

马来酸根离子柱撑水滑石的超分子结构插层组装及表征

赵 维, 李玉红

咸阳师范学院化学系, 陕西咸阳 712000

摘要 采用共沉淀法制备 Mg-Al-LDHs, 并以 Mg-Al-LDHs 为前体, 采用返混沉淀法进行插层组装合成马来酸根离子柱撑水滑石。采用傅里叶红外光谱、X 射线衍射、差热分析对其进行了表征。结果表明, 马来酸根离子可以插入 Mg-Al 水滑石层间, 其层间距由 0.76 nm 增大到 1.10 nm, 形成具有超分子结构的马来酸根柱撑水滑石, 达到纳米尺寸; 给出了分子结构模型; 其热稳定性能提高。

关键词 纳米; 马来酸; 柱撑水滑石; 超分子

中图分类号 O614, O622.5

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2009)20-0065-04

Intercalation Assembly and Characterization of the Supramolecular Structure of Maleic Acid Anions Column Pillared Layered Double Hydroxides

ZHAO Wei, LI Yuhong

Department of Chemistry, Xianyang Normal University,
Xianyang 712000, Shaanxi Province, China

Abstract Mg-Al Layered Double Hydroxides (Mg-Al-LDHs) have unique structural memory effect. Used it as front body, maleate anions were inserted into layers by back mixing precipitation method. The maleic acid anions column pillared hydrotalcites were synthesized. The samples prepared were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) and Differential Thermal Analysis (DTA). The results show that the initial interlayer carbonate ions can be completely replaced by the maleic acid anions under controlled condition. The expansion of the inter layer spacing from 0.76 nm to 1.10 nm, with nanoscale supramolecular structure. As can be seen from FTIR and XRD, maleic acid anions were inserted into the space between layers in spite of action force

between layers, held open layers. This generated stronger interaction force with layers. Supramolecular structure of column pillared LDHs of maleic acid anions were weaker interaction force between layers. The object and main body were linked by ion bond, hydrogen bond and van der Waals gravitation and arranged regularly. Inorganic organic composite materials of column pillared with supramolecular structure were assembled. The structure models were presented. Thermal stability was improved. It is 465°C.

Keywords nanometer; maleic acid; pillared hydrotalcites; supramolecular

双羟基复合金属氧化物 (Layered Double Hydroxides, LDH) 是一类阴离子型层状无机功能材料, 层间阴离子 CO_3^{2-} 可被 NO_3^- 和 Cl^- 等简单的无机阴离子取代, 也可被不同体积的有机阴离子替代, 从而得到柱撑水滑石类化合物。其独特的结构优势、尺寸优势、性能优势和巨大的应用潜力^[1-4], 吸引着国内外越来越多学者的关注。由于马来酸是合成高分子材料的单体, 在树脂合成过程中加入马来酸根柱撑水滑石, 其层间的马来酸根能够参与聚合反应, 使水滑石均匀地分散在树脂当中, 可以有效改善树脂的物理化学性能, 因而马来酸根柱撑水滑石的合成具有重要的实际意义。

目前, 常用人工合成的水滑石通过水滑石层间阴离子的交换, 可将功能性的有机阴离子插入到层间, 组装得到具有超分子结构的功能复合材料^[5]。但由于层板间电荷作用力较大, 层板剥离难度大, 离子交换法难以得到插层或剥离型复

收稿日期: 2009-04-14

基金项目: 陕西省教育厅科研基金项目 (08JK483)

作者简介: 赵维, 副教授, 研究方向为功能材料, 电子信箱: xysyzw@126.com

合材料。本文旨在利用其独特的“结构记忆效应”,以 Mg-Al 水滑石为前体,通过采用返混沉淀法将马来酸根阴离子插入到层间,合成出具有超分子插层结构马来酸根离子柱撑水滑石,给出其分子模型并对其样品进行表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸镁(化学纯,天津市登峰化学试剂厂),硝酸铝(化学纯,天津市登峰化学试剂厂),氢氧化钠(化学纯,西安化学试剂厂),马来酸(化学纯,天津市登峰化学试剂厂),无水碳酸钠(化学纯,西安化学试剂厂);X 射线衍射仪 D/max-2200PC 型(日本),IR PRISTIGE-21X 型红外光谱仪(日本),多频声化学反应器 SC-III 型(成都九洲超声技术有限公司),冷冻干燥仪 405L(美国)。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米 Mg-Al 水滑石的制备

