

超声化学法在高岭土有机改性中的应用

韩世瑞 刘雪宁 胡 南 杨治中*

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

摘 要 采用超声化学法对高岭土进行层插, 可以大大缩短处理时间, 而且达到较理想的层插效果。实验在一定的超声条件下以二甲亚砜(DMSO)为层插剂对高岭土进行层插改性, 只需 3h, 层插率达到 90.9%。同时用 SEM、DLS 等方法对层插效果进行了表征, 并对不同超声条件对层插率的影响进行了探讨。

关键词 超声化学 高岭土 二甲亚砜 层插

The Application of Sonochemistry in the Organic Modification of Kaolinite

Han Shirui, Liu Xuening, HU Nan, Gao Jianbiao, Yang Zhizhong

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Abstract Sonochemistry technique, which is different from traditional chemistry intercalation techniques, has been adopted to improve the efficiency of kaolinite intercalation. DMSO was used as an intercalation reagent in this experiment. The experimental results indicated that the high intercalation effect could be obtained within a shortened time and the displacement ratio could reach up to 90.9%. The influence of sonochemistry reaction conditions on the intercalation efficiency is also discussed in this paper.

Key words Sonochemistry, Kaolinite, DMSO, Intercalation

高岭土有机插层复合物具有许多特有的性质, 作为新型矿物材料, 在催化剂、功能载体和吸附剂等方面具有广阔的应用前景。DMSO 被广泛用作制备其它高岭土有机层插复合物的前驱剂。传统上往往采取加压、加热、搅拌等方法对高岭土进行层插, 这样往往需要很长的时间, 而且层插率较低。根据文献^[1-3]中的标准步骤, 若想使层插率达到 90%, 需将高岭土在 DMSO 中浸泡至少 2 个月, 或在 80°C 下搅拌 40h^[4]。因此, 寻找一种高效, 节能的方法对高岭土进行层插处理具有重要的理论和现实意义。

超声作为一种特殊的能量作用形式, 在作用时间、压力及每个分子可获取的能量等方面与传统能源有差别^[5]。超声产生的能量, 局部高温, 高压及空化作用, 可以起到清洗结构单元层间杂质及提供层插能量的作用, 是一种节省能源, 有利环保的方法, 而且层插率高, 所需时间短。

实验在特定的超声条件下, 用 DMSO 对高岭土进行层插, 用 X 射线衍射、动态激光光散射和扫描电子显微镜对层插效果进行了表征, 并对不同超声条件对层插效果的影响进行了研究。

韩世瑞 女, 25 岁, 硕士生, 现从事纳米复合材料方面的研究工作。*联系人, E-mail: zzyang@mail.gic.ac.cn

2002-12-24 收稿, 2003-03-04 修回

1 实验部分

1.1 原料和设备

实验采用广东茂名气刀涂布级, 干高岭土; 二甲亚砜, 分析纯, 并经过无水处理, 上海凌峰化学试剂有限公司; 超声波发生器, 本实验组与广州新栋力超声设备公司共同研制, 16.5kHz 2400W; 38.5kHz 2400W; 混频 4800W。

1.2 高岭土有机插层复合材料的制备

取茂名高岭土与一定体积的 DMSO 混合, 在一定温度和频率下超声 3h, 抽滤, 洗去表面多余的 DMSO, 真空干燥后待测。

1.3 分析与测试

X 射线衍射仪, 日本 Rigaku o/max-1200, 衍射条件为 CuK α 射线, Ni 片滤波, $\lambda=1.5405\text{nm}$; 扫描电子显微镜, 日本, JSM-P300。动态激光光散射仪, BECKMAN COULTER_{TM} LS13 320。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

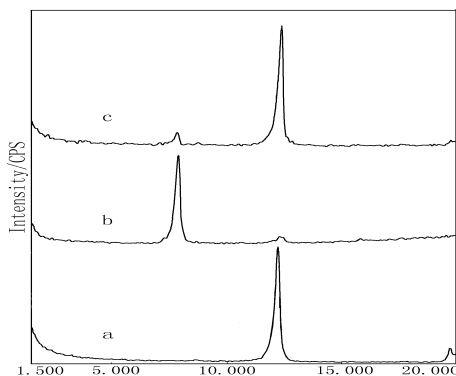


图 1 高岭土及插层复合物的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of kaolinite and its intercalation compound

