



有机阴离子柱撑水滑石的制备与表征

吴超, 邬素华, 张金泽

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 用离子交换法制备了十二烷基苯磺酸柱撑水滑石(LDH-DB)、十二烷基硫酸柱撑水滑石(LDH-DS)和硬脂酸柱撑水滑石(LDH-St),并通过 XRD、FTIR 和 TGA 对改性前后 LDH 的结构进行了表征. 结果表明:当有机阴离子与 LDH 物质的量比为 2、反应温度为 70~80 °C、反应时间为 2 h、反应 pH 为 4 时,有机阴离子可以插入水滑石层间完全取代 CO_3^{2-} ,且反应生成的柱撑水滑石具有完整的层状结构.

关键词: 水滑石; 插层; 有机阴离子; 柱撑水滑石

中图分类号: TQ129

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2011)02-0041-04

Preparation and Characterization of Organic Anion Pillared Hydrotalcite

WU Chao, WU Su-hua, ZHANG Jin-ze

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Layered double hydroxides(LDH) pillaring with DB^- , DS^- and St^- were directly synthesized by ion exchange method and the LDH products were characterized through XRD, FTIR, and TGA. The results show that initial interlayer carbonates of the hydrotalcite can be completely replaced by organic anions when the organic anions/LDH=2, reaction temperature between 70 °C and 80 °C, pH=4 and reaction time over 2 hours. The pillared hydrotalcite have a complete lamellar structure.

Keywords: hydrotalcite; intercalation; organic anion; pillared hydrotalcite

水滑石(LDH)是阴离子层柱状化合物,典型的化学结构为 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[1]. 由 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 OH 构成的单元层板带有正电荷,层间存在可交换的阴离子 CO_3^{2-} 以平衡电荷,使结晶整体呈电中性,水分子以结晶的形式存在于层板间^[2]. 层间阴离子 CO_3^{2-} 不仅能被无机离子取代,还可以被不同体积的有机离子替代,从而得到柱撑水滑石^[3].

LDH 插层的方法有离子交换法、焙烧复原法和共沉淀法. 离子交换法容易反应不完全,焙烧复原法和共沉淀法反应条件苛刻,工艺复杂. 本研究采用离子交换法,重点研究反应条件对有机阴离子自组装的影响,并制备反应完全的有机阴离子柱撑水滑石.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

LDH,工业级,丹东松元化学有限公司;十二烷基

苯磺酸钠(DBS)、十二烷基硫酸钠(SDS),化学纯,天津市江天化工技术有限公司;硬脂酸钠(NaSt),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;浓盐酸,分析纯,天津蓝星化工有限公司;无水乙醇,分析纯,天津市北方天医化学试剂厂.

FTIR-650 型红外光谱测定仪,天津港东科技发展有限公司;D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪,日本理学公司;Q500-V20.6 型热重分析仪,美国 TA 公司.

1.2 有机阴离子柱撑水滑石的制备

称取适量水滑石置于 1 000 mL 圆底烧瓶中,加入乙醇和蒸馏水各 100 mL,在 80 °C 下剧烈搅拌 1 h,使之充分分散成均匀浆液,将完全溶解的十二烷基苯磺酸钠(可替换为十二烷基硫酸钠或硬脂酸钠)溶液加入,用稀盐酸调节混合溶液的 pH 为 4,冷凝回流恒温反应 4 h,反应结束后趁热过滤,先用乙醇洗涤,再用去离子水洗至中性,60 °C 干燥 24 h^[5].

改变离子交换反应条件:有机阴离子与 LDH 物

质的量比分别为 0.1、0.5、1.0 和 2.0;反应温度分别为 60、70、80、90 °C;溶液 pH 为 4、5、6 和 7;反应时间分别为 1、2、4、6 h.

1.3 有机阴离子柱撑水滑石的表征

采用 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪进行 X 射线分析,扫描范围 $2^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$,测角精度 0.02° ;采用 FTIR-650 型傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱分析,扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,分辨率 1.5 cm^{-1} ;采用 Q500-V20.6 型热重分析仪对样品进行热重分析,温度范围 $25 \sim 700^\circ\text{C}$,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

2 结果与讨论

2.1 反应条件的确定

2.1.1 有机阴离子 (DB^-) 与 LDH 的配比

未改性的 LDH 在 1360 cm^{-1} 处有较强的 CO_3^{2-} 特征吸收峰,从图 1 可以看出:随着 DBS 用量的增加,有机阴离子柱撑水滑石在 1360 cm^{-1} 处 CO_3^{2-} 的吸收峰逐渐减小至完全消失,而在 1109 cm^{-1} 处磺酸特征吸收峰^[6]逐渐变强,并且在 $1508 \sim 1592 \text{ cm}^{-1}$ 处出现苯环的特征吸收峰^[7]. 当 DBS 与前体的物质的量比为 2.0 时,LDH 层间的 CO_3^{2-} 完全被 DB 取代.

