

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.12.017

蓖麻油基季铵盐插层蒙脱土的制备及其应用^{*}

谢友利¹, 张猛^{1,2}, 周永红^{1,2}, 杨晓慧¹

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 南京 210042; 2. 江苏强林生物能源材料有限公司, 江苏溧阳 213364)

摘要: 以层状钠基蒙脱土 (Na-MMT) 为原材料, 利用蓖麻油基季铵盐插层处理制备了有机纳米蒙脱土 (OMMTs)。利用 X 射线衍射仪、傅立叶变换红外光谱仪、热失重分析仪、扫描电子显微镜表征插层前后 Na-MMT 及 OMMTs 结构与形貌的变化。分析表明, 蓖麻油基季铵盐已成功插层于蒙脱土片层中, OMMTs 的热稳定性显著提高。另外, 添加质量分数为 2% 的 OMMTs 制备了硬质聚氨酯泡沫 (FFU) 复合材料。初步研究了 OMMTs 在 FFU 复合材料中的分散情况及对 FFU 复合材料热稳定性的影响。结果表明, OMMTs 在 FFU 基体中呈剥离分散, 提高了 FFU 复合材料的热稳定性。

关键词: 有机蒙脱土; 插层; 蓖麻油基季铵盐; 聚氨酯

中图分类号: TH 145.1+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)12-0072-05

Preparation and Application of Montmorillonite Intercalated with Quaternary Ammonium Based on Castor Oil

Xie Youli¹, Zhang Meng^{1,2}, Zhou Yonghong^{1,2}, Yang Xiaohui¹

(1. Institute of Chemical Industry of Forestry Products, Chinese Academy of Forestry; National Engineering Lab for Biomass Chemical Utilization; Key and Lab on Forest Chemical Engineering, State Forestry Administration Key Lab of Biomass Energy and Material, Nanjing 210042, China; 2. Jiangsu Qianglin Bio-energy and Bio-materials Limited Company, Liyang 213364, China)

Abstract: Organic nano-montmorillonites (OMMTs) were prepared by intercalating the layered Na-montmorillonites (Na-MMT) with quaternary ammonium based on castor oil. X-ray diffractometer, fourier transform infrared spectroscopic, thermogravimetric analyses and scanning electron microscopic were used to characterize the microstructure and morphology of Na-MMT and OMMTs before and after intercalation. The results showed that quaternary ammonium based on castor oil had intercalated into the layers of Na-MMT successfully and the thermal stability of OMMTs were significantly improved. In addition, polyurethane rigid nanocomposite foams with 2% OMMTs were prepared, and the dispersion of OMMTs in the nanocomposite foams and the effects of OMMTs on the thermal property of the nanocomposite foams were investigated preliminarily. The results showed that OMMTs were exfoliated dispersion in the polyurethane matrix and the thermal stability of nanocomposite foams were improved.

Keywords: OMMTs; intercalation; quaternary ammonium based on castor oil; polyurethane

自从 20 世纪 90 年代初日本丰田公司中央研究所首次将蒙脱土 (MMT) 应用到制备尼龙 6^[1]以来, 有机蒙脱土 (OMMT) 已经广泛应用于高分子材料中。在基体中添加少量的 OMMT 就可以较大幅度地改善材料的力学性能、阻燃性能和热稳定性能, 因此 MMT 近年来成为了研究热点。

MMT 是一种典型的 2:1 型层状硅酸盐, 具有表面极性大、阳离子交换能力强等独特的性质。但是, MMT 层间有大量无机离子而表现出亲水疏油性, 不利于其在聚合物基体中的分散。因此, 关于 MMT 的有机插层报道很多^[2-6]。其中改性剂的选

择是制备聚合物 / 有机蒙脱土纳米复合材料的关键之一。之前的改性研究主要分为两个部分: 一是用不含反应基团的长链改性剂 [如十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、十二烷基磺酸钠等] 来改性 MMT, 主要目的是增加 MMT 的层间距及其与有机物的相容性^[7-8]; 二是用含有可与原料反应的活性基团改性剂来改性 MMT, 随着聚合反应的进行, 有部分聚

^{*} “十二五”国家科技支撑计划项目 (2012BAD32B05)

