

文章编号: 1000-4734(2012)04-0468-07

γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 与高岭石层间表面羟基的嫁接反应机理

杨淑勤^{1,2}, 袁鹏^{1*}, 何宏平¹, 刘冬¹, 覃宗华¹, 朱建喜¹

(1. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室 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)

摘要: 采用 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 对不同有序度高岭石的层间表面羟基进行嫁接反应。应用 XRD、FTIR、热分析、元素分析等表征手段对产物进行分析。结果表明: 高岭石经过二甲亚砜 (DMSO) 预插层后, 可与 APTES 反应得到嫁接产物。在相同反应温度下, 由于不同有序度高岭石中的 DMSO 插层分子脱嵌速率不同, 导致嫁接产物在嫁接程度上具有明显差异: 有序度高, 其嫁接程度高; 反之, 则嫁接程度低。

关键词: 高岭石; 有序度; 有机硅烷; 嫁接

中图分类号: P578.964; P579; TB383

文献标识码: A

作者简介: 杨淑勤, 女, 1981 年生, 博士研究生, 主要从事粘土矿物表面物理化学方面的研究. E-mail: yangshuqin@gig.ac.cn

有机硅烷嫁接改性的层状粘土矿物, 因兼具粘土矿物特有的吸附性、分散性、流变性、多孔性, 以及有机硅烷分子的多种功能团的反应活性, 在功能材料、吸附剂、纳米复合材料和环境工程材料等领域具有广阔的应用前景, 已成为近年来矿物学、材料学、环境科学研究的热点之一。

“嫁接”一词指的是有机或无机分子与粘土矿物颗粒外部或层间表面反应基团的局部缩合反应, 从而在嫁接分子与粘土基质之间形成共价键^[1]。目前有关于层状粘土矿物有机硅烷嫁接反应的文献报道, 主要集中在 2:1 型粘土矿物, 如蒙脱石^[2-4]、锂皂石^[5-7]、汉克脱石^[8]等。这类矿物具有较大的端面面积, 端面断键的存在有利于有机硅烷分子嫁接反应的进行。高岭石作为自然界中分布最为广泛的粘土矿物之一, 其结构类型为 1:1 型, 即其结构单元层是由一层 $[\text{SiO}_4]$ 四面体片和 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体片以共用氧原子连接而成。与 2:1 型粘土矿物相比, 它具有“暴露”的羟基底面。高岭石结构单元层之间以较强的氢键连接, 要获得嫁接产物, 必须克服其层间氢键作用力。经过预先插层后, 其他有机分子可以通过置换反应到达高岭石层间的羟基位, 使有机分子与其层面羟基的嫁接改性成为可能。2007 年,

Tonlé 等^[9]采用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷与 DMSO 插层高岭石反应, 实现了有机硅烷在高岭石层间的嫁接, 并探讨了该嫁接高岭石作为电化学感应器的潜在应用。Avila 等^[10]报道了 3-氨基丙基三乙氧基硅烷和 3-巯丙基三甲氧基硅烷嫁接高岭石。Guerra^[11]制备了 3-氨基丙基三乙氧基硅烷嫁接高岭石, 并用以吸附汞离子。Tonlé^[12]将 3-氯丙基三乙氧基硅烷与高岭石层间羟基嫁接, 再以硫化钠处理, 使-SH 取代-Cl, 然后用所制备的有机高岭石复合物用作电极吸附铅离子。

我国高岭土资源丰富, 矿床类型齐全, 不同成因、产地的高岭石在其晶体结构特征上存在差异。HI 指数 (Hinckley index) 是用以半定量判定高岭石有序度的指标^[13], 并被认为是高岭石的有机插层反应具有决定性影响^[14]。到目前为止, 高岭石的有序度对嫁接反应的影响尚未明确。本文选取 3 种不同有序度的高岭石, 进行有机硅烷嫁接反应, 探讨高岭石有序度差异对嫁接反应的影响, 这对矿物学、材料科学、环境科学有重要的理论价值和现实意义。

1 材料和方法

1.1 实验材料

实验所用茂名高岭石 (MKt) 购于高州高岭石公司, 北海高岭石 (BKt) 与佐治亚高岭石 (GKt)

收稿日期: 2012-04-02

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: U0933003; 41102022);

中国科学院知识创新工程项目 (KZCX2-YW-QN101)

