

# 高岭石层面羟基的硅烷嫁接改性机理

杨淑勤<sup>1,2</sup>, 何宏平<sup>1\*</sup>, 袁鹏<sup>1</sup>, 朱建喜<sup>1</sup>, 覃宗华<sup>1,2</sup>, 刘冬<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

高岭石  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  是一种 1:1 型的层状硅酸盐矿物, 其结构单元层由一层  $[\text{SiO}_4]$  四面体片和一层  $[\text{AlO}_6]$  八面体片组成, 因此高岭石片层具有两种不同性质的表面: 硅氧烷底面和羟基底面。高岭石的羟基底面为硅烷嫁接提供了场所, 通过八面体片上的羟基与有机硅烷发生缩合形成 Al-O-Si 共价键, 嫁接后的高岭石材料较之高岭石插层材料将具有更高的热稳定性和化学稳定性。但是, 由于高岭石层间不具有可交换的阳离子, 且层间具有较强的氢键作用力, 因此, 插层或内表面的改性比较困难。一般情况下, 只有片层边缘断键产生的 Al-OH 或 Si-OH 才能与有机硅烷发生嫁接反应。目前, 用于高岭石层间改性所用的有机物多为小分子的多元醇、二乙醇胺、三乙醇胺、缩水甘油、咪唑阳离子等, 而高岭石层间有机硅烷嫁接改性的研究报道尚为鲜见。本文初步探讨了  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷对高岭石层面羟基进行嫁接改性的机理, 为探索高岭石有机改性的新方法提供了思路。

本研究以茂名高岭土为原料, 首先采用二甲亚砜(DMSO)插层以降低高岭石层间作用力, 继而对其层间表面和外表面进行  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷( $\gamma$ -APTS)嫁接改性。利用 X 射线衍射(XRD)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)及热重分析(TG-DTG)等技术对嫁接产物进行了结构和性能的研究, 考察两种不同反应温度条件下有机硅烷嫁接高岭石的模式。

XRD 结果显示 DMSO 插层后, 高岭石  $d_{001}$  值增大到 1.12 nm, 表明 DMSO 插入了高岭石的层间。在 175 °C 条件下硅烷化反应后, 反应产物在  $d$  值分别为 1.827 和 0.998 nm 的位置出现了新

衍射峰; 而经 220 °C 硅烷化反应后, 仅出现  $d$  值为 0.971 nm 的新衍射峰。两种硅烷化之后的样品中, 由 DMSO 插层产生的 1.12 nm 衍射峰消失, 这说明  $\gamma$ -APTS 均完全取代 DMSO 进入了高岭石层间, 导致高岭石层间距的变化, 并且  $d$  值变化明显受嫁接反应温度的影响。220 °C 条件下的有机硅烷嫁接产物的层间域高度与一个  $\gamma$ -APTS 分子水解后形成的有机硅醇单体大小相近, 说明高岭石层间是单分子的  $\gamma$ -APTS 嫁接模式; 175 °C 条件下的有机硅烷嫁接产物的  $d_{001}$  值表明, 硅烷嫁接到高岭石 [Al-OH] 片层后, 相互之间又在  $c$  轴方向发生进一步的缩合。

FTIR 谱显示, 在低频处产生了 3540 和 3504  $\text{cm}^{-1}$  的  $\text{S}=\text{O}\cdots\text{OH}$  振动吸收, 这表明高岭石经 DMSO 插层后, DMSO 分子与高岭石的内表面羟基形成了氢键。嫁接反应后, 氢键振动峰消失, 这也证明了硅烷化后, 高岭石层间的 DMSO 分子已被  $\gamma$ -APTS 置换。在 175 °C 条件下的有机硅烷嫁接产物的红外谱图中, 原土的 3654  $\text{cm}^{-1}$ 、3669  $\text{cm}^{-1}$  内表面羟基振动峰发生耦合并在 3662  $\text{cm}^{-1}$  位置出现了新的振动峰; 对于 220 °C 条件下的有机硅烷嫁接产物, 通过对其红外光谱进行分峰拟合, 可以断定 3669  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰消失, 而另外两个内表面羟基峰位置较之高岭石原土相应的振动峰没有变化, 表明 3669  $\text{cm}^{-1}$  的内表面羟基是最容易发生反应的位置。在上述两个温度条件下, 高岭石的 [Al-OH] 内羟基伸缩振动和内羟基弯曲振动较原土均没有变化, 938  $\text{cm}^{-1}$  内表面羟基弯曲振动峰消失, 暗示嫁接反应主要发生在内表面羟基位置。175 °C 的嫁接产物中可以观察到 2978  $\text{cm}^{-1}$ - $\text{CH}_3$  反对称伸缩振动峰、2930  $\text{cm}^{-1}$ - $\text{CH}_2$  反对称伸缩振动峰以及 1600 ~ 1300  $\text{cm}^{-1}$  区间一系列的 C-H 键弯曲振动吸收峰、1551  $\text{cm}^{-1}$  N-H 键弯曲振动吸收峰; 220 °C 的反应样品中  $\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2$  反对称伸缩吸收峰分别出现在 2978  $\text{cm}^{-1}$  和 2939

