

聚乙二醇/蒙脱石插层复合物的制备及结构表征

卢其明¹, 余林梁¹, 陈 敏¹, 孙克君², 廖宗文²

(1 华南农业大学 理学院, 广东 广州 510642; 2 华南农业大学 资源环境学院, 广东 广州 510642)

摘要:通过 X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱和差热分析表征聚乙二醇(PEG)/蒙脱石复合物的结构。结果表明, PEG 以单层或双层平卧于蒙脱石层间; PEG 通过转换部分层间水进入蒙脱石层间通道内; 大分子量的 PEG 与蒙脱石层间表面有更强的相互作用。

关键词:聚乙二醇(PEG); 蒙脱石; 膨润土; 插层复合物

中图分类号:TQ326.4

文献标识码:A

文章编号:1001-411X(2004)01-0112-03

Preparation and characterization of polyethylene glycol/montmorillonite intercalation composites

LU Qi-ming¹, YU Lin-liang¹, CHEN Min¹, SUN Ke-jun², LIAO Zong-wen²

(1 College of Sciences, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China;

(2 College of Resources and Environment, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: Polyethylene glycol (PEG)/montmorillonite composites were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectrum and differential thermal analysis. The results showed that there were 1 or 2 layers of PEG lying flat between the montmorillonite plates. PEG entered the lamellae by replacing part of the inter-lamellar water. Polyethylene glycol of higher molecular weight showed stronger interaction with the surface of montmorillonite plates.

Key words: polyethylene glycol (PEG); montmorillonite; bentonite; intercalation composites

蒙脱石是 2:1 型层状粘土矿物, 单位晶胞由 2 片朝里的 Si—O 四面体中夹 1 片 Al—O 或 Mg—O 八面体组成。由于组成蒙脱石的八面体片中发生类质同相置换使蒙脱石结构层具负电荷, 因此层间必然出现相应数量的阳离子和水分子。蒙脱石的层间域具有层间交换、层间吸附、层间催化、层间聚合、层间柱撑等特性^[1], 利用蒙脱石层间域的特性开发新的功能材料成为近年的研究热点。例如, 用无机、有机阳离子和中性分子交换层中水和离子能修饰页硅酸盐层间表面, 形成具有不同性能的无机和有机粘土, 这些改性粘土在催化^[2]、发光材料^[3]、水污染控制^[4]等领域中得到广泛应用。

聚乙二醇(PEG)是一种中性高分子化合物, 有一系列由低到中等相对分子质量的产品。由于它具有水溶、低毒、稳定等性能, 使其在科学研究和工农业生产中都有广泛的用途^[5]。本研究利用 PEG 的相对分子质量可调节性, 用其作为探针化合物, 表征 PEG/蒙脱石复合物的结构, 为探讨中性高分子化合物/蒙脱石功能复合材料的结构及其功能提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

膨润土由广东省佛山市南海非金属开发公司提

供,为钠基膨润土, $w(\text{蒙脱石}) = 95\%$; PEG 相对分子质量分别为 400、1 000、2 000、4 000、10 000,均为分析纯试剂。

1.2 PEG/蒙脱石插层复合物的制备

分别取不同相对分子质量的 PEG 1.00 g 于 200 mL 烧杯中,加 100 mL 蒸馏水,放在电磁搅拌器上搅拌至完全溶解。加入膨润土 5.00 g,再于电磁搅拌器上搅拌 1 h,离心分离(4 500 r/min, 2 h)。将沉淀转入蒸发皿,于 65 ℃真空干燥 6 h,研磨至 200 目,再于 65 ℃真空干燥 2 h,密封保存。

1.3 测试方法

1.3.1 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测试 美国 Nicolet 公司 360 型傅里叶变换红外光谱仪,试样用 KBr 压片,测试范围 400 ~ 4 000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数为 128 次。

1.3.2 X 射线衍射 (XRD) 测试 X 射线衍射使用日本理学 D/max-3A 型 X 射线粉末衍射仪测定。试验条件:管压 30 kV,管流 30 mA,扫描速度 12°/min,石墨滤波片。

1.3.3 差热分析 (DTA) 测试 上海精密仪器厂 CRY-1 型差热分析仪,升温速率 10 ℃/min。

2 结果与讨论

2.1 PEG/蒙脱石复合物的 XRD 测试分析

膨润土经 PEG 处理后,蒙脱石层间距 d_{001} 发生了显著变化(表 1)。在 PEG 的相对分子质量由 400 ~ 10 000 逐步增大时,蒙脱石的 d_{001} 值由原来的 1.269 nm 增至 1.725 nm。在层间距逐步变化的过程中,主要生成 2 种有代表性的产物:层间距为 1.376 ~ 1.443 nm 的复合物和层间距为 1.698 ~ 1.725 nm 的复合物。