联系人: 周永红, 研究员, 博士生导师, 从事生物质化学转化与应用工作

收稿日期: 2012-09-12

合物分子聚合到 MMT 层上,分子链的急速增长使得 MMT 层间距进一步变大,可得到剥离型的复合材料^[9]。

目前研究人员正致力于针对不同聚合物的特性,选择具有活性官能团的改性剂对钠基 MMT(Na-MMT) 进行有机化处理,改善 MMT 在聚合物基体中的分散情况,以期制备出高性能的聚合物 / OMMT 纳米复合材料。笔者利用含有活性羟基的蓖麻油基季铵盐对 Na-MMT 进行有机化处理,制备了含有活性羟基的有机纳米蒙脱土(OMMTs)。另外,将得到的 OMMTs 应用在[硬质聚氨酯(PUR) 泡沫](FFU) 复合材料中,初步探讨了 OMMTs 在 FFU 复合材料中的分散情况及对 FFU 复合材料的热稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

Na-MMT: 阳离子交换容量(CEC) 为 100 mmol/100 g,浙江丰虹新材料股份有限公司;

N,N-二甲基-*N*-苄基-蓖麻油酸酰胺丙基溴化铵(RABB)和 *N,N*-二甲基-*N*-乙基-蓖麻油酸酰胺丙基溴化铵(RAEB): 自制;

无水乙醇(分析纯)、去离子水: 市售;

聚醚多元醇、聚酯多元醇: 江苏强林生物能源有限公司;

异氰酸酯二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI) 及 CTAB-MMT 均为工业品,市售。

1.2 主要仪器及设备

X 射线粉末多晶衍射(XRD) 仪: D8FOCUS 型,德国 Bruker 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR) 仪: Nicolet iS10 型,美国 Nicolet 公司;

同步热分析(TG) 仪: 409PC 型,德国 Netzsch 公司;

扫描电子显微镜(SEM): S3400 N-1 型,日本日立公司。

1.3 试样制备

(1) OMMTs 的制备

将 Na-MMT 配制成质量分数为 5% 的悬浮液,加热至 50℃,记为溶液 A。分别称取 1.5 CEC 的 RABB 和 RAEB 配制成质量分数为 10% 的水溶液,加热至 50℃,记为溶液 B,溶液 C。将溶液 B 和溶液 C 分别倒入溶液 A 中,反应 7 h。趁热离心分离,用 50% 的乙醇-水溶液洗涤,直至上清液中不

含有 Br⁻ (用 0.1 mol/L 的 AgNO₃ 检验)。110℃烘干,冷却、研磨过 74 μm 筛子,即分别制得 RABB-MMT 和 RAEB-MMT。

(2) FFU 复合材料的制备

将蓖麻油基 OMMTs 在使用前置于 110℃烘箱中烘 12 h,以除去 OMMTs 表面吸附的水分; 分别将质量分数为 2% 烘过的 2 种蓖麻油基 OMMTs 与 60 份聚醚多元醇和 40 份聚酯多元醇放入塑料烧杯中,室温下电动搅拌机混合均匀,转速为 2500 r/min; 整个烧杯放入 50℃水浴超声波中超声 2 h; 超声结束后冷却至室温,往塑料烧杯中加入 3 份表面活性剂 AK8804、1 份催化剂 *N,N*-二甲基环己胺、25 份物理发泡剂 HCFC-141b 及 0.5 份化学发泡剂 H₂O,室温下用电动搅拌机使其混合均匀,转速为 2500 r/min。加入黑料(MDI) 搅拌混合,迅速搅拌 20 s 后,进行自由发泡,转速为 2500 r/min。将制得的泡沫于 80℃烘箱中放置 12 h 进行后熟化处理,使得其中未完成的反应继续进行。

1.4 测试与表征

将 OMMTs 试样压成平整的薄片,FFU 复合材料则用刀切成平整的薄片,利用 XRD 仪测试 MMT 的层间距。管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速率 0.5°/s,扫描范围 1°~15°。

利用 FTIR 仪表征 OMMTs 改性前后基团的变化。采用 ATR 金刚石全反射,扫描范围为 4000~400 cm⁻¹。

取 10 mg 左右的 OMMTs 及 FFU 复合材料试样装在铝坩埚中,利用同步热分析仪表征 MMT 中水分组成及其热稳定性的变化。在 N₂ 气氛下进行,测试温度为室温~700℃,升温速率为 10 K/min。

