

Research on Surface Modification of Montmorillonite with TDI

Dong-lin Ma¹, Jing-wei Guo², Jian Li², Han-feng Li², Hui-xia Feng^{2*}

¹ College of Computer and Communication, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

² College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

Email: madl@lut.cn, fenghx@lut.cn

Abstract: The modified reaction for free-NCO group to the hydroxyl group (-OH) of montmorillonite was investigated in this article. The effects of reaction conditions: such as reaction time, reaction temperature, the mass of TDI and the activated condition of montmorillonite on reaction extent were discussed by the method of single factor experiment. The optimum modified conditions should be as follows: reaction time 80min, reaction temperature 80°C, the mass ratio of montmorillonite to toluene-2,4-diisocyanate 1:0.3, montmorillonite activated condition (250°C, 2h) and the reaction extent could reach 34.28%. Besides, the modification product (TDI/MMT) was characterized by IR, XRD and TG techniques. The results were showed that: TDI was successfully reacted with the hydroxyl group of montmorillonite layers and the free-NCO group successfully remained on the surface of montmorillonite, also, the interlayer distance of modification product was increased further, consequently the montmorillonite was organic modification achievevely.

Keywords: Toluene-2,4-diisocyanate (TDI); montmorillonite (MMT); modify; reaction extent; interlayer distance

甲苯-2,4-二异氰酸酯对蒙脱土的表面修饰研究

马栋林¹, 郭静威², 李建², 李汉峰², 冯辉霞^{2*}

¹ 兰州理工大学计算机与通信学院, 兰州, 中国, 730050.

² 兰州理工大学石油化工学院, 兰州, 中国, 730050

Email: madl@lut.cn, fenghx@lut.cn

摘要: 本文研究了异氰酸酯基团 (-NCO) 与蒙脱土表面羟基的修饰反应。以反应程度 P (TDI) 为指标, 采用了单因素实验法考察了反应时间、反应温度、TDI 的用量以及蒙脱土活化条件对改性反应程度的影响, 得到了 TDI 改性蒙脱土的最佳条件: 反应时间 80min、反应温度 80°C、MMT 与 TDI 质量比为 1:0.3、蒙脱土活化条件为 (250°C、2h), 反应程度可达到 34.28%。并且通过 IR、XRD 等测试对改性物 TDI/MMT 进行了表征。结果表明: TDI 与蒙脱土片层表面的羟基发生反应, 引入了 -NCO 基团, 改性后的蒙脱土的层间距较原土有所增大, 从而实现了蒙脱土的有机化改性。

关键词: 甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI); 蒙脱土 (MMT); 改性; 反应程度; 层间距

1 引言

蒙脱土 (简称 MMT) 是一种 2:1 型的具有典型层状结构的硅酸盐矿物, 其结构单元是由一片铝氧八面体夹在两个硅氧四面体之间的靠共用氧原子而形成的厚约 1nm 层状结构, 其分子式为 $M_x (Al_{4-x}Mg_x) Si_8O_{20}(OH)_4$ ^[1]。蒙脱土晶层之间以范德华力结合, 键能

较弱, 易解离^[2]。由于四面体中心 Si^{4+} 和八面体中心的 Al^{3+} 易被低价的阳离子取代, 表面带负电荷, 因而层间具有良好的离子交换性能和吸附性能, 可将阳离子和极性分子吸附在层间, 扩大层间距, 同时可以改变无机物界面极性和化学微环境, 使单体有效地插入层间^[1]。经过有机改性后的蒙脱土变为疏水亲油性的。因此可利用蒙脱土层状硅酸盐的特殊结构, 以各种有机改性剂对蒙脱土进行修饰改性。目前研究者常用的有机改性试剂有烷基铵盐, 季铵盐, 吡啶类衍生物和其他离子型表面活性剂等^[3-7]。由于甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI) 作为一种化工原料, 价廉易得, 而且分子结构中存在活性基团—

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51063003), 甘肃省科技重大专项计划 2008 年第一批 (0801GKDD069); 甘肃省自然科学基金资助项目 (ZS021-A25-028-C; 3ZS-042-B25-008; 0809DJZA011; 3ZS051-A25-043)

—异氰酸酯基 (-NCO)。因此本文将采用有机改性试剂 TDI 对蒙脱土进行有机化改性,它必将丰富蒙脱土的表面修饰化学内容并促进新型有机-无机纳米复合材料的研制与开发^[8-10]。

