第11卷 第1期 复合材料学报 Vol.11 No.1
1994年 3月 ACTA MATERIAECOMPOSITAE SINICA March 1994

高岭土—聚丙烯酰胺夹层复合物的合成

李伟东 黄建国 许承晃

(华侨大学材料物化所，泉州362011)

摘 要 用化学分析、IR、XRD等手段研究了高岭土—聚丙烯酰胺夹层复合物的合成过程。通过对高岭土—DMSO (二甲亚砜)中间复合物的置换反应，将丙烯酰胺单体引入高岭土层间。IR谱显示出有机物分子与高岭土的外羟基可能以氢键形式相互作用；XRD谱表明夹入有机分子后，高岭土层间距d_{001}值增大。通过适当的热处理，实现了丙烯酰胺单体在高岭土层间的聚合，增强了复合物结构的稳定性。

关键词 夹层复合物，高岭土，聚合，聚丙烯酰胺，形成

1 前 言

粘土矿物是含水的硅酸盐或铝硅酸盐，具有层状结构特点。其层间具有某种活性，适宜作为化学反应的场所，利用这种反应场所研制新型材料已引起人们的关注。其中粘土-有机聚合物的夹层复合物的制备及应用最为引人注目，因为这种夹层复合物的特点是聚合物分子层与粘土的硅铝层以分子水平层层交替排列，可望发展成一类分子级复合材料。蒙脱石是粘土矿物的一种，具有2：1型结构，具备吸附层间水和可交换性阳离子的属性，蒙脱石-有机聚合物夹层复合物的形成及应用研究已见诸多报导[1-5]，可望在高分子材料、有机合成催化剂、高性能陶瓷材料等领域得以应用。高岭土是另一种典型的粘土矿物，具有1:1型结构，关于高岭土-有机聚合物夹层复合物的合成及应用报导甚少，只有为数较少的几种有机分子能直接夹入其层间，且与层间的作用较为复杂。制备其它种类的高岭土-有机聚合物夹层复合物则有一定困难。1983年，Sugahara等[6]首次报导了高岭土-聚丙烯腈夹层复合物合成，这一过程是利用高岭土-乙酸铵夹层复合物作为中间步骤，用置换反应的方式完成所需复合物的合成，这为我们提供了有益的提示。为了发展一类高岭土-有机夹层复合物的合成方法，研究夹层有机分子与高岭土的相互作用，并为此类复合物的应用积累基础性的数据，本实验研究了丙烯酰胺单体在高岭土层间的夹入及聚合。通过对中间夹层复合物的置换反应，在高岭土层间引入丙烯酰胺单体，然后通过热处理使单体在层间聚合。

本文1992年2月15日收到，福建省自然科学基金资助项目

2 实验方法

2·1 主要原料

高岭土采用福建某高岭土矿，经除尘、除杂、分离分级后，提取—2μ部分进行实验。其化学成份示于表1。在合成复合物之前，将高岭土用一定浓度的硫酸溶液进行酸化处理备用。

表1 高岭土的化学分析数据

氧化物	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO
含量 wt%	38.53	46.58	0.25	0.12	0.06	1.79

在高岭土的XRD图谱上未发现其它晶相杂质的存在，如图1a所示

2.2 实验步骤

由于直接用丙烯酰胺溶液同高岭土作用不能形成夹层复合物，本实验首先制备了高岭土-DMSO（二甲亚砜）夹层复合物，方法简述如下：

将5g高岭土浸泡在100ml DMSO液体中，室温下搅拌一周。通过离心沉降使固液分离，烘干。

高岭土-丙烯酰胺夹层复合物的制备是通过高岭土-DMSO复合物与10%丙烯酰胺水溶液作用制得，具体方法为：

将5g高岭土-DMSO复合物浸泡在300ml 10%丙烯酰胺水溶液中，在室温下搅拌24小时，离心分离及干燥后，用CCl_4溶液洗涤二次以去除复合物外表面多余的丙烯酰胺。

通过IR谱及XRD谱，研究了夹层复合物的形成过程。

3 实验结果及讨论

3.1 高岭土-丙烯酰胺夹层复合物的形成过程

图1示出了各种状态下产品的XRD图谱。由谱中可以看出，高岭土的d_{001}值为7.2Å（图1a），夹入DMSO后，d_{001}值增至11.2Å（图1b），这与以前作者报导的数据较为接近（11.6Å，S. Olejnik 1968[7]；11.3Å，Sugahara 1988[6]），当用10%丙烯酰胺溶液置换层间的DMSO分子后，d_{001}值增至11.4Å（图1c），但峰强下降，表明层间距进一步撑开，但分子排列的有序度下降。各种状态下的IR谱示于图2。

