

十二烷基硫酸钠在水滑石层间的插层行为研究

曹永 郭灿雄* 吴大鸣

(北京化工大学新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要: 采用 ^{13}C 和 ^{27}Al 固体核磁共振表征方法结合 XRD 及热分析等表征技术,对十二烷基硫酸钠(NaDS)柱撑的水滑石($\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)的分子结构进行了研究。结果表明,柱撑物中的有机相存在两种不同的构形,外表面吸附的 DS^- 主要是以活动性较好的无序构形状态存在,进入层间的 DS^- 主要是以活动性差的有序构形状态存在。NaDS柱撑 LDHs 中有序构形的量随 DS^- 溶液浓度的增加而增加,当溶液中 DS^- 的物质的量达到水滑石阴离子交换容量(AEC)的 2 倍或更大时,层间 DS^- 的量保持为 57%左右。NaDS 柱撑水滑石的铝核周围的配位为单一的六配位环境,此环境在柱撑前后没有发生明显变化。

关键词: 固体核磁共振; 水滑石; 十二烷基硫酸钠; 柱撑; 构形

中图分类号: O641.2; O641.3

由于以水滑石为代表的阴离子型层状化合物(LDHs)表面羟基的亲水性,限制了其在聚合物/LDHs 类复合材料中的应用^[1]。用十二烷基硫酸钠(NaDS)等表面活性剂改性后,LDHs 可用于制备多种聚合物/LDHs 类纳米复合材料^[2-3]。固体 NMR 可在分子水平上给出有机-无机复合材料的结构、有机相构形及分子动力学等信息。自从 20 世纪 80 年代以来,固体 NMR 已被应用于有机柱撑黏土的研究中^[4-5]。何宏平^[4]用固体 NMR 表征了阳离子型表面活性剂柱撑蒙脱土中存在的两种不同构形,一种是烷基链呈全部伸直的有序刚性状态,另一种是烷基链呈弯曲、无序的柔性状态。Mulle^[5]通过固体 NMR 对层间有机物结构及其动力学的研究,在分子水平上解释了有机物柱撑皂石的层间距与其电荷密度的关系。但文献中尚未报道对 LDHs 柱撑体系的相关研究。本文以固体 NMR 为主要表征手段,辅以 XRD 和 TG-DTA 等手段对 NaDS 溶液柱撑的水滑石($\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)进行了研究。

1 实验部分

1.1 NaDS 柱撑 LDHs 的制备

按照文献[6]中的方法制备 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$

(NO_3)₂·4H₂O。将水滑石(0.40 g)和一定量的十二烷基硫酸钠(NaDS)混合,置于三口烧瓶中。然后,加入 75 mL 脱 CO₂ 的去离子水,在 60 °C 和 N₂ 气氛下搅拌回流 11 h,抽滤,洗涤,50 °C 真空干燥 3 h,即得柱撑水滑石。水滑石和 NaDS 的摩尔比为 0.1、0.5、1、2、5 和 10 所对应的产物分别被记作 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#] 和 6[#] 样品。

1.2 仪器及测试

在理学 D/MAX-2500VB2 + 型 X-射线粉末衍射仪上测得 XRD 谱图。Cu K_α 射线,扫描速度为 5.9 min。固体 NMR 表征在 Bruker AV-300 核磁共振波谱仪上进行。样品管的直径为 4 mm,用四甲基硅烷和 AlCl₃·6H₂O 作为参照。 ^{13}C -NMR 中样品转速均为 5 kHz。 ^{13}C MAS NMR(单脉冲激发、高功率质子去偶)的激发脉冲宽度 3.3 μs,延迟时间为 10 s。 ^{13}C CP/MAS NMR 激发脉冲宽度是 2.9 μs,延迟时间为 5 s。接触时间是 3 ms。 ^{27}Al MAS NMR 中样品转速 8 kHz,脉冲宽度 0.5 μs,延迟时间 0.5 s。