2 实验部分

2.1 主要化学试剂及原料

蒙脱土,工业级(北京联科纳米材料有限公司); TDI,分析纯(上海三友试剂厂); 甲苯,分析纯,(北京北化精细化学品有限公司); 二正丁胺,化学纯(上海三友试剂厂); 异丙醇,分析纯,(上海中泰化学试剂有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 蒙脱土的活化

称取一定量的蒙脱土放入三口烧瓶中,在氮气保护下,加热至 250℃,活化 2h,得到活化的蒙脱土。

2.2.2 TDI 改性蒙脱土

在三口烧瓶中,氮气保护下,按 MMT 与 TDI 为 1:0.3 的质量比,分别加入活化后的蒙脱土和 TDI,在一定量的无水甲苯中搅拌混合分散 30min。然后加热至 80℃,反应 80min。反应完毕,将反应液在空气中自然冷却。然后抽滤,洗涤,在 40℃条件下真空干燥,即得到有机化改性后的蒙脱土——TDI/MMT。

2.3 表征测试

红外测试:采用 NicoletAVTAR360FT-IR 型红外光谱仪,试样采用溴化钾压片,在 4000~400cm⁻¹ 范围内摄谱。

XRD 测试:采用岛津-XRD6000 型衍射仪上进行 X-射线衍射(XRD)测试。CuK α 辐射,管电压 40KV,管电流 30Ma,连续记谱扫描(扫描速度 4°/min,扫描范围 2~60°狭缝宽度 Ds:1deg Ss:1.00°Rs:0.3mm),对晶面间距 d₀₀₁ 测定。

3 结果与讨论

3.1 不同反应温度对 TDI 的反应程度的影响

在其他条件不变的情况下,本文考察了不同反应温度对 TDI 反应程度的影响,实验结果见表 1。

由表 1 可知,其他条件不变,随着反应温度的升高,TDI 的反应程度先增加后减小,当反应温度为 50℃ 时反应程度为 13.65%,当反应温度为 90℃ 时反应程

表 1, 不同反应温度对的影响

Table 1, The effect of different reaction temperatures for reaction extent

序号	反应温度/℃	反应程度 P(TDI)/%
1	50	13.65
2	60	15.94
3	70	23.20
4	80	26.55
5	90	22.38

表 2, 不同反应时间对反应程度的影响

Table 2, The effect of different reaction times for reaction extent

序号	反应时间/min	反应程度 P(TDI)/%
1	40	26.55
2	60	28.11
3	80	34.28
4	100	23.77
5	120	22.86

度为 22.38%,当反应温度为 80℃ 时,反应程度最高为 26.55%。原因可能是当温度升高至某一温度时,由于反应体系内部分子运动剧烈,已进入蒙脱土层间的 TDI 单体会少量的逸出,从而使得参与反应的 TDI 单体会降低。

3.2 不同反应时间对 TDI 的反应程度的影响

在其他条件不变的情况下,本文考察了不同反应时间对 TDI 反应程度的影响,实验结果见表 2:

由表 2 可知,其它条件不变,随着反应时间的增加,TDI 的反应程度先增加后减小,当反应时间为 40min 时,反应程度为 26.55%,当反应时间为 120min 时,反应程度为 22.86%,当反应时间为 80min 时,反应程度最高为 34.28%。原因可能是随反应时间的增加,蒙脱土表面吸附 TDI 较多达到饱和,反而减慢了反应进行,从而使参与反应的 TDI 单体会降低。

3.3 不同 TDI 的质量对反应程度的影响

在其他条件不变的情况下,本文考察了不同质量的 TDI 对反应程度的影响,实验结果见表 3。

由表 3 可知,其它条件不变,随着 TDI 质量的增加,TDI 的反应程度减小,当 W_{TDI}=0.5g 时,反应程度最小为 16.18%,当 W_{TDI}=0.3g 时,反应程度最高为 34.28%。原因可能是随 TDI 质量的增加,蒙脱土表面吸附 TDI 较多时,容易达到饱和,反而减慢了反应进行,使反应程度减小。

表 3, 不同 TDI 的量对反应程度的影响

Table 3, The effect of different qualities of TDI for reaction extent

序号	TDI/g	反应程度 P(TDI)/%	反应的 TDI/g
1	0.3113	34.28	0.1067
2	0.3509	20.64	0.0724
3	0.4019	21.11	0.0848
4	0.4512	17.43	0.0778
5	0.5003	16.18	0.0809

