

插层-分解法制备联二脲/蒙脱土新型复合材料

郭灿雄 张凤霞 吴大鸣

(北京化工大学 新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要: 以二甲亚砜/水为复合分散剂,通过偶氮二甲酰胺的插层-分解过程,制备出亚胍基二甲酰胺(俗称联二脲)插层蒙脱土新型复合材料。采用XRD、NMR、TG-DTA、IR等手段对新材料进行了表征。结果表明,偶氮二甲酰胺进入了蒙脱土层板间,经分解后以联二脲形式存在;蒙脱土层板间距由1.25 nm增大至1.95 nm;新型复合发泡剂中有机物的质量分数约为16.4%。考察了温度、酸碱性以及复合分散剂中水含量等制备条件对插层效果的影响。当温度为60℃、pH=9且复合分散剂中水含量为10%时,产物的层间距最大,层间有机物的量最多。

关键词: 插层-分解; 纳米复合材料; 联二脲; 偶氮二甲酰胺; 蒙脱土

中图分类号: TQ328.9

引言

有机-无机纳米复合材料是近些年来发展起来的新型功能材料^[1]。以聚合物为有机相、蒙脱土为无机相的聚合物插层型复合材料是最具代表性的有机-无机纳米复合材料^[2]。蒙脱土的有机化改性能改善无机相与聚合物的相容性,有利于无机相在聚合物相中的高度分散以及提高复合材料的各项性能^[3-4]。现有插层复合材料通常是通过溶液插层、分步插层、熔融插层、插层聚合及原位合成等方法制备得到的^[1-5]。联二脲不易溶于各种溶剂,这种不溶或微溶的物质按照现有的方法很难实现在无机物层间的插层复合。本文在二甲亚砜(DMSO)/水复合分散剂中,通过偶氮二甲酰胺(AC)的插层-分解过程,制备出了联二脲(LDA)插层蒙脱土(MMT)新型复合材料。该新材料的制备为有机物在无机层状材料层间的插层复合提供了新的途径;同时该新型复合材料有望在制备高性能微孔塑料等领域发挥重要作用。

1 实验部分

1.1 有机蒙脱土的制备

将钙基蒙脱土(辽宁阜新知足山钙基蒙脱土,阳

离子交换容量86 mmol/100 g,膨胀容6~12 mL/g)悬浮分散在大量去离子水中,剧烈搅拌24 h,静置过夜沉降,除去下层较大粒度的颗粒,将上层悬浊液离心分离。将处理后的蒙脱土用Na₂CO₃进行钠化制得钠基蒙脱土^[6]。

取钠基蒙脱土(3 g)分散于一定量的二甲亚砜(DMSO)中,在60℃恒温条件下剧烈搅拌24 h,离心,60℃下干燥24 h,记做DMSO-MMT。

将钠基蒙脱土(1 g)充分分散于一定量的水中。把蒙脱土悬浊液加入1.16 g上述含偶氮二甲酰胺(AC)的DMSO(30 mL)溶液中。使用NaOH(1.0 mol/L)溶液调节混合体系的酸碱性。在一定温度下,剧烈搅拌24 h后离心分离。分别使用适量DMSO、CCl₄洗涤,60℃下干燥24 h,记做OM-MMT。

1.2 联二脲制备

参照文献中的方法制备联二脲^[7]。

1.3 对照实验

在V(H₂O)/V(DMSO)=10%的复合分散体系中配制AC过饱和溶液,调节pH=9,60℃下剧烈搅拌24 h,离心分离后,将固体于60℃干燥24 h,记做空白样品。

1.4 表征方法

日本理学D/MAX-2500型X射线粉末衍射仪,辐射管电压40 kV,管电流50 mA,扫描速度1(°/min),扫描范围3.0°~10°;德国Vector22(Bruker)型傅里叶变换红外光谱仪,扫描范围4000~400 cm⁻¹;热分析(TG-DTA),北京光学仪器厂,PCT-1A型差热天平,升温速率为20℃/min,以Al₂O₃为参

