胺; 硅烷

中图分类号: P619.23⁺2; P617.9 **文献标识码:** A

粘土矿物与有机物、无机物反应的主要方式有吸附、夹层和离子交换等。高岭土的离子交换性能较差, 开发利用的潜力不大, 但高岭土表面的羟基和含氧基团易于和表面改性剂作用形成表面包裹层, 因此常用表面化学包裹法对其进行表面吸附改性。表面改性剂有硅烷偶联剂、硅油等。目前, 高岭土表面改性主要用来改善高岭土和聚合物分子的亲水性, 提高其应用性能, 用于塑料、橡胶填料, 并提高白度, 用于造纸行业。高岭土的夹层改性途径主要有 3 种: 一是与硅氧层形成较强的氢键, 如甲酰胺 (HCONH_2)、乙酰胺 (CH_3CONH_2)、联氨 (NH_2NH_2)、尿素 (NH_2CONH_2) 等; 二是与硅氧层发生强的偶极作用, 如二甲亚砜 (CH_3SOCH_3) 等; 三是短链脂肪酸盐, 如乙酸钾 (CH_3COOK)、丙酸钾 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOK}$) 等, 进入高岭石层间, 起增大层间域的作用^[1]。我国是最早发现和使用高岭土的国家, 高岭土以其丰富的储量、低廉的价格及良好的表面物理化学特性, 被广泛用于各个领域。为了使高岭土得到更广泛的应用, 必须对其进行改性。本文实验研究了高岭土的多种有机改性方法, 并初步探讨了改性高岭土的稳定性。

1 实验方法

1.1 实验原料与试剂

实验用高岭土取自江苏浒墅关某矿。经野外鉴定, 初步手选、烘干、研磨至 200 目备用。经 XRD 和差热分析初步鉴定, 该样品主要为高岭石, 含部分石英和少量伊利石、蒙脱石。高岭土层面间距 $d_{(001)}$ 为 0.7178 nm。样品没有进一步提纯。所用有机改性试剂为分析纯, 主要有二甲亚砜 (DMSO)、丙烯酰胺、硅烷等。

1.2 实验设备

实验设备主要有水浴振荡器、高温电炉等, 测试仪器主要有 Rigaku D/max - 2500 粉晶衍射仪、LCP - 1 差热膨胀仪、LCT - 1 差热天平、傅立叶红外光谱分析仪等。

1.3 实验步骤

将一定量的高岭土加入到一定浓度的二甲亚砜溶液中, 常温下磁力搅拌。反应不同的时间后, 经固液

收稿日期: 2001 - 02 - 24; 修订日期: 2001 - 05 - 25

基金项目: 中国地质调查局资助课题 (DK902007)

作者简介: 任子平 (1976 -), 男, 中国地质大学材料系环境矿物材料专业在读硕士研究生。

离心分离,对固体部分进行测定。

丙烯酰胺通过 DMSO 作夹带剂进入高岭土层间。高岭土经过 DMSO 常温下处理 24 小时后,固液离心分离,固体部分再用 10% 丙烯酰胺溶液常温下磁力搅拌处理 24 小时,经离心分离、烘干后,分别在 200、250、300 条件下加热 0.5 小时,用 XRD 检测层面间距的变化,并且检测不同产品在水环境下的稳定性。

常温下,先使硅烷在一定条件下溶于水,形成硅烷水解液,将其与高岭土混合,充分研磨 0.5 小时后,室温晾干,研磨至 200 目用于检测。

2 实验结果与讨论

2.1 用二甲亚砷改性

实验结果表明,随着改性时间的增加,高岭石的层面间距 $d_{(001)}$ 值由 0.7178 nm 增大到 1.1153 nm;根据 X 粉晶衍射分析图可推知,夹层比例由 38.97% 增大到 82.48% (表 1、图 1),可以定量地说明有机改性高岭土夹层所占比例在不断增大。二甲亚砷直接进入高岭土层间,并使其层间产生一定的膨胀^[2]。IR 红外光谱分析说明二甲亚砷对高岭土层间的 OH 基有一定的扰动作用。二甲亚砷还可与高岭土层间的硅氧层(内羟基)发生偶极作用,改性后的有机高岭土在红外光谱(图 2)上有较明显的反映,波数为 1390 cm^{-1} 处存在明显的吸收带。但经二甲亚砷改性的有机高岭土表现出不稳定性,经水洗后,二甲亚砷退出高岭土层间,高岭石的层面间距 $d_{(001)}$ 值恢复到原来的 0.7178 nm。