*通讯作者, E-mail: yuanpeng@gig.ac.cn

分别采自广西北海和美国佐治亚州。3种高岭石具有不同的有序度,其HI指数分别列于表1。根据文献划分^[15],MKt和BKt为有序高岭石,而GKt可划分为较无序高岭石。 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)购自Sigma-Aldrich,纯度98%。二甲基亚砜(DMSO)、1,4-二氧六环、异丙醇购自国药集团化学试剂有限公司,所有药品均为分析纯,开封即用。

表1 三种高岭石的HI指数

Table 1. Hinckley index of kaolinite

样品	MKt	BKt	GKt
HI指数	1.135	0.963	0.551

1.2 实验方法

1.2.1 前驱体的制备

10 g高岭石(记为Kt)分散于60 mL $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (DMSO)和10 mL H_2O 混合溶液中,在150 °C下回流12~24 h,再将温度降至60 °C陈化12~24 h,然后以异丙醇洗涤、离心6次,产物置于60 °C干燥箱中烘干,研磨待用。3种高岭石原土经DMSO插层后的产物分别标记为:MKt-D、BKt-D、GKt-D。

1.2.2 APTES 嫁接样品

分别称取4 g DMSO插层高岭石前驱体(MKt-D、BKt-D、GKt-D)置于3个烧瓶中,通入 N_2 ,再加入20 mL $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (APTES),将温度分别升至175、185、195和220 °C,反应48~72 h得到嫁接高岭石样品。产物分别用异丙醇洗涤6次,置于80 °C烘箱中干燥24 h,研磨待测。嫁接样品分别标记为:MKt-D-A/□、BKt-D-A/□、GKt-D-A/□,□表示反应温度。

1.2.3 表征方法

样品的基面间距采用Brucker D8 Advance X射线衍射仪进行测定。射线源 $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154$ nm,操作电压40 kV,操作电流40 mA。扫描速率为1.0 (°)/min。扫描范围 2θ 为2°~30°。

红外光谱采用KBr压片法在Bruker VERTEX 70傅里叶变换红外光谱仪上测定。KBr片采用1.0 mg样品和80.0 mg KBr充分研磨、压制而成。光谱在室温下测定,测定范围为400~4000 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,扫描次数为64次。

TG-DTG曲线在NETZSCH STA 409热分析仪上进行测定。采用高纯氮气作为保护气和吹扫气,升温范围为30~1000 °C,升温速率为5 °C/min。

CHNS元素分析在Elementar Vario EL III Universal CHNOS元素分析仪上测定。

2 结果与讨论

2.1 XRD 特征

图1为3种高岭石原土及其DMSO插层复合物的XRD图谱。图谱显示3种高岭石原土在低角度未出现伊利石或蒙脱石等粘土矿物的X射线衍射峰,因此在之后嫁接样品的XRD分析中,可以排除此类粘土矿物的干扰。高岭石原土的 d_{001} 值为0.71 nm。经过DMSO插层后,高岭石片层间的氢键被打破,客体分子的进入使得高岭石的 d_{001} 值增大到1.12 nm。对于北海高岭石与佐治亚高岭石,由于其有序度低,插层反应时间需要相应延长,才能获得较高的插层率。根据插层率公式计算^[16],3种DMSO插层高岭石复合物的插层率均在94%以上。

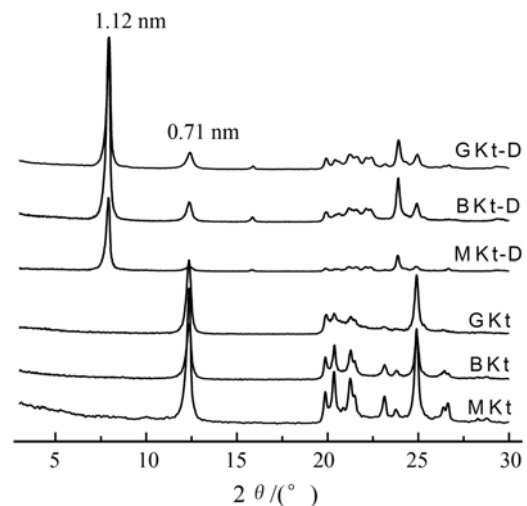


图1 高岭石原土及DMSO插层复合物的XRD图谱
Fig. 1. XRD patterns of kaolinite and the kaolinite-DMSO intercalation compounds.