图 1a 是高岭土的 XRD 谱图, 图 1b 是高岭土在超声条件下层插 3h 得到的 XRD 谱图, 图 1c 是高岭土在加热搅拌的条件下 (温度等其它条件均相同) 层插 10h 得到的 XRD 谱图。由图可以看出, 未插层的高岭土 (曲线 a) 的 d_{001} 值为 0.7178nm , 经 DMSO 插层后 (曲线 b) d_{001} 值变为 1.1238nm , 层间距增加 0.406nm 。由衍射峰强度 ($IR=I_i/(I_i+I_k)$)^[6] 计算得到 b 层插率为 90.9%, c 的层插率只有 11.5%。说明在超声条件下对 DMSO 进行插层反应, 大大地缩短了反应时间, 且插层作用进行的比较完全。

2.2 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

图 2a 为原始高岭土的 SEM 图, 图 2b 为高岭土经过 DMSO 层插后的 SEM 图。由图可以看出, 高岭土经过改性后粒子变的更均匀, 粒径更小, 同时没有发现团聚的大颗粒, 成为不规则的片状盐。

2.3 层插前后粒径的变化

图 3a 和 3b 分别为原始高岭土和经过 DMSO 处理后高岭土的粒径分布图。从图中可以看出, 经过插层处理后, 因为表面的改性作用, 减少了粒子之间的团聚, 而且使粒子分布更均匀。平均粒径变小、由原来的 $4.5\mu\text{m}$, 减小到 $3\mu\text{m}$ 左右, 同时粒径分布的宽度变窄, 小粒径的粒子增多。

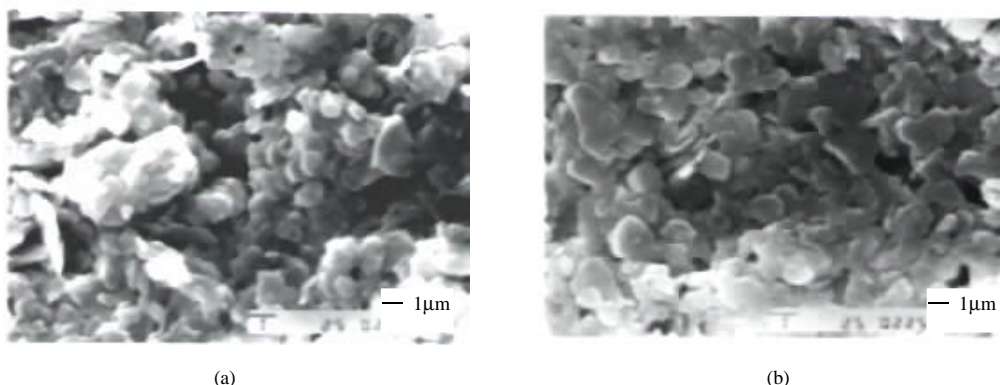


图 2 (a)高岭土的 SEM 谱图; (b)高岭土经过二甲亚砷处理后的 SEM 谱图

Fig.2 (a) SEM image of Kaolinite; (b) SEM image of Kaolinite/DMSO intercalated particles

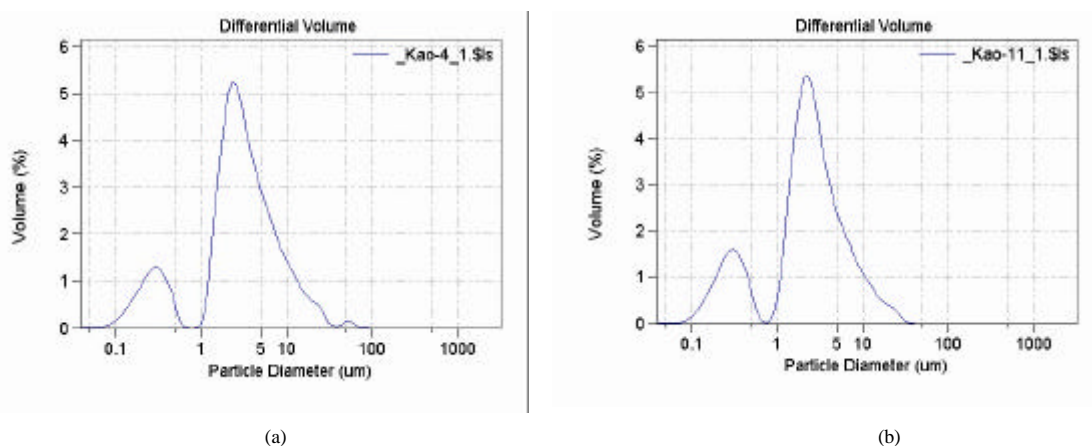


图 3 (a) 高岭土的粒径分布图 (b) 高岭土经过二甲亚砷层插后的粒径分布图

Fig.3 Spectrum of (a) Kaolinite (b) Kaolinite/DMSO intercalation compound particle size distribution