完全脱除层间水的蒙脱石层间距约为 0.96 nm,层间为带 1 个正电荷的水合阳离子时层间距约为

表 1 蒙脱石 (Mont.) 及与聚乙二醇 (PEG) 形成的复合物的 d_{001}

Tab.1 d_{001} of montmorillonite (Mont.) and its polyethylene glycol (PEG) composites

复合物 composite	d_{001}/nm
蒙脱石 Mont.	1.269
聚乙二醇 400 PEG 400/蒙脱石 Mont.	1.376
聚乙二醇 1 000 PEG 1 000/蒙脱石 Mont.	1.424
聚乙二醇 2 000 PEG 2 000/蒙脱石 Mont.	1.443 1.698
聚乙二醇 4 000 PEG 4 000/蒙脱石 Mont.	1.629
聚乙二醇 10 000 PEG 10 000/蒙脱石 Mont.	1.725

1.26 nm,层间为带 2 个正电荷的水合阳离子时层间距约为 1.56 nm。通常认为 1 层水分子的厚度约为 0.30 nm,即层间一价阳离子带 1 层水,二价阳离子带 2 层水。高分子链的横向截面高度也大约为 0.30 nm^[6],则可以认为相对分子质量为 400 和 1 000 的 PEG 与蒙脱石形成的复合物为 PEG 单层平卧于蒙脱石层间。此时蒙脱石的层间距与完全脱水时的层间距相差大于 0.30 nm,则可认为 PEG 未完全置换层间水,有部分重叠。同理可以认为相对分子质量为 4 000 和 10 000 的 PEG 与蒙脱石形成的复合物为双层高分子平卧于蒙脱石层间。相对分子质量为 2 000 的 PEG 与蒙脱石形成的复合物的 XRD 显示双峰,且双峰的数值与单层和双层的一致,证明复合物主要是以层间 1 层高分子的类型状态和层间 2 层高分子的类型状态存在,无明显的过渡类型状态。

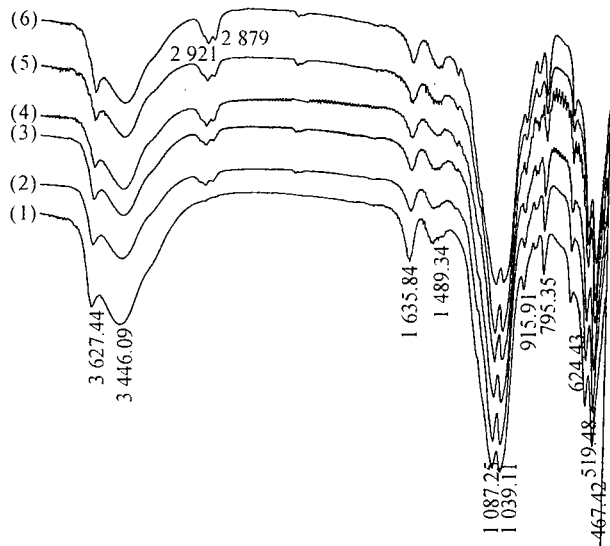
较低相对分子质量和较高相对分子质量的 PEG 与蒙脱石分别以单层和双层为主的类型状态形成复合物,说明较高相对分子质量的 PEG 与蒙脱石层间有较强的结合能力。虽然 PEG 有可能通过与离子的亲合作用进入层间或有可能与层间表面形成氢键,但从相对分子质量对结合能力的影响来看,PEG 与蒙脱石层间表面的结合力可能以范德华力为主。

2.2 PEG/蒙脱石复合物的 FTIR 测试分析

图 1 为钠基膨润土及 5 种复合物的 FTIR 谱图。在高波数区域有 2 个吸收带,3 627 cm^{-1} 附近归宿为 Al—O—H 的伸缩振动,3 446 cm^{-1} 附近归宿为层间水分子的 H—O—H 键的伸缩振动。在低波数区,最强的吸收带在 1 087 和 1 039 cm^{-1} 附近,归宿为 Si—O—Si 的伸缩振动,且发生分裂。1 635 cm^{-1} 附近的吸收归宿为 H—O—H 的弯曲振动。519 和 467 cm^{-1} 附近的吸收可能由 Si—O—Fe 和 Si—O—Mg 引起^[7]。钠基蒙脱石转化为复合物的过程中,水峰的程度发生明显的减小,可能由于 PEG 置换层间水引起。几种复合物之间比较,其水峰无明显差别。复合物的谱图中在 2 879 和 2 921 cm^{-1} 处出现明显的亚甲基 C—H 伸缩振动峰,且其强度在双层 PEG 复合物谱图中明显强于在单层复合物谱图中。此结果与文献[8]中的完全一致,其强度能否作为有机物是否插入层间及插入多少的依据还有待进一步探讨。