将 OMMTs 表面镀金后,利用 SEM 观察试样形貌,电子加速电压为 25 kV。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 Na-MMT 及 CTAB, RABB 和 RAEB 分别插层改性后 OMMTs 的 XRD 图谱。

表 1 列出了由布拉格公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 得出的(001) 晶面间距 d_{001} 值。由表 1 可看出,经 CTAB, RABB 和 RAEB 插层改性后的 OMMTs,其晶面间距比 Na-MMT 明显增大,由 1.41 nm 分别增大到 2.52, 2.91 和 2.84 nm。这说明有机阳离子已经进入 OMMTs 的硅酸盐片层间,形成了高层间距有序的 OMMTs 结构,将有利于聚合物的插入。

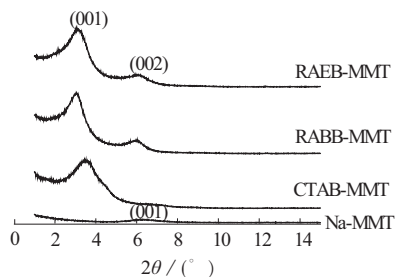


图1 Na-MMT及CTAB, RABB和RAEB改性后的OMMTs的

XRD谱图

表1 不同有机阳离子处理的OMMTs的 d_{001} 值

试样	Na-MMT	CTAB-MMT	RABB-MMT	RAEB-MMT
$2\theta_{001} / (^\circ)$	6.253	3.497	3.037	3.112
d_{001} / nm	1.41	2.52	2.91	2.84

从表1还可看出,经RABB和RAEB处理的OMMTs的 d_{001} 值比经CTAB处理的OMMTs的 d_{001} 值分别大0.39 nm和0.32 nm。这是因为当有机阳离子的氨基部分进入到MMT片层中时,其烷基链也会跟着进入层间,进而将片层撑开,而RABB和RAEB的烷基链至少比CTAB多2个亚甲基,其链长增加0.26 nm^[10],因此RABB和RAEB的插层效果优于CTAB。这也证明了在MMT层间,RABB和RAEB的长链没有扭曲,而是以正交直立的方式排列。

2.2 FTIR分析

图2为Na-MMT及蓖麻油基季铵盐改性后的OMMTs的FTIR谱图。

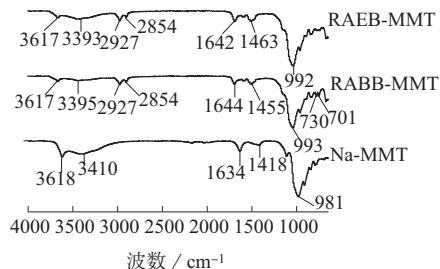


图2 Na-MMT及蓖麻油基季铵盐改性后的OMMTs的FTIR谱图

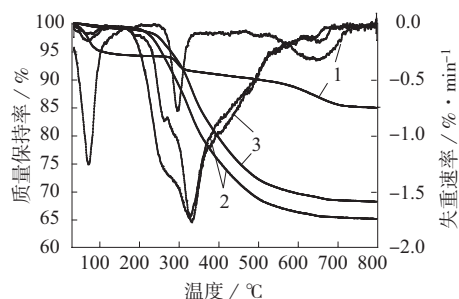
Na-MMT的FTIR谱图中 3618 cm^{-1} 处为—OH的不对称伸缩振动峰, 3410 cm^{-1} 处为—OH的不对称伸缩振动峰, 1634 cm^{-1} 处为H—O—H的平面弯曲振动峰,以上3个吸收峰是MMT由亲水性变为亲油性的特征峰^[11], 981 cm^{-1} 处的强烈吸收带为Si—O骨架振动。

从图2不仅可以看到Na-MMT特征吸收峰,还可以在RABB-MMT和RAEB-MMT上看到饱和C—H伸缩振动吸收峰位于 $2927, 2854 \text{ cm}^{-1}$

处,表明蓖麻油基季铵盐成功插入Na-MMT层间或吸附于Na-MMT表面。另外—OH的不对称伸缩振动均从 3618 cm^{-1} 移到 3617 cm^{-1} ,吸收峰细微的移动意味着Si—OH和Al—OH中少量的羟基基团消失及随着蓖麻油基季铵盐的插层而导致层间水分子减少。类似—OH的对称伸缩振动峰从 3410 cm^{-1} 处分别移动到 3395 cm^{-1} 处(RABB-MMT)和 3393 cm^{-1} 处(RAEB-MMT)。这些吸收峰的移动也意味着蓖麻油基季铵盐插层成功。另外,在RABB-MMT的FTIR谱图中可以看到在730, 701 cm^{-1} 处存在单取代芳环上C—H的面外弯曲振动吸收峰,也可证明蓖麻油基季铵盐插层成功。

