• 研究论文 •

不同链长的聚醚铵阳离子协同插层对蒙脱土性能的影响

刘羽中^{a,b} 王小群^{*,a} 陈贻炽^b 杜善义^a

(^a 北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100191)

(^b 北京航空航天大学化学与环境学院 北京 100191)

摘要 为了制备高性能的聚合物/蒙脱土纳米复合材料, 必须对蒙脱土(MMT)进行有机改性来改善蒙脱土表面的疏水性、提高蒙脱土与聚合物之间的相容性, 同时也需要尽可能地增大蒙脱土的层间距. 为此, 提出了一种采用不同链长的聚醚铵阳离子协同插层 MMT 的新方法, 即采用 D2000(或 T5000)聚醚铵盐与 D400 聚醚铵盐协同插层 MMT, 并采用 X 射线衍射分析(XRD)和热重分析(TGA)研究了协同插层对改性 MMT 的层间距、有机含量以及耐热性的影响. 另外, 也研究了插层过程中的搅拌方式和 D400 聚醚铵盐多次插层对改性 MMT 的层间距、有机含量等的影响. 研究结果表明, 采用长链聚醚铵阳离子协同插层更有利于提高 D400 聚醚铵盐改性 MMT 的层间距和有机含量; T5000 协同插层 MMT 中总的有机含量(64.06%)进一步增加, 这可能是因为 T5000 的支链在 MMT 层间形成的笼型结构既提供了更大的空隙, 又起到了屏蔽作用, 同时也得到了较大的层间距(6.86 nm).

关键词 蒙脱土; 聚醚铵; 协同插层; 层间距; 有机含量

Co-intercalation of Montmorillonite by Poly(oxypropylene) Amine Hydrochlorides with Different Chain Length

Liu, Yuzhong^{a,b} Wang, Xiaqun^{*,a} Chen, Yichi^b Du, Shanyi^a

(^a School of Material Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191)

(^b School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract In order to improve the performance of polymer/montmorillonite nanocomposite, montmorillonite (MMT) must be modified organically so that the hydrophobicity of MMT and the compatibility between polymer and MMT can both be increased. In spite of this, it is also necessary to enlarge the basal spacing of MMT. In this paper, a new method was developed to co-intercalate MMT with two poly(oxypropylene) amine hydrochlorides with different chain length. Therefore, two kinds of co-intercalated MMTs, D400-D2000-MMT and D400-T5000-MMT were prepared. Their basal spacing, organic fraction and thermal stability were investigated by XRD and TGA, respectively. In addition, the effect of stirring methods and the number of intercalation times were also investigated. The results show the co-intercalation method can largely increase the basal spacing and organic fraction of MMT modified with D400. T5000 amine hydrochloride is much better than D2000 to increase the basal spacing (6.86 nm) and organic fraction (64.06%) of co-intercalated MMT because of the cage structure comprised of branched chain of T5000 between the layers of MMT co-intercalated.

Keywords montmorillonite; poly(oxypropylene) amine; co-intercalation; basal spacing; organic fraction

蒙脱土(MMT)为一种 2 : 1 型粘土矿物, 由两层硅 氧四面体片层之间夹着一层铝(镁)氧(羟基)八面体片层

* E-mail: wangxiaqun@buaa.edu.cn; Tel.: 010-82317289.

Received July 13, 2011; revised September 4, 2011; accepted October 24, 2011.

构成晶层, 这种结构特点导致 MMT 表面具有良好的亲水性. 因此, 在制备高性能的聚合物/蒙脱土纳米复合材料前, 必须对 MMT 进行有机改性, 以提高 MMT 表面的疏水性及其与聚合物之间的相容性^[1~9].

大量研究表明, 采用烷基季铵盐阳离子通过离子交换不仅可以改善 MMT 表面的疏水性, 而且可以扩大 MMT 的层间距至 4 nm 左右^[10,11]; Lin 等^[12,13]采用高分子量的以聚醚(POP)为骨架的一系列季铵盐作为插层剂, 改性后 MMT 的层间距高达 5.8~9.2 nm. 然而, 进一步的研究发现, 将这些改性 MMT 加入到环氧树脂中, 对环氧树脂韧性的改善极为有限^[14~16]. 这可能是因为大分子量的聚醚铵盐插层剂虽然能在提高 MMT 层间距的同时也改善 MMT 表面的疏水性, 但是, 由于插层剂与聚合物基体在分子结构上的差异, 导致改性 MMT 与聚合物基体之间的相容性不够理想.