收稿日期: 2004-05-26

基金项目: 北京市教委重点学科建设基金(SYS100100420)

第一作者: 男,1963年生,教授

E-mail: guocx@mail.buct.edu.cn

比物,使样品从室温线性升温至 600 °C;AV-300 核磁共振波谱仪瑞士 Bruker,魔角转速 5 kHz,¹H 和 ¹³C 的共振频率分别为 300.1 MHz 和 75.5 MHz。

2 结果与讨论

2.1 联二脲-蒙脱土复合发泡剂的结构表征

2.1.1 钠基蒙脱土在有机改性前后的层间距变化

图 1 为蒙脱土在改性前后的 X 射线衍射图。由图 1 可见,钠基蒙脱土的 001 面衍射峰在 $2\theta = 7.02^\circ$

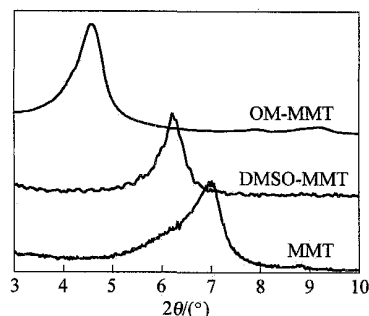


图 1 钠基蒙脱土有机改性前后的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Na-MMT and OM-MMT

处,所对应的 $d_{001} = 1.25$ nm。与文献[8]中的报道相接近。在采用 DMSO 改性以后,其 001 面衍射峰向小角度偏移至 $2\theta = 6.24^\circ$,所对应 DMSO-MMT 的 $d_{001} = 1.41$ nm。说明 DMSO 分子已经嵌入了蒙脱土层板间。采用 AC 改性以后,OM-MMT 对应的 001 面衍射峰进一步向小角度偏移至 $2\theta = 4.52^\circ$, $d_{001} = 1.95$ nm。蒙脱土晶层结构参数 d_{001} 在嵌入有机物后发生了变化。001 面衍射峰向小角度移动,所对应的 d_{001} 值增大,说明有机物分子已经嵌入蒙脱土的层板之间,使体系发生了膨胀。

2.1.2 嵌入蒙脱土层间的有机物分析

1) 固体核磁共振

图 2 是 AC、OM-MMT、LDA 和空白样品的 ¹³C-CP/MAS-NMR 谱图。由图 2 可以看出,AC 在 159.1 处出现尖峰,对应于其分子中存在的两个对称羰基碳。而在 OM-MMT 的 NMR 谱图中出现的共振峰的化学位移与 AC 中的不同,峰顶位置为 163.0。说明投入的 AC 已经变化成为另外一种物质。图 2 中的谱线中都只显示了一个峰,说明此两个样品中都只存在一种 C 原子。OM-MMT 谱图中出现的共振峰位置与 AC 的半分解产物 LDA

$(H_2N-C(=O)-NH-NH-C(=O)-NH_2)$ 的 $\delta = 163.1$ (图

2c) 相吻合,说明样品中的有机物质主要是 LDA。联二脲中两个羰基碳原子的化学环境完全相同。与 AC 相比较, $-N=N-$ 双键断裂成为单键,AC 分子的共轭体系被破坏,分子共轭程度降低,所以其中的羰基碳原子的化学位移向低场移动。