图2显示的是APTES嫁接茂名高岭石、北海高岭石和佐治亚高岭石的XRD图谱。APTES嫁接高岭石后,第一个明显特征是DMSO插层高岭石形成的1.12 nm衍射峰消失,其次是新的衍射峰出现。在MKt-D-A/175样品中,在 $d=1.73$ nm和近1.00 nm处有2个强度较弱的衍射峰,其形

状宽且不对称;在 MKt-D-A/185 样品中,其 XRD 衍射峰的变化与 MKt-D-A/175 相似,其低角度出现的衍射峰 $d=1.81$ nm。这 2 个样品中,近 1.00 nm 处的衍射峰实际上为多重峰,包含 DMSO 插层高岭石所形成的基面衍射峰,说明这两者中残余较多的 DMSO 分子。随反应温度上升,近 1.00 nm 处的衍射峰强度、形状和对称程度加强。195 °C 反应获得的样品在该区域衍射峰变为单峰,即 MKt-D-A/195 样品中,新增的衍射峰 $d=1.89$ 和 1.00 nm,峰形强且对称。在 MKt-D-A/220 在 XRD 图谱中,仅出现 $d=1.00$ nm 强且对称的衍射峰。BKt-D-A/175 显示 2 个新的衍射宽峰,分别在 1.52 和 1.00 nm 处。BKt-D-A/175、BKt-D-A/185 和 BKt-D-A/220 中,则只有 1.00 nm 处有新衍射峰。GKt-D-A/175、GKt-D-A/185 和 GKt-D-A/220 除了 1.00 nm 的新衍射峰,在低角度亦出现分别为 1.87、1.74 和 2.00 nm 的衍射峰;GKt-D-A/195 则仅有 1.00 nm 的新衍射峰。

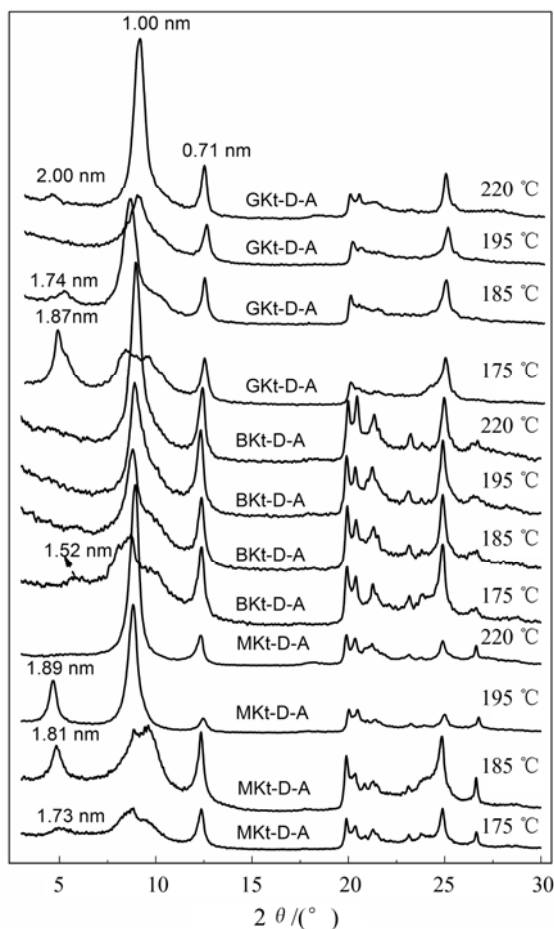


图2 高岭石-APTES 嫁接复合物的 XRD 图谱

Fig. 2. XRD patterns of APTES-grafted kaolinites derivatives.

APTES 水解单体的最小横截面直径约为 0.33~0.38 nm(由 material studio 软件测得),1.00 nm 衍射峰应是由 APTES 在高岭石层间呈平躺单分子层 (lateral-monolayer) 形式与层面羟基嫁接所形成。这种存在形式,是 APTES 嫁接高岭石结构的一种稳定形式。随着反应温度的升高,嫁接产物趋于形成这种稳定结构。样品中 1.52~2.00 nm 的层间距,是由高岭石层间 APTES 和残余 DMSO 共存所导致,这种结构反映了一种假双层的排布方式 (pseudo-bilayer arrangement)。APTES 与高岭石层面羟基发生嫁接反应后,层间残余的 DMSO 分子与 APTES 分子的氨基头形成氢键,从而在层间形成假双层的排布方式。