表 1 高岭石层面间距 $d_{(001)}$ 及夹层比例随时间变化数据表

Table 1 Variation of $d_{(001)}$ and the intercalation ratio with time for the intercalation of DMSO into kaolinite

| 改性时间 | 3 h | 6.5 h | 12 h | 24 h | 15 d |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 层面间距 $d_{(001)}$ /nm | 1.1239 | 1.1240 | 1.1282 | 1.1282 | 1.1153 |
| 夹层比例/% | 38.97 | 48.64 | 51.54 | 53.29 | 82.48 |

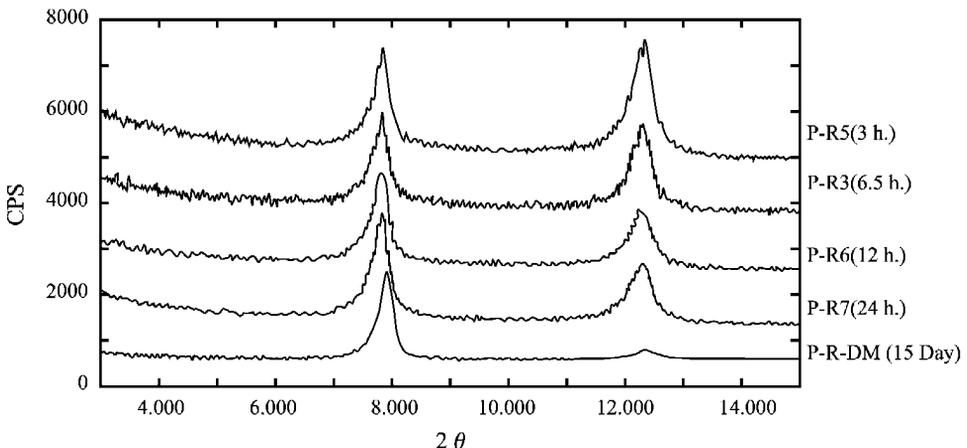


图 1 高岭石层面间距 $d_{(001)}$ 及夹层比例随时间变化关系图

Fig. 1 Variation of $d_{(001)}$ and the intercalation ratio with time for the intercalation of DMSO into kaolinite

2.2 用丙烯酰胺改性

一些大的有机分子和弱极性有机分子可以通过某类夹带剂进入高岭土层间。实验结果表明,丙烯酰

胺可以通过 DMSO 作夹带剂进入高岭土层间,使高岭石 $d_{(001)}$ 值由 0.7178 nm 增大到 1.1210 nm,经红外光谱检测,波数为 1400 cm^{-1} 、 1600 cm^{-1} 、 1650 cm^{-1} 处存在明显的吸收带,改性效果明显(图 2)。分别在 200、250、300 条件下恒温 0.5 小时后,层面间距 $d_{(001)}$ 值分别发生了不同程度的增大。傅立叶红外分析显示,随温度的增加,丙烯酰胺特征峰波数 1625 cm^{-1} 、 1432 cm^{-1} 处峰强逐渐变小(图 3),且 250 处理的样品经水洗后, $d_{(001)}$ 值变化很小(图 4),而未加热处理的丙烯酰胺改性土经水洗后,层面间距恢复到原来大小(图 5)。据此可以推测丙烯酰胺经加热后在高岭土层间发生聚合反应,形成稳定的聚丙烯酰胺-高岭土有机无机复合材料^[3]。而丙烯酰胺在水环境中不能稳定存在于高岭土层间。具体结果如表 2。