2.3 PEG/蒙脱石复合物的差热测试分析

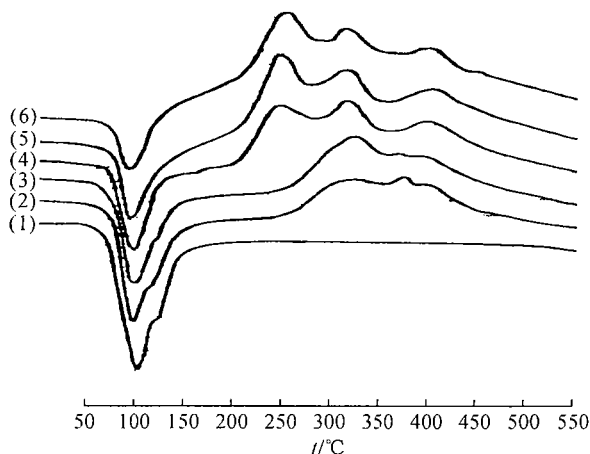
图 2 是钠基膨润土及几种复合物的 DTA 曲线。95℃左右的吸热峰为蒙脱石脱除层间水的脱水峰,252、323 和 410 ℃左右的放热峰由层间有机物引起。



(1) 钠基膨润土 Na based bentonite; (2) 聚乙二醇 400 PEG 400/蒙脱石 montmorillonite; (3) 聚乙二醇 1 000 PEG 1 000/蒙脱石 montmorillonite; (4) 聚乙二醇 2 000 PEG 2 000/蒙脱石 montmorillonite; (5) 聚乙二醇 4 000 PEG 4 000/蒙脱石 montmorillonite; (6) 聚乙二醇 10 000 PEG 10 000/蒙脱石 montmorillonite

图 1 钠基膨润土和聚乙二醇(PEG)/蒙脱石复合物的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 1 Fourier transform infrared absorption spectra of Na based bentonite and polyethylene glycol (PEG)/montmorillonite composites



(1) 钠基膨润土 Na based bentonite; (2) 聚乙二醇 400 PEG 400/蒙脱石 montmorillonite; (3) 聚乙二醇 1 000 PEG 1 000/蒙脱石 montmorillonite; (4) 聚乙二醇 2 000 PEG 2 000/蒙脱石 montmorillonite; (5) 聚乙二醇 4 000 PEG 4 000/蒙脱石 montmorillonite; (6) 聚乙二醇 10 000 PEG 10 000/蒙脱石 montmorillonite

图 2 钠基膨润土和聚乙二醇(PEG)/蒙脱石复合物的差热分析曲线

Fig. 2 Differential thermal analysis curves of Na based bentonite and polyethylene glycol (PEG)/montmorillonite composites

钠基蒙脱石的脱水峰明显大于几种复合物的脱水峰,可以认为在形成复合物的过程中有机物置换了部分层间水,此结果与 XRD 和 FTIR 的结果相吻合。几种复合物在 323 和 410℃ 的放热峰较为接近,但在较低温度(252℃)时的放热峰只在后 3 种相对分子质量较大的 PEG 形成的复合物中出现。此放热峰与含双层有机物(层间距 1.7 nm 左右)的结果相对应,应该与层间另增加一层 PEG 有关。新增加的一层 PEG 更容易被破坏,可认为新增加的一层 PEG 与蒙脱石层间表面的结合方式与第一层的有所不同。

3 结论

PEG 通过置换蒙脱石层间水进入蒙脱石层间通道内,相对分子质量小的 PEG 倾向于形成单层复合物,而相对分子质量大的 PEG 倾向于形成双层复合物,即相对分子质量大的 PEG 与蒙脱石层间表面有更强的相互作用。

参考文献:

- [1] 吴平霄,廖宗文. 蒙脱石层间域的性质及其环境意义[J]. 地球科学进展,2000,15(2):184-189.
- [2] BREEN C, WATSON R. Acid-activated organoclays: preparation, characterization and catalytic activity of polycation-treated bentonites[J]. Applied Clay Science, 1998, 12:479-494.
- [3] ORIAXHI C O, ZHANG X, LERNER M M. Synthesis and luminescence properties of a poly (p-phenylenevinylene)/montmorillonite layered nanocomposite[J]. Applied Clay Science, 1999, 15:109-118.
- [4] SHEN Y H. Preparations of organobentonite using nonionic surfactants[J]. Chemosphere, 2001, 44:989-995.
- [5] 严瑞琯. 水溶性高分子[M]. 北京:化学工业出版社, 1998. 223-244.
- [6] SHEN Z Q, SIMON G P, CHENG Y B. Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites[J]. Polymer, 2002, 43:4 251-4 260.
- [7] 栾文楼,李明路. 膨润土的开发应用[M]. 北京:地质出版社, 1998. 5-28.
- [8] 王一中,武保华,余鼎声. 聚氧化乙烯/蒙脱土纳米嵌入复合物的制备[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(7): 1 143-1 147.

【责任编辑 李晓卉】