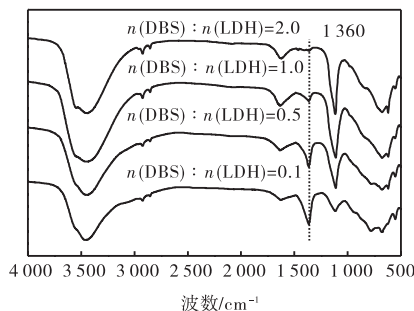


图 1 不同 $n(\text{DBS})/n(\text{LDH})$ 比值的 LDH-DB 红外谱图
Fig.1 FTIR spectra of LDH-DB with different ratio of DBS/LDH

2.1.2 反应温度

在不同温度下制备的 LDH-DB 的红外光谱如图 2 所示. 反应温度为 60°C 和 90°C 的 LDH-DB 的谱图中都还存在较弱的 CO_3^{2-} 特征吸收峰,说明插层反应不完全. 而温度为 70°C 和 80°C 时 CO_3^{2-} 的特征吸收峰消失,只存在苯环和磺酸基团的特征吸收峰,说明温度过高或者过低都不利于 DBS 大分子的自组装,插层最佳反应温度应在 $70 \sim 80^\circ\text{C}$.

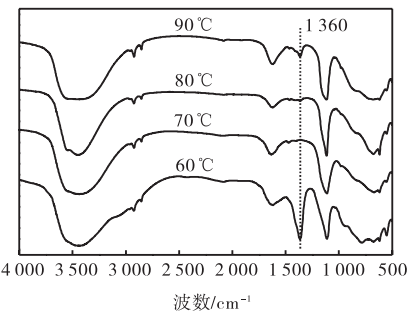


图 2 不同反应温度的 LDH-DB 红外谱图
Fig.2 FTIR spectra of LDH-DB with different temperature

2.1.3 反应 pH

不同 pH 下制备的 LDH-DB 的红外光谱如图 3 所示.

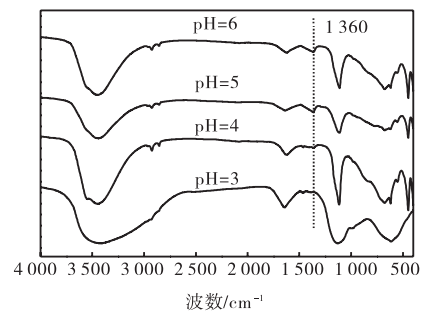


图 3 不同反应 pH 的 LDH-DB 红外谱图
Fig.3 FTIR spectra of LDH-DB with different pH

由图 3 可知: pH 越大,离子交换反应越不完全. 当 $\text{pH} \leq 4$ 时,磺酸根离子能够完全取代 LDH 中的 CO_3^{2-} ,说明酸性条件有利于反应的进行,当 $\text{pH} = 3$ 时,LDH-DB 在 3500 cm^{-1} 处羟基的伸缩振动峰和 1109 cm^{-1} 处磺酸根的特征吸收峰变钝,波数范围较宽, $800 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内 M—O 键的吸收峰消失,LDH 的层板结构被破坏,故 pH 为 4 利于反应进行.

2.1.4 反应时间

不同反应时间制备的 LDH-DB 的红外光谱如图 4 所示.

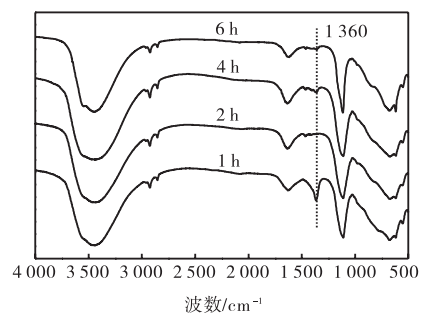


图 4 不同反应时间的 LDH-DB 红外谱图
Fig.4 FTIR spectra of LDH-DB with different reaction time

由图4可知:反应1 h的 LDH-DB 的红外谱图中还存在 CO_3^{2-} 特征吸收峰,反应2 h的LDH-DB中 CO_3^{2-} 特征吸收峰完全消失,证明插层反应已经完成. 反应时间为4 h和6 h的 LDH-DB 谱图中有较弱的 CO_3^{2-} 特征吸收峰,说明有机阴离子插层最佳反应时间为2 h,反应时间过长会导致反应向逆方向进行.