2.3 TG分析

图3为Na-MMT和蓖麻油基季铵盐改性后的OMMTs的TG及其对应的DTG曲线。由图3可知,Na-MMT在小于 110°C 时即开始失重,此时开始脱去MMT表面吸附的自由水,热重吸收峰出现在 72°C 处,此时Na-MMT质量保持率约为95%。而 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 的失重,脱去的是Na-MMT晶层间的结合水^[6],热重吸收峰出现在 296°C 处,此时Na-MMT的质量保持率为91%。最后在 798°C 时,Na-MMT的质量保持率约为85%。



1—Na-MMT; 2—RABB-MMT; 3—RAEB-MMT

图3 Na-MMT与蓖麻油基季铵盐改性后的OMMTs的TG曲线及其对应的DTG曲线

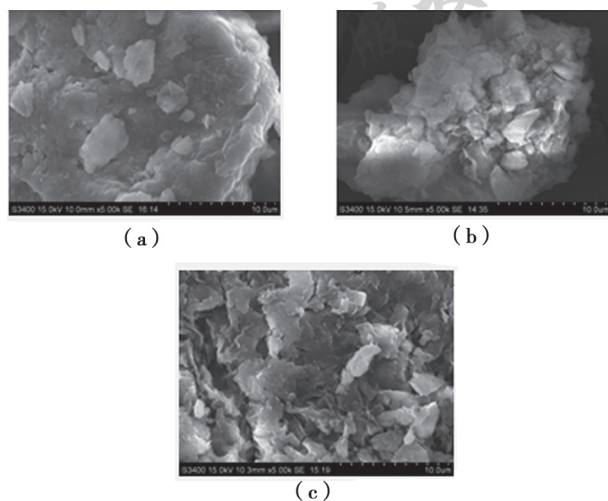
RABB-MMT和RAEB-MMT的起始分解温度分别达到了 235 和 273°C ,热稳定性显著提高,并且OMMTs层间水结构和性质已经发生了很大的变化。蓖麻油基季铵盐改性后的OMMTs在 110°C 之前基本上没有失重,原因在于蓖麻油基季铵盐阳离子已置换出MMT表面吸附的自由水。在 200°C 以上,由于OMMTs层间的蓖麻油基季铵盐阳离子开始分解,从而出现明显的失重,最大热失重吸收峰分别出现在 325°C (RABB-MMT)、 333°C (RAEB-MMT)处,是由烷基链($-\text{CH}_2-$)和酯基($-\text{CONH}$

一)的热降解而引起^[12],此时 RABB-MMT 的质量保持率为 85%, RAEB-MMT 为 88%。在 798℃时, RABB-MMT 的质量保持率约为 65%, RAEB-MMT 为 68%,由于碳残余量越少插进去的有机物质越多,因此这说明蓖麻油基季铵盐阳离子插进去的有机物质量相差不大。

从图 3 可以得出,2 种蓖麻油基季铵盐已成功插层到 MMT 层间,热稳定性均显著提高。

2.4 SEM 分析

利用 SEM 对 Na-MMT 和蓖麻油基季铵盐改性后的 OMMTs 的形貌进行表征,其照片见图 4。从图 4 可看出, Na-MMT 的表面显示为规则的团聚紧密实体,表面结构规整、平坦舒展、无卷边现象、具有晶体特征,并伴随有波浪的格子条纹形状,由此可以看出 MMT 属于层状化合物^[13]。然而,从图 4b 和 4c 可以看出,经过蓖麻油基季铵盐改性后的 OMMTs 的形貌发生了显著的变化,其由折叠和破碎的晶片层组成,呈松散的片状集合体状,主要由剥离的单独晶片层聚集在一起。显然, OMMTs 表现出疏松的晶片层,表面结构凌乱、不规整,这是由蓖麻油基季铵盐阳离子插入晶片层间所致,原土片层被充分地分开,表明 2 种蓖麻油基季铵盐均插层成功。



a—Na-MMT ; b—RABB-MMT ; c—RAEB-MMT

图 4 Na-MMT 和蓖麻油基季铵盐改性后的 OMMTs 的形貌 SEM 照片

2.5 FFU 复合材料中 OMMTs 的分散状态

图 5 为不同 OMMTs 改性 FFU 复合材料的 XRD 谱图。从图 5 可以看出, CTAB-MMT 添加到 FFU 中与纯 FFU 的 XRD 峰形没有多大变化,可