采用北京光学仪器厂的 PCT-1A 型差热天平,在空气中,以 10 °C/min 的速率升至 650 °C,记录样品(质量约为 10 mg)的 TG-DTA 曲线。

2 结果与讨论

2.1 NaDS 柱撑 LDHs 层的空间结构

图 1 为 $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及其有机物柱撑的 XRD 谱图。从图 1 中可以看到,所制备的 $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在 2θ 约 10.40 处出现了相对强度较大的代表层间距

收稿日期: 2006-05-30

基金项目:北京市教委重点学科建设基金(SYS100100420)

第一作者:男,1979 年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail: guocx@mail.buct.edu.cn

的 003 衍射峰(对应层间距约 0.85 nm)。1[#] 层间距约为 0.79 nm, 该值与 $Mg_2Al-CO_3^{2-}$ 的层间距一致^[11], 表明 CO_3^{2-} 占据了层间位置, 而 DS^- 并未进入层间。在 2[#] 的谱图中, 可以明显地观察到在较小的 2 θ 角处有一个很强的衍射峰, 该峰对应层间距约为 2.60 nm。由此可知 DS^- 在层间呈单层垂直排列^[17]。4[#] 和 6[#] 的层间距均在 2.7~2.8 nm 之间, 比 2[#] 的要略大, 但远小于层间双层倾斜排列(3.6 nm) 和双层垂直排列(4.7 nm) 的层间距^[8]。由此可推测 4[#] 和 6[#] 中的 DS^- 依然在层间呈单层垂直排列。不同样品的层间距的微小差异可能是因为层间含水量或排列规则程度的不同造成的。在其他条件相同的情况下, 当 DS^- 的量高达 10 AEC(AEC 为离子交换容量) 时, 也不能得到 DS^- 在层间的双层排列相, 这可能与 LDHs 的性质及其制备的方法有关。

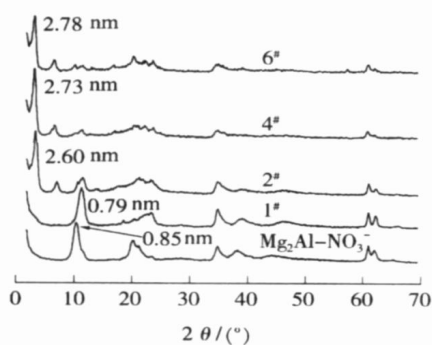


图 1 LDHs 前体及其有机柱撑的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the LDH and organically pillared LDHs

此外, 所有的谱图中均在 2 θ 约 11.24 处有一衍射峰, 该峰对应的层间为 CO_3^{2-} 的 LDHs 相, 说明所制备的样品中均有 $Mg_2Al-CO_3^{2-}$ 存在。其原因可能是在抽滤和洗涤时产物与空气接触, 有 CO_2 进入了 LDHs 层间。

2.2 NaDS 柱撑 LDHs 中 DS^- 的构形和 Al 原子的配位环境

2.2.1 ^{13}C -NMR

图 2 为 NaDS 及其柱撑 LDHs 的 ^{13}C MAS NMR 谱图。从图 2 中可以看到 NaDS 柱撑前后的 ^{13}C MAS NMR 有明显的不同。柱撑前 NaDS 的谱图中化学位移在 32.7 处有一非常强的尖峰(该峰归属于 NaDS 烷基链中的 C_{4-9})。柱撑后的谱图中则出现了两个不同的峰, 化学位移分别位于在 30 和 33 左右。固体中, ^{13}C -NMR 的化学位移除了与分子的化学结构有关外, 还与分子链的构形和有机分子的堆积密度有关。构形分为无序构形

和有序构形两种^[9], 前者指烷基链呈弯曲的柔性状态(其中 C_{4-9} 的化学位移在 30 左右), 后者指烷基链呈全部伸直的刚性状态(其中 C_{4-9} 的化学位移在 33 左右)。柱撑前 NaDS 全部是刚性有序构形, 柱