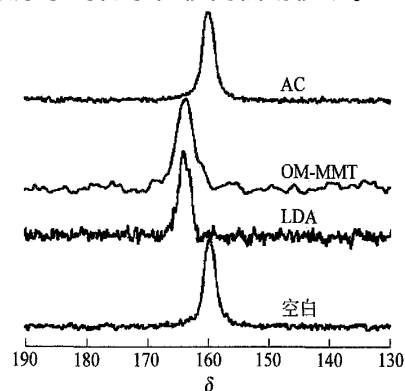


图 2 各物质的 ¹³C-CP/MAS-NMR 谱图

Fig. 2 ¹³C-CP/MAS-NMR spectra of samples

2) 热分析

图 3 是 MMT、LDA 和 OM-MMT 的 TG/DTA 曲线。蒙脱土的 TG 曲线显示 120 °C 以前失重约为

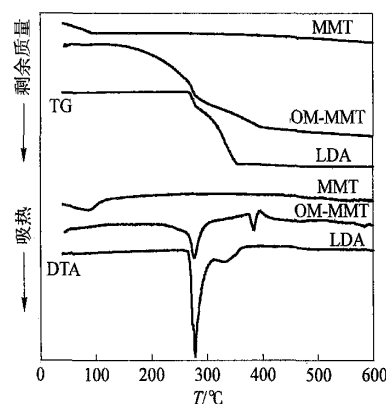


图 3 MMT、LDA 和 OM-MMT 的 TG/DTA 曲线

Fig. 3 TG/DTA patterns of MMT, LDA and OM-MMT

3.3%,从对应的 DTA 曲线可以看到,在 86 °C 处出现其相应的吸热峰,应为表现水脱除^[9]。在 120 °C 以后,MMT 的 TG 曲线变化不明显,其 DTA 曲线没有出现明显的热效应。LDA 的 TG 曲线,在 268 °C 之前,基本上没有变化,DTA 没有出现热效应。在 268 ~ 311 °C 之间,LDA 的 TG 曲线迅速下降,其 DTA 曲线中在 278 °C 出现很强的吸热峰。LDA 的熔点温度为 240 ~ 246 °C,高于熔点温度后 LDA 开始分解^[3]。TG 曲线下降是 LDA 分解吸热而引起的失重。在 310 ~ 358 °C 之间,TG 曲线继续下降,对

应的 DTA 曲线在 330 出现宽吸热峰。LDA 分解过程中生成环状分子尿唑,其分解温度略高于 LDA 的分解温度^[3]。当温度升高到 360 ,TG 曲线下降至零,尿唑分解过程结束。OM-MMT 的 TG-DTA 分析表明,120 以前失重并不明显,DTA 曲线中也没有出现明显的热效应。在 200 ~ 300 之间质量降低了约 16.4 %,对应于 DTA 曲线上尖锐的强吸热峰,参照 LDA 的 TG-DTA 曲线分析可知,此处对应于 LDA 分解。继续升温至 370 ,TG 曲线持续下降。在 370 ~ 395 之间,质量降低了约 1.91 %,对应的 DTA 曲线中,出现了一较强吸热峰。其原因可能是尿唑位于蒙脱土层板间,分解受到限制,致使其分解温度升高。

3) 红外光谱

图 4 是钠基蒙脱土、LDA 和 OM-MMT 的红外

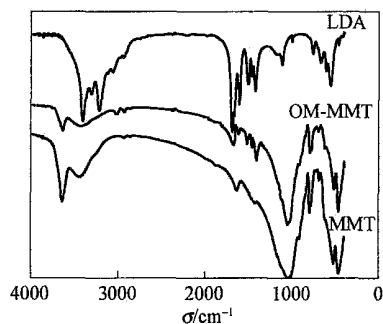
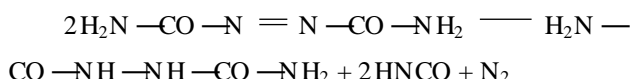


