

# 有机蒙脱土的制备及应用研究

马银陈<sup>1</sup>, 周宁琳<sup>1, 2, 3</sup>, 方 苏<sup>1</sup>, 高孝俊<sup>1</sup>, 章 峻<sup>1, 2, 3</sup>, 李 利<sup>1, 2, 3</sup>, 沈 健<sup>1, 2, 3</sup>

(1 南京师范大学江苏省生物医药功能材料工程研究中心, 江苏 南京 210097)

(2 南京师范大学江苏省生物功能材料重点实验室, 江苏 南京 210097)

(3 南京大学江苏省表面和界面化学工程技术研究中心, 江苏 南京 210093)

[摘要] 以蒙脱土 (MMT) 为原料, 用两种不同类型的有机插层剂与蒙脱土层间的离子进行交换, 制备了两种有机蒙脱土. FTIR, XRD 结果表明插层剂进入蒙脱土的纳米层间且层间距均可达到 4nm 以上, 其中与蒙脱土有化学作用的有机硅插层剂插层效果更好; TGA 分析表明两种有机蒙脱土都具有很好的热稳定性, 分解温度达到 200℃ 以上, 分解温度的高低与插层剂的结构以及所处的介质环境有关. 初步研究了有机蒙脱土在有机硅乳液中的应用.

[关键词] 蒙脱土, 有机改性, 插层剂, 应用

[中图分类号] O613.72 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2008)01-0067-04

## Study on Preparation and Application of Organo-Montmorillonite

Ma Yincheng<sup>1</sup>, Zhou Ninglin<sup>1, 2, 3</sup>, Fang Su<sup>1</sup>, Gao Xiaojun<sup>1</sup>, Zhang Jun<sup>1, 2, 3</sup>, Li Li<sup>1, 2, 3</sup>, Shen Jian<sup>1, 2, 3</sup>

(1. Jiangsu Engineering Research Center for Biomedical Function Materials, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

(2. Jiangsu Key Laboratory of Biofunctional Materials, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

(3. Jiangsu Technological Research Center for Interfacial Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract** Two kinds of organo-montmorillonite (OMMT) were prepared from MMT by ion exchange with two different organic intercalation. The OMMT was characterized by FTIR, XRD and TGA. The results showed that two organic intercalation had intercalated into the layers of MMT and the spacing of layers of MMT had increased by more than 4nm. The OMMT modified with organic silicon intercalation had larger spacing of layers. The TGA analysis indicated that two kinds of OMMT had excellent property of thermal stability. The onset thermal decomposition temperature was above 200℃, which was related to the structure of intercalation and the environment. We had a preliminary study on the application of the OMMT in the silicone emulsion.

**Key words** montmorillonite, organic modification, intercalation, application

蒙脱土是一种粘土矿物, 属于 2:1 型层状硅酸盐, 其单元层间距大约 1 nm, 其结构如图 1. 层间是水合的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等可交换的无机阳离子, 蒙脱土四面体中的 Si 常被  $\text{Al}^{3+}$  替代, 八面体中的  $\text{Al}^{3+}$  常被  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$  等替代, 从而使层间产生弱的负电荷, 蒙脱土的结构特性使其成为纳米材料科学等领域的研究热点. 蒙脱土片层具备纳米材料所具有的所有纳米效应, 可与聚合物复合, 可以制成具有许多超常特性的新材料, 加入很少量的蒙脱土可使聚合物的材料性能大幅度提高, 可以制备纳米复合材料<sup>[1-4]</sup>.

在制备聚合物/蒙脱土纳米复合材料时, 由于天然蒙脱土比表面积较小, 影响了它的吸附性能, 其单元层间距较小, 且层间化学微环境为亲水憎油性, 如果不预先对蒙脱土进行改性, 则不能制得纳米复合材料, 而只能得到传统的填充聚合物. 因此, 蒙脱土的有机化改性是至关重要的一步, 同时, 针对不同的聚合物, 需要采用不同的改性剂, 以达到更好的相容性和分散性. 将有机物引入层间, 可以改善蒙脱土的界面极性

