

十二烷基磺酸钠改性蒙脱土的制备与表征

陈海群^{1,2} 李英勇¹ 朱俊武¹ 杨绪杰¹ 陆路德¹ 汪信^{*1}

(¹南京理工大学材料化学研究室,南京 210094)

(²江苏工业学院精细化工重点实验室,常州 213016)

利用阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS)改性天然蒙脱土,研究了反应介质的酸碱性和对插层效果的影响。X射线粉末衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)、热重分析(TGA)表明 SDS 已插层到蒙脱土片层间,沉降实验和流变学性质研究表明改性后蒙脱土在有机介质中表现出很好的分散性、溶胀性和高触变性。这种改性效果优于目前常用的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)处理效果。解释了阴离子表面活性剂对蒙脱土的插层机理。

关键词: 有机蒙脱土 阴离子表面活性剂 十二烷基磺酸钠 纳米复合材料
分类号: O614.112 O614.3*1 O613.72 O631.2

利用纳米微粒或层状纳米材料取代普通无机填料与聚合物基体复合制备聚合物纳米复合材料,由于纳米材料的超微尺寸,表面良好的反应性,可以赋予复合材料新颖的力学性能及电、磁、光、耐老化、抗菌、阻燃等功能特性,是改性基体材料的一种十分经济有效的新途径,它为材料科学与工艺的创新带来了新的思路。自从1987年日本臼杵有光等首次报道采用插层聚合法制备 PA6/Clay 混杂材料以来^[1],对聚合物/蒙脱土纳米复合材料的研究已取得较大进展。目前研究较多并具有实际应用前景的层状硅酸盐粘土是 2:1 型的粘土矿物,如钠蒙脱土、锂蒙脱土和海泡石等^[2],可用于制备高聚物/层状硅酸盐纳米复合材料。它的基本结构单元是由一片铝氧八面体夹在两片硅氧四面体之间,靠共用氧原子而形成的层状结构。这种四面体和八面体的紧密堆积结构使其具有高度有序的晶格排列,每层的厚度为 1 nm,具有很高的刚性,层间不易滑移^[3]。蒙脱土的插层改性是制备纳米复合材料的关键步骤之一,在制备高聚物/蒙脱土纳米复合材料时,常用有机阳离子(即插层剂)与蒙脱土进行离子交换,阳离子部分附着在硅酸盐片层上,有机部分留在层间,从而使层间距增大,同时还可改善层间微环境,使蒙脱土层间由亲水转变为疏水,降低硅酸盐表面能,以利于高聚物或其

单体插入蒙脱土层间制备纳米复合材料^[4,5]。本文研究了阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠作有机插层剂应用于蒙脱土的改性处理,其效果优于目前常用的阳离子表面活性剂或有机胺处理效果。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

钠基蒙脱土(Na-MMT)由南京地质研究所提供,阳离子交换容量 $100 \text{ mmol} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$;其余试剂均为市售。

红外光谱仪(Bruker VECTOR-22型,KBr压片),X射线粉末衍射仪(BrukerD8 ADVANCE型,Cu靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.15405 \text{ nm}$)),热重分析仪(Shimadzu TGA-50型,升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,氮气气氛)。

分散性试验,取5%的各种蒙脱土加入到分散体系中,用高速搅拌机高速剪切15 min,静置24 h,观察样品的沉降现象,再取一定量的样品用NDJ-1型粘度计测试凝胶的流变学性质。

1.2 有机蒙脱土的制备

5 g 蒙脱土加入 200 mL 水中,加热至一定温度,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸调节溶液 pH 值,搅拌 3 h。加入适量 SDS 或其他表面活性剂,继续恒温搅拌 3 h。自然冷却后取出,离心分离,用 50% 酒精水溶液洗

收稿日期:2003-09-02。收修改稿日期:2003-11-28。

江苏省科技厅高技术研究资助项目(No.BG2002015);江苏高校高新技术产业发展资助项目(No.JH02-007)。

*通讯联系人。E-mail:wangx@mail.njust.edu.cn

第一作者:陈海群,男,33岁,博士生;研究方向:纳米材料、阻燃及复合材料。

涤 3 次,在 80 °C 真空烘箱中烘干,研磨,过 200 目筛,即得有机蒙脱土。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