图 4 LDA、钠基蒙脱土和有机蒙脱土的红外谱图
Fig. 4 IR spectra of LDA, Na-MMT and OM-MMT

谱图。图 4 中出现了 LDA 的特征峰^[10]: 3360 ~ 3080 cm^{-1} 附近为 N—H 的伸缩振动峰, 1650 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动峰, 1470 cm^{-1} 附近为 C—N 的弯曲振动吸收峰, 1390 cm^{-1} 为 N—H 的伸缩振动峰。MMT 的特征峰^[11-12]: 3600 cm^{-1} 处为层间 H_2O 的 —OH 的伸缩振动峰, 中频波段 1636 cm^{-1} 处对应 H_2O 中的 H—O—H 键的弯曲振动, 1030 cm^{-1} 处对应 Si—O 不对称伸缩振动, 600 ~ 400 cm^{-1} 处为 Al—O 和 Si—O 弯曲振动峰。LDA 分子中的 C=O 和两端 C—NH₂ 的伸缩振动吸收频率分别为 1687 和 1424 cm^{-1} 。LDA 与蒙脱土作用后, 羰基和氨基分别与层板上的 —OH 形成氢键, 此两峰分别红移至 1713 cm^{-1} 和 1409 cm^{-1} 处。在 1503 cm^{-1} 处为 N—C 的弯曲振动吸收峰。N—C 上的氮原子很难与层板上的 —OH 形成氢键, 其振动频率蓝移至 1512 cm^{-1} 。共振峰吸收频率的变化说明 LDA 与蒙脱土层板间形成了新的键合作用。OM-MMT 谱图中在

1570 cm^{-1} 附近没有出现明显的 AC 中存在的 N=N 的吸收峰。IR 谱图中同时具有了 LDA 和 MMT 的特征峰, 并显示了 LDA 与蒙脱土层板间新的键合作用, 进一步验证了所制备样品层间的有机物为联二脲。

2.1.3 分解过程 AC 中的 N=N 不稳定, 易于分解, 且碱性条件对其分解有促进作用^[13]。AC 在一定条件下的半分解产物为 LDA, 其分解过程如下^[13-14]:



插层进入蒙脱土层板间 AC 分子的 N=N 双键断裂成为 N—N 单键, 而生成 LDA, 并存在于蒙脱土层板间。图 2 中空白样品的 ¹³C-CP/MAS-NMR 在 $\delta = 159.0$ 处出现单峰, 与 AC 分子中羰基碳原子的化学位移一致。这表明在相同操作条件下, 空白样品中的物质是没有分解的 AC。而 OM-MMT 样品中蒙脱土层板间存在的是 LDA 分子。蒙脱土层板间的局部微环境导致了两个样品的这种差异。碱性增强有利于 AC 分解, 钠基蒙脱土层间局部微环境中 pH 值可能高于溶液中的 pH 值, pH 的增大致使 AC 分解。另一方面, 许多金属氧化物是 AC 的分解助剂^[4], 蒙脱土层板是由硅和铝等的氧化物组成的, 它们的存在也可能对 AC 的分解有促进作用。

当实验条件改变时, AC 的分解过程和分解产物都会发生相应变化。在本文中, 当实验温度高于 60 , 分散介质的 pH > 9 时, AC 的分解历程也发生了相应变化。此时, AC 经过另一途径分解, 生成气体逸出体系。

2.2 制备条件对插层效果的影响

2.2.1 温度的影响 图 5 是不同温度条件下插层样品的 XRD 谱图。由图看出, 随着温度从室温升高

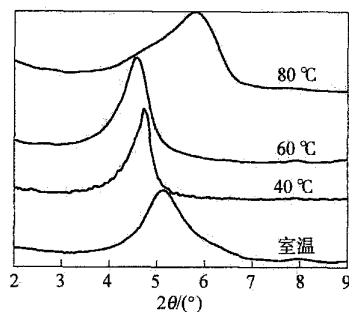


图 5 温度对插层结果的影响
Fig. 5 Effect of temperature on intercalation

至 60 ℃, 样品中蒙脱土层间距逐渐增大, 表明层板间 AC 分解形成的联二脲的量逐渐增多。但温度升至 80 ℃ 时, 样品层间距反而大幅度减小。在 60 ℃ 下, 进入蒙脱土层板间的联二脲量最多。随着温度的升高, 有机物分子更易于进入蒙脱土层间, 层间有机物量增加。而在温度升至 80 ℃ 时, 高温导致 AC 经过另一途径直接分解, 其最终产物成为气体, 逸出体系, 蒙脱土层间存在的有机物量很少。