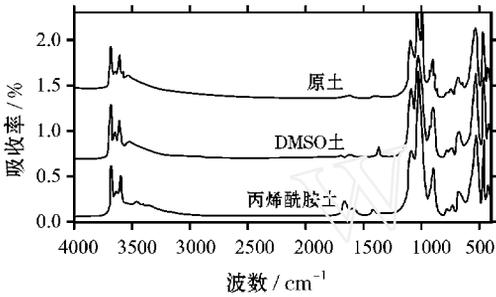


图 2 样品的 IR 分析图谱

Fig. 2 IR curves of kaolinite, DMSO-kaolinite and acrylamide-kaolinite

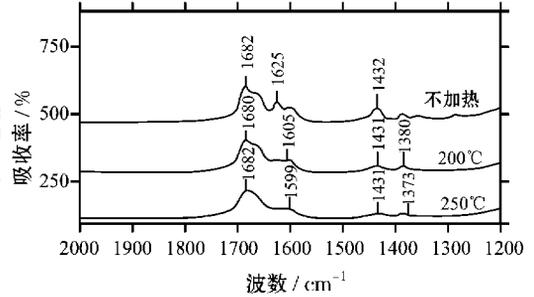


图 3 丙烯酰胺土不同温度处理样 IR 分析图谱

Fig. 3 IR curves of acrylamide-kaolinite at different temperatures

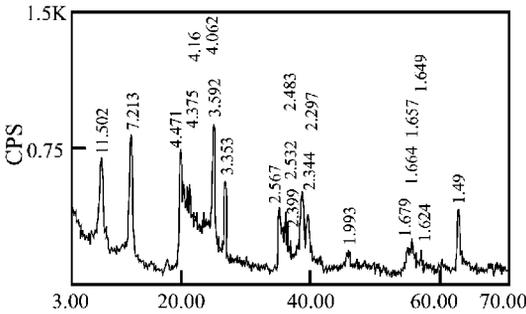


图 4 丙烯酰胺土 250 处理后水洗 XRD 分析图

Fig. 4 XRD of 250 acrylamide-kaolinite after being washed

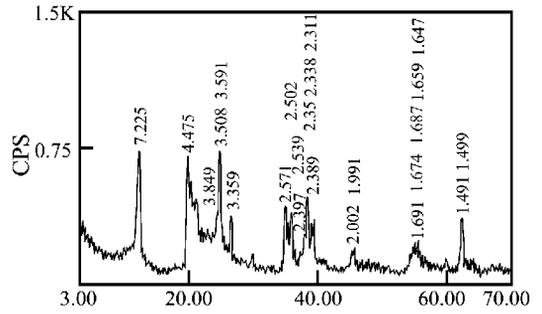


图 5 丙烯酰胺土水洗 XRD 分析图

Fig. 5 XRD of acrylamide-kaolinite after being washed

表 2 丙烯酰胺改性高岭土层间间距变化数据表

Table 2 Variation of $d_{(001)}$ with different modifications for the intercalation of DMSO and acrylamide into kaolinite

| 处理条件 | DMSO 24h | 丙烯酰胺 24h | 200 恒温 0.5h | 250 恒温 0.5h | 300 恒温 0.5h | 丙烯酰胺土 水洗 | 250 恒温 后水洗 |
|---------|-------------|-------------|----------------|----------------|----------------|-------------|---------------|
| 层面间距/nm | 1.1298 | 1.1210 | 1.1325 | 1.1454 | 1.1442 | 0.7225 | 1.1502 |

2.3 用硅烷改性

硅烷偶联剂对高岭土进行有机包覆,在化工行业用途较广^[4]。用 KH-550 硅烷对高岭土进行改性处理,傅立叶红外光谱上波数为 1350 cm^{-1} 有相应的反映(图 6)。但因硅烷改性剂量少,反映不太明显^[5]。硅烷改性高岭土,分别在 60、80、100、120 恒温 0.5 小时,冷却后,用无水乙醇进行萃取,用水杨醛作指示剂,在紫外分光仪上测定其在 $\lambda = 404\text{ nm}$ 处的吸光度,可以定性检测萃取液中的硅烷含量^[5]。吸光度大,说明溶液中硅烷量大,偶联作用效果差;反之,偶联作用效果好。结果表明(表 3),萃取液中的硅烷含量相对于原液中的硅烷量大大减少,初步表明大部分硅烷已经与高岭土表面牢固结合。实验数据充分说明,硅烷改性的有机高岭土可成为牢固结合的有机无机复合物。

表 3 原始改性溶液与不同条件下萃取液中吸光度的对比

Table 3 Difference in absorbency between original solution and extraction solution at different temperatures

| 温度/ | 60 | 80 | 100 | 120 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 吸光度 | 0.022 | 0.029 | 0.038 | 0.050 |
| 原始改性溶液吸光度: $ABS_0 = 1.178$ | | | | |