2.1.1 不同表面活性剂的插层效果

天然蒙脱土中存在大量可交换的无机离子,在用 CTAB 改性时有机阳离子之间存在着疏水作用以及强烈的范德华力,蒙脱土层间无机阳离子很容易被有机阳离子取代而生成有机蒙脱土,这是目前蒙脱土改性的通用方法。但我们实验发现在蒙脱土层间也可吸附阴离子表面活性剂(SDS)。在水介质中,阴离子通过离子交换及离子对对层间带有负电荷的蒙脱土进行吸附,同时表面活性剂的碳氢键可以与蒙脱土层间非极性较强的质点发生范德华引力而吸附,此时蒙脱土层间负电荷密度由于吸附了负离子而增加,这样层间的斥力也相应增加,从而扩大了层间距。钠基蒙脱土原土的(001)晶面衍射峰 $2\theta=7.4^\circ$,经 SDS 处理的蒙脱土 $2\theta=2.8^\circ$,而经 CTAB 处理的蒙脱土 $2\theta=4.1^\circ$ 。和钠基蒙脱土原土的层间距相比,经 CTAB 处理的蒙脱土,其层间距从 1.19 nm 增大到 1.91 nm;而经 SDS 处理的蒙脱土,层间距明显增加,从 1.19 nm 增加到 3.15 nm。说明 SDS 已顺利插层到蒙脱土片层间,同时把片层撑开,使层间距增大,而且其插层效果明显优于 CTAB。

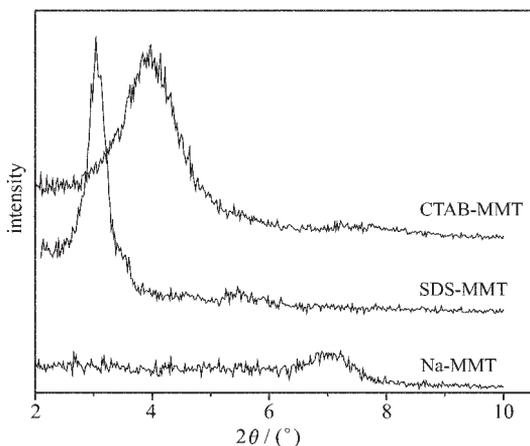


图 1 不同表面活性剂处理的蒙脱土 XRD 谱图

Fig.1 XRD of the MMT modified with different surfactants

Na-MMT: unmodified montmorillonite;

CTAB-MMT: organic MMT prepared with CTAB;

SDS-MMT: organic MMT prepared with sodium laurylsulfonate

2.1.2 调节溶液 pH 值对插层效果的影响

分别调节溶液 pH 值做插层实验,结果如图 2 所示。在酸性条件下更有利于磺酸盐的插层,这与蒙脱土在水溶液中的界面性质有关。蒙脱土在水中能形成悬浮分散液,片状的蒙脱土晶体颗粒表面包括晶粒平面和晶粒端面两部分,晶粒平面带负电,晶粒端面电性则受 pH 值的影响,酸性介质带正电、碱性介质带负电、中性介质则不带电。由于这种两性的表面性质,所以在酸性条件下天然蒙脱土能吸附强酸,它的片层表面对 H^+ 具有很强的结合能力,更有利于吸附阴离子表面活性剂;碱性条件下虽有一定的插层能力但效果很差;而在中性环境下,虽然 3° 附近的衍射峰较强,但原土峰过强,仍有部分原土片层无法被插层剂打开,插层效果仍不够理想。