为了解决这个问题, 本文提出了一种协同插层 MMT 的新方法, 即先采用大分子插层剂(如 D2000 或 T5000 聚醚铵盐)改性 MMT, 尽可能提高 MMT 的层间距, 然后再采用与聚合物基体或单体具有相同结构的小分子插层剂如 D400 聚醚铵盐再次与上述改性 MMT 进行离子交换反应, 得到了两种协同插层的 MMT. 进一步地, 采用 X 射线衍射分析(XRD)和热重分析(TGA)研究了协同插层对改性 MMT 的层间距、有机含量以及耐热性的影响. 为了与协同插层方法进行对比, 本文还考察了 D400 聚醚铵盐插层 MMT 的搅拌方式和多次插层等对 MMT 层间距有机含量等的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钠基蒙脱土(Na-MMT), 产自浙江丰虹粘土化工有限公司, CEC 为 100 mmol/100 g; 盐酸产自北京化工厂; 三种分子量分别为 430, 2000 和 5000 的聚醚胺(Jeffamine®D400, D2000 和 T5000), 产自 Huntsman 公司(TX, USA), 化学结构式如图 1 所示.

恒温磁力搅拌器 HWCL-5, 郑州长城科工贸有限公司; 高剪切分散乳化机 FSL-I, 上海法孚莱能源技术有限公司; 离心机 DT5-4, 北京时代北利离心机有限公司; 真空干燥箱 DZF-6050, 上海精宏实验设备有限公司.

1.2 聚醚铵盐插层蒙脱土

1.2.1 聚醚铵盐的制备

分别采用 D400, D2000 和 T5000 三种聚醚胺(图 1)与盐酸反应制备聚醚铵盐. 具体地, 将 D400 (9 mmol, 3.87 g)与盐酸溶液(37 wt%, 18 mmol, 1.78 g)同时加入至 484 mL 去离子水中, 冰水浴 3 h, 得到聚醚铵盐 D400.

其他两种聚醚铵盐 D2000 和聚醚铵盐 T5000 的制备方法同上(氨基与氢离子物质的量比为 1:1). 若聚醚胺在水中分散效果不理想, 则用去离子水/丙酮混合溶液(水和丙酮物质的量比 1:3)代替纯水溶解^[13].

图 1 三种聚醚胺(D400, D2000 和 T5000)化学结构式

Figure 1 Chemical structures of D400, D2000 and T5000

1.2.2 聚醚铵盐一次插层 MMT

磁力搅拌法: 将一定量的钠基 MMT 分散在去离子水中, 在室温下滴加聚醚铵盐的丙酮溶液, 然后升温至 70 °C, 磁力搅拌 6 h, 得到三种聚醚铵盐插层的 MMT, 分别记为 D400-MMT, D2000-MMT 和 T5000-MMT.

高速剪切法: 将上述操作中的磁力搅拌 6 h, 改为磁力搅拌 5 h 结合 1 h 的高剪切乳化分散, 得到高速剪切条件下的改性 MMT.

1.2.3 D400 聚醚铵盐多次插层 MMT

将上述一次插层获得的 D400-MMT 在真空干燥箱中加热至 70 °C, 烘 48 h, 研磨, 分散在去离子水中; 重复 1.2.2 节中 D400 聚醚铵盐磁力搅拌下一次插层 MMT 的实验步骤, 得到 D400 聚醚铵盐二次插层的 MMT, 记为 D400-MMT2; 再重复上述烘干和插层过程, 得到 D400 聚醚铵盐三次插层的 MMT, 记为 D400-MMT3.