称取 10.0 g 氢氧化钠和 26.5 g 碳酸钠加入 150 mL 去离子水中配成碱溶液,取 25.64 g 硝酸镁和 18.0 g 硝酸铝加入 150 mL 去离子水中配成盐溶液,将两种溶液在多频声化学发生器反应,回流,晶化,水洗至滤液 pH<8,冷冻干燥,即为 Mg/Al-CO₃ 型水滑石。

1.2.2 返混沉淀法制备马来酸根阴离子柱撑 Mg-Al 水滑石

将 3.0 g 前体 LDHs 加入盛有去离子水的三口瓶中,加热搅拌,加入 7.2 g 马来酸,搅拌至为澄清溶液,pH 值为 4。另称取约 6.0 g 的 NaOH,倒入三颈瓶中,用 100 mL 去离子水溶解,加热搅拌。同时将上述溶液倒入三口瓶中,控制溶液 pH=10。80℃继续搅拌 10 h,晶化 24 h。洗涤数次,至滤液 pH<8,冷冻干燥,即得马来酸根柱撑 Mg-Al 水滑石(Mg-Al-LDHs)。

1.3 分析检测

1) Mg-Al-LDHs, 马来酸根阴离子柱撑镁铝 LDHs 红外光谱分析测试。

2) Mg-Al-LDHs, 马来酸根阴离子柱撑镁铝 LDHs X 射线衍射分析测试。

实验条件:CuK α 辐射带石墨单色器,管电压 40 kV,管电流 40 mA,DS=1°,SS=1°,RS=0.15 mm,步进扫描,扫描速度为 8°/min,采样宽度 0.02°,石墨单色器。

3) Mg-Al-LDHs, 马来酸根阴离子柱撑镁铝 LDHs 热稳定性分析测试。

2 结果讨论

2.1 超声辐射对水滑石粒径的影响

超声辐射下合成的类水滑石和普通共沉淀法合成的粒径分布(Particle Size Distribution,PSD)见图 1 和表 1。由图 1 可知,超声辐射作用下合成的水滑石的粒径很明显地减小,粒度分布较均匀,但范围也明显变窄。表 1 表明,超声辐射下粒度为 1.15~2.60 μm 的占 9.96%,而普通沉淀法在此粒度范围的占 3.75%,说明超声空化产生的高温、高压及高压冲击

波、冲击流和微射流等有利于微小颗粒的形成,超声波对颗粒尺寸的影响主要表现在加速成核和控制晶核的长大。超声波的空化效应对这两个过程都起到了明显的促进作用,在晶核形成初期,临界晶核的形成需要一定能量,即成核能(ΔG_c),超声空化产生的高温高压环境为微小晶核的形成提供了所需的能量,晶核生成速率的提高相应地使生成晶粒的尺寸明显减小。在晶核的生长阶段超声空化作用产生的高温和在固体颗粒表面产生的大量微小气泡大大降低了微小晶粒的比表面自由能,抑制了晶核的聚结和长大;其次,超声空化的冲击波和微射流的粉碎作用也使得沉淀形成均匀的微小颗粒。

表 1 有无超声波下合成水滑石的晶粒分布
Table 1 PSD data of LDHs

晶粒分布/ μm	超声波合成 晶粒分布/%	无超声波合成 晶粒分布/%
0.26~1.15	90.04	0
1.51~2.60	9.96	3.75
2.98~44.94	0	96.25
中值粒径/ μm	0.53	8.06

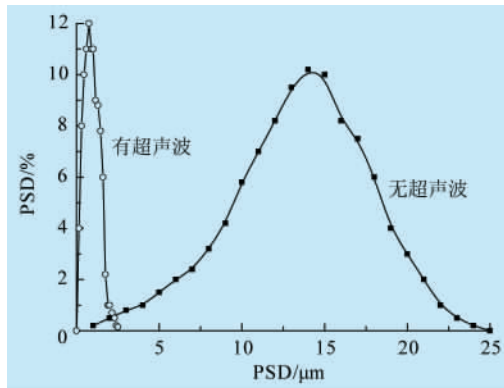


图 1 水滑石粒度分布

Fig. 1 PSD pattern of the sample

2.2 干燥工艺对 LDHs 粒径的影响

干燥过程中,随着凝胶中液体的挥发,出现凝胶体积收缩,凝胶孔塌陷和液体表面力作用增加,颗粒易于聚集而团聚,因此,采用适当的干燥方法可以控制干燥过程中的团聚。表 2 给出了不同干燥工艺合成类水滑石的粒径分布。