2.2.2 pH 的影响 图 6 是不同 pH 下的插层样品的 XRD 谱图。由图可以明显看出, 随着 pH 从 7 增

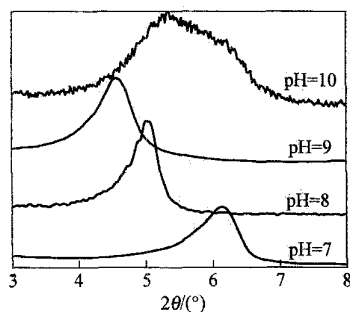


图 6 pH 对插层结果的影响

Fig. 6 Effect of pH on intercalation

大到 9, 插层样品的层间距依次增大。在 pH=9 时, 层间距最大达到约 1.95 nm。而 pH 继续增大到 10, 层间距转向减小, 而且衍射峰变成不规则的宽峰。它是由 $d = 1.65$ nm 和 $d = 1.41$ nm 的两个峰叠加而成。其中 $d = 1.41$ nm 的衍射峰, 与 DMSO-MMT 的衍射峰位置相对应; $d = 1.65$ nm 的衍射峰应该是有机物插层相对应的衍射峰位置。层间距减小, 说明插入层板间有机物的量相对较少; 而峰形变宽则表明层间的有机物排列不规整。AC 在碱性条件下易于分解, 在 $\text{pH} < 9$ 的条件下, 随着碱性的增强, 有机物易于进入蒙脱土层间, 使产物中蒙脱土层板间有机物的量逐渐增大。但是在碱性继续增大时, AC 倾向于经过另一途径分解成为最终产物, 逸出体系, 致使层间有机物量减少, 层间距急剧降低。

2.2.3 复合分散剂中水含量对插层结果的影响

图 7 是不同水含量复合分散剂中制备样品的 XRD 谱图。由图 7 可以看出, 在水量仅够润湿 (约 5%) 蒙脱土时, 样品中层间距最小, 对应于 1.72 nm。在水含量为 10% 时, 层间距显著提高, 达到最大值 1.95 nm。水含量继续增加至 40% 时, 随着体系中水含量的增加, 有机蒙脱土的层间距逐渐减小。

据 Olejnik 等人报道^[15], 在 DMSO 液体中添加

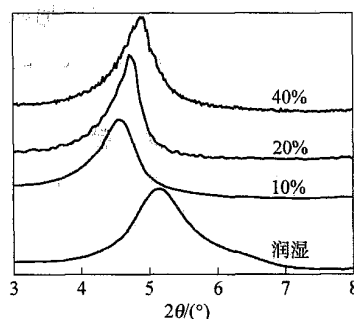


图 7 复合分散剂中水含量对插层结果的影响

Fig. 7 Effect of water content in mixed dispersant on intercalation

少量水能够促进 DMSO 进入高岭土层间。在温度较低的液态条件下, DMSO 分子间因氢键而缔合成环状, 形成环状缔合大分子, 难以进入高岭土层间。加入少量水, 能够有效破坏 DMSO 环状分子间的氢键, 使缔合大分子变成小分子, 从而增大了插入量。本文中也存在类似现象, 复合分散剂中少量水 (10%) 有助于样品层间距的增大。这是由于少量水的加入使 DMSO 易于进入蒙脱土层板间, 溶解于其中的 AC 也随之易于进入层间, 插层进入的有机物含量增加。复合分散剂中水含量过多, 样品中有机物量反而减少。水含量增加, 减少了 AC 溶解于 DMSO 中的量, 从而减少了 AC 与蒙脱土的接触机会, 致使进入蒙脱土层板间的有机物的量减少。当水含量过少, 钠基蒙脱土不能够充分分散, 限制了有机分子进入蒙脱土层间。

3 结论

(1) 以偶氮二甲酰胺和蒙脱土为原料, 在 DMSO/H₂O 复合分散剂中, 通过偶氮二甲酰胺的插层-分解过程, 成功制备出新型联二脲-蒙脱土复合材料。AC 进入蒙脱土层间并分解成为联二脲形式存在于层板之间。

(2) 随着温度的升高, 插层样品的层间距增大, 进入蒙脱土层板间的联二脲量增多。60 ℃ 下达到最多。温度继续升高时, 物质层间距迅速减小, 样品中有机物质的量减少。