1.2.4 两种聚醚铵盐协同插层 MMT

将已得到的 D2000-MMT 和 T5000-MMT, 分别在真空条件下 70 °C 烘 48 h, 研磨, 分散在去离子水中; 重复 1.2.2 节中 D400 聚醚铵盐磁力搅拌下一次插层 MMT 的实验步骤, 得到两种聚醚铵盐协同插层的 MMT, 分别记为 D400-D2000-MMT 和 D400-T5000-MMT.

1.3 分析测试

1.3.1 MMT 层间距分析

利用日本理学 D-max2200 型 X 射线衍射仪, 在室温下对改性前和改性后的蒙脱土(湿态)进行测试, 扫描角度范围为 3°~20°, 扫描速率为 2 (°)/min. 由布拉格公式

可推导出公式(1), 根据 XRD 测试结果利用公式(1)可确定改性 MMT 多级衍射峰中 001 晶面的位置^[17], 进而得到改性 MMT 的层间距。

$$d_{001} : d_{002} : d_{003} : d_{004} : d_{005} = 5 : 2.5 : 1.67 : 1.25 : 1 \quad (1)$$

1.3.2 改性 MMT 的有机含量分析

利用德国 Netzsch 公司热分析仪 STA 449C, 将样品(用去离子水清洗、离心后 70 °C 烘干)从室温加热到 900 °C, 升温速率 10 °C/min, 高纯度流动氮气保护(60 cm³/min). 通过热失重百分比根据公式(2)推算改性 MMT 的有机吸附量^[13,18].

$$X = \left(m \times S \times 10^{-2} \right) / \left[M \times m \times (100 - S) \times 10^{-2} \right] \quad (2) \\ = S / [M \times (100 - S)]$$

其中, X (mol/g)为聚醚铵阳离子在 MMT 中的含量, m 为 MMT 的总重量, S 为聚醚铵离子在改性 MMT 中的质量分数, M 为聚醚铵盐的分子质量。

2 结果与讨论

2.1 搅拌方式对改性 MMT 的影响

在聚醚铵盐 D400 与 Na-MMT 的离子交换反应中, 分别采用磁力搅拌法和高速剪切法(详见 1.2.2 节), 得到的改性 MMT 的 XRD 衍射图和 TG-DTG 曲线如图 2 和图 3 所示. 采用公式(2)对图 3 中 TG 曲线进行数据处理, 得到改性 MMT 的有机吸附量(表 1)。

由图 2 可知, 采用磁力搅拌方式制备的 D400-MMT 的层间距由插层前 MMT 的 1.26 nm 增加到 1.65 nm; 而

图 2 磁力搅拌(a)和高速剪切(b)条件下制备的 D400-MMT 和未改性的 Na-MMT(c)的 XRD 衍射图

Figure 2 XRD curves of Na-MMT (c) and D400-MMT prepared under low speed stirring (a) and high-speed shearing (b)

图 3 在磁力搅拌(a)和高速剪切(b)条件下制备的 D400-MMT 的 TG 和 DTG 曲线

Figure 3 TG and DTG curves of D400-MMT prepared under low speed stirring (a) or high-speed shearing (b)

表 1 搅拌方式对 D400-MMT 的耐热性和有机吸附量的影响

Table 1 Effect of low speed stirring and high speed shearing on thermal stability and organic fraction of D400-MMT

Stirring	$T_{\text{onset},1}/$ °C	$T_{\text{peak},1}/$ °C	$T_{\text{onset},2}/$ °C	$T_{\text{peak},2}/$ °C	Organic fraction/ %
Low speed stirring	101	231	326	390	16.24
High-speed shearing	106	234	332	395	16.45

采用高速剪切制备的 D400-MMT 的层间距进一步扩大到 1.77 nm. 与改性前的 Na-MMT 相比, 改性后的 D400-MMT 层间距的增加证实了插层剂 D400 铵盐与 MMT 层间的 Na⁺的确发生了离子交换, D400 醚铵阳离子进入 MMT 层间, 从而导致 MMT 的层间距显著增大. 而在磁力搅拌的基础上, 增加高速剪切乳化工艺能进一步提高 MMT 的层间距. 这可能是由于高速剪切促进了 MMT 片层间的分离, 进而提高了聚醚铵盐阳离子与 MMT 层间 Na⁺的离子交换率, 而这也将增加 D400-MMT 的有机含量. 表 1 中的数据证明了这一点: 高速剪切下 D400-MMT 的有机含量为 16.45%, 比一般磁力搅拌下获得的 D400-MMT 的有机含量 16.24% 略有增加. 另外, 高速剪切下改性 MMT 的耐热性也较仅磁力搅拌得到的 D400-MMT 略有提高, 这也是由于 D400 醚铵阳离子与 Na⁺进行了更为充分的离子交换, 导致醚铵阳离子与 MMT 片层结合更牢固, 同时也可能受到 MMT 片层的更好的保护所致。