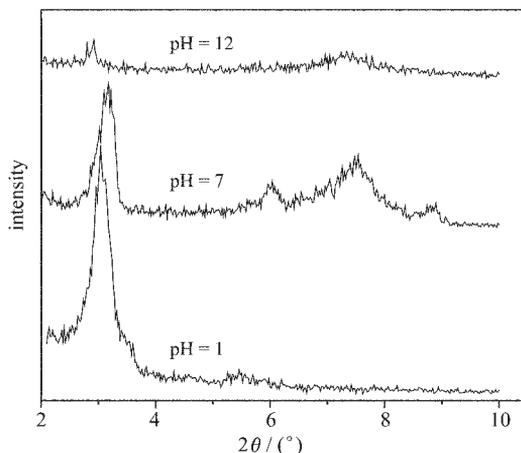


图 2 不同 pH 值对蒙脱土插层效果的影响

Fig.2 XRD of the organic MMT prepared in different pH values

2.2 FT-IR 分析

未改性钠基蒙脱土的红外图谱上显示出的特征吸收峰: $3\ 650\sim 3\ 622\text{ cm}^{-1}$ 处为 -OH 的伸缩振动峰, $1\ 030\text{ cm}^{-1}$ 处的强烈吸收带为 Si-O 伸缩振动峰, $600\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 处为 Al-O 和 Si-O 弯曲振动峰。而有机蒙脱土图谱上除了有蒙脱土的特征峰外,还有有机磺酸盐的吸收峰: 在 $2\ 910\sim 2\ 830\text{ cm}^{-1}$ 出现的明显吸收谱带为 SDS 的 C-H 不对称伸缩振动和对称伸缩振动峰, $1\ 185\text{ cm}^{-1}$ 为磺酸盐的不对称吸收峰,这说明有机磺酸盐已交换到蒙脱土上。

2.3 TGA 分析

图 4 为蒙脱土和有机蒙脱土的热失重曲线。从图 4 可以看出,经 SDS 改性的蒙脱土与未改性的蒙

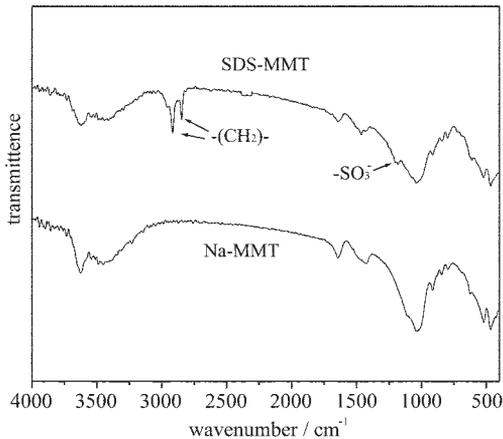


图 3 蒙脱土和有机蒙脱土的 FT-IR 光谱图

Fig.3 FT-IR spectra of MMT and organic MMT

脱土层间水结构和性质已经发生了很大的变化。在 100 °C 左右时蒙脱土开始脱去片层间吸附水和结合水; 而经处理过的有机蒙脱土的这部分水份已被表面活性剂置换出来, 所以与原土相比, 失重反而很小。当升温到 300 °C 左右有机蒙脱土层间的有机物开始分解, 重量急剧降低, 失重达 16 %; 而蒙脱土超过 500 °C 才开始热分解, 同时晶层发生坍塌, 失重达 10 %。由此也可看出, 插层剂的确已负载到了蒙脱土片层间。

2.4 分散性实验

蒙脱土在高聚物基体中的分散程度直接影响到复合材料的性能, 所以表面改性的最终目的是为了提提高蒙脱土在高聚物基体中的分散性和相容性, 这是它是否具有实用意义的关键和难点。极性粒子易分散于能与之润湿的极性液体中, 而不易分散于非