在高岭土-DMSO复合物中，DMSO分子（$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-CH_3$）是一种小分子，有很大的偶极矩，其中的氧原子电负性大，具有可供施予的孤对电子，可以同高岭土层表面上的外羟基形成氢键。在液态DMSO分子中，S=O键振动吸收频率在1043cm^{-1}处，而在高岭土-DMSO复合物中S=O键振动吸收峰红移至1036cm^{-1}处，就可能是由于DMSO分子与高岭土指向层间的外羟基形成了氢键的缘故，这也可以从高岭土的羟基伸缩振动区的IR数据得到进一步的验证（图3a、3b）。在高岭土的IR图谱中，3618cm^{-1}归属于内羟基的伸缩振动，3694cm^{-1}，

表2给出了高岭土-丙烯酰胺复合物及丙烯酰胺的IR数据。

表2　样品的红外吸收谱分析数据

波数 cm^{-1}		振动属性
丙烯酰胺	高岭土-丙烯酰胺复合物	
3502	3486	$U_{as}(NH_2)$
3423	3465	$U_s(NH_2)$
3334	3349	$U_s(NH_2)$
3189	3202	$U_s(NH_2)$
1673	1677	$U(C=O)$
1647	1658	$U(C=C)$
1610	1618	$\delta(NH_2)$
1426	1431	
1352	1354	$\delta(CH)$
1278	1283	$U(CN)$

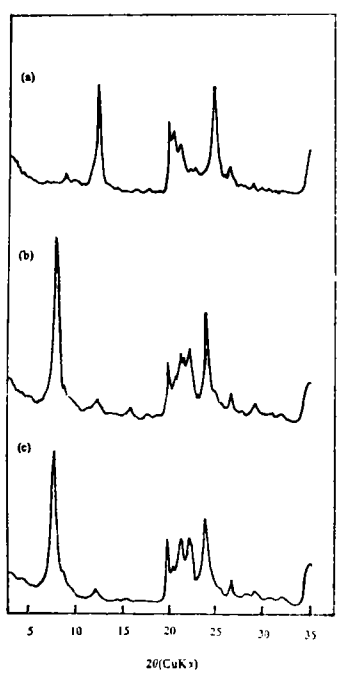


图1　X射线粉末衍射图谱

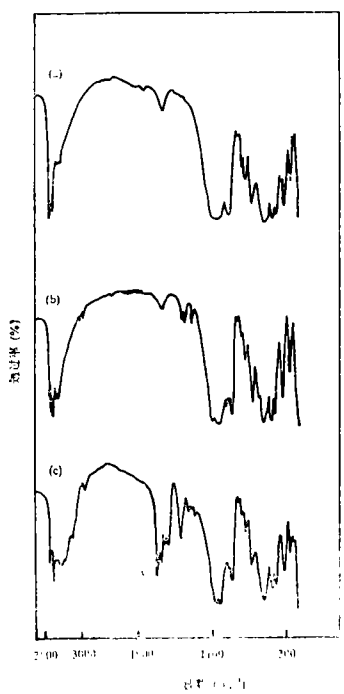


图2　红外吸收光谱

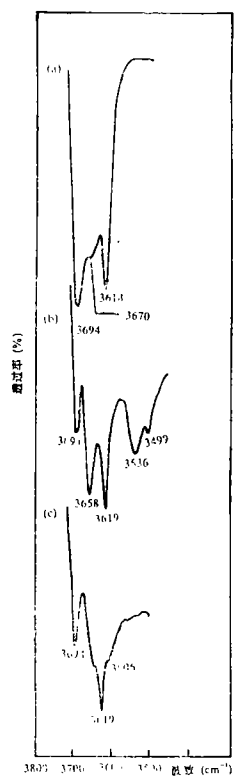


图3　羟基伸缩振动区的IR谱

(a)高岭土　(b)高岭土-DMSO复合物　(c)高峰土-丙烯酰胺复合物

3670cm^{-1}则归属于朝向层间的外羟基的伸缩振动。因此在层间引入有机分子时，后两个外羟基的振动频率应受到扰动，而3618cm^{-1}不受干扰，这在图3b中得到证实。从图3b可以看出，引入DMSO分子后，3694cm^{-1}处的振动吸收峰强度减弱，并在3658、3536、3499 cm^{-1}

处出现三个新的振动吸收峰。

当用10%丙烯酰胺溶液同高岭土-DMSO复合物作用后，IR图谱发生了较大的变化。DMSO的许多特征峰消失，而由于丙烯酰胺的吸收产生了新的峰（图3c）。这些峰通过对比丙烯酰胺的IR数据而得到确认（表2）。

通过研究高岭土羟基伸缩振动区的变化，发现3694cm^{-1}处的振动吸收减弱，并在3651 3619、3600 cm^{-1}处产生新的吸收，这些发现进一步表明了氢键的形成。由于没有发现丙烯酰胺C=O伸缩吸收峰大幅度位移，表明C=O基没有参与氢键的形成，氢键的形成可归结于高岭土的羟基同丙烯酰胺的酰胺基的相互作用。