在嫁接反应中,DMSO 插层分子从高岭石层间扩散出来的速率与 APTES 分子进入高岭石层间的速率应该匹配,从而避免片层的塌陷。以嫁接产物中产生的新 d 值强度与样品中残余高岭石 d_{001} 值强度百分比表示嫁接程度,从 XRD 图谱中可以看到,在相同反应温度条件下,DMSO 插层客体分子从低有序度的高岭石片层中扩散出来的速率大于 APTES 进入片层的速率,从而导致样品嫁接完全程度有着明显差别。以 220 °C 反应获得的样品为例,MKt-D-A/220、BKt-D-A/220、GKt-D-A/220 中,嫁接程度分别为 92%、72%和 76%。

2.2 FTIR特征

2.2.1 O-H 振动吸收峰

高岭石原土中,3697、3669、3653 和 3621 cm^{-1} 吸收峰为羟基伸缩振动特征峰(图 3a, Kt)。其中,3697、3669、3653 cm^{-1} 归属为内表面羟基的振动吸收峰,3621 cm^{-1} 为内羟基伸缩振动峰。高岭石经 DMSO 插层后(图 3a, Kt-D),复合物在位于 3540 和 3504 cm^{-1} 处出现 $\text{S}=\text{O}\cdots\text{OH}$ 振动特征吸收峰。此外,3669 和 3653 cm^{-1} 处的内表面羟基伸缩振动峰因受到客体分子的扰动,被 3663 cm^{-1} 处的新峰所取代。而原土中 914 cm^{-1} 处的内羟基弯曲振动峰由于受到嵌入四面体片硅氧六元环的甲基的干扰,其峰值漂移至 906 cm^{-1} (图 3c, Kt-D)。APTES 嫁接高岭石样品的傅里叶红外光谱图中,由于受到嫁接分子的影响,高岭石的羟基振动吸收峰出现显著变化(图 3a, Kt-D-A/185、Kt-D-A/220)。DMSO 插层高岭石与 APTES 在设定温度下反应后,3540 和 3504 cm^{-1} 的 $\text{S}=\text{O}\cdots\text{OH}$ 振动吸收峰消失。这说明了硅烷化反应后,高岭

石层间的 DMSO 分子已被 APTES 置换或者处于远离高岭石内表面羟基的位置, 不再与高岭石内表面羟基之间存在氢键连接。在 4 个设定反应温度获得的 APTES 嫁接样品中, 3669 cm^{-1} 吸收峰消失。另外 2 个内表面羟基伸缩振动吸收峰 3697 、 3653 cm^{-1} 较之高岭石原土振动峰位置没有变化, 强度则明显降低, 表明 3669 cm^{-1} 的内表面羟基最容易受到嫁接反应的影响。在硅烷化样品中, 高岭石的 Al-OH 内羟基伸缩振动吸收峰 3621 cm^{-1} 和内羟基弯曲振动吸收峰 914 cm^{-1} 较原土均没有变化。 937 cm^{-1} 内表面羟基弯曲振动峰消失, 表明嫁接反应主要发生在内表面羟基位置。

2.2.2 C-H、N-H 振动吸收峰

高岭石经 DMSO 插层后, 复合样品红外光谱图中出现 3022 、 2936 cm^{-1} 的 $-\text{CH}_3$ 反对称与对称伸缩振动吸收峰 (图 3a, Kt-D), 以及 1429 、 1405 、 1385 和 1318 cm^{-1} 的 $-\text{CH}_3$ 变形振动吸收峰。APTES 嫁接高岭石样品的红外光谱图中 (图 3a、c, Kt-D-A/185、Kt-D-A/220), 出现 2978 和 2938 、 2936 cm^{-1} 的 $-\text{CH}_3$ 反对称伸缩振动峰和 2906 cm^{-1} 的 $-\text{CH}_2$ 反对称伸缩振动峰以及 $1300\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 区间一系列的 C-H 键弯曲振动吸收峰, 1557 cm^{-1} 弱吸收峰归属为 $\text{N}-\text{H}_2$ 弯曲振动吸收峰, 表明样品中存在有机硅烷。