2.2 聚醚铵盐多次插层对改性 MMT 的影响

采用聚醚铵盐 D400 多次插层 MMT, 得到插层次数对改性 MMT 的层间距的影响如图 4 所示, 对应的 TG, DTG 曲线和相应的数据见图 5 和表 2.

图4 不同插层次数对应的 D400-MMT 的 XRD 衍射图

Figure 4 Effect of different intercalation times on XRD curves of D400-MMT

图5 不同插层次数对应的 D400-MMT 的 TG 和 DTG 曲线

Figure 5 Effect of different intercalation times on TG and DTG curves of D400-MMT

表2 不同插层次数对应的 D400-MMT 的耐热性和有机吸附量数据

Table 2 Effect of different intercalation times on thermal stability and organic fraction of D400-MMT

	$T_{\text{onset},1}/$ °C	$T_{\text{peak},1}/$ °C	$T_{\text{onset},2}/$ °C	$T_{\text{peak},2}/$ °C	Organic fraction/ %
D400-MMT	114	231	333	392	15.88
D400-MMT2	142	227	337	407	16.68
D400-MMT3	179	240	342	396	16.72

随着 D400 聚醚铵盐插层 MMT 次数的增加, D400-MMT 的层间距依次略有增大(图 4); 而 D400-MMT 中有机含量的增加在二次插层时比较显著, 而三次插层时增加不大(表2). 分析原因, 可能是由于第一次插层后的加热烘干工艺导致 MMT 与插层剂间的静电作用加强或发生了化学键合, 且由于反应位点饱和的原因这种化学键合在二次插层后的加热烘干过程中增加不多, 因此改性 MMT 有机含量的增加在二次插层时比较显著, 而三次插层时增加不大.

而对于改性 MMT 的层间距的测量是在湿态下, 第三次插层后没有用去离子水清洗, 因此估计此时的改性 MMT3(湿态)的有机含量要大于第二次插层后改性 MMT2(湿态)的有机含量, 因此改性 MMT 的层间距随插层反应次数的增加而依次增加.

2.3 不同链长的聚醚铵阳离子协同插层对改性 MMT 的影响

2.3.1 对层间距的影响

D400-MMT, D2000-MMT 以及 D2000 和 D400 协同插层得到的 D400-D2000-MMT 的 XRD 如图 6 所示.

图6 D400-MMT, D2000-MMT 和 D400-D2000-MMT 的 XRD

Figure 6 XRD curves of D400-MMT, D2000-MMT and D400-D2000-MMT

D400-MMT、T5000-MMT 以及 T5000 和 D400 协同插层得到的 D400-T5000-MMT 的 XRD 如图 7 所示.

图7 D400-MMT, T5000-MMT 和 D400-T5000-MMT 的 XRD

Figure 7 XRD curves of D400-MMT, T5000-MMT and D400-T5000-MMT

由图 6 和图 7 可知, 当一种聚醚铵盐插层 MMT 时, 随插层剂聚醚铵阳离子链长的增加, 改性 MMT 的层间距依次增加^[12,13]. 然而, 当两种不同链长的聚醚铵阳离子(D2000 和 D400, 或 T5000 和 D400)协同插层 MMT 时, 得到的改性 MMT 的层间距介于两种插层剂分别单

独插层得到的改性 MMT 的层间距之间. 这表明短链聚醚铵(D400)离子在插层过程中, 与改性 MMT 层间已经存在的长链聚醚铵(D2000 或 T5000)阳离子之间发生了离子交换, 因此导致协同插层后改性 MMT 如 D400-T5000-MMT 的层间距(6.86 nm)小于协同插层前 T5000-MMT 的层间距(8.33 nm), 但远大于 D400-MMT 的层间距(1.64 nm). 这种现象也再次证明了改性 MMT 的层间距与阳离子插层剂的链长或有效链长成正比. 同时也说明采用本文所提出的长链聚醚铵阳离子协同插层的方法的确能有效地提高 D400 插层后改性 MMT 的层间距.