表 4, 不同活化条件的蒙脱土对反应程度的影响

Table 4, The effect of different activated condition for reaction extent

序号	活化温度 /°C	活化时间 /h	反应程度 P(TDI)/%	反应的 TDI/g
1	250°C	2h	28.22	0.0848
2	250°C	4h	22.16	0.0667
3	250°C	6h	22.03	0.0662
4	300°C	2h	20.28	0.0609
5	300°C	4h	29.19	0.0876

3.4 不同活化条件的蒙脱土对反应程度的影响

在反应温度为 80°C, 反应时间为 80min 的条件下, MMT 与 TDI 的质量比为 1 : 0.3, 改变蒙脱土的活化温度和活化时间, 考察了不同活化条件下, 活化蒙脱土的对反应程度的影响, 实验结果见表 4:

根据表 4 可知, 其他条件不变, 蒙脱土在活化温度为 250°C 时, 随着活化时间的增加, TDI 的反应程度减小; 蒙脱土在活化温度为 300°C 时, 随着活化时间的增加, TDI 的反应程度增大; 蒙脱土在活化时间为 4h 时, 随着活化温度的增加, TDI 的反应程度增大; 蒙脱土在活化时间为 2h 时, 随着活化温度的增加, TDI 的反应程度减小。因此蒙脱土在活化温度为 250°C、活化时间为 2h 和活化温度为 300°C、活化时间为 4h 时, 反应程度较高, 分别为 28.22% 和 29.19%, 但由于后者需要较高的活化温度和较长的活化时间, 因此选择蒙脱土活化条件为温度 250°C、时间 2h。

综上所述, TDI 改性蒙脱土的最佳反应条件是: 蒙脱土活化条件为活化温度 250°C, 活化时间 2h, MMT 与 TDI 质量比为 1 : 0.3, 反应温度为 80°C, 反应时间 80min, 反应程度可达到 34.28%。

3.5 红外光谱测试分析

蒙脱土具有亲水性, 对蒙脱土进行有机改性, 可以使得 MMT 层间化学微环境变为亲油憎水性, 可以提高 MMT 与有机聚合物的亲和性。本文采用有机改性试剂 TDI 对 MMT 进行了有机改性, 采用红外光谱

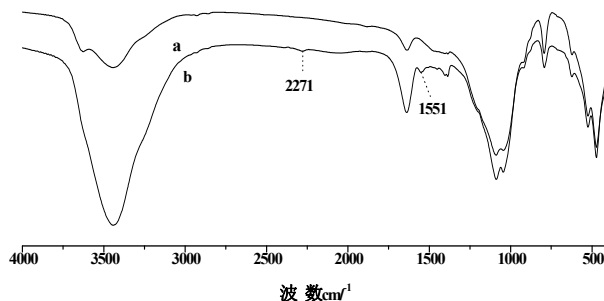


图 1, 活化的 MMT(a)及 TDI/MMT(b)的红外谱图

Fig. 1, The FT-IR spectra of (a)activated montmorillonite and (b)TDI modified montmorillonite

测试的方法, 分析了活化的 MMT 及 TDI/MMT 的红外图谱, 其结果如图 1 所示。

由图 1 可知, 曲线 (a) 和 (b), 在 3442cm⁻¹ 附近出现吸收带, 属于 MMT 的层间水和-OH 的伸缩振动峰, 这说明改性后的 MMT 层间仍有少量水合物存在。

在 1087cm⁻¹ 处出现的是 Si-O 吸收峰, 1044cm⁻¹ 附近的强吸收带为 Si-O-Si 骨架振动峰; 在 524cm⁻¹, 623cm⁻¹ 附近的较弱的峰带为 Si-O 和 Al-O 内部振动峰; 在 467cm⁻¹ 附近出现的峰带是 SiO₂ 的特征吸收峰; 在 1638cm⁻¹ 处出现吸收峰为其 H-O-H 键的弯曲振动峰, 这些都是 MMT 的特征峰。说明蒙脱土在有机化改性后, 内部骨架结构没有发生变化。