收稿日期: 2006-12-25

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 专项资助项目 (2006AA032Z445)、江苏省教育厅高新技术产业发展项目 (JB05-21)、科技部重大基础研究前期研究专项 (2005CCA00400)、江苏省教育厅基金 (JH03-013, JHJ03-008, JB05-21)、江苏省发改委 (苏发改高技发[2004]19号) 资助项目

作者简介: 马银陈 (1981-), 硕士研究生, 研究方向: 高分子基纳米复合材料. E-mail: msny@163.com

通讯联系人: 周宁琳 (1963-), 女, 副教授, 研究方向: 高分子基纳米复合材料. E-mail: zhouninglin@njnu.edu.cn

和化学微环境,使蒙脱土内外表面由亲水转变为疏水,同时使层间距增大,降低表面能,比表面积大幅提高,吸附能力显著增强.插层改性后的蒙脱土有较好的分散性、凝胶性、吸附性和纳米效应,是制备纳米复合材料重要的原料<sup>[5-8]</sup>.

本文针对不同特点的聚合物,采用两种不同类型的有机插层剂,对蒙脱土进行改性,制备出两类有机蒙脱土,并用 FTIR、XRD、TGA 等手段对有机蒙脱土进行了分析和表征.初步研究了有机蒙脱土在有机硅乳液中的应用.

1 实验部分

1.1 主要试剂

天然蒙脱土产自浙江黏土矿物有限公司; [3-(三烷氧基硅基)丙基]十八烷基二甲基氯化铵 (TPAC), 自制; 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 上海凌峰化学试剂有限公司; 其余试剂均为分析纯.

1.2 仪器

FTIR Nexus 670 型 (Nicolet) 实验条件: 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数 32 次, 扫描范围 4 000–400 cm<sup>-1</sup>, KBr 压片.

XRD 实验条件: 日本理学 D/max 2500VL/PC 型转靶 X-射线衍射仪, 连续记谱. CuKα 辐射线, 石墨单色器, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA, 扫描速度 3°/min, 步长为 0.02°.

美国 Perkin-Elmer 公司出品的 Pyris 1 TGA 热重分析仪, 实验条件: 室温–800℃, 升温速度 20℃/min, 高纯氮气气氛, 气流量为 50 mL/min.

1.3 实验方法

1.3.1 钠基蒙脱土的制备

将天然蒙脱土经分散制浆,加入计量的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 进行钠化,离心提纯,将分离提纯得到的钠基蒙脱土在一定温度下真空干燥 24h 将干燥得到的钠基蒙脱土倒入研钵中研碎,过 100 目筛,将过筛的蒙脱土 (MMT) 集于小瓶中备用.

1.3.2 有机蒙脱土的制备

将提纯后的钠基蒙脱土在蒸馏水中配成 5% 的水溶液,均匀分散 0.5 h 称取一定量的 TPAC、CTAB 插层剂,配成溶液,倒入蒙脱土的分散液中,控制温度在 80℃,强力搅拌 2 h,所得到的絮状物经过滤,用水洗至滤液无溴 (氯) 离子 (用 0.1 mol/L 的硝酸银溶液检测至无沉淀),真空干燥 24 h 粉碎后待测.

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

为了验证蒙脱土有机化改性的效果,对蒙脱土处理前后的变化用 FTIR 进行了表征,其结果见图 2 比较 MMT、TPAC-MMT 和 CTAB-MMT 的红外谱图,由图 2 可以看出,TPAC-MMT、CTAB-MMT 既含有 MMT 在 3 627 cm<sup>-1</sup> 附近的 Al-O-H 的伸缩振动和 1 045 cm<sup>-1</sup> 左右的 Si-O-Si 骨架的伸缩振动,又在 2 850 cm<sup>-1</sup>、2 918 cm<sup>-1</sup> 附近出现了明显的 C-H 振动吸收和 1 469 cm<sup>-1</sup> 附近出现的亚甲基弯曲振动吸收谱带.这都表明 TPAC、CTAB 已与层间的水合金属离子发生了离子交换,TPAC、CTAB 进入