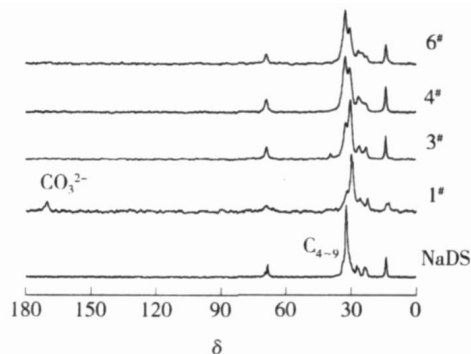


图 2 有机物柱撑 LDHs 的 ^{13}C MAS NMR 谱图

Fig. 2 ^{13}C MAS NMR spectra of NaDS and the organically pillared LDHs

撑后其在层间呈有序构形和无序构形共存状态。从图 1 可知, 1[#] 是层间含 CO_3^{2-} 的 LDHs。图 2 中表明, 其中确实含有一定量的 DS^- , 且该有机相并非以 NaDS 盐的形式存在。故 DS^- 只能是吸附在层板的外表面。1[#] 实质上是层间含 CO_3^{2-} 及层外有 DS^- 吸附的 LDHs。 DS^- 具有很强的吸附在 LDHs 层板外表面上的趋势^[10]。从图 2 中 1[#] 的 ^{13}C MAS NMR 谱图可知 DS^- 在层板外表面主要以无序构形为主。这可能是由层板外表面的电荷密度及外表面空间区域所决定的。层板外表面的电荷密度较内表面的小, 所以 DS^- 与层板外表面的作用力要小。同时层板外表面空间区域较大, 烷基链的运动不像在层间那样受限, 所以烷基链表现出较明显的无序构形。

通过对这两个峰的拟合分峰分析, 可得到有序构形所占的比例(见表 1)。从理论分析可知, 当 NaDS 的浓度小于 0.5 AEC 时, DS^- 在层间呈伸直垂直排列, 烷基链的构形应为有序构形。有机链在层间的排列方式是由层板提供给每个链的面积所决定的^[11], LDHs 具有较高的电荷密度, 本实验中所用的 LDHs 层板中每个电荷提供的面积约为 0.24 nm^2 , 而 DS^- 平躺时占的面积约为 1 nm^2 , 如 DS^- 选择在层间平卧, 那么层板上的正电荷将不能被 DS^- 带的负电荷平衡, 故 DS^- 不可能在电荷密度很高的 LDHs 层间平卧。NaDS 的量达到 1 AEC 时, 有序构形的比例为 44.05%。当 NaDS 的量分别达到 2、5

和 10AEC 时,有序构形的比例分别相应增加到 54.05%、57.80%和 58.14%,有序构形的量基本不变(表 1)。

表 1 有机物柱撑 LDHs 的层间距及有机烷基链中有序构形所占的比例

Table 1 Basal d_{003} spacing and percentage of all-trans conformer of the surfactant alkyl chains in the organically pillared LDHs

样品	$n_{\text{NaDS}}/\text{AEC}$	d_{003}/nm	$x_{\text{有序}}/\%^a$
$\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$		0.85	
1 [#]	0.1	0.79	20.6
2 [#]	0.5	2.60	29.2
3 [#]	1.0	2.60	44.0
4 [#]	2.0	2.73	54.1
5 [#]	5.0	2.72	57.8
6 [#]	10	2.78	58.1