相对于 MMT 而言, 在应用 TDI 进行修饰后, TDI/MMT 在 2271cm⁻¹ 和 1551cm⁻¹ 等处新增了吸收谱带, 这说明 TDI 的确与片层发生了化学反应。而在波数为 1551cm⁻¹ 处有个较弱的吸收峰, 它归属于有机改性剂中 C=O 或者 C=N 等双键基团的伸缩振动峰; 在波数为 2271cm⁻¹ 处有个弱的吸收峰, 它亦归属于有机改性剂中-NCO 的特征吸收谱带, 说明了自由的-NCO 基团的存在。在 1638cm⁻¹ 处的吸收谱带也明显减弱, 这也从侧面证明了有机化改性的效果。综上所述有机改性剂 TDI 已经进入 MMT 的层间。

3.6 活化的 MMT 与 TDI/MMT 的 XRD 测试分析

由于蒙脱土是以多层聚集的晶体形式存在的, 本文采用 TDI 对 MMT 进行有机化改性, 采用 XRD 测试的方法, 来分析改性前后的 MMT 层间距的变化, 图 2 是活化的 MMT 和 TDI/MMT 的 XRD 谱图。

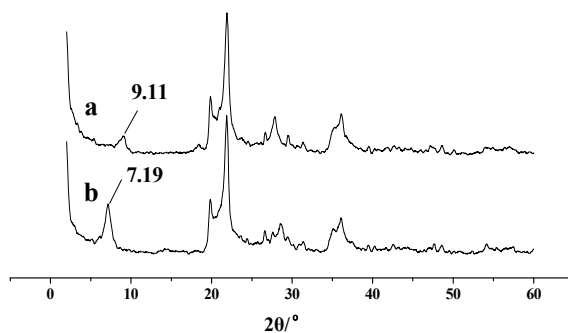


图 2, 活化的 MMT(a) 和 TDI/MMT(b)的 XRD 衍射图
Fig. 2, The XRD patterns of (a)activated montmorillonite and (b)TDI modified montmorillonite

图 2(a)、(b)两条曲线分别代表了活化的 MMT、TDI/MMT 的 XRD 衍射曲线。比较 (a)、(b) 两条衍射曲线, 研究用改性剂 TDI 对 MMT 进行有机改性, 由图可知改性后的 MMT, 其 d_{001} 衍射峰向小角度移动, 衍射峰的 2θ 角度从 9.11° 移向 7.19° , 根据 Bragg 方程: $d = \lambda / 2 \sin \theta$ (式中: λ 为 X 射线的波长; θ 为衍射角; d 为晶面间距)。经过计算层间距从 0.97 nm 扩大到 1.23 nm , 表明改性剂已经与蒙脱土层间的阳离子产生交换, 进入 MMT 的层间, 层间距变大。说明了 MMT 实现了有机化, 由原来的亲水性变为亲油性。

3.7 活化的 MMT 和 TDI/MMT 的热失重分析

为了考察改性前后蒙脱土的热性能, 本文对活化的 MMT 和 TDI/MMT 做了 TG 测试。由此可知, 活化的蒙脱土在 $440^\circ\text{C} \sim 706^\circ\text{C}$ 有一个失重, 失重量约为 4.9% , 它是对应于硅酸盐晶片中的 $-\text{OH}$ 脱去过程[6]; 改性蒙脱土在 100°C 有一个失重, 主要是有机化蒙脱土失去表面吸附水的过程[7], 在 $219^\circ\text{C} \sim 306^\circ\text{C}$ 范围有一个明显失重, 失重量为 4.2% , 主要是有机性剂 TDI 在此温度范围内分解, 而在 $440^\circ\text{C} \sim 689^\circ\text{C}$ 是硅酸盐晶层坍塌, 包括各种有机基团的分解、硅酸盐晶片中 $-\text{OH}$ 基团的失重等。热失重测试表明, MMT 层间存在着有机基团, MMT 实现了有机化改性。

4 结论

(1) 本文以 TDI 为有机改性试剂对活化的蒙脱土进行了有机化改性, 采用单因素考察法探索出了 TDI 改性蒙脱土的最佳反应条件: 蒙脱土活化条件为活化温度 250°C , 活化时间 2 h , MMT 与 TDI 质量比为 $1 : 0.3$, 反应温度为 80°C , 反应时间 80 min , 反应程度

