

文章编号: 1673-9620(2008)01-0009-04

凹凸棒土有机表面改性的工艺研究^{*}

张 良¹, 姚 超¹, 蒋 凯¹, 李效棠², 刘建平³

(1 江苏工业学院 化学化工学院, 江苏 常州 213164; 2 江苏省凹凸土工程技术研究中心, 江苏 盱眙 211700; 3 江苏南大紫金科技集团有限公司, 江苏 常州 213016)

摘要: 采用硅烷偶联剂 LM-N308 对凹凸棒土进行有机表面改性。确定的改性工艺为: 温度 60 °C 以上, pH=3, 时间 3 h, 份数比 $m(\text{LM-N308})/m(\text{凹凸棒土})$ 为 15%。使用红外光谱和热分析对改性前后的凹凸棒土进行了表征。红外光谱结果表明硅烷偶联剂以化学反应的方式存在于凹凸棒土的表面; 热分析结果表明凹凸棒土表面的硅烷偶联剂质量分数在 4.8% 左右。

关键词: 凹凸棒土; 硅烷偶联剂; 表面改性

中图分类号: TD 921; TB 383 文献标识码: A

Study of Organic Surface Modification of Attapulgite

ZHANG-Liang¹, YAO Chao¹, JIANG Kai¹, LI Xiao-tang², LIU Jian-ping³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Engineering Technology Research Center of Attapulgite, Xuyi 211700; 3. Jiangsu NDZ Technology Co., Ltd., Changzhou 213016)

Abstract: The attapulgite was modified with silane coupling agent LM-N308. The experiments showed that the suitable process conditions could be controlled as follows: process temperature above 60 °C, pH=3, reaction time is 3 h, $m(\text{LM-N308})/m(\text{attapulgite})=15\%$. The attapulgite was characterized by IR and TG-DTG. The result of IR indicates that LM-N308 is bond on the surface of the attapulgite; The result of TG-DTG shows that the mass fraction of LM-N308 on the surface of the attapulgite is about 4.8%.

Key words: attapulgite; silane coupling agent; organic surface modification

凹凸棒土又名坡缕石, 是一种具有一维纳米结构的含水镁铝硅酸盐矿物, 因其能够表现出各种优异的物理化学性质, 如吸附性、流变性等, 故而可以广泛应用于各个工业领域^[1,2]。因为凹凸棒土具有棒针状的纳米结构, 所以是一种理想的高分子材料的补强材料。由于凹凸棒土比表面积大、表面活性高、易团聚, 且表面含有大量的硅羟基, 它与高分子材料的亲和性较差。因此, 一般应对其表面进行有机化改性^[3]。

目前, 多以硅烷偶联剂为改性剂对凹凸棒土进行有机改性并填充到高分子材料中^[4~7]。硅烷偶联剂可用通式表示 $Y(\text{CH}_2)_n\text{SiX}$, 其中 $n=0\sim3$, X 为可水性基团, 这些基团水解时即形成硅醇, 与硅酸盐类无机质结合形成硅氧烷。Y 是乙烯基, 氨基, 环氧基等有机基团, 这些基团可与有机物反应而结合。

凹凸棒土的有机表面改性通常在有机溶剂中进行表面改性, 既增加成本又污染环境。本文采用

* 收稿日期: 2007-06-22

基金项目: 江苏省科技攻关项目 (BE2006373, BE2006045); 江苏省博士后基金项目 (0602020B); 常州市科技攻关项目 (CE2005016, CE2007075); 常州青年科技人才资助项目 (CQ2006009)

作者简介: 张良 (1981-), 男, 山东烟台人, 硕士研究生; 通讯联系人: 姚超。

LM-N 308 (正辛基三乙氧基硅烷) 在水相体系下对凹凸棒土进行有机表面改性, 确定了改性的工艺条件并探讨了改性的方式。

1 实验部分

1.1 实验主要原料

凹凸棒土 (江苏南大紫金科技集团有限公司); LM-N 308 (上海源懋化工原料有限公司); 醋酸 (国药集团化学试剂有限公司, AR); 无水乙醇 (国药集团化学试剂有限公司, AR)。

1.2 主要分析仪器

美国 Nicolet460 型傅立叶红外光谱仪; 美国 TA 公司 SDT Q600 热分析仪 (空气气氛下, 20 °C/min)。

1.3 实验方法

将凹凸棒土用醋酸调节成一定 pH 的浆体, 保持一定温度加入配制好的 LM-N 308/ 无水乙醇溶液反应数小时后取出用无水乙醇洗涤数次, 再用去离子水洗涤, 于 70 °C 下干燥, 备用。