2.2.3 Si-O/Si-O-Si/Si-O-Al 振动吸收峰

图 3c 显示的是高岭石、DMSO 插层高岭石及 APTES 嫁接高岭石样品 $400\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 范围的红外光谱图。高岭石原土中, 1100 cm^{-1} 归属为 Si-O 的平面对称伸缩振动, 而 1034 和 1009 cm^{-1} 为反对称伸缩振动。与 APTES 嫁接反应后, 1100 cm^{-1} 及 1009 cm^{-1} 吸收峰的相对强度减弱并向 1034 cm^{-1} 漂移, 3 个吸收峰趋于合并。

2.3 APTES 嫁接高岭石元素分析及热分析

图 4 为根据各嫁接样品的 C、N、S 元素分析, 以样品含 N 量和含 S 量计算得到的 APTES 负载量和 DMSO 残余量。MKt-D-A 系列随着反应温度的升高, APTES 负载量增加, 而 DMSO 减少。 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 反应获得的样品得到最大 APTES 负载量 (0.67 mmol/g), 和最小的 DMSO 残余量 (0.20 mmol/g)。BKt-D-A 系列和 GKt-D-A 系列中, DMSO 残余量亦随着反应温度的升高而减少, 但是如前分析, APTES 进入高岭石层间的速率与 DMSO 脱出速率不匹配, 导致这 2 个系列样品中, APTES 的负载量较低。BKt-D-A/175 和 GKt-D-A/175 中, 虽然具有相对较多的 APTES 负载量, 但应该主要为插层形式存在, 这可以从热分析测试中得到验证。

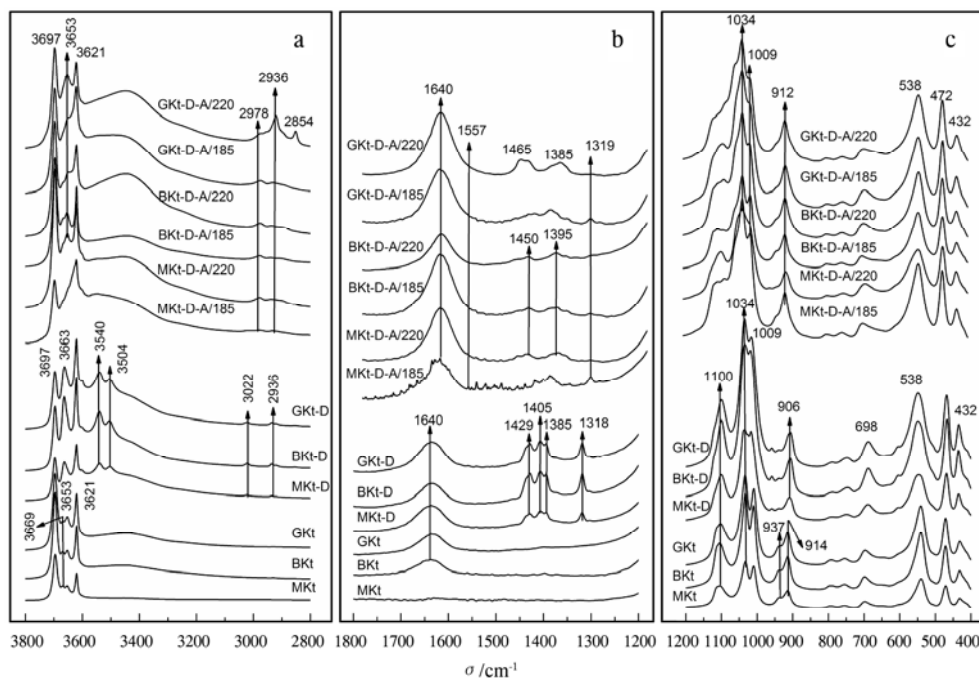


图 3 高岭石、DMSO 插层高岭石复合物及 APTES 嫁接高岭石复合物的 FTIR 图谱

Fig. 3. FTIR spectra of kaolinite, DMSO intercalated kaolinite and the APTES-grafted kaolinite derivatives.