上述分析表明，通过丙烯酰胺对高岭土-DMSO中间复合物的置换反应，成功地将丙烯酰胺单体引入了高岭土层间。

3.2 丙烯酰胺单体在高岭土层间的聚合

丙烯酰胺单体通常在自由基引发下聚合，在本实验中，高岭土-丙烯酰胺夹层复合物中的丙烯酰胺通过热处理完成在层间的聚合，不需加入引发剂。丙烯酰胺既含乙烯基，又含酰基，容易以下式聚合：

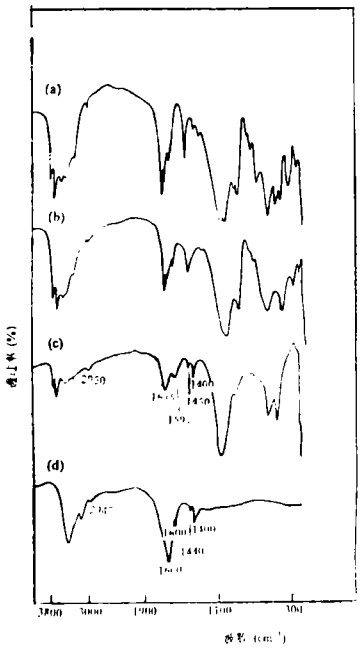
$$n\ CH_2=\underset{\underset{\underset{O}{\|}}{C-NH_2}}{CH} \longrightarrow -(-CH_2-\underset{\underset{\underset{O}{\|}}{C-NH_2}}{CH}-)_n-$$

从IR谱（图4）中可以看出，当加热样品至100°C时，IR谱无变化（图4a）；当加热样品至200°C时，C=C键伸缩振动吸收峰在1658cm^{-1}处强度减弱（图4b）；加热至250°C后，保温1小时，该峰彻底消失（图4c），并在图4c上出现聚丙烯酰胺的特征峰，如图4c及4d所标，证明聚合反应在250°C得以完成。

XRD分析也表明，直到250℃热处理后，高岭土层间膨胀依然存在(图5)。

当高岭土-丙烯酰胺夹层复合物经过30分钟水洗后，IR谱上丙烯酰胺特征峰消失，表明复合物结构被破坏，丙烯酰胺被洗去（图6a)；而当250°C、1小时热处理后的复合物被水洗30分钟后，IR谱表明层间依然存在聚丙烯酰胺（图6b），进一步说明丙烯酰胺单体在层间发生了聚合，使复合物结构更加牢固，不致被水洗破坏。

通常，10% 丙烯酰胺在 90℃ 加入引发剂即可聚合，本实验中 100℃ 时也未见聚合反应发生，可能与丙烯酰胺单体在高岭土层间的活动受到限制有关。较高温度下热处理(250℃)，促使了自由基的产生，有利于聚合反应的实现。同时由于本实验采用酸化高岭土，根据Conley和Althof[8]的研究，在酸处理的粘土表面，拥有许多活性点，在较低温度时，由-Si-OH基产生Bronsted酸点(H_3O^+)，在较高温度时，通过八面体的水铝氧片产生Lewis酸点(Al^{3+})，这就为有机单体的离子型聚合机制创造了条件。最近国外的研究[9]已表明苯乙烯在粘土表面的聚合，自由基机制和离子型聚合反应机制并存。本实验中，丙烯酰胺在高岭土层间的聚合，究竟何种聚合机制占主导地位，尚需后续工作进一步研究。



(a)复合物加热至100°C，1小时
(b)复合物加热至200°C，1小时
(c)复合物加热至250°C，1小时
(d)聚丙烯酰胺

图4　热处理后的高岭土—丙烯酰胺复合物及聚丙烯酰胺的IR谱

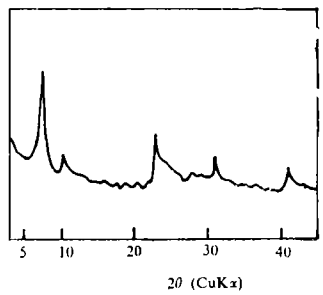
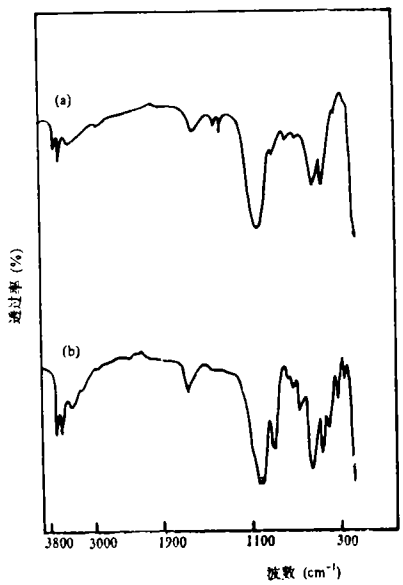