1.4 改性评价方法

凹凸棒土的有机表面改性采用活化指数表征。活化指数以公式表示^[8]：

$$H = \frac{M_1}{M} \times 100\%$$

其中 H 为改性凹凸棒土的活化指数; M₁ 代表漂浮在水面上粉体的质量; M 代表总的粉体质量。凹凸棒土经过表面处理后, 表面包覆上一层有机分子, 由亲水性变为亲油疏水性。当表面张力大过凹凸棒土自身的质量时, 就会漂浮在水面上。改性效果越好, 则漂浮在水面上的粉体颗粒越多, 活化指数就越高。

2 结果与讨论

2.1 m(LM-N 308)/m(凹凸棒土)的影响

在温度为 80 °C, pH=3, 反应时间 3 h 的情况下, 不同投料比例对凹凸棒土活化指数的影响由图 1 所示。

从图 1 可以看出, 随着 LM-N 308 投料量的不断增加, 改性后的凹凸棒土的活化指数越来越大。当达到 m(LM-N 308)/m(凹凸棒土) 为 15% 的时候, 活化指数达到 99%, 这表明此时的

凹凸棒土表面已完全为硅烷偶联剂所覆盖, 由原有的亲水性变为亲油性。

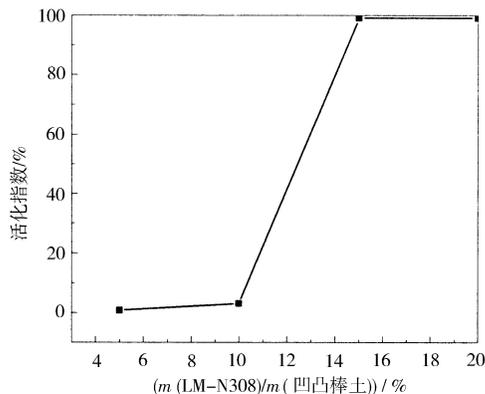


图 1 m(LM-N 308)/m(凹凸棒土)对活化指数的影响
Fig 1 The effect of m(LM-N 308)/m(attapulgite) on activation exponential

2.2 pH 对凹凸棒土有机改性的影响

在温度为 80 °C, m(LM-N 308)/m(凹凸棒土) 为 15%, 反应时间 3 h 的情况下, 不同 pH 对凹凸棒土活化指数的影响由图 2 所示。

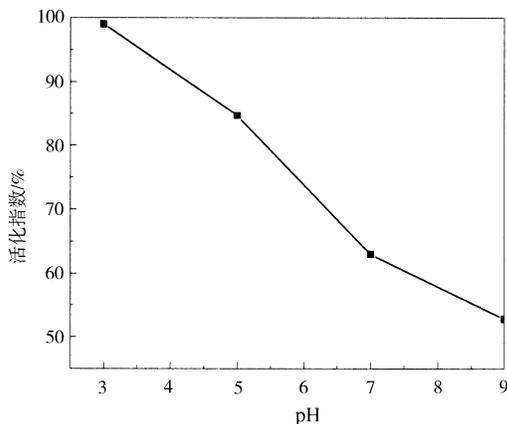


图 2 pH 对活化指数的影响
Fig 2 The effect of pH on activation exponential

从图 2 中可以看出 pH 越小, 改性效果越好, 当 pH=3 时改性后凹凸棒土活化指数达到 99%。偶联剂的水解需要在酸性条件下进行, 随着 pH 的降低, 偶联剂水解越完全, 包覆程度也越大。

2.3 温度对凹凸棒土有机改性的影响

在 pH=3, m(LM-N 308)/m(凹凸棒土) 为 15%, 反应时间 3 h 的情况下, 不同反应温度对凹凸棒土活化指数的影响由图 3 所示。

从图 3 中可以看出, 当温度超过 60 °C 后改性凹凸棒土活化指数达到 99%。这说明温度对硅烷偶联剂的水解程度有影响。当温度超过 60 °C, 硅烷偶联剂水解的量可以和凹凸棒土充分反应。

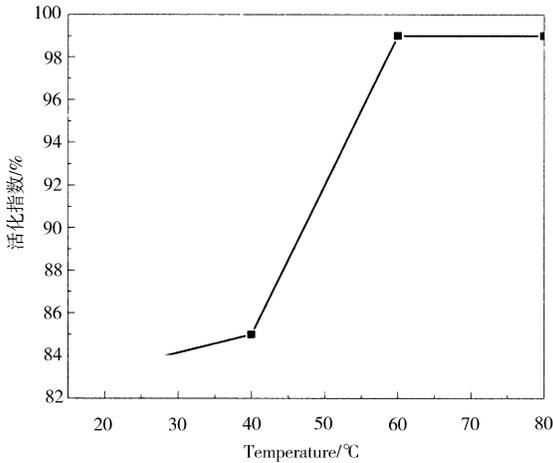


图3 温度对活化指数的影响

Fig 3 The effect of temperature on activation exponential

2.4 反应时间对凹凸棒土有机改性的影响

在反应温度 80 °C, pH = 3, m (LM - N308) / m (凹凸棒土) 为 15% 的情况下, 不同反应时间对凹凸棒土活化指数的影响由图 4 所示。