溶剂置换法是利用醇类置换颗粒表面的配位水分子,并以烷氧基取代颗粒表面的羟基,消除了由于氢键作用而产生的化学键合作用,使团聚得到控制^[6],但存在溶剂分离等问题。冷冻干燥工艺是将凝胶冷冻使其其中水结成冰,然后在低温低压下升华出水干燥,以防冰在冻结成冰时体积膨胀,由于这种工艺没有形成气液界面,因而避免了液相水的表面张力影响。胶粒之间距离处于疏松状态不至于聚集成大的颗

表 2 干燥工艺合成类水滑石粒径分布
Table 2 Influence of drying technique on particle size distribution

粒径大小/ μm	分布比例/%		
	冷冻干燥工艺	溶剂置换工艺	一般干燥工艺
0.26~1.15	92.14	89.23	0
1.51~2.60	7.86	10.77	12.57
2.98~44.94	0	0	87.43
平均粒径/ μm	0.51	0.55	7.12

粒,控制了团聚。本实验采用冷冻干燥工艺。

2.3 红外光谱分析

图 2 为两种样品的傅里叶红外光谱 (Fourier Transform Infrared, FTIR) 图。从图 2 中的谱线 a 可以看出, $3\,440\text{ cm}^{-1}$ 附近的宽峰分别对应于 Mg-Al-LDHs/片层羟基或物理吸附水分子的 $\nu\text{O}-\text{H}$ 对称伸缩振动。相对于自由羟基 ($>3\,650\text{ cm}^{-1}$), ν (伸缩振动) $\text{O}-\text{H}$ 对称伸缩有较小的值, 表明 Mg-Al-LDHs 片层和层间所有的羟基都以氢键相连; 650 cm^{-1} 和 550 cm^{-1} 的 2 个峰分别为 Al-OH 和 Mg-Al-OH 的弯曲振动; $1\,365\text{ cm}^{-1}$ 分别对应于 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 的对称伸缩振动, 780 cm^{-1} 为 C-O 键的伸缩振动。由此可以看出, 层间的 CO_3^{2-} 主要以对称形式存在。 $1\,365\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为层间 CO_3^{2-} 的特征吸收峰^[7]。

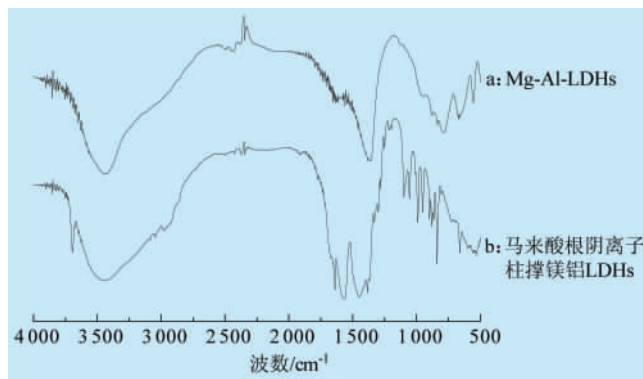


图 2 样品的红外光谱图

Fig. 2 FTIR pattern of the sample

从图 2 中的谱线 b 可以看出, 原 $1\,365\text{ cm}^{-1}$ 处 CO_3^{2-} 的振动峰消失, 在 $1\,590, 1\,415\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 COO^- 的不对称和对称伸缩振动吸收峰, 表明了产物中马来酸根阴离子已取代 CO_3^{2-} 进入 LDHs 层间, 实现了马来酸根阴离子柱撑水滑石超分子结构的插层组装。

2.4 马来酸根阴离子柱撑镁铝 LDHs 的 X 射线衍射分析

图 3 中谱线 a 是层间阴离子为 CO_3^{2-} 的 Mg-Al-LDHs 的 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 谱图, 谱线中出现相对衍射强度较大的 (003), (006), (009), (110) 面的特征衍射峰, 未发现其他衍射峰, 基线平稳, 结晶度较好, 层间距为 0.76 nm 。

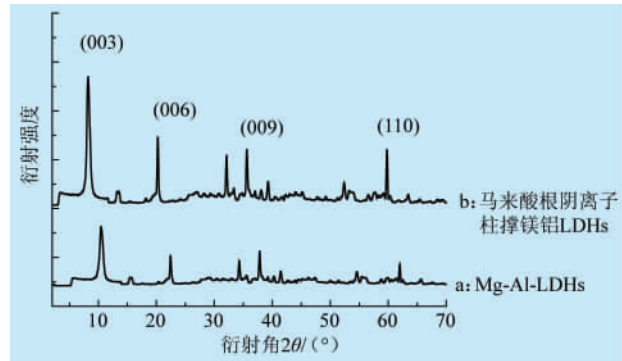


图 3 样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD pattern of the sample

