

龙岩高岭土的苯乙烯原位聚合插层的 FTIR 和 XRD 研究

郭勇¹, 郑玉婴^{2*}, 龙海¹, 葛亮¹, 李峰¹

1. 福州大学化学化工学院, 福建 福州 350108

2. 福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350108

摘要 以福建龙岩高岭土为主要原料, 用沉降的方法得到平均粒径为 1.75 μm 的沉降高岭土。用 DMSO 插层高岭土, 后用苯乙烯单体取代前驱体中的 DMSO 分子, 产物经四氯化碳洗涤后, 在马弗炉中 270 $^{\circ}\text{C}$ 本体聚合 2 h 得到高岭土/聚苯乙烯复合物。红外在 1 453, 1 499 和 1 606 cm^{-1} 的吸收振动峰证明了聚苯乙烯的存在。XRD 结果显示高岭土层间距 0.712 nm, 苯乙烯聚合后片状结构已经被剥离。热重显示聚苯乙烯占复合物质量的 40%, 还有约 5% 的未除去 DMSO 和 4.8% 的羟基, 估算出高岭土: 聚苯乙烯=1.375: 1(质量比)。扫描电镜也验证了这种剥离。

关键词 高岭土; 插层; 苯乙烯; 原位聚合; FTIR; XRD

中图分类号: TQ170 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)01-0099-04

引言

最近几十年来, 纳米层状硅酸盐材料引起了科学工作者的广泛关注^[1], 其中蒙脱土的研究已经取得了一定的进展, 但是资源更丰富, 成本低廉的高岭土, 却因为层间离子交换量低被人们所忽视。高岭土具有典型的层状硅酸盐结构, 其晶体结构是由硅氧四面体片层和铝氧八面体片层在 C 轴方向上作周期性交替排列而形成的层状结构, 其层间作用力较强, 可交换的阳离子少, 无膨胀性, 所以与蒙脱土比其较难与有机物发生插层反应。目前仅有醋酸钾、尿素、胍、二甲基亚砜(DMSO)等少数几种化合物可以直接插入高岭土层间, 其他分子如: 丙二醇、聚乙二醇等则只能通过夹带或者取代高岭土层间的小分子来实现^[2]。

高岭土的二次插层近年来也取得了一定的进展。Elbokl 等分别以 DMSO 和 NMF 为前驱体成功将环状酰亚胺插入高岭土层间, 层间距由 0.72 nm 扩大到 1.23 nm^[3]。张生辉等同样以 DMSO 为前驱体将苯甲酰胺熔融插层到层间, 间距由 0.717 nm 膨胀到 1.437 nm^[4]。

本实验采用福建龙岩高岭土, 先按照 Stokes 定律沉降纯化高岭土。然后用沉降土制备高岭土/DMSO 前驱体, 再用苯乙烯(St)取代高岭土层间的 DMSO, 并实现苯乙烯在高岭

土层间的原位聚合。

1 实验部分

1.1 主要原料

高岭土: 工业级, 未煅烧 1 250 目, 福建龙岩高岭土有限公司; 二甲基亚砜(DMSO): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 苯乙烯(St): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司, 减压蒸馏除去阻聚剂。

1.2 高岭土的纯化

按照 Stokes 定律 $f = 6\pi\eta r v$, 假设粒子做匀速运动 $f = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g$, 得出半径为 r 的粒子沉降 h 的深度需要的时间 $t = \frac{9\eta h}{2g(\rho - \rho_0)r^2}$ 。

称取 200 g 高岭土原土和 4 L 水放入反应釜中, 搅拌 8 h 后移入 5 L 窄口瓶中, 沉降 12 h, 取液面下 10 cm 的液体。抽滤, 干燥, 研磨后得理论粒径为 2 μm 沉降高岭土。

1.3 聚苯乙烯插层高岭土的制备

1.3.1 高岭土/DMSO 前驱体的制备

称取 10 g 沉降高岭土, 悬浮于 120 mL 的 DMSO 和 12 mL 去离子水的混合溶液中, 90 $^{\circ}\text{C}$ 下超声 4 h, 抽滤, 产物于

收稿日期: 2011-05-11, 修订日期: 2011-08-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(20772016), 国家科技部科技人员服务企业项目(292009GJC40029)和福建省科技创新平台建设计划项目(2010H2005)资助