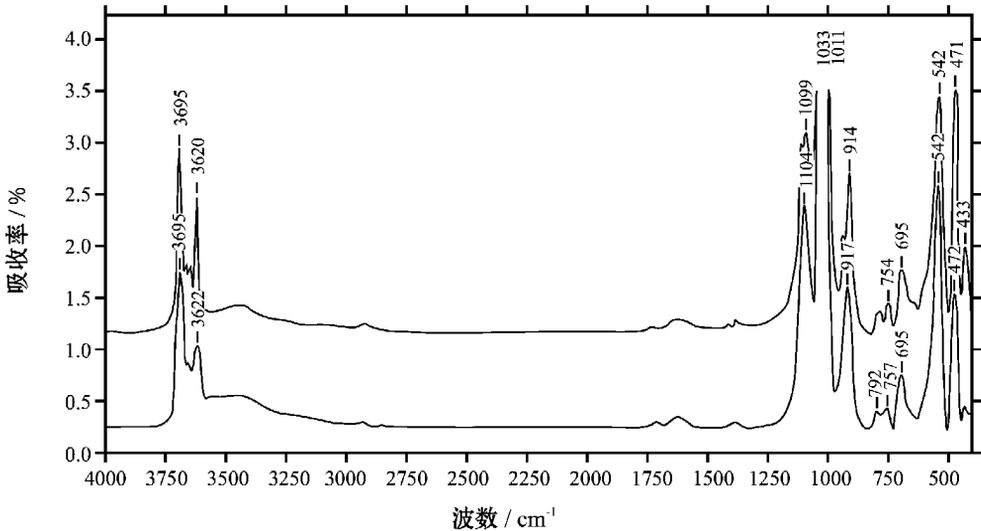


图 6 硅烷改性前后高岭土的 IR 分析对比

Fig. 6 IR curves of kaolinite and silane-adsorbing Kaolinite

3 结 论

- (1) 高岭石矿物可与极性有机化合物直接进行夹层作用,有机化合物进入高岭土层间并使其层间产生一定的膨胀;
- (2) 丙烯酰胺可以通过 DMSO 作夹带剂进入高岭土层间,加热后在层间发生聚合,形成稳定的有机无机复合材料聚丙烯酰胺-高岭土;
- (3) 硅烷偶联剂可与高岭土表面的羟基和含氧基团作用形成表面包裹层,达到改善高岭石与有机物分子亲和性的目的;
- (4) 如何利用有机化作用对高岭土进行改性处理,从而优化其性能和扩大其用途,关键在于如何经济实用地生产出性质稳定的有机高岭土,在这方面有待于进一步的深入研究。

参考文献:

[1] Olejnik S, Posner A M and Quirk J P. The Intercalation of polar organic compounds into kaolinite[J]. clay minerals,

1970, 8:421 ~ 434.

- [2] James J T and Christian D. Preparation and characterization of two distinct Ethylene glycol derivatives of kaolinite[J]. clays and clay minerals, 1994, 42(5) : 552 ~ 560.
- [3] Sugahara Y, Satokawa S, Kuroda K, *et al.* Preparation of a kaolinite - polyacrylamide intercalation compound[J]. clays and clay Minerals, 1990, 38(2) : 137 ~ 143.
- [4] Johansson U, Holmgren A, Frosling W, *et al.* Adsorption of silane coupling agents onto kaolinite surfaces[J]. Clay Minerals, 1999, 34 : 239 ~ 246.
- [5] 冯启明, 张宝述, 彭同江, 等. 几种非金属矿粉体的硅烷偶联剂表面改性研究[J]. 非金属矿, 1999, 22 : 68 ~ 69.

An Experimental Study on the Modification of Kaolinite with Organic Compounds

REN Zi-ping¹, LU An-huai², ZHOU Ping¹ and FANG Qin-fang¹

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract : The study on intercalation or adsorption of some organic compounds in kaolinite or its surfaces and its stability is made in this paper. The organic compounds include dimethyl sulphoxide, acrylamide and silane coupling agents. The *c*-axis spacing in kaolinite expands to a large value of 1.1454 nm as a result of intercalation of polar compound into kaolinite. Acrylamide can be intercalated into kaolinite by virtue of dimethyl sulphoxide and is stable in kaolinite after being heated. Adsorption of silane coupling agents onto kaolinite surfaces is also stable and results in the formation of organic kaolinite.

Key words : kaolinite; organized modification; DMSO; acrylamide; silane