(3) 随着体系碱性的增强, 样品的层间距增大, 表明层板间的联二脲量逐渐增多。在 pH=9 时, 层间距最大 ($d = 1.95$ nm)。pH 继续增大, 样品的层间距反而减小, 有机物的量减少。

(4) 复合分散剂中少量水的加入有助于有机物进入蒙脱土层间。在水含量为 10% 时, 样品的层间

距最大,有机物的量最多。水含量增加或者减少,样品中蒙脱土的层间距都会减小,有机物的含量降低。

参 考 文 献

- [1] 舒中俊,刘晓辉,漆宗能. 聚合物/黏土纳米复合材料研究[J]. 中国塑料,2000,14(3):12-18.
- [2] 杨庆泉,赵军锋,李齐方. 物理插层复合在聚合物蒙脱土纳米复合材料制备中的应用[J]. 工程塑料应用,2004,32(4):71-73.
- [3] 姜俊青,张萍,赵树高. 插层法制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(1):48-52.
- [4] 丁国方,王建华,黄奕刚,等. 插层复合法制备聚合物纳米复合材料的研究进展[J]. 弹性体,2004,14(4):53-56.
- [5] 柯扬船,斯壮·皮特. 聚合物-无机纳米复合材料[M]. 北京:化学工业出版社,2003,77-137.
- [6] 朱湛,王珂,郭炳南,等. 微波对钙基蒙脱土钠化的影响[J]. 北京理工大学学报,2001,21(5):645-648.
- [7] 魏昆,孙曰圣,吴琴芬,等. 联二脲缩合工艺的最佳化[J]. 南昌大学学报,1999,21(3):72-75.
- [8] 沫来龙,颜其洁,陈立刚,等. 铁-铝交联蒙脱土的制备和结构表征[J]. 化学学报,1995,53:603-609.
- [9] 武保华,王一中,余鼎生. 有机蒙脱土的制备与表征[J]. 石油化工,1999,28(3):153-156.
- [10] 施耀曾,孙详祯,蒋燕灏,等. 有机化合物光谱和化学鉴定[M]. 江苏省:江苏科学技术出版社,1988. 121-134.
- [11] Farmer V C. The infrared spectra of minerals [M]. London: Mineralogical Society, 1974, Chapter 15.
- [12] Bala P, Samantaray B K, Srivastava S K. Synthesis and characterization of Na-montmorillonite-alkylammonium intercalation compounds [J]. Materials Research Bulletin, 2000,35:1717-1724.
- [13] 刘建国,龚元. 偶氮二甲酰胺(发泡剂 AC)综述[J]. 原材料,2000(2):17-20.
- [14] 胡卢广,黄绍钧. 新型稀土复合多功能稳定剂在PVC-U微发泡板材中的应用. 稀土稳定剂对AC发泡剂分解的影响[J]. 中国塑料,2000,14(3):57-61.
- [15] Olejnik S, Aylmore L A G. Infrared spectra of kaolin mineral-dimethyl sulfoxide complexes[J]. J Phy Chem, 1968, 72(1):241-242.

Preparation of a nano-composite LDA/ MMT by novel intercalation-decomposition process

GUO Can-xiong ZHANG Feng-xia WU Da-ming

(The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A novel nano-composite, biurea (LDA) intercalated montmorillonite, was prepared by the novel intercalation-decomposition process of azodicarbonamide (AC) at the presence of mixed dispersant DMSO/ H₂O. The nano-composite were characterized by means of XRD, solid state NMR, thermal analyses and IR, etc. The interlayer distance of the montmorillonite composite was increased from 1.25 nm to 1.95 nm by the intercalation of AC and subsequent decomposition to LDA. The content of LDA in the composite was ca. 16.4%. The interaction between LDA and the host layered material was conformed by IR spectra. The effects of various preparation conditions including temperature, pH and water content in mixed dispersant were investigated. The favorite conditions were 60 °C, pH=9 and 10% water in mixed dispersant.

Key words: intercalation-decomposition process; nano-composite; biurea; azodicarbonamide; montmorillonite