^a 误差为 $\pm 5\%$

图 3 为 NaDS 柱撑 LDHs 的 ^{13}C CP/MAS NMR 谱图。从图 3 中可以看到,1[#] 样品的谱图中化学位移在 33 和 30 左右的两峰的强度基本是相当的,而在图 2 中前者的强度比后者小很多,说明 1[#] 样品中有序构形的量较少。这是因为 CP 谱图中峰强度不仅与所含 C 的数量有关,还与周围的 H 以及运动状态有关,故 CP 技术可用来对烷基链的动力学进行研究^[12]。1[#] 有序构形的烷基链较少,但在图 3 中却有较强的强度,这是由有序构形的烷基链具有较差的活动性所导致的。由于活动性差,CP 的速率较快,故在很短的交叉极化接触时间内即使是很少的量有序构形也可在 CP 谱图中也可表现出较强的共振峰。通过以上比较可知,无序构形相对有序构形

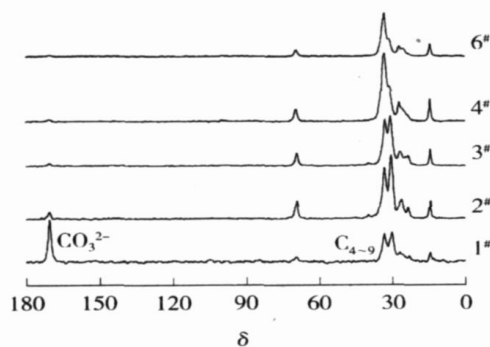


图 3 有机物柱撑 LDHs 的 ^{13}C CP/MAS NMR 图

Fig. 3 ^{13}C CP/MAS NMR spectra of the organically pillared LDHs

有较强的活动性。此外,图 3 各样品的谱图中在化学位移为 170 处均有一共振峰,该峰归属于水滑石中的 CO_3^{2-} ^[13]。

2.2.2 ^{27}Al MAS NMR ^{27}Al MAS NMR 是研究 LDHs 中 Al 周围化学环境的一种十分有效的手段,其化学位移可以给出 Al 周围的配位环境^[14]。

$\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ 中的 Al 在化学位移 10.0 处有一共振峰,归属于六配位的 Al,唯一的共振峰表明层板中所有的 Al 物种均处于单一的六配位环境。柱撑后的 LDHs 在化学位移 9.2 处出现了唯一的共振峰,说明柱撑前后层板中 Al 的配位形态没有发生显著变化,仍为六配位。 $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ 的谱宽与柱撑后相比也并无明显区别,说明 Al 周围原子的对称性和 $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$ 中的基本相同。

2.3 NaDS 柱撑 LDHs 中 DS^- 的负载量

由 TG 可以知,1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#] 和 6[#] 中每 100 gLDHs 前体所对应的负载的 DS^- 量分别为 20.8、30.2、46.3、38.0、39.1 和 33.5 g。按理论交换量计算,阴离子全被 DS^- 所交换,100 gLDHs 前体所负载的 DS^- 量应约为 122 g。本实验中最高 DS^- 负载量仅为约 46 g,表明所制备的柱撑物中还含有一定量的 CO_3^{2-} 存在,这也从图 1 和图 3 得到了证实。由前面的构形分析可知,溶液中 DS^- 的含量越高,构形中有序构形的比例就越大,此外,1[#] 仅有外表面吸附的 DS^- 时,无序构形的比例是占主要的,故有序构形比例的增加表明 DS^- 不是主要吸附在 LDHs 层板外表面而是进入了层间。当溶液中 DS^- 的量达到 2AEC 或更高时,有序构形的量已基本不再变化,即没有更多的 DS^- 进入层间。但由于 LDHs 负载的 DS^- 总量有所减小,故吸附在层板外表面的量也相应减小。这可能是因为溶液中 DS^- 含量高时,后期的过滤和洗涤比较困难,与空气接触的时间较长,导致了空气中的 CO_2 取代了 LDHs 外表面的 DS^- 。

参考文献:

- [1] CHIBWE K, JONES W. Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides[J]. J Chem Soc, Chem Commun, 1989: 926 - 927.
- [2] BUBNIAK GA, SCHREINER W H, MATTOSO N, et al. Preparation of a new nanocomposite of $\text{Al}_{0.33}\text{Mg}_{0.67}(\text{OH})_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_{0.33}$ and poly(ethylene oxide) [J]. Langmuir, 2002, 18(16): 5967 - 5970.