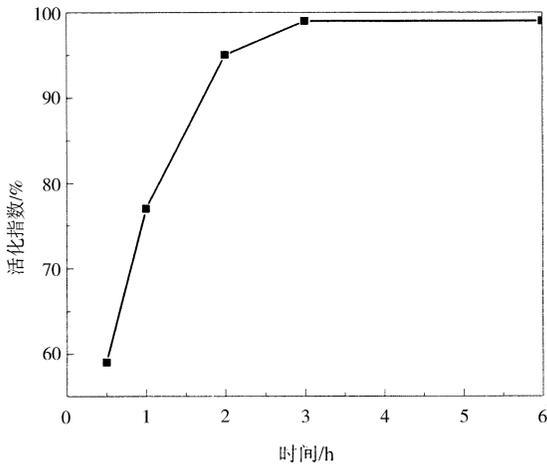


图4 反应时间对活化指数的影响

Fig 4 The effect of reaction time on activation exponential

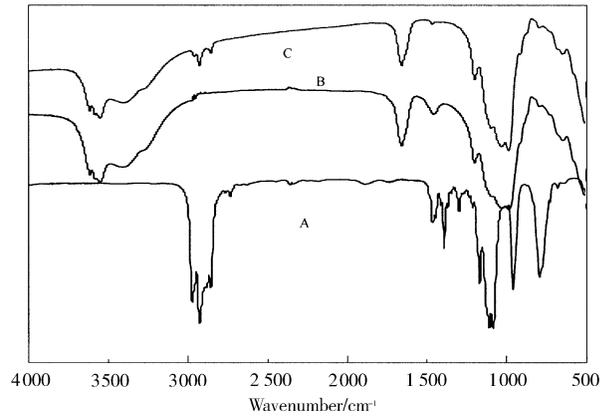
从图 4 可以看出, 当反应超过 3 h 后改性凹凸棒土则完全不被水润湿。这说明此时硅烷偶联剂的水解、与凹凸棒土的接枝反应都已基本完成。

2.5 有机表面改性前后凹凸棒土 IR 分析

图 5 是在 pH=3, 反应温度 80 °C, m (LM - N308) / m (凹凸棒土) 为 15%, 反应时间 3 h 的情况下, 改性前后凹凸棒土的 IR 曲线。

从图 5 改性后的凹凸棒土可以看出, 在 2900 cm^{-1} 左右改性后凹凸棒土明显出现了 3 个 C-H 的特征峰, 这说明改性后凹凸棒土表面已包覆上偶联剂。比较未改性过的凹凸棒土还能够看出, 改性后凹凸棒土在 1460 cm^{-1} 左右的吸收峰消失

(可能是 CO_3^{2-}), 说明凹凸棒土与偶联剂之间可能存在化学反应, 导致其表面化学键的改变。



A: LM-N308 B: the attapulgite C: the attapulgite modified with LM-N308

图5 改性前后凹凸棒土 IR 图

Fig 5 Infrared spectra of the attapulgite before and after organic surface modification

2.6 有机表面改性前后的凹凸棒土热分析

图 6~图 8 分别是改性前后凹凸棒土的 TG、DTG 和 DTA 曲线, 从图 7 的 DTG 曲线可以看出凹凸棒土的质量损失有 3 部分组成: 20~100 °C 之间是凹凸棒土表面吸附水的脱除, 200~300 °C 是其内部沸石水的失去, 400~500 °C 则是凹凸棒土内部结合水的质量损失, 比较有机改性前后的 DTG 曲线可以发现 300~400 °C 之间改性后的凹凸棒土出现了一个新的失重峰, 这是改性后附着在其表面的硅烷偶联剂的质量损失, 结合图 6 中 300~400 °C 的质量损失可以计算得出约有 4.8% 的硅烷偶联剂附着在凹凸棒土表面。另外从图 3 的 DTA