图 3 中谱线 b 为马来酸根阴离子柱撑镁铝 LDHs 的 XRD 谱图。可以看出, 马来酸插层 Mg-Al-LDHs 衍射峰向小角度方向移动, (003) 衍射峰由 11.5° 移至 9.2° , 对应于层间距由 0.76 nm 增加到 1.10 nm 。已知 LDHs 层板厚度为 0.48 nm ^[8], 因而马来酸柱撑水滑石的层间空间高度为 $1.10-0.48=0.62\text{ nm}$ 。这与马来酸分子的链长相符, 说明马来酸分子在层间通过羧基与层板相连, 单层垂直作用在层间。衍射峰型窄而尖, 表明制备的 LDHs 晶相单一, 晶体结构一致, 面生长的有序程度较高。

2.5 超分子马来酸根阴离子柱撑镁铝 LDHs 结构模型

通过柱撑水滑石的层间空间高度的大小, 可以推测马来酸根离子在层间的取向。马来酸根为二价阴离子, 所以在层间只有单层排列才能分别平衡上下层板的 2 个正电荷, 而这种排列可使体系保持较低的能量。马来酸根离子在长轴方向的尺寸为 0.61 nm , 马来酸插层后的 LDHs 层间空间高度为 0.62 nm , 说明马来酸分子在层间单层垂直排列, 通过羧基与层板相连。双键处于同一平面, 背靠背, 使得 2 个双键的 π 轨道有机会部分垂直, 从而形成离域的 π 轨道, 与单个双键的 π 轨道相比, 这种方式能量更低, 因而会增加结构的稳定性, 如图 4 所示。

通过红外光谱和 X 射线衍射分析可知, 马来酸根离子克

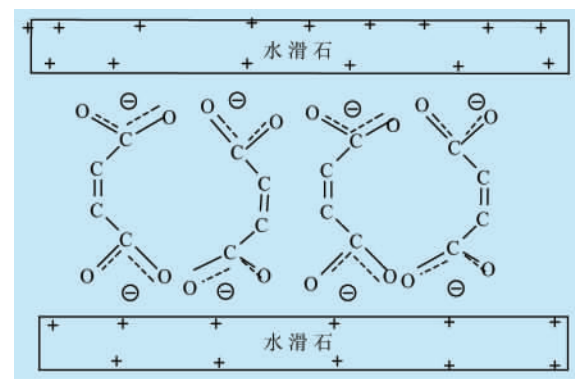


图 4 马来酸根阴离子在层间的单层排列模型

Fig. 4 Model of bilayer stacking of the maleic acid anions between LDHs

服 LDHs 层与层之间的作用力插入层间空隙,将层板撑开,并与层板产生较强的相互作用力,形成了马来酸根阴离子柱撑 LDHs 超分子结构。马来酸根阴离子柱撑水滑石层板内存在较强的共价键,层间则是一种弱的相互作用力,客体与主体之间通过离子键、氢键、范德华力等结合,且主-客体都以有序的方式排列,组装成具有超分子结构无机-有机复合柱撑材料。

2.6 马来酸阴离子柱撑镁铝 LDHs 粒度分析

用 X 射线衍射法测定晶粒尺寸,一般是采用著名的 Scherrer 公式,即: $L=K\gamma/\beta\cos\theta$,式中 θ 为掠射角, γ 为入射线波长, K 为常数。表 3 给出了马来酸插层 Mg-Al-LDHs 的 X 射线衍射分析数据。

表 3 马来酸插层 Mg-Al-LDHs 的 XRD 图分析数据
Table 3 XRD analysis data of the maleic acid column
pillared Mg-Al-LDHs

衍射角 $2\theta/(\circ)$	晶面间距离 d/nm	衍射相对强度 $I/\%$	粒度大小 V/nm
9.240	1.100 3	100.0	29.0
10.440	0.812 08	81.5	19.5
13.360	0.616 28	2.7	15.8

从表 3 数据可以看出,马来酸阴离子柱撑水滑石粒径为 29.0 nm,达到纳米级。

2.7 马来酸阴离子柱撑镁铝 LDHs 热稳定性分析

从图 5 可以看出,Mg-Al-LDHs 在 100~320℃之间出现第 1 个吸热峰,主要是表面吸附水和层间水的脱除,在 375~480℃之间出现第 2 个吸热峰,主要是层间 OH^- 和 CO_3^{2-} 的脱除;图 5 是马来酸柱撑 LDHs 的差热分析 (Differential Temperature Analysis,DTA) 曲线,在 100~300℃出现吸热峰主要是水的脱除,在 400~470℃出现非常明显的放热峰,这主要