2.2 各种有机阴离子柱撑 LDH 的表征

不同物质插层前后水滑石的红外光谱如图5所示. LDH-DB 的红外谱图中 CO_3^{2-} 特征峰完全消失, 1109 cm^{-1} 出现较强的苯磺酸特征吸收峰. LDH-DS 的红外谱图中还存在较弱的 CO_3^{2-} 特征峰,此外在 $2965\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ 出现亚甲基伸缩振动峰, 1466 cm^{-1} 出现了亚甲基的弯曲振动峰, 1065 cm^{-1} 和 1225 cm^{-1} 处有硫氧基的特征吸收峰. LDH-St 除了碳酸根和亚甲基的特征吸收峰外,在 $1670\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一 COO^- 基团的反对称伸缩振动峰,在 $1415\sim 1391\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一 COO^- 基团的对称伸缩振动峰. 以上结果说明 LDH-DB 插层反应完全,LDH 前体中 CO_3^{2-} 完全被 DB 取代,而 LDH-DS 和 LDH-St 层间还存留少量的 CO_3^{2-} ,反应不完全.

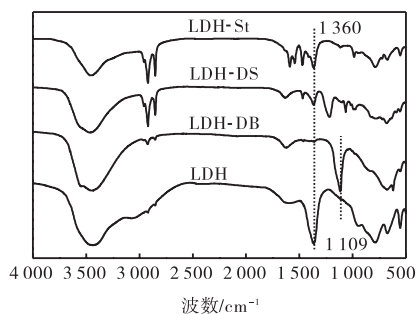


图5 插层前后 LDH 的红外谱图

Fig.5 FTIR spectra of LDH and pillared hydroxylate

图6是插层前后水滑石的X射线衍射谱图,表1为插层前后水滑石的 2θ 、层间距 d 以及层间空间高度数据.

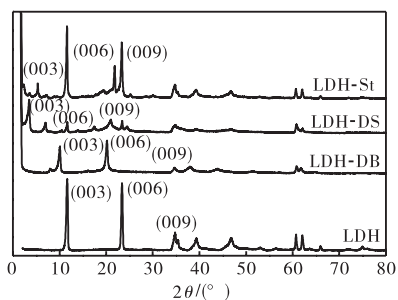


图6 插层前后 LDH 的 X 射线衍射图谱

Fig.6 XRD curves of hydroxylate and pillared hydroxylate

表1 插层前后水滑石层间距的变化

Tab.1 Change of interlayer space between hydroxylate and intercalated hydroxylate

样品名称	$2\theta/(\circ)$	d/nm	层间高/ nm
LDH	11.64	0.76	0.28
LDH-DB	7.96	1.11	0.63
LDH-DS	3.32	2.66	2.18
LDH-St	2.32	3.81	3.33

如图6及表1所示,柱撑水滑石的 XRD 谱图基线低平且峰形尖锐,说明层状结构完整. 其中(003)、(006)和(009)晶面衍射峰均向小角度偏移,层间距与 LDH 前体相比均有不同程度的扩大,说明有机阴离子成功插入 LDH 层间,有机阴离子体积较大,插入 LDH 层间后将 LDH 的层间距扩大数倍. 测得 LDH-DS 和 LDH-St 的层间空间高度分别为 2.18 nm 和 3.33 nm,这与 DS^- 及 St^- 的离子长度 $1.99\text{ nm}^{[8]}$ 和 $3.2\text{ nm}^{[9]}$ 相近,推测有机阴离子 DS^- 及 St^- 在 LDH 层间呈垂直排列. LDH-DB 的层间空间高度为 0.63 nm,而 DB 离子长度为 $2.1\text{ nm}^{[9]}$,据此推测 DB^- 有机阴离子在 LDH 层间呈倾斜排列.

插层前后水滑石的热重分析结果如图7所示.