DMSO 插层高岭石的 DTG 曲线显示,3 种高岭石羟基的最大失重峰分别位于 492、513 和 501 °C (图 5)。而 3 种 DMSO 插层高岭石复合物的羟基最大失重峰则分别在 488、496 和 496 °C, 其受插层客体分子的影响不大 (图 5, Kt-D)。层间 DMSO 客体分子在 150~280 °C 之间脱失, MKt-D、BKt-D、GKt-D 中 DMSO 插层客体分子的最大失重峰位置分别为 205、187 和 201 °C。

图 6 是 APTES 嫁接 3 种高岭石的 DTG 曲线。175、185 °C 反应获得的样品, 嫁接程度都较低, APTES 主要以分子插层的形式存在于高岭石层间, 在 DTG 曲线中, 体现为 260 °C 左右位置的失重峰。但是, 这一阶段的失重亦包含了样品

中残余 DMSO 分子的脱失, 层间 APTES 分子与 DMSO 分子之间存在氢键作用, 导致样品中 DMSO 脱失峰相比插层样品有所升高。385 °C 的失重峰是由于与高岭石层面羟基发生嫁接反应的 APTES 分解而产生。195、220 °C 反应获得的样品, 嫁接程度则比较高。在 MKt-D-A 系列、BKt-D-A 系列和 GKt-D-A 系列的 DTG 曲线中, 385、344 °C 的失重峰归属为嫁接 APTES 分子含 N 部分的分解脱失。而 400、408、414 和 419 °C 失重峰则归属为 APTES 丙基、乙氧基的热解脱失。此外, 样品中未参加嫁接反应的高岭石羟基的脱失峰出现在 475~491 °C 之间, 相比原土均有所降低, 这是由于嫁接反应消耗了羟基所致。

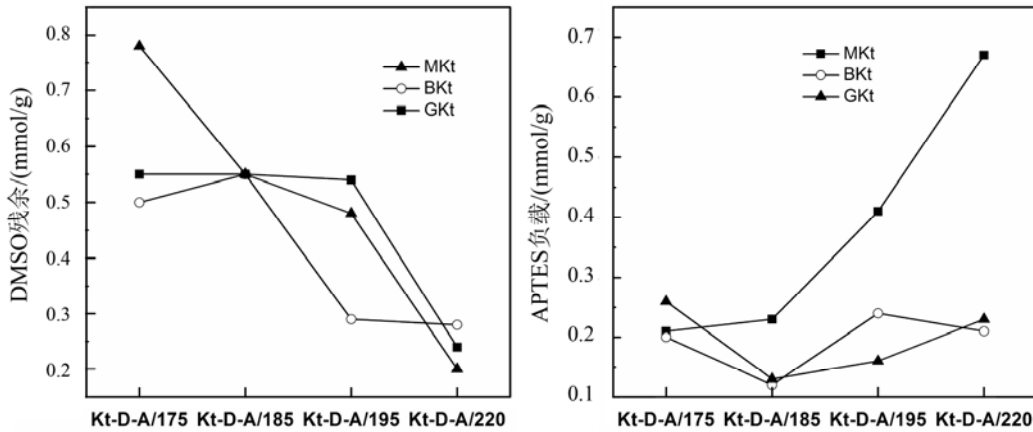


图 4 高岭石-APTES 嫁接复合物 DMSO 残余量和 APTES 负载量
Fig. 4. Sulfur and nitrogen contents in APTES- grafted kaolinites derivatives.