作者简介: 郭勇, 1982 年生, 福州大学化学化工学院博士研究生

* 通讯联系人 e-mail: yzhang@fzu.edu.cn, inuyacha@163.com

60 °C 烘干 48 h, 制得高岭土/DMSO 插层复合物。

1.3.2 高岭土/St 的制备

称取 1 g 预插层体和苯乙烯混合, 室温磁力搅拌 3 h, 过滤, 将固体用 20 mL 四氯化碳浸泡, 磁力搅拌 30 min 以除去高岭土表面吸附的苯乙烯分子。过滤后得到高岭土/St。

1.3.3 高岭土/PS 的制备

将高岭土/St 置于烘箱中, 270 °C 加热原位聚合 2 h, 得到高岭土/聚苯乙烯插层复合物。

1.4 测试表征

1.4.1 激光粒度测试

采用济南微纳公司产 Winner2000Z 智能激光粒度仪, He-Ne 激光器 (632.8 nm), 量程使用 0.6~120 μm , 以去离子水为分散介质。

1.4.2 FTIR 测试

使用美国 Perkin-Elmer 公司的 Lambda 900 傅里叶红外光谱仪, KBr 压片, 扫描范围 4 000~400 cm^{-1} 。

1.4.3 X 射线衍射分析(XRD)

采用日本理学公司 MiniFlexII 型 X 射线衍射仪, Cu K α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 20 mA, 扫描角度 5°~60°, 扫描速度 2 °C · min⁻¹。

1.4.4 热分析测试(Tg)

采用美国 TA 公司 SDT Q600 热重分析仪, 在氮气保护下, 升温速率 15 °C · min⁻¹, 测量范围室温到 800 °C。

1.4.5 场发射扫描电镜测试(SEM)

采用捷克 FEI Electron Optics B.V 公司生产的 Nova NanoSEM 230 场发射扫描电子显微镜, 对样品表面真空镀膜后, 观察表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 激光粒度测试

图 1 是龙岩高岭土原土和纯化高岭土的粒度分析。结果显示高岭土原土的粒径范围是 0.84~49.43 μm , 平均粒径 5.69 μm 。经过纯化后高岭土的粒径范围变成 0.69~5.86 μm , 平均粒径 1.75 μm 。这说明经过纯化以后高岭土的粒径变小, 范围变窄, 粒径分布均一。

2.2 红外光谱分析

图 2 为高岭土和 DMSO 插层后高岭土的红外谱图。可以看出 DMSO 插层后高岭土的内表面羟基 3 698 cm^{-1} 的强度大幅度减弱, 同时在 3 538 和 3 505 cm^{-1} 处出现两个新峰。在 3 025 和 2 938 cm^{-1} 出现 C—H 键的对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰; 在 1 432 和 1 316 cm^{-1} 出现 C—H 键的变形振动峰。在 1 038 cm^{-1} 出现 S=O 键的伸缩振动峰。这些都说明 DMSO 分子已经插入高岭土层间^[4]。

图 3 为高岭土和聚苯乙烯原位聚合插层后高岭土的红外谱图。在 1 381 和 2 920 cm^{-1} 出现了一CH₃ 和一CH₂ 的吸收峰, 它们是苯乙烯中的基团; 此外还出现了苯环的特征吸收峰 1 453, 1 499 和 1 606 cm^{-1} 、苯环的 C—H 面外弯曲振动吸收峰 698 cm^{-1} 。

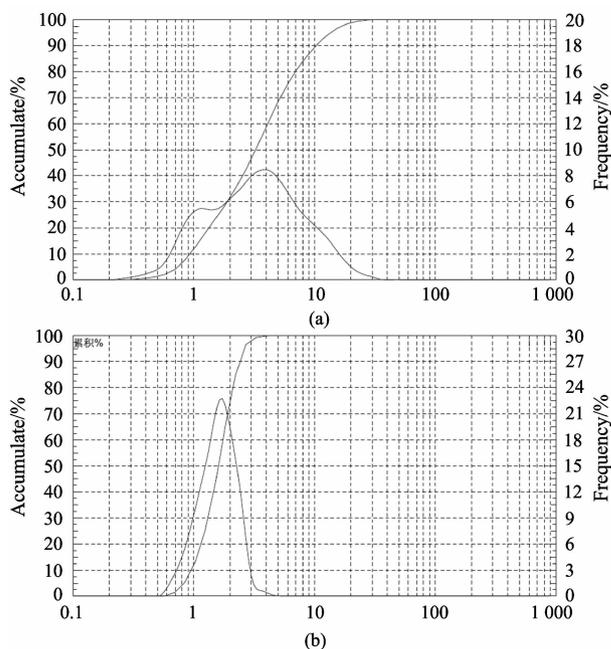


Fig. 1 Particle size distribution of kaolin (a) and purified kaolin (b)