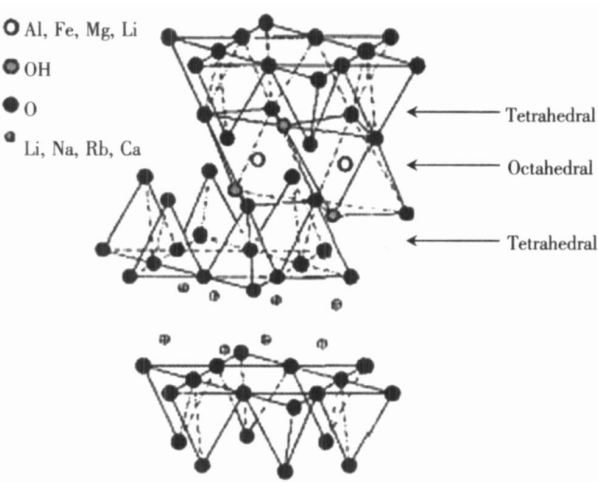


图 1 蒙脱土结构图  
Fig.1 Structure of montmorillonite

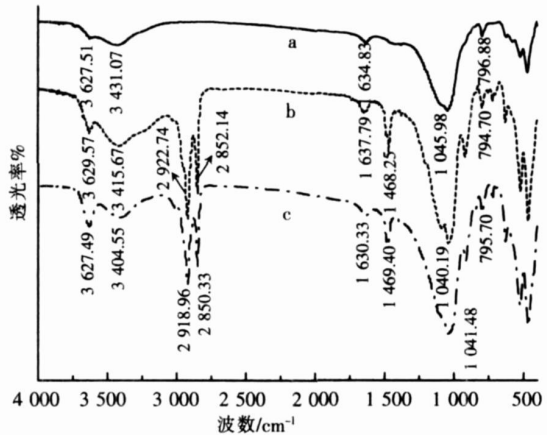


图 2 MMT(a)、TPAC-MMT(b) 和 CTAB-MMT(c) 的 FTIR 图  
Fig.2 FTIR spectra of MMT(a),TPAC-MMT(b) and CTAB-MMT(c)

到蒙脱土的层间,还可从蒙脱土有机改性前后层间距的大小变化得到进一步的证明.

2.2 XRD 分析

X-射线衍射技术可用来表征蒙脱土层间距离的变化,一般希望获得较大的层间距,这是因为层间距越大,在制备聚合物/蒙脱土纳米复合材料的时候越有利于单体或聚合物的插入,使 MMT 在复合材料中能够更好的分散<sup>[9]</sup>.由图 3 可见,采用不同类型的插层剂 TPAC、CTAB 改性的蒙脱土分别在  $2\theta = 1.840^\circ$  和  $2\theta = 2.178^\circ$  处出现  $d_{001}$  衍射峰,与原来未改性蒙脱土的  $d_{001}$  衍射峰相比,分别向小角方向移动了  $3.94^\circ$  和  $3.602^\circ$ . 根据 Bragg 方程  $2d\sin\theta = \lambda$ , 可以计算出插层后蒙脱土的硅酸盐片层之间的距离分别为 4.797 nm 和 4.051 nm,均大于原土层间距 (1.528 nm, 未脱水干燥),说明体积较大的有机物通过离子交换取代了层间的水合金属离子即季铵盐插入到蒙脱土的微观夹层中,导致层间距变大.其中 TPAC 改性蒙脱土的层间距大于 CTAB 改性蒙脱土的层间距,这主要是由于一方面 TPAC 分子链的尺寸大于 CTAB 分子链的尺寸;另一方面与插层驱动力有关,CTAB 对蒙脱土插层驱动力主要为物理作用,而 TPAC 中含有反应基团,可与蒙脱土的片层生成化学键,TPAC 的插层驱动力不但有物理作用而且还有化学作用,所以 TPAC 更加容易进入蒙脱土层间,从而增大蒙脱土层间距,改善蒙脱土的界面极性和化学微环境.