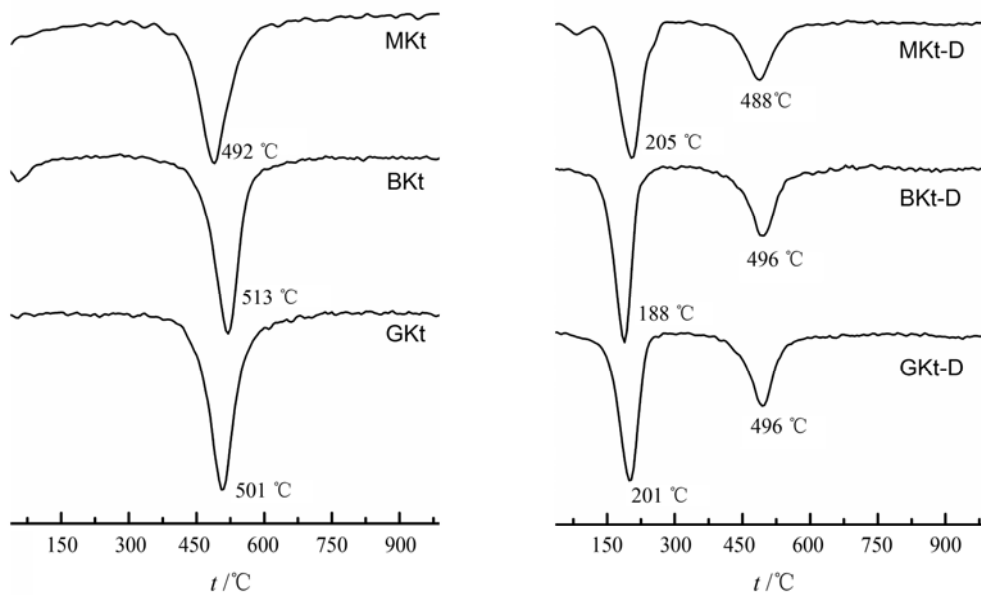


图 5 高岭石原土及 DMSO 插层高岭石复合物的 DTG 曲线
Fig. 5. DTG curves of kaolinite and DMSO intercalation compounds.

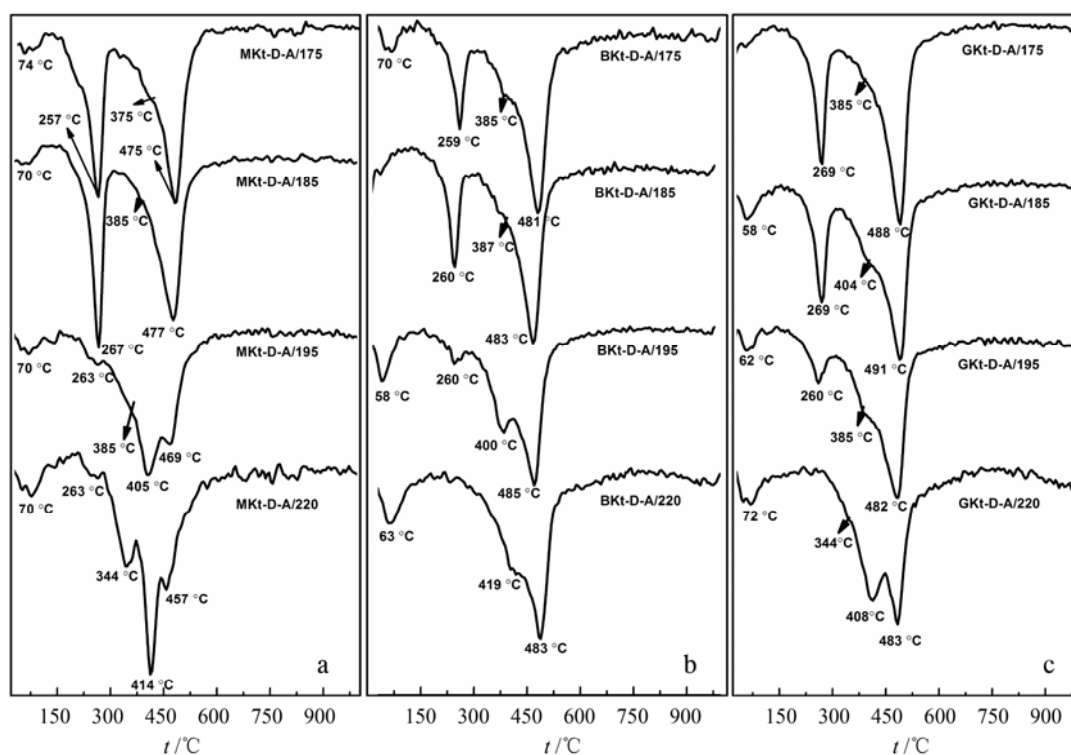


图6 高岭石-APTES 嫁接复合物的 DTG 曲线

Fig. 6. DTG curves of APTES- grafted kaolinites derivatives.

3 结论

不同有序度的茂名高岭石、北海高岭石和佐治亚高岭石经过 DMSO 预先插层后, 与 γ -氨丙基三乙氧基硅烷在设定温度下反应, 得到多种高岭石-有机硅烷嫁接产物。在所选择的 4 个反应温度中, 220 °C 反应得到的嫁接产物, APTES 分子在高岭石层间呈单层平卧的排布方式, 这种存在形式, 是 APTES 嫁接高岭石结构的一种稳定形式。

随着反应温度的升高, 嫁接产物趋于形成这种稳定结构。175、185、195 °C 反应得到的嫁接产物中, 所产生的 1.52~2.00 nm 层间距, 则反映了一种假双层的排布方式。高岭石有序度对嫁接反应的影响, 主要体现在产物的嫁接程度上。在相同反应温度下, 有序度低的高岭石中, DMSO 扩散出来的速率大于 APTES 进入层间的速率, 进而导致产物的嫁接程度较低。