最高可达到 34.28% 。

(2) 本文采用 FT-IR、XRD 及 TG 测试手段对 TDI/MMT 的微观结构进行了分析。其中 FT-IR 测试表明: TDI/MMT 和 MDI/MMT 分别在 2270 cm^{-1} 和 1550 cm^{-1} 等附近新增了吸收谱带, 这说明有机试剂的确与蒙脱土片层发生了化学反应; 通过 TG 步考察了改性物的热稳定性, 结果表明 TDI/MMT 的失重温度范围为 $219^\circ\text{C} \sim 306^\circ\text{C}$; XRD 的测试结果则表明采用 TDI 对 MMT 进行有机化改性, 可使其 d_{001} 衍射峰向小角度移动, 计算蒙脱土的层间距从 0.97 nm 扩大到 1.23 nm , 表明 TDI 已与蒙脱土层间的阳离子产生交换, 进入 MMT 的层间, 从而实现了 TDI 对蒙脱土的有机化改性。

References(参考文献)

- [1] Haiqun Chen, Yirong Xu, Yinzi Zhao. Research Progress on Surface Modification of Montmorillonite[J]. Industrial Minerals & Processing, 2008, (8): 35-38 (Ch).
陈海群, 徐义荣, 赵银芝. 蒙脱土的表面修饰[J]. 化工矿物与加工, 2008, (8): 35-38.
- [2] Baolin Zhao; Ping Na, Jianfeng Liu. Progress in Modification of Montmorillonites[J]. Chemical Industry and Engineering, 2006, 23(5): 53-457 (Ch)
赵保林, 那平, 刘剑锋. 改性蒙脱土的研究进展[J]. 化学工业与工程, 2006, 23(5): 453-457
- [3] Yan Zhou, Changgeng Cai, Xiaogui Zheng, et al. Summarization of Organic Modification of Montmorillonite[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2003, 21(6): 33-35 (Ch).
周艳, 蔡长庚, 郑小瑰, 等. 有机蒙脱土的改性概述[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(6): 33-35.
- [4] Junpeng Gao, Yang Li, Guanggui, Luan. Preparation and characterization of organophilic montmorillonite[J]. Synthetic Technology and Application, 2005, 20(1): 18-20 (Ch).
邵君鹏, 李阳, 栾广贵, 等. 有机蒙脱土的制备及表征[J]. 合成技术与应用, 2005, 20(1): 18-20.
- [5] Huixia Feng, Yi Wang, Guohong Zhang, et al. Organic Modifying and Characterization of Ca-Montmorillonite in Pingliang, Gansu Province[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2008, 28(1): 8-12 (Ch).
冯辉霞, 王毅, 张国宏, 等. 甘肃平凉钙基膨润土的有机改性及表征. 矿物岩石, 2008, 28(1): 8-12.
- [6] Yi Wang, Huixia Feng, Heming Luo, et al. Influence of Modified Agent Style on Structure and Performance of Montmorillonite[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(5): 563-567 (Ch).
王毅, 冯辉霞, 雒和明, 等. 改性剂种类对蒙脱土结构和性能的影响, 硅酸盐学报, 2007, 35(5): 563-567.
- [7] Huixia Feng, Guohong Zhang, Jianhui Qiu, et al. Study on Organic Preparation and Structure Characterization of Ca-bentonite from Pingliang, Gansu Province[J]. Non-Metallic Mines, 2008, (5): 20-22+25 (Ch).
冯辉霞, 张国宏, 邱建辉, 等. 甘肃平凉钙基膨润土有机化制备研究与结构表征[J]. 非金属矿, 2008, (5): 20-22+25.
- [8] Guangming Chen, Yongmei Ma, Zongneng Qi. Modification of Montmorillonite with Toluene-2,4-Di-Isocyanate and Preparation and Characterization of Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite[J]. Acta Polymerica Sinica, 2000(5): 599-603

- (Ch).
陈光明, 马永梅, 漆宗能. 甲苯-2,4-二异氰酸酯修饰蒙脱土及聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料的制备与表征[J]. 高分子学报, 2000(5): 599-603.
- [9] W Xie, Z M Gao, W P Pan, et al. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite[J]. Chem Mater, 2001, 13 (9): 2979-2990.
- [10] Jie Luo, Yingli Zheng, Hongyu Liu, et al. Preparation of NR/OMMT Nanocomposite with Montmorillonite Modified by Silane Coupling Agent and Hexadecyltrimethylammonium Bromide[J]. Hebei Chemical Engineering and Industry, 2007, 30(11): 3-6 (Ch).
罗洁, 郑英丽, 刘宏宇, 等. 硅烷偶联剂复合改性蒙脱土制备NR/OMMT纳米复合材料[J]. 河北化工, 2007, 30(11): 3-6.