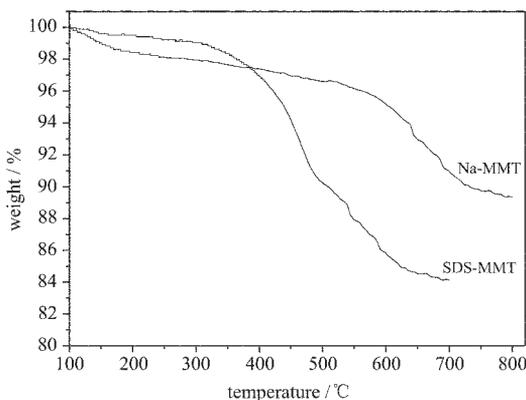


图 4 蒙脱土和有机蒙脱土的热失重曲线

Fig.4 TGA curves of Na-MMT and SDS-MMT

极性液体中; 反之, 非极性粒子易分散于能与之润湿的非极性液体中。粒子在介质中如果难于分散, 从表面能考虑, 它必然易于集聚。对于改性后的有机蒙脱土, 沉降实验是主要的表征手段之一。

实验分别选用水、苯乙烯单体和甲苯作为有机溶剂, 进行相容性比较实验, 见表 1。在水中, 由于原土本身亲水的性质和片层间的电荷排斥效应, 它的分散性很好。而经 SDS 和 CTAB 改性后的蒙脱土, 由于负载了有机物, 其憎水性大大提高, 具体情况决定于所用表面活性剂的性质。实验发现, CTAB 改性蒙脱土的憎水性优于 SDS 改性蒙脱土的憎水性。在苯乙烯单体和甲苯中, 原土试样没有分散, 体积也没有膨胀。而改性后的有机蒙脱土, 一方面降低了蒙脱土颗粒以及片层间的相互作用力, 另一方面插层剂的亲油疏水性也体现出来, 所以在有机溶剂中的分散性大大提高。实验中观察到 SDS 改性的蒙脱土在苯乙烯中的分散略优于 CTAB 改性蒙脱土, 而二者在甲苯中的分散性大体相当。沉降实验表明, 经处理的有机蒙脱土与有机物的相容性得到了极大提高。而且, 用磺酸盐处理的有机蒙脱土的亲油疏水性又略优于用季铵盐改性的蒙脱土。

2.5 改性蒙脱土的流变学性质

表 1 蒙脱土在水、苯乙烯和甲苯中的分散性试验

Table 1 Dispersibility of MMT in H₂O, Styrene and Toluene*

| agent | Na-MMT | SDS-MMT | CTAB-MMT |
|------------------|--------|---------|----------|
| H ₂ O | + | - | -- |
| styrene | - | ++ | +- |
| toluene | - | ++ | ++ |

* : - : worse dispersibility, supernatant is clear, the sample near the bottom of the tube is not swelling; + -: bad dispersibility, supernatant is clear, the sample near the bottom of the tube is swelling; +: good dispersibility, supernatant is cloudy, but not uniform, lower sample is swelling; ++: better dispersibility, supernatant is cloudy, but uniform, lower sample is swelling.

经 SDS 改性处理的蒙脱土在苯乙烯和甲苯中表现出很好的分散性、溶胀性和高触变性。由于表面活性剂离子在蒙脱土晶层中的吸附除了扩大蒙脱土的层间距外还堵塞了水的吸附中心, 与分散介质接触的部分为有机链, 因而疏水, 同时使改性后的蒙脱土在有机溶剂中表现出高分散性形成凝胶。从图 5、图 6 可以看出, 剪切破坏了体系的凝胶结构, 随剪切