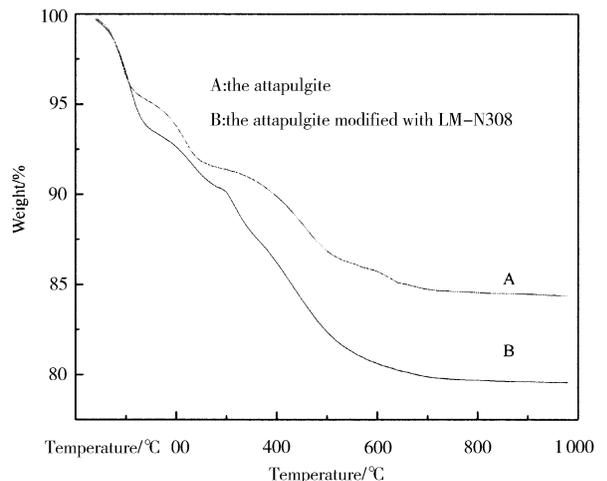


图6 有机表面改性前后凹凸棒土 TG 曲线

Fig 6 TG curves of the attapulgite powders

曲线也能够看出, 改性后的凹凸棒土在 300~400 °C 之间还出现了一个放热峰, 这是凹凸棒土表

面的硅烷偶联剂在此温度下燃烧放热所致。

另外结合图 1 的最佳投料量与图 6 的实际包覆量还能够看出, 接枝在凹凸棒土表面的偶联剂只占投料量的一小部分。没有接枝到凹凸棒土的大部分偶联剂在抽滤洗涤时则会被洗去。

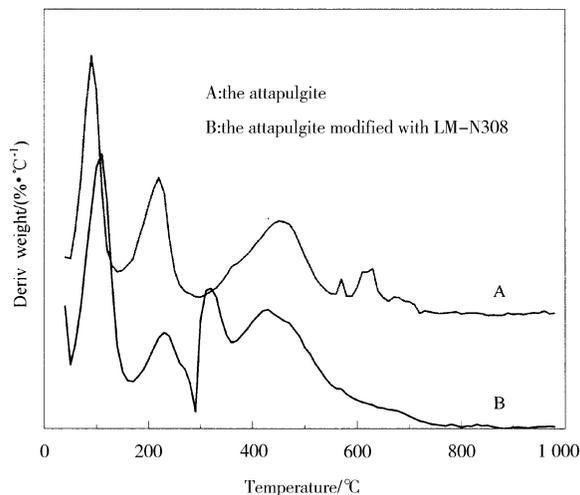


图 7 有机表面改性前后凹凸棒土 DTG 曲线
Fig 7 DTG curves of the attapulgite powders

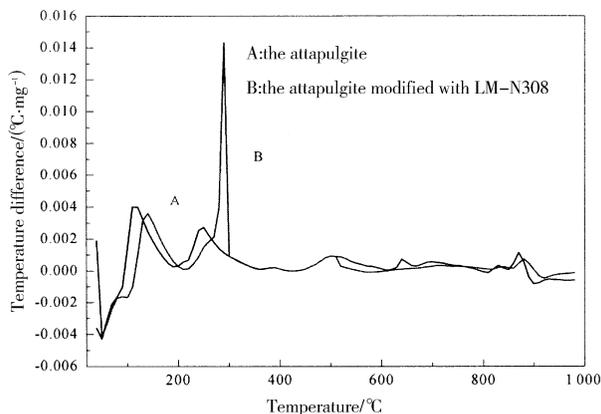


图 8 有机表面改性前后凹凸棒土 DTA 曲线
Fig 8 DTA curves of the attapulgite powders

3 结 论

①硅烷偶联剂改性凹凸棒土的反应工艺条件为温度 $\geq 60\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $m(\text{LM-N308})/m(\text{凹凸棒土})$ 为 15%, 反应时间 3 h。②红外光谱表明硅烷偶联剂通过化学键合的方式包覆在凹凸棒土的表面; 热分析表明凹凸棒土表面的化学包覆量为 4.8% 左右。

参考文献:

- [1] 董庆洁, 邵仕香, 郭星 等. 凹凸棒土复合吸附剂对磷酸根吸附行为的研究 [J]. 硅酸盐通报, 2006, 25 (2): 19-21.
- [2] 吴国华, 丁文江, 罗吉荣. 凹凸棒粘土对消失涂料流变性能的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2002, 30 (1): 81-85.
- [3] 彭书传, 范文元. 改性凹凸棒粘土作为橡胶补强剂的研究 [J]. 合肥工业大学学报 (自然科学版), 1996, 19 (3): 117-121.
- [4] Wang L-H, Sheng J. Preparation and properties of polypropylene/org-attapulgite nanocomposites [J]. Polymer, 2005, 46: 6 243-6 249.
- [5] Liu P. Hyperbranched aliphatic polyester grafted attapulgite via a melt Polycondensation process [J]. Applied Clay Science, 2007, 35: 11-16.
- [6] 丁雪佳, 余鼎声, 李新中, 等. 聚酰胺 6/凹凸棒土纳米复合材料的制备与性能 [J]. 中国塑料, 2006, 20 (9): 32.
- [7] 王平华, 徐国永. 聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料的制备、结构与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21 (2): 213.
- [8] 高濂, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散与表面改性 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003 275.