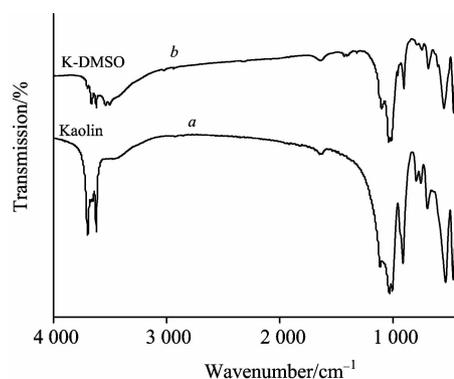


Fig. 2 FTIR spectra of a Kaolin and b Kaolin-DMSO

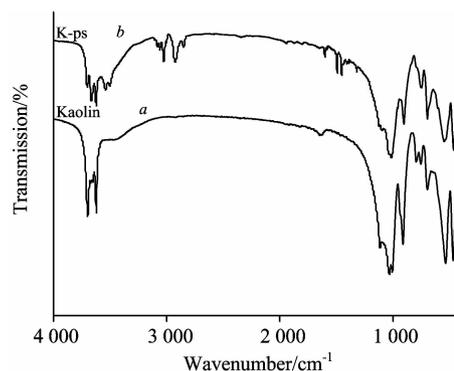


Fig. 3 FTIR spectra of a Kaolin and b Kaolin-PS

2.3 XRD 分析

高岭土的层状结构是由硅氧四面体和铝氧八面体延 c 轴方向堆砌而成, XRD 中的 d_{001} 值可以直接反映层间距的变

化。图 4(a)中的 d_{001} 是 0.712 nm, 经过 DMSO 插层过后其层间距扩大为 1.120 nm。表明插入 DMSO 后, 高岭土的层间距变大; 原始高岭土与 DMSO 插层后的高岭土 d_{001} 面的衍射角分别为 $2\theta=12^\circ$ 和 $2\theta=8^\circ$, 根据布拉格方程, 衍射角变小,