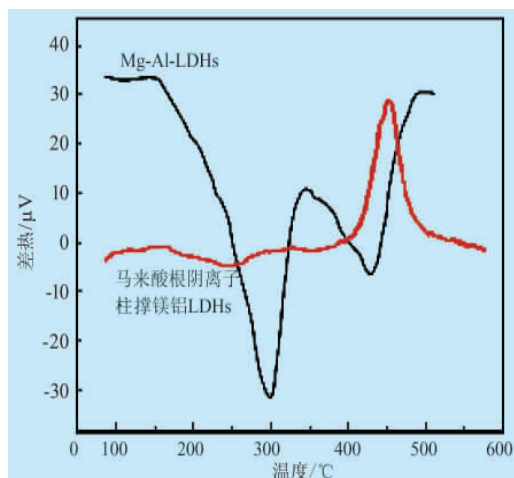


图 5 样品的 DTA 图

Fig. 5 DTA pattern of the sample

是有有机物(马来酸)在空气中氧化(燃烧)产生的,DTA 结果说明马来酸分子进入 LDHs 层间。从马来酸柱撑 LDHs 的 DTA 曲线可以看出,马来酸柱撑 LDHs 对应放热峰的峰顶温度是 465℃,而马来酸一般的分解温度在 250~330℃,说明马来酸根进入 LDHs 层间,使马来酸的热稳定性提高。

3 结论

1) 采用共沉淀法经回流、沉淀、乙醇洗涤,采用冷冻干燥法工艺,制得 Mg-Al-LDHs。

2) 以水滑石为前体,采用返混沉淀法制备了具有纳米级的马来酸根阴离子柱撑水滑石。通过红外光谱分析和 XRD 图数据分析可以得出:马来酸根阴离子已取代 CO_3^{2-} 进入 LDHs 层间,马来酸根阴离子在层间垂直单层背靠背平行排列,具有超分子结构,其尺寸为 29.5 nm,达到纳米级。

3) 通过返混沉淀法制备的马来酸根阴离子柱撑水滑石,马来酸插层进入 LDHs 层间后,其热稳定性提高,热分解温度达 465℃。

参考文献 (References)

- [1] Moujahid E M, Dubois M, Besse J-P. In situ polymerization of aniline sulfonic acid derivatives into LDH interlamellar space probed by ESR and electrochemical studies[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(2): 373-382.
- [2] Nakayama H, Wada N, Tsuchiko M. Intercalation of amino acids and peptides into Mg-Al layered double hydroxide by reconstruction method [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2004, 269(2): 469-478.
- [3] Cait E M, Derek P, Wpplfson N. Engineered and designed peptide-based fibrous biomaterials [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004(8): 141-149.
- [4] Ambrogio V, Fardella G, Grandolini G, *et al.* Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with anti-inflammatory agents-I. intercalation and in vitro release of ibuprofen [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2001, 220: 23-32.
- [5] 高丽, 赵维. 酒石酸根阴离子柱撑 Mg-Al-LDHs 水滑石的合成 [J]. *应用化工*, 2007, 36(8): 764-766.
Gao Li, Zhao Wei. *Applied Chemical Industry*, 2007, 36(8): 764-766.
- [6] 赵维, 张晓镭, 陈佑宁. 纳米双羟基复合金属氧化物 (LDH) 的制备及表面改性[J]. *咸阳师范学院学报*, 2004, 19(4): 25-29.
Zhao Wei, Zhang Xiaolei, Chen Youning. *Journal of Xianyang Normal University*, 2004, 19(4): 25-29.
- [7] 彭霞辉, 黄可龙, 焦飞鹏, 等. L-苹果酸柱撑水滑石的合成及结构表征 [J]. *材料科学与工程学报*, 2006, 24(2): 175-178.
Peng Xiahui, Huang Kelong, Jiao Feipeng, *et al.* *Journal of Materials Science and Engineering*, 2006, 24(2): 175-178.
- [8] 邢颖, 李殿卿, 任玲玲, 等. 超分子结构水杨酸根插层组装及结构与性能研究[J]. *化学学报*, 2003, 61(2): 267-272.
Xing Ying, Li Dianqing, Ren Lingling, *et al.* *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61(2): 267-272.

(责任编辑 岳臣)