基金项目: 国家自然科学基金(编号: U0933003); 国家杰出青年基金(编号: 40725006)

作者简介: 杨淑勤, 女, 1981 年生, 博士研究生, 研究方向矿物材料学。E-mail: yangshuqin@gig.ac.cn

\* 通讯作者, E-mail: hehp@gig.ac.cn

$\text{cm}^{-1}$ , 还有明显的  $2906 \text{ cm}^{-1}$ - $\text{CH}_3$  对称伸缩振动峰。此外, 两个样品中的 Si-O-Si 伸缩振动峰较原土向低波数漂移、Si-O-Al 则是趋向于向高波数漂移, 说明 APTS 嫁接到了高岭石表面的硅醇基和铝醇基位置。

TG-DTG 曲线表明, DMSO 插层高岭石产物中 DMSO 的热分解从  $124 \text{ }^\circ\text{C}$  开始, 到  $278 \text{ }^\circ\text{C}$  结束, 最大失重峰出现在  $212 \text{ }^\circ\text{C}$  附近。 $\gamma$ -APTS 嫁接高岭石,  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  的嫁接产物中, 均观察到 4 个失重台阶, 对应的吸热峰位置分别为  $91 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $265 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $404 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $515 \text{ }^\circ\text{C}$  附近。第一个失重范围为  $50 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , 归属于嫁接产物中物理吸附水或  $\gamma$ -APTS 的脱失;  $150 \sim 320 \text{ }^\circ\text{C}$  范围的失重可归属为高岭石层间以氢键连接的、以交联结构存在的  $\gamma$ -APTS 的分解, 它的热稳定性比与高岭石铝羟基层面成共价键嫁接的  $\gamma$ -APTS 要低很多,  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  样品在此范围的失重量分别是  $8.14\%$  和  $2.08\%$ ;  $320 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$  范围的失重对应于嫁接在高岭石 Al-OH 或 Si-OH 位置, 成共价键存在的  $\gamma$ -

APTS 的分解,  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  样品在此范围的失重量分别是  $2.37\%$  和  $3.36\%$ ;  $450 \sim 620 \text{ }^\circ\text{C}$  范围归属于未参与嫁接反应的高岭石 [Al-OH] 的脱羟基失重。以上 TG-DTG 分析说明, 温度对嫁接反应的有着显著影响,  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  反应条件下, 有利于嫁接后有机硅烷相互间的进一步缩合, 导致总嫁接量的增加; 而  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  反应条件下, 有机硅烷与高岭石 Al-OH 或 Si-OH 的嫁接率大于  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  的嫁接产物, 但是由于  $\gamma$ -APTS 呈单层分子嫁接的形式存在, 分子间没有或极少进一步缩合形成交联结构, 总的嫁接量反而不高。

综合以上分析, 表明  $\gamma$ -APTS 已经成功嫁接在高岭石层面羟基, 从而引起高岭石层间域的增大。温度对嫁接效果有着显著影响, 在有机硅烷沸点以上的温度条件下,  $\gamma$ -APTS 是以单分子层嫁接而存在于高岭石层间; 在低于有机硅烷沸点的温度条件下,  $\gamma$ -APTS 嫁接在高岭石层间, 并在 c 轴方向进一步缩合, 得到更大的层间域和嫁接量。