能是由 CTAB-MMT 衍射强度低、衍射峰被覆盖引起的。而 RABB-MMT 和 RAEB-MMT 改性 FFU 复合材料的衍射角分别出现在 1.651° 和 1.431°,对应的层间距分别为 5.35 nm 和 6.17 nm,均比原来 RABB-MMT 和 RAEB-MMT 层间距大,说明蓖麻油基季铵盐中的活性羟基与异氰酸酯反应对 MMT 进行二次插层反应,使 OMMTs 层间距进一步增大,可认为已经生成插层型复合物或 RABB-MMT 和 RAEB-MMT 已发生剥离。蓖麻油基季铵盐改善了 OMMTs 在 FFU 塑料中的分散情况,这为制备高性能的 FFU 复合材料提供依据。

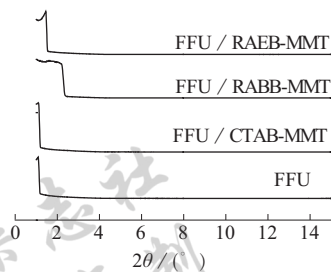


图 5 不同 OMMTs 改性 FFU 复合材料的 XRD 谱图

2.6 FFU 及其复合材料的热稳定性

利用 TG 分析对纯 FFU 及不同 OMMTs 改性 FFU 复合材料进行考察,从实验曲线上可获得纯 FFU 及其复合材料的热分解起始温度(以 TG 曲线外推基线与曲线最大斜率切线的交点的温度)和热失重中心温度(失重最快时的温度),分析结果见表 2。

纯 FFU 及其复合材料的两个极大失重速率点所对应的峰顶温度(T)和质量保持率(W)均列于表 2 中。其中峰顶温度(T_1)为多元醇组分热分解所控制,峰顶温度(T_2)为多异氰酸酯热分解所控制。从表 2 可以看出, FFU 复合材料的 T_1 和 T_2 均比纯 FFU 高,而其中的 T_2 提高得更多。表明,所添加的 OMMTs 主要提高 FFU 中的第 2 阶段的热分解。这是因为,添加的 OMMTs 含有活性羟基与异氰酸酯发生二次插层反应,对 FFU 分子链的活动性具有一定的阻隔作用和限制作用,从而导致 FFU 分子链在受热分解时比完全自由的分子链具有更高的分解温度,从而使热失重中心温度升高,得到耐热性能更好的复合材料。

3 结论

(1)通过有机阳离子 RABB 和 RAEB 改性 Na-MMT,成功制备了有序高层间距纳米 OMMTs。改

表 2 不同 OMMTs 改性 FFU 复合材料的 TG 结果

试样	起始分解、 温度/℃	T_1 /℃	$W_1^{1)}/$ %	T_2 /℃	$W_2/$ %
FFU	304.3	341.8	68.9	477.8	34.2
FFU/RABB-MMT	302.5	342.7	71.9	489.0	32.2
FFU/RAEB-MMT	306.7	345.0	69.1	494.0	33.2

注:1) W_1 , W_2 分别为 T_1 及 T_2 对应的质量保持率。

性后的 MMT 的晶面间距分别达到 2.91 nm 和 2.84 nm,晶层高度有序,插层效果优于 CTAB。

(2) RABB 与 RAEB 改性后的 OMMTs 的起始分解温度分别达到了 235℃和 273℃,表现出较好的热稳定性。

(3) 制备的 RABB-MMT 和 RAEB-MMT 在 FFU 基体中呈剥离状态分散,有利于提高 FFU 复合材料的力学性能及热稳定性能,为制备高性能的 FFU/MMT 纳米复合材料的研究提供了很好的条件。

参考文献

- [1] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid[J]. Journal of Materials Research, 1993, 8 (5): 1185-1189.
- [2] 张葵花,谭绍早,刘应亮,等.季铵盐改性蒙脱土的制备与表征[J].化工新型材料,2005,33(11):44-47.
- [3] Hedley C B, Yuan G, Theng B K G, et al. Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants[J]. Appl Clay Sci, 2007 (35): 180-188.
- [4] 李忠恒,周丽梅.酯季铵盐插层蒙脱土的制备与表征[J].广州

化工,2011,39(3):101-102.