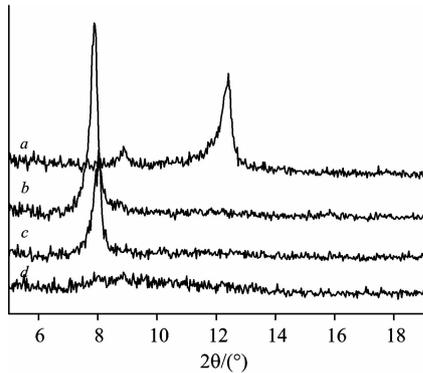


Fig. 4 XRD spectra of a purified Kaolin, b K-DMSO, c K-St and d K-PS

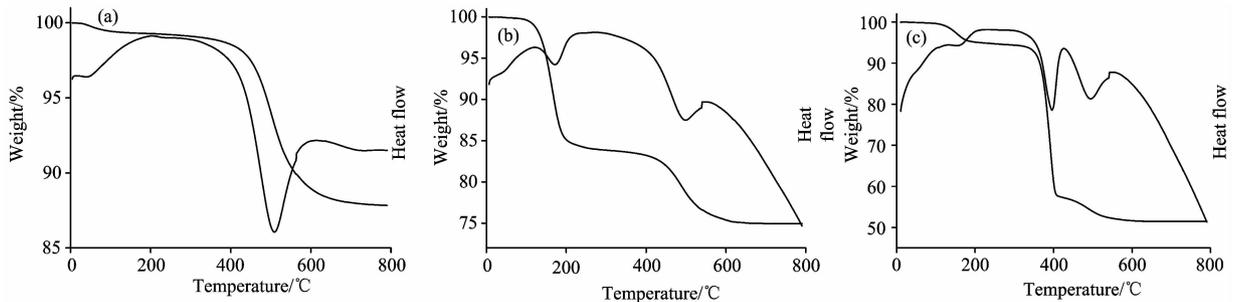


Fig. 5 TG and DTG curves of (a) purified Kaolin, (b) K-DMSO, (c) K-PS

2.5 扫描电镜观察

图 6 是未插层高岭土和经过聚苯乙烯插层后的高岭土的

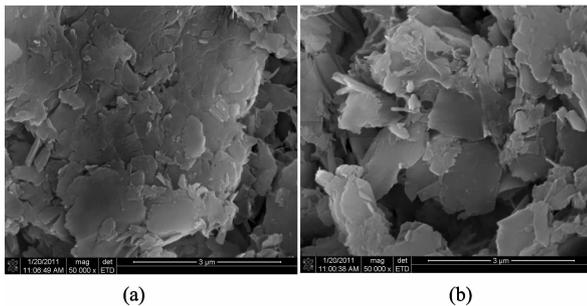


Fig. 6 The SEM microphotographs of purified Kaolin (a) and K-PS (b)

也表明层间距增大; 其 d_{001} 面衍射峰尖锐, 表明 DMSO 分子在高岭土层间高度定向排列, 这与 Gardolinski 等的报道一致^[5]。经过苯乙烯置换后 2θ 角向右偏移 d_{001} 变为 1.100 nm, 原位聚合过后, 基本无衍射峰存在, 说明片状结构已经被剥离。

2.4 热分析

在图 5(a)中可以看出沉降高岭土只有一个明显的失重台阶位于 500~600 °C 之间, 这是高岭土失去层间的结晶水, 失重率为 12%。在 100 °C 左右有一个微小的失重, 是由于吸附水未除净。在图 5(b)中可以看出在 172 和 496 °C 有两个明显的吸热峰, 172 °C 的吸收峰主要是脱去 DMSO, 失重率为 14%; 496 °C 的吸收峰为脱羟基阶段, 失重率为 11%。由图 5(c)可以看出复合物在 400 °C 有一个强烈的失重台阶, 失重率 40%, 这是插入高岭土层间的聚苯乙烯分解所致。另外还有约 5% 的 DMSO 未除去和 4.8% 的羟基。可估算出高岭土: 聚苯乙烯=1.375:1(质量比)。

扫描电镜照片。可以看出, 与未插层高岭土对比经过聚苯乙烯插层后的高岭土粒度变小而且均一性好, 高岭土片层间距离增大, 片层变薄, 层厚达到纳米级别。这说明聚苯乙烯已经插入高岭土层间。

3 结 论

(1) 经过沉降可以得到粒径分布均匀, 平均粒度为 1.75 μm 的高岭土。

(2) 以 DMSO 为前驱体可以将苯乙烯插入高岭土层间 $d_{001}=1.100$ nm。苯乙烯原位聚合后可以实现高岭土的剥离。

(3) 由热重可以算出聚苯乙烯插层高岭土复合物中苯乙烯和高岭土的质量比为 1:1.375。

References

- [1] LeBaron P C, Wang Z, Pinnavaia T J. *Applied Clay Science*, 1999, 15(1-2): 11.
- [2] Komori Y, Enoto H, Takenawa R, et al. *Langmuir*, 2000, 16(12): 5506.
- [3] Elbokl T A, Detellier C. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 323(2): 338.
- [4] ZHANG Sheng-hui, QIANG Ying-huai, OU Xue-mei, et al(张生辉, 强颖怀, 欧雪梅, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2009, 29(8): 2067.
- [5] Gardolinski J E, Ramos L P, de Souza G P, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 221(2): 284.

Intercalation of Polystyrene in Kaolin *via in-situ* Polymerization

GUO Yong¹, ZHENG Yu-ying^{2*}, LONG Hai¹, GE Liang¹, LI Feng¹

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China

2. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China

Abstract The synergistic stabilization effect of different metal lanolin fatty acids as natural-based thermal stabilizers for poly(vinyl chloride) (PVC) including calcium lanolin fatty acid (Calan₂), zinc lanolin fatty acid (Znlan₂) and Lanthanum lanolin fatty acid (Lalan₃) were studied. The processability of PVC was tested by torque rheometer, the mechanical properties were studied by universal testing machine, and the coupling effect of product in PVC/CaCO₃ was also researched. The results indicated that the properties of Lan/Zn stabilizer was better than Ca/Zn stabilizer and compound lead salt except static stability and dynamic stability.

Keywords Kaolin; Settlement; Intercalation; Polystyrene; *In situ* polymerization

(Received May 11, 2011; accepted Aug. 18, 2011)

* Corresponding author