2.3 TGA 分析

图 4 为蒙脱土及插层剂 TPAC、CTAB 处理蒙脱土后的 TGA 测试结果.从图中可以看出,蒙脱土  $120^\circ\text{C}$  以前表现水失重约为 5.3%,在  $300\sim 800^\circ\text{C}$  内硅酸盐晶层上的羟基基团失重约为 6.4%,并且晶层发生坍塌.两种插层剂改性的蒙脱土表现水含量下降,TPAC-MMT、CTAB-MMT 在  $120^\circ\text{C}$  以前表现水失重分别为 3.3%、2.3%,从  $200\sim 220^\circ\text{C}$  插层剂开始分解,其初始分解温度分别为  $213.45^\circ\text{C}$ 、 $217.13^\circ\text{C}$ ,到  $800^\circ\text{C}$  左右基本分解完全.经过插层处理的蒙脱土的失重较明显,说明蒙脱土层中含有有机离子,即有机阳离子与蒙脱土的水合金属离子发生了离子交换,成功地插层到蒙脱土的片层中间.不同有机蒙脱土的失重量也不同,其中 TPAC-MMT 中有机物失重约为 49.3%,而 CTAB-MMT 中有机物失重约为 37.0%,说明 TPAC 的插层效果最好,含硅的插层剂的离子交换量大于不含硅的插层剂,这是因为含硅的插层剂和蒙脱土作用时,不仅有物理作用还有化学作用,使其进入蒙脱土层间的反应几率增大,离子交换量也相应增加.TPAC-MMT 初始分解温度低于 CTAB-MMT,可能是由于 TPAC-MMT 呈弱碱性,在高温下易发生亲核取代反应,使 Si-C 发生断裂<sup>[10]</sup>,而 C-C 键在此条件下比较稳定.

3 TPAC-MMT 在有机硅乳液中的应用

采用原位聚合的方法,使  $D_4$  开环聚合合成有机硅乳液<sup>[11]</sup>,在反应中加入不同含量的 TPAC-MMT 纳米材料以达到提高有机硅乳液的耐热、抗老化等性能.同时这类纳米材料改性的有机硅乳液在处理薄膜、皮革类制品时可以很好地改善其表界面性能.

将所合成的改性有机硅乳液以 1:10 的比例用去离子水稀释,将稀释后的溶液等量喷于绵羊服装革(保定蠡县)上,置于  $65^\circ\text{C}$  的烘箱内干燥 30 s,取出后观察皮革的丰满性、柔软性以及光泽度.

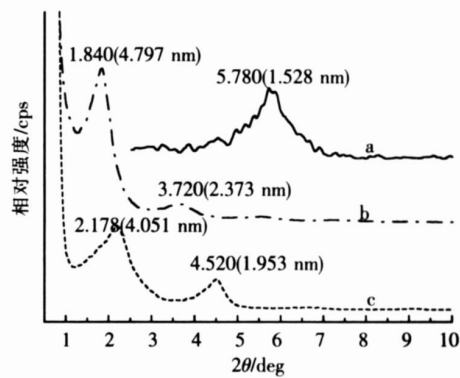


图 3 MMT(a),TPAC-MMT(b)和 CTAB-MMT(c)的 XRD 图  
Fig.3 XRD spectra of MMT(a),TPAC-MMT(b) and CTAB-MMT(c)

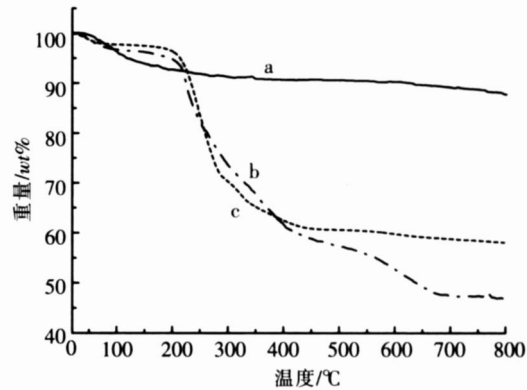


图 4 MMT(a),TPAC-MMT(b)和 CTAB-MMT(c)的 TGA 曲线  
Fig.4 TGA curves of MMT(a),TPAC-MMT(b) and CTAB-MMT(c)

表 1 TPAC – MMT 改性有机硅乳液的性能

Table 1 The properties of the silicone emulsion modified by TPAC-MMT

样品	TPAC-MMT 含量 %	初始分解温 度 ( T /℃ )	T /℃	丰满性 [ 12]	柔软性 [12]	光泽度
进口样	—	377. 96	—	++++	++++	+++
有机硅乳液 – 1	0	393. 63	15. 67	++	++	++
有机硅乳液 – 2	0. 2	398. 95	20. 99	++++	++++	++++
有机硅乳液 – 3	0. 5	397. 55	19. 59	+++	+++	++++