- [3] QIU Long, CHEN Wei, QU Baojun. Structural characterization and thermal properties of exfoliated polystyrene/ ZnAl layered double hydroxide nanocomposites prepared via solution intercalation [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 87: 433 - 440.
- [4] 何宏平, 朱建喜, 邓凤, 等. HDTMA⁺ 柱撑蒙脱土的¹³C MAS NMR 谱研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2003, 22(1): 18 - 22.
- [5] MULLER R, HROBARIKOVA J, CALBERG C, et al. Structure and dynamics of cationic surfactants intercalated in synthetic clays[J]. *Langmuir*, 2004, 20(7): 2982 - 2985.
- [6] 杜以波, 何静, 李峰, 等. 水滑石及柱撑水滑石的制备和表征[J]. *北京化工大学学报*, 1997, 24(3): 76 - 80.
- [7] JOBBAGY M, REGAZZONI A E. Delamination and restacking of hybrid layered double hydroxides assessed by in situ XRD[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 275: 345 - 348.
- [8] NEWMAN S P, JONES W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests[J]. *New J Chem*, 1998: 105 - 115.
- [9] SIMONUTTI R, COMOTTI A, BRACCO S, et al. Surfactant organization in MCM-41 mesoporous materials as studied by ¹³C and ²⁹Si solid-state NMR[J]. *Chem Mater*, 2001, 13: 771 - 777.
- [10] PAVAN P C, CREPALDI E L, GOMES G D, et al. Adsorption of sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite-like compound. Effect of temperature, pH, and ionic strength[J]. *Colloids Surface A: Physicochem Eng Aspects*, 1999, 154: 399 - 410.
- [11] MEYN M, BENEKE K, LAGAL Y G. Anion-exchange reactions of layered double hydroxides[J]. *Inorg Chem*, 1990, 29(26): 5201 - 5207.
- [12] WANG Liqiong, LIU Jun, GREGORY J, et al. Investigation of the structure and dynamics of surfactant molecules in mesophase silicates using solid-state ¹³C-NMR[J]. *Langmuir*, 1996, 12(11): 2663 - 2669.
- [13] CARLINO S, HUPSON M J. Thermal intercalation of layered double hydroxides: capric acid into an Mg-Al LDH[J]. *J Mater Chem*, 1995, 5(9): 1433 - 1442.
- [14] NAKAYAMA H, WADA N, TSUHA KO M. Intercalation of amino acids and peptides into Mg-Al layered double hydroxide by reconstruction method [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2004, 269: 469 - 478.

The conformation of sodium dodecylsulfate pillars in layered double hydroxides

CAO Yong GUO CanXiong WU DaMing

(Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: ¹³C CP/MAS NMR, ¹³C MAS NMR and ²⁷Al MAS NMR measurements have been used in a study of sodium dodecylsulfate pillared layered double hydroxides (LDHs) of the type Mg₂Al-NO₃⁻ assisted by XRD and TG-DTA, etc. It was found that the surfactant co-exists in two forms in the pillared materials: a relatively mobile disordered phase adsorbed on the surface of the material and an ordered relatively immobile phase intercalated in the interlayer galleries, with the proportion of the latter increasing with increasing dodecylsulfate anion (DS⁻) concentration. The anions were found to be intercalated in the interlayer galleries in a monolayer with a perpendicular orientation of the chains with respect to the layers. The amount of intercalated DS⁻ with ordered conformation in the LDHs was found to increase with increasing concentration of DS⁻ in the solution, until it reached a level of double the anionic exchange capacity of the LDH. It was suggested that every aluminum ion in the material is coordinated to 6 ligands and that their chemical environment is not noticeably changed after the intercalation process.

Key words: solid-state NMR; layered double hydroxides; sodium dodecylsulfate; pillared; conformation