2.3.2 对有机吸附量的影响

两种协同插层 MMT, 即 D400-D2000-MMT 和 D400-T5000-MMT 的 TG 和 DTG 曲线如图 8 和图 9 所示.

分析图 8 和图 9, 得到几种改性 MMT 的分解温度和实际有机含量等数据如表 3 所示.

由表 3 的数据可知, 随插层剂聚醚铵阳离子链长的增加, 改性 MMT 的有机含量随之增加, 且与理论值接

图 8 D400-D2000-MMT, D2000-MMT 及 D400-MMT 的 TG (a)和 DTG (b)曲线

Figure 8 TG (a) and DTG (b) curves of D400-D2000-MMT, D2000-MMT and D400-MMT

图 9 D400-T5000-MMT, T5000-MMT 及 D400-MMT 的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线

Figure 9 TG (a) and DTG (b) curves of D400-T5000-MMT, T5000-MMT and D400-MMT

表 3 协同插层对改性 MMT 的耐热性和有机吸附量的影响

Table 3 Effect of co-intercalation on thermal stability and organic fraction of modified MMT

	$T_{\text{onset},1}$ /°C	$T_{\text{peak},1}$ /°C	$T_{\text{onset},2}$ /°C	$T_{\text{peak},2}$ /°C	Organic fraction /%	Theoretical organic fraction/%
D400-MMT	114	231	333	392	15.89	18.10
D2000-MMT	170	290	—	—	54.21	50.00
T5000-MMT	173	293	—	—	62.19	62.51
D400-D2000-MMT	193	265	—	—	42.70	—
D400-T5000-MMT	212	311	—	—	64.06	—

近, 这与其它学者的研究结果相符^[12,13], 同时也说明了插层剂阳离子与 MMT 中的 Na^+ 之间的离子交换较为完全. 进一步分析, 发现一个有趣的现象, 即协同插层蒙脱土 D400-D2000-MMT 的有机含量小于 D2000-MMT, 而 D400-T5000-MMT 的有机含量大于 T5000-MMT. 分析其原因, 一方面, 可能是由于 T5000 吸附于 MMT 层间, 不仅使层间距扩大, 而且由于其支链结构, 比长链的 D2000(倾斜排布^[13])更有利于提高改性 MMT 的层间空隙, 从而使更多的 D400 短链聚醚铵阳离子通过离子

交换或扩散作用进入 MMT 层间, 更有利于提高协同插层的 D400-T5000-MMT 的有机含量. 另一方面, 同样是由于 T5000 聚醚铵阳离子为支链结构, 多个 T5000 聚醚铵支链在 MMT 层间形成笼结构, 对进入到 MMT 层间的 D400 短链聚醚铵离子起到屏蔽作用, 因而能有效地阻止 D400 醚铵阳离子被去离子水洗掉; 而具有长链结构的 D2000 聚醚铵阳离子则起不到这种屏蔽作用.

上述协同插层对改性 MMT 有机含量的影响与对改性 MMT 层间距的影响并不矛盾. 例如, 对于 D400-T5000-MMT 而言, 尽管更多的 D400 醚铵进入到 MMT 层间, 但由于其链长远小于已存在于 MMT 层间的 T5000 聚醚铵阳离子, 因此不会进一步增加层间距, 反而会由于其可能与已存在于 MMT 层间的 T5000 聚醚铵阳离子的离子交换而降低 MMT 的层间距(图 7). 对于 D400-D2000-MMT, 上述分析同样成立.

另外, 由表 3 数据可知, 协同插层对改性 MMT 耐热性的影响没有一定的规律可循, 如需了解这方面的影响还有待做进一步的研究.