图5　250°C、1小时热处理后的高岭土—丙烯酰胺夹层复合物的XRD图谱



(a) 高岭土—聚丙烯酰胺复合物水洗30分钟后
(b) 高岭土—丙烯酰胺复合物水洗30分钟后

图6　红外吸收光谱

4 结　论

通过丙烯酰胺对高岭土-DMSO中间复合物的置换反应，成功地将丙烯酰胺单体引入高岭土层间，并经过250℃，1小时的热处理完成了单体在层间的聚合。IR研究表明有机物与高岭土外羟基可能以氢键方式相互作用；XRD也表明高岭土d_{001}值因有机物的夹入而增大。高岭土—聚丙烯酰胺复合物结构稳定　经30分钟水洗结构不致破坏。

参 考 文 献

1 Greenland D J. J Colloid Sci, 1963; 18: 647-664
2 Blumstein R, Blumstein A, Parikh K K. Appl Polym Symp, 1974; 25: 81-88
3 Durand B, Pellet R, Fripait J J. Clays and Clay Miner, 1979; 27: 129
4 Oya A, Omata Y, Otani S. J Mater Sci, 1985; 20(2): 516-523
5 Naohiro Sonbe, Takashi Kyotani. Carbon, 1988; 26(4): 573-578
6 Sugahara Y, Kitano S, Kuroda K. Clays and Clay Miner. 1988; 36: 343-348
7 Olejnik S, Aylmore L A G, Posner A M, Quirk J P. J Phys Chem, 1968; 72(1): 241-249
8 Fripiat J J, Leonar A, Uytterhoeven J B. J Phys Chem, 1965; 69: 3274-3279
9 Njopwouo D, Roques G, Wandji R. Clay Minerals, 1988; 23: 35-43

PREPARATION OF KAOLINITE-ACRYLAMIDE INTERCALATION COMPOUND

Li Weidong Huang Jianguo Xu Chenghuang

(Institute of Material Physical Chemistry, Hua Qiao University)

Abstract Chemical Analysis, Infrared Spectroscopy(IR) and X-Ray Diffraction(XRD) have been used to study the preparation process of kaolinite-polyacrylamide intercalation compound. Acrylamide monomer was intercalated by displacing DMSO from kaolinite-DMSO intercalation compound. IR spectroscopy showed the formation of hydrogen bonds between the organic molecules and the external hydroxyls of kaolinite. When the organic molecules were intercalated, XRD pattern showed the increasing of the basal spacing of kaolinite. After the kaolinite-acrylamide intercalation compound was properly heated, the polymerization of acrylamide monomer between the layers of kaolinite was completed. The resulted kaolinite-polyacrylamide intercalation compound was resistant to decomposition by water washing.

Key words kaolinite, intercalation compound, formation, polyacrylamide polymerization

（上接第22页）

该切割样品取自16000升贮罐，在美国1963年制造和埋设，25年后的1988年为试验而挖出，系采用手糊法制造（用间苯型树脂）。该展示说明FRP究竟是多么耐腐蚀和耐久性多么优良的材料，对参观者有强烈的吸引力。

各应用部门受重视的制品有：**建设器材**方面，出光NSG公司展出的利用信和工程公司X-片材的不用蝶角混凝土模框系统；日本板硝子公司的把金属加工用玻璃本质用作胶衣的大浴槽及玻璃瓦片等。

贮罐容器方面，日邦产业公司用昭和高分子公司的RTM用低收缩性树脂以RIV法成型的机器壳体（1000×1380mm，重约6公斤）；日东电工公司的真空浸渍交叉卷绕成型的止动接头（超高压电缆用接头）。

汽车车辆方面，①运输省船舶技研的FRP低温恒温器模型；②铁道综合技术研究所的FRP台车（照片展板）；③GKN日本公司的丰田标志Ⅱ等所采用的CFRP/FW制驱动轴。

能源环境方面，三菱重公业公司展出的用CFRP制造的飞机尾锥和直升机桨叶；日本钢管公司由东京瓦斯公司订货的天然气用混杂高压气罐。

酚醛FRP制品展台，使用三维立体中空纤维制品“Parabeam”的夹层板（蝶理公司）；住友贝克赖特公司在JR东日本成田快车订货的实绩基础上，又接受JR北海道游览快车号用窗框护边等订货。

此外，UM玻璃公司展出的立体中空玻璃织物及其成型件样品也受到重视。

塑料产业资材新闻社颁布了带说明的展示品相集，每套三万日元（核人民币2320元）。

申 摘译自EPJ第554号