参考文献:

- [1] Seçkin T, Gültek A, içduygu M G, önal Y. Polymerization and characterization of acrylonitrile with γ -methacryloxypropyltrimethoxy-silane grafted bentonite clay [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84(1): 164-171.
- [2] Mercier L, Detellier C. Preparation, characterization, and applications as heavy metals sorbents of covalently grafted thiol functionalities on the interlamellar surface of montmorillonite [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(5): 1318-1323.
- [3] Shanmugaraj A M, Rhee K Y, Ryu S H. Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials [J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2006, 298(2): 854-859.
- [4] Song K, Sandi G. Characterization of montmorillonite surfaces after modification by organosilane [J]. *Clays And Clay Minerals*, 2001, 49(2): 119-125.
- [5] Herrera N N, Letoffe J-M, Reymond J-P, Bourgeat-Lami E. Silylation of laponite clay particles with monofunctional and trifunctional vinyl alkoxysilanes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(8): 863-871.
- [6] Park M, Shim I K, Jung E Y, Choy J H. Modification of external surface of laponite by silane grafting [J]. *Journal of Physics And Chemistry of Solids*, 2004, 65(2-3): 499-501.

- [7] Wheeler P A, Wang J, Baker J, Mathias L J. Synthesis and characterization of covalently functionalized laponite clay [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(11): 3012-3018.
- [8] Guerra D L, Airoidi C, Viana R R. Retracted: Modification of hectorite by organofunctionalization for use in removing U(VI) from aqueous media: Thermodynamic approach [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2010, 101(2): 122-133.
- [9] Tonlé I K, Diaco T, Ngameni E, Detellier C. Nanohybrid kaolinite-based materials obtained from the interlayer grafting of 3-aminopropyltriethoxysilane and their potential use as electrochemical sensors [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(26): 6629-6636.
- [10] Avila L R, de Faria E H, Ciuffi K J, Nassar E J, Calefi P S, Vicente M A, Trujillano R. New synthesis strategies for effective functionalization of kaolinite and saponite with silylating agents [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 341(1): 186-193.
- [11] Guerra D L, Oliveira S P, Silva R A S, Silva E M, Batista A C. Dielectric properties of organofunctionalized kaolinite clay and application in adsorption mercury cation [J]. *Ceramics International*, 2011, 38 (2): 1687-1696.
- [12] Tonlé I K, Letaief S, Ngameni E, Walcarus A, Detellier C. Square wave voltammetric determination of lead(ii) ions using a carbon paste electrode modified by a thiol-functionalized kaolinite [J]. *Electroanalysis*, 2011, 23(1): 245-252.
- [13] Hinckley D N. Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of georgia and south carolina [J]. *Clays And Clay Minerals*, 1962, 11(1): 229-235.
- [14] Frost R, Kristof J, Horvath E, Klopogge J T. Deintercalation of dimethylsulphoxide intercalated kaolinites—A DTA/TGA and Raman spectroscopic study [J]. *Thermochimica Acta*, 1999, 327(1-2): 155-166.
- [15] 刘长龄, 刘钦甫. 高岭石矿物结晶有序化程度与成因关系研究新进展[J]. 地质找矿丛论, 2002, (2): 73-81.
- [16] Lagaly G, Ogawa M, Dékány I. Chapter 7.3 clay mineral organic interactions [A]. Faïza Bergaya B K G T, Gerhard L. *Developments in Clay Science* [C]. New York: Elsevier, 2006: 309-377.

The Grafting of γ -aminopropyltriethoxysilane onto the Interlayer Hydroxyls of Kaolinite

YANG Shu-qin^{1,2}, YUAN Peng¹, HE Hong-ping¹, LIU Dong¹, QIN Zong-hua¹, ZHU Jian-xi¹,

(1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The interactions between γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES) and kaolinite with different degree of order were investigated. The samples were characterized by using X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and elemental analysis. The obtained results suggests that the APTES is grafted onto the interlayer hydroxyls of kaolinite. The diffusion rate of DMSO is faster than the accession rate of APTES in higher-defect kaolinite under the same reaction temperature, leading to different grafted degree.

Key words: kaolinite; degree of order; organosilane; grafting