3 结论

与对 D400 聚醚铵盐插层 MMT 过程中的搅拌方式的改进, 以及与对 MMT 进行多次插层相比, 采用长链聚醚铵盐 D2000 或 T5000 与 D400 协同插层的方法更有利于提高 D400 聚醚铵盐改性 MMT 的层间距和有机含量. 由于 T5000 的支链结构在 MMT 层间形成的笼型结构既有利于提高 MMT 的层间空隙, 同时又能起到屏蔽作用, 因此更有利于协同插层 MMT 中 D400 含量的增加. 由于协同插层得到的改性 MMT 的层间距和有机含量的增加, 将有效地提高在 MMT/环氧纳米复合材料的制备过程中这种改性 MMT 与 D400 聚醚胺分子或最终基体(环氧树脂)的相容性. 预计这将更有利于促进 MMT 在环氧树脂中的剥离, 从而提高环氧/MMT 纳米复合材料的综合性能. 这方面的进一步研究将另文介绍.

同样, 这种协同插层的方法可以推广到其它的有机改性 MMT 的制备中, 预测经过这种方法得到的有机改性 MMT 加入到与小分子插层剂分子结构类似的聚合物中, 将更有利于提高聚合物/蒙脱土纳米复合材料的综

合性能.

References

- 1 Pinnavaia, T. J.; Beall, G. W. *Polymer-clay Nanocomposites*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2000**.
- 2 Wang, X. Q.; Wang, Y. Q.; Zhao, Z. L.; Zhu, X. G.; Nie, C.; Du, S. Y. *Chin. J. Chem.* **2011**, 29, 1278.
- 3 Lebaron, P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. *Appl. Clay Sci.* **1999**, 15, 11.
- 4 Alexandre, M.; Dubois, P. *Mater. Sci. Eng.* **2000**, 28, 1.
- 5 Chen, K. H.; Yang, S. M. *Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 414.
- 6 Becker, O.; Varley, R.; Simona, G. *Polymer* **2002**, 43, 4365.
- 7 Qi, Z.-N.; Shang, W.-Y. *Theory and Practice of Polymer/Layered Silicate Nanocomposite*, Chemical Industry Press of China, Beijing, **2002**, p. 28 (in Chinese). (漆宗能, 尚文宇, 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践, 化学工业出版社, 北京, **2002**, p. 28.)
- 8 Feng, M.; Zhao, C.-G.; Gong, F.-L.; Yang, M.-S. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 83 (in Chinese). (冯猛, 赵春贵, 巩方玲, 阳明书, 化学学报, **2004**, 62, 83.)
- 9 Wang, N.; Miao, D.; Li, H.-W.; Fang, Q.-H.; Chen, E.-F. *Acta Chim. Sinica* **2010**, 68, 2356 (in Chinese). (王娜, 苗嶙, 李洪伟, 方庆红, 陈尔凡, 化学学报, **2010**, 68, 2356.)
- 10 Giannelis, E. P. *Adv. Mater.* **1996**, 8, 29.
- 11 Fu, X.; Qutubuddin, S. *Polymer* **2001**, 42, 807.
- 12 Lin, J. J.; Chen, I. J.; Wang, R.; Lee, R. J. *Macromolecules* **2001**, 34, 8832.
- 13 Wang, Y. Q.; Wang, X. Q.; Duan, Y. F.; Liu, Y. Z.; Du, S. Y. *Clays Clay Miner.* **2011**, 59, 507.
- 14 Lin, J. J.; Cheng, I. J.; Chu, C. C. *Polym. J.* **2003**, 35, 411.
- 15 Chiu, C. W.; Chu, C. C.; Cheng, W. T.; Lin, J. J. *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 628.
- 16 Salahuddin, N. A. *Polym. Adv. Technol.* **2004**, 15, 251.
- 17 Wang, S.-Z.; Zang, X.-S. *Modern Research Methods of Materials*, Beihang University Press, Beijing, **1991** (in Chinese). (王世中, 藏鑫士, 现代材料研究方法, 北京航空航天大学出版社, 北京, **1991**.)
- 18 Li, Q.; Li, Z. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 1409 (in Chinese). (李强, 李钟, 化学学报, **2004**, 62, 1409.)