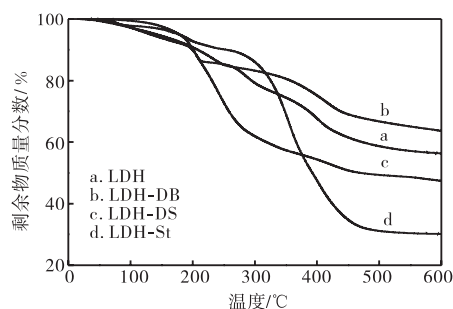


图7 插层前后 LDH 的 TGA 曲线

Fig.7 TGA curves of hydroxylate and pillared hydroxylate

LDH 的热分解分为 3 个阶段, $203.31\text{ }^\circ\text{C}$ 质量损失对应着物理吸附水和层间水的脱除, $284.57\sim 401.12\text{ }^\circ\text{C}$ 质量损失分别对应着层板羟基和层间碳酸根的分解,标志着层状结构的破坏, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时质量保持 50%. LDH-DB 在 $236\text{ }^\circ\text{C}$ 脱除水分子, $415\text{ }^\circ\text{C}$ 层板上羟基分解,并伴随着少量层间阴离子分解. $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右 LDH-DB 层间的 DB 离子大量分解. LDH-DB 层间水分子、层板羟基和层间阴离子分解的温度均明显高于 LDH. 而且在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, LDH-DB 的质量保持率(68%)也高于 LDH(56%),说明经 DBS 插层改性后的 LDH 的热稳定性能提高. LDH-DS 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以内脱除吸附水以及层间结合水; $242\text{ }^\circ\text{C}$ 层板脱羟基; $426\text{ }^\circ\text{C}$ 时大量的 DS^- 开始分解,到 $528\text{ }^\circ\text{C}$ 时残余羟基

和 DS⁻继续分解,LDH-DS 层状结构被破坏,生成了金属氧化物,700 °C 时质量保持 40%。LDH-St 在 193 °C 处对应着吸附水和层间水分子的脱除,在 355 °C 左右有一个较快的失重过程,对应着层板羟基脱出和层间阴离子 St⁻大量分解。温度超过 450 °C 后样品质量不再变化,最终质量保持在 30%。

综上所述,3 种有机阴离子插层 LDH 中,与前体相比 LDH-DB 的热稳定性得到了有效的提高,而 LDH-DS 与 LDH-St 的热稳定性能略有下降。

3 结 论

通过离子交换法分别将 DB⁻、DS⁻和 St⁻插入 LDH 层间,FTIR 和 XRD 测试表明柱撑 LDH 层间已无碳酸根存在,插层反应完全。实验证明插层最佳反应条件为:有机阴离子与 LDH 的物质的量比 2,反应温度 70 ~ 80 °C,反应 pH 为 4,反应时间 2 h。

参考文献:

- [1] Costa F R,Leuteritz A,Wagenknecht U,et al. Intercalation of Mg-Al layered double hydroxide by anionic surfactants:Preparation and characterization[J]. Applied Clay Science,2008,38(3/4):153-164.
- [2] Iyi N,Tamura K,Yamada H. One-pot synthesis of organophilic layered double hydroxides(LDHs)containing aliphatic carboxylates:Extended "homogeneous precipitation" method[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2009,340(1):67-73.
- [3] Lee W D,Im S S,Lim H M,et al. Preparation and properties of layered double hydroxide/poly(ethylene terephthalate)nanocomposites by direct melt compounding[J]. Polymer,2006,47(4):1364-1371.
- [4] Kameda T,Yamazaki T, Yoshioka T. Preparation and characterization of Mg-Al layered double hydroxides intercalated with benzenesulfonate and benzenedisulfonate [J]. Microporous and Mesoporous Materials,2008,114(1/2/3):410-415.
- [5] Ladewig K,Niebert M,Xu Z P,et al. Controlled preparation of layered double hydroxide nanoparticles and their application as gene delivery vehicles[J]. Applied Clay Science,2010,48(1/2):280-289.
- [6] Kameda T,Tsuchiya Y,Yamazaki T,et al. Preparation of Mg-Al layered double hydroxides intercalated with alkyl sulfates and investigation of their capacity to take up *N,N*-dimethylaniline from aqueous solutions[J]. Solid State Sciences,2009,11(12):2060-2064.
- [7] Liu P,Zhu L,Fang Y, et al. Hydroxylbenzylthioethers as novel organic thermal stabilizers for rigid PVC[J]. Polymer Degradation and Stability,2007,92(3):503-508.
- [8] 孙幼松,矫庆泽,赵芸,等. 己二酸柱撑水滑石的制备及表征[J]. 无机化学学报,2001,17(3):414-418.
- [9] 李殿卿,冯桃,Evans D G,等. 有机阴离子柱撑水滑石的插层组装及超分子结构[J]. 过程工程学报,2002,2(4):355-360.