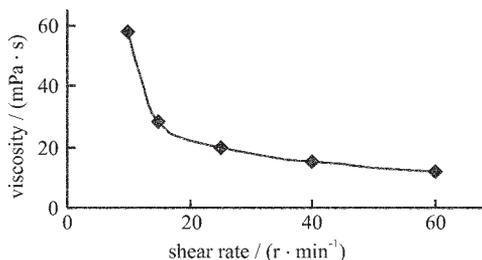


图 5 有机凝胶粘度与剪切速率关系图

Fig.5 Relationship between organic gel's viscosity and shear rate

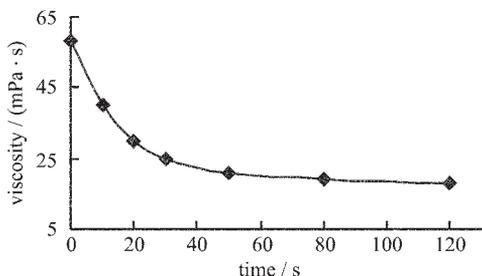


图 6 有机凝胶粘度与时间关系图

Fig.6 Relationship between organic gel's viscosity and time

应力的增加体系的粘度下降；在剪切力恒定的情况下，体系的粘度迅速下降至恒定。对 SDS 改性处理的蒙脱土在苯乙烯中形成的凝胶体系流变学性质研究表明，该凝胶为非牛顿触变体系，由于蒙脱土的片晶上带有羟基基团，当有机土分散于苯乙烯中时，在溶剂作用下会发生溶胀解离为单个片晶，片晶端部的羟基会形成氢键，从而形成凝胶体系，凝胶在受到剪切应力时氢键受到破坏，变为低粘滞性悬浮液，静置后又恢复其凝胶结构。

3 结 论

采用阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠作有机插层剂应用于钠基蒙脱土的改性处理，XRD、FT-IR、TGA 测试结果说明十二烷基磺酸钠插层到蒙脱土

片层间，扩大了层间距，使层间距从 1.19 nm 增加到 3.15 nm。同时表面活性剂置换了部分蒙脱土层间水并堵塞了水的吸附中心，使改性后蒙脱土的表面性质得到很大的改善。由于蒙脱土颗粒表面电荷分布的特殊性，在酸性条件下更有利于吸附阴离子表面活性剂。

沉降实验和流变学性质研究表明，经十二烷基磺酸钠改性处理的蒙脱土在苯乙烯和甲苯中表现出很好的分散性、溶胀性和高触变性。改性蒙脱土与苯乙烯形成了非牛顿触变凝胶体系，它在受到剪切应力时变为低粘滞性悬浮液，静置后又恢复其凝胶结构。采用十二烷基磺酸钠改性蒙脱土的效果要优于目前常用的 CTAB 处理效果。另外由于磺酸盐阴离子表面活性剂改性蒙脱土的成本明显低于季铵盐系列表面活性剂的处理成本，对高聚物/蒙脱土纳米复合材料的产业化具有较大的意义。

参 考 文 献

- [1] Usuki A., Kojoma Y., Kawasumi M. *Polym. Prepr.*, **1987**,**28**, 447.
- [2] Nalwa H. S. *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Chap. 1, *Intercalation Compounds in Layered Host Lattices: Supramolecular Chemistry in Nanodimensions*, Academic Press: San Diego, **1999**,p39.
- [3] van Olphen H. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2nd Ed, Wiley: New York, **1997**,p79.
- [4] ZHANG Guo-Yao(张国耀), YI Guo-Zhen(易国祯), WU Li-Heng(吴立衡), XU Xiang(徐翔), SONG Qing(宋青), YANG Yu(杨宇) *Gaofengzi Xuebao (Acta Polymerica Sinica)*, **1999**,**(5)**,309.
- [5] Usuki A., Koiwai A., Kojime Y., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigato O. *Journal of Applied Polymer Science*, **1995**,**(55)**,119.

Preparation and Characterization of the Organic Montmorillonite with Sodium Laurylsulfonate

CHEN Hai-Qun^{1,2} LI Ying-Yong¹ ZHU Jun-Wu¹ YANG Xu-Jie¹ LU Lu-De¹ WANG Xin^{*,1}

(¹Material Chemistry Laboratory, NanJing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

(²Key Laboratory of Fine Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016)

Na-Montmorillonite (Na-MMT) is modified with anion surfactants sodium laurylsulfonate and the effects of pH value on the intercalation are studied. The results of XRD, FT-IR and TGA indicate that the sodium laurylsulfonate has intercalated into the galleries of MMT. Sedimentation experiment and rheology property show that the MMT modified with sodium laurylsulfonate have better dispersibility, swelling and thixotropic property than the MMT modified with Cetyltrimethylammonium bromide. The intercalation mechanism of anion surfactants is also explained.

Keywords: organic montmorillonite anion surfactant sodium laurylsulfonate nanocomposites