2.4 超声条件对层插效果的影响

2.4.1 温度对层插效果的影响 超声波空化作用(Cavitation)引导产生的声学能(Acoustic Power)与介质类型、密度密切相关, 对于水而言 4°C 时密度最高产生空化气泡的需要的能量大, 超过 80°C 后水分子间相互作用力降低, 易蒸发和局部汽化, 产生的空化气泡大, 内部局部温度和压力低、气泡容易破裂, 压力降梯度小。这时无无论提供的能量, 还是形成超高温、超高压、超高温与压力降梯度导致体系活性基如自由基产生的能力都降低, 显然超声化学的效果也就大大下降。在有其它物质如氧化物、盐类等存在时, 会产生通常可见的沸点上升、冰点下降的现象, 即可以导致最佳空化温度范围的变化和扩展。由图 4 所示的实验结果表明, 在体系中不同温度对于的层插影响较大。开始时层插率随着温度的升高而增大, 在混频的条件下, 当温度升到 60°C 左右时层插率最高。当温度继续升高时层插率反而有下降的趋势。

2.4.2 时间对层插效果的影响 超声波作用下的插层过程由若干个物理化学过程综合而成。接近次声波(14.6~20kHz)和 30~40kHz 而功率低的超声波,有利于脱吸附和汽化。从图 5 可以看出对未经前处理的高岭土在超声条件下,起始阶段层插率随着时间的增长而增大,且层插率随着时间的变化较大,其后渐渐平缓,达到相对平衡。超过 4h 后由于脱吸附作用加强,层插率反而有减小的趋势。

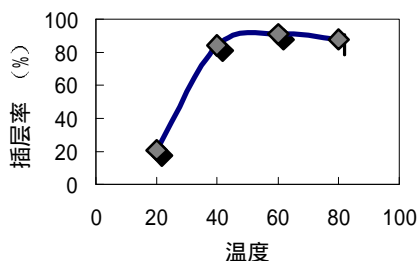


图 4 温度对层插效果的影响

Fig.4 Effect of temperature on displacement ratio

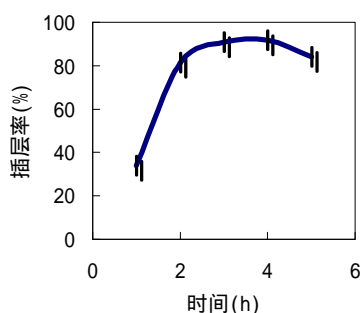


图 5 时间对层插效果的影响

Fig.5 Effect of time on displacement ratio

2.4.3 频率（分单频和混频）对插层率的影响

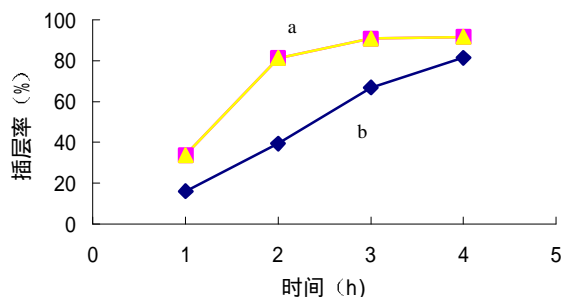


图 6 混频条件下时间对层插率的影响(a)和单一频率条件下时间对层插效果的影响(b)

Fig.6 Effect of time on displacement ratio under (a) multiple frequency (b) single frequency

由图 6 可见,混合频率下的超声化学处理效果优于单频。由于低频部分超声波有很强的脱泡和冲击作用,有利于清洗与排除层间原吸附的气体、有机物和其它杂质,而高频部分的能量、共振作用和由空化诱导产生的放热化学反应与爆破效应,可将片晶撑开,有利于层插物取代与占领层间空间,从而达到插层、剥离的目的。

3 结论

利用超声这一特殊能量形式和诱导产生的化学反应,可以有效地改变传统层插高岭土费时,低效率的缺陷。把原来两个月或几十小时的时间缩短到 3~4h,大大提高了效率;同时层插效果也达到很好的程度,层插率在 90%左右。因此作为一种新的改性方法超声改性可以得到肯定。

参考文献

- [1] J J Tunney, C Detellier. Chem, Mater., 1993, 5: 747.
- [2] J J Tunney, C Detellier. Clay Miner., 1994, 42: 522.
- [3] B K G. In The Chemistry of Clay-organo Reactions. London: Adam Hilger, 1987: 371.
- [4] Z H Chen, C Y Huang, C K Gong. China Plastics Industry, 2000, 28(1): 22~24.
- [5] K J Moulton, S R S Koritala, E N Frankel. Ultrasonic Hydrogenation of Soybean Oil. JAOCAS, 1983, 60(7):1257.
- [6] L J Wang, D Q Wu, P Yuan. Chinese Science Bulletin, 2001,46 (22): 1910.