由表 1 可以看出, 所合成的改性有机硅乳液的耐热性能和进口样品相比均有很大的提高, 含量为 0. 2% 的 TPAC – MMT 的有机硅乳液处理皮革的效果和进口样品处理的效果最接近, 这是因为纳米材料中间体改性的有机硅乳液在处理皮革时, 乳液分子易渗透到皮革的胶原纤维束之间, 它和皮革的胶原纤维之间发生吸附或形成键合, 纳米片层结构也起物理 / 化学交联点的作用, 形成一种立体网状结构, 所以手感革身柔软丰满, 弹性好且耐弯折; 另外改性的有机硅乳液对真皮组织结构有优异的隔离屏蔽作用, 形成非极性隔离膜, 这样链的运动内旋转壁垒降低, 在应力作用下易于滑动使皮革柔软; 以上两方面的原因使处理的皮革具有丰满、柔软、细腻和耐老化的理想性能.

4 结论

针对不同特点的聚合物, 分别用两种不同类型的有机插层剂对蒙脱土进行离子交换反应, 制备了两种有机蒙脱土, 并通过 FRIR, XRD, TGA 等现代分析手段对其结构与性能进行了研究. 结果表明, 两类有机插层剂均能很好的与蒙脱土复合, 其中含硅的反应性插层剂 TPAC 具有更好的插层效果, 其层间距达到 4. 797 nm, 大于非反应插层剂 CTAB 改性蒙脱土的层间距 4. 051 nm; 两种有机蒙脱土都具有很好的热稳定性, 分解温度达到 200℃ 以上, 分解温度的高低与插层剂的结构以及所处的介质环境有关. 蒙脱土的有机改性使其由亲水疏油性转变为亲油疏水性, 降低了蒙脱土的极性, 增强了其与有机物的相容性, 改善了其在有机物中的分散性, 更有利于有机单体或聚合物的插层复合. 用 TPAC – MMT 改性的有机硅乳液, 其耐热性能和进口样品相比均有很大的提高, 处理皮革的效果和进口样品处理的效果接近.

[参考文献]

[ 1 ] 漆宗能, 尚文字. 聚合物 / 层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践 [ M ]. 北京: 化学工业出版社, 2002

[ 2 ] Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials [ J ]. Materials Science and Engineering 2000, 28( 1/2): 1-63.

[ 3 ] Murray H H. Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview [ J ]. Applied Clay Science 2000 17( 5/6): 207-221.

[ 4 ] Stuetz H A, Paul D R, Cassidy P E. Poly( styrene-co-acrylonitrile ) /montmorillonite organoclay mixtures: a model system for ABS nanocomposites[ J ]. Polymer 2005, 46( 11): 3 818-3 830.

[ 5 ] Giannelis E P. Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications[ J ]. Applied Organometallic Chemistry, 1998 12( 10/11): 675-680.

[ 6 ] Kim B H, Jung J H. Nanocomposite of polyaniline and Na<sup>+</sup> – montmorillonite clay[ J ]. Macromolecules, 2002 35 ( 4): 1 419-1 423.

[ 7 ] Page K A, Adachi K. Dielectric relaxation in montmorillonite/polymer nanocomposites[ J ]. Polymer 2006 47( 18): 6 406-6 413.

[ 8 ] Boukema K, Piquemal J Y, Chehimi M M, et al. Synthesis and interfacial properties of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites[ J ]. Polymer 2006 47( 2): 569-576

[ 9 ] Yang Y, Zhu Z K, Yin J et al. Preparation and properties of hybrids of organo-soluble polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods[ J ]. Polymer 1999 40( 15): 4 407-4 414.

[ 10 ] 周宁琳. 有机硅聚合物导论 [ M ]. 北京: 科学出版社, 2000

[ 11 ] 许深, 戴建华, 赵宁. 八甲基环四硅氧烷的微乳液聚合 [ J ]. 应用化学, 2005 22( 2): 148-151

[ 12 ] 彭文利, 张晓镭, 吴清向. 皮革丰满性和柔软性测定原理及方法的研究 [ J ]. 中国皮革, 2003 32( 9): 8-10

[ 责任编辑: 顾晓天 ]