- [5] Huskić M, Žagar E, Žigon M, et al. Modification of montmorillonite by cationic polyesters[J]. Applied Clay Science, 2009, 43: 420-424.
- [6] 郝黎霞,王标兵,胡国胜.十一氨基十一酸改性蒙脱土的制备及其表征[J].化工新型材料,2010,38(3):77-79.
- [7] Agag T, Takeichi T. Polybenzoxazin-montmorillonite hybrid nanocomposites: synthesis and characterization[J]. Polym, 2000, 41: 7083-7090.
- [8] 陈海群,李英勇,朱俊武,等.十二烷基磺酸钠改性蒙脱土的制备与表征[J].无机化学学报,2004,20(3):251-255.
- [9] 孔维维.有机蒙脱土改性硬质聚氨酯泡沫复合材料的研究[D].浙江:浙江大学,2011.
- [10] 朱建喜,何宏平,郭九皋,等.不同链长烷基季铵离子在蒙脱石层间域内排列方式的对比[J].矿物学报,2003,23(3):193-198.
- [11] Sarier N, Onder E, Ersoy S. The modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: An easy intercalation process[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2010, 371: 40-49.
- [12] Cervantes-Uc J M, Cauch-Rodriguez J V, Viazquez-Torres H, et al. Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-TIR[J]. Thermochim Acta, 2007, 457: 92-102.
- [13] Yapar S. Physicochemical study of microwave-synthesized organoclays[J]. Colloid Surface A, 2009, 345: 75-81.

空客飞机加大复合材料在飞机上的使用

空中客车公司是首家在大型民用飞机上广泛采用复合材料的飞机制造商。近三十年来,空中客车飞机的复合材料结构重量日益增加,从最初的 A300 飞机的不足 5%,到 A380 飞机的 25%,再到 A350XWB 的 50% 以上。

A320 是率先采用全复合材料尾翼的飞机, A340-500 / 600 是率先采用碳纤维增强型复合材料大梁和后压力隔框的机型。复合材料并不适用于飞机所有的零部件的制造,其优势取决于部件所承受的载荷、应力类型以及部件的位置。空中客车公司结合金属结构件的优点,采用超声波或 X 射线等无损检测方法弥补产品缺陷,通过与研究机构合作,开发出了先进的无损检测方法并继续开发先进的超轻型合金,并确信无论是金属材料还是复合材料,都有各自的优势。

空中客车公司率先使用碳纤维增强型复合材料替代金属材料。与传统的飞机材料相比,碳纤维增强型复合材料有强度高、质量轻、耐腐蚀和具有超级耐久性灯优势。碳纤维材料在飞机结构质量中所占的比例,从 1985 年占 A310-300 机型的 5%,到 A380 的 25%,再到 A400M 的 35%,直到将于

2013 年投入运营的 A350XWB 的 53%,是一个循序渐进的过程。未来的 A350XWB 飞机将成为空中客车公司发展战略的完美体现,其目标是飞机的每一个部件都采用最适宜的材料制造。

A350XWB 代表了行业内复合材料技术的最新进展,其中复合材料、轻金属材料 and 硬金属材料的比例分别是 53%、20% 和 21%,在空客飞机上第一次实现了复合材料的用量超过了金属材料。而且,金属集体材料的解决方案也较之前的引用更为创新。空客 A350XWB 机型采用的增压型多板式复合材料机体是一项重大的进展和成就,这项技术已在 A380 飞机上得到验证。

(中国色母粒网)

科聚亚将出售抗氧化剂与稳定剂业务

科聚亚公司 11 月 12 日宣布,该公司已经达成了一项出售抗氧化剂和紫外光稳定剂资产的协议。

根据协议,科聚亚以两亿美元的价格将上述资产,包括包括美国、法国、德国制造厂转让给 SK Capital Partners。该交易预计将在 2012 年底或 2013 年初完成。

(工程塑料网)