复 合 材 料 学 报　　第24 卷　第2 期　4 月　2007 年
Acta Materiae Compositae Sinica　　Vol. 24　No. 2　April　2007

文章编号: 1000-3851(2007)02-0050-05

2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚有机改性蒙脱土

杨娇萍[1,2], 付绍云[*1], 刘　生[2,3], 杨　果[1,2]

(1. 中国科学院 理化技术研究所, 北京 100080; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039;
3. 国家纳米科学研究中心, 北京 100080)

摘　要: 以2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)作为插层剂, 采用阳离子交换法对钠基蒙脱土进行了有机改性; 研究了DMP-30与盐酸的摩尔比对蒙脱土有机改性效果的影响; 采用SEM、TEM、IR和XRD等对样品的微观形貌和结构进行了表征。结果表明: DMP-30与盐酸的摩尔比对蒙脱土有机改性具有明显的影响, 在合适的摩尔比(1∶2)时, DMP-30分子插入到蒙脱土片层间, 片层间距由1.34 nm增加至1.81 nm。对改性后蒙脱土与环氧基体的复合效果进行了研究, 结果显示, 复合材料中蒙脱土的d_{001}衍射峰消失, 表明有机改性蒙脱土在环氧树脂基体中得到了充分剥离。

关键词: 2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚; 蒙脱土; 环氧树脂; 有机改性

中图分类号: TB332　　**文献标识码**: A

On the organic modification of Na-montmorillonite by 2,4,6-tris-(dimethylaminomethyl) phenol

YANG Jiaoping[1,2], FU Shaoyun[*1], LIU Sheng[2,3], YANG Guo[1,2]

(1. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;
2. Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China;
3. National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100080, China)

Abstract: Na-montmorillonite was organically modified by the cationic exchange method using 2,4,6-tris-(dimethylaminomethyl) phenol (DMP-30) as the modifier. The influence of the molar ratio of DMP-30 to HCl was studied on the organic treatment of Na-montmorillonite. The morphologies and structures of the as-obtained samples were characterized by SEM, TEM, IR and XRD. The results show that at a proper molar ratio (1∶2) of DMP-30 to HCl, the DMP-30 molecules are successfully intercalated into the layers of montmorillonite, and the space of organically modified montmorillonite layers increases from 1.34 nm to 1.81 nm. Nanocomposites were prepared by the in situ polymerization of epoxy resins in the presence of the organo-modified montmorillonite (OMMT). The structure of the nanocomposites was studied by XRD. The d_{001} peak of the organic montmorillonite disappeared, indicating that the organo-modified montmorillonite was completely exfoliated in the epoxy matrix.

Keywords: 2,4,6-tris-(dimethylaminomethyl) phenol; montmorillonite; epoxy; organic modification

近年来, 有机/无机纳米复合材料的研究已成为材料学科的热门课题之一[1]。蒙脱土(MMT)因其特殊的层状结构和低廉的价格越来越受到研究者们的青睐。蒙脱土属于2∶1型三层结构的黏土矿物, 按层间吸附阳离子的不同可分为钙基、钠基、锂基等蒙脱土[2,3]。由于Na基蒙脱土的阳离子交换能力较强, 在水中的膨胀性及分散性好, 因此在制备复合材料时, 主要选用Na基蒙脱土[3]。然而, 蒙脱土作为无机矿物, 颗粒层间距仅1 nm左右, 层间化学微环境为亲水憎油性, 不利于单体插入。为了改变蒙脱土的亲水憎油性, 提高它与有机物的相容性, 有必要对其进行有机改性[4]。

蒙脱土有机插层改性的效果很大程度上将决定其与聚合物基体形成的复合材料的性能, 插层剂的种类和插层工艺是其关键。目前研究最多的蒙脱土插层剂主要有烷基季铵盐、有机胺盐、硅烷偶联剂

收稿日期: 2006-06-20; 收修改稿日期: 2006-09-27
基金项目: 中国科学院海外杰出学者基金(2005-01-03, 2005-02-01)
通讯作者: 付绍云, 研究员, 博士生导师, 主要从事聚合物基复合材料研究　E-mail: syfu@cl.cryo.ac.cn

等[5-7]。插层剂与蒙脱土层间的阳离子(主要是钠离子)发生阳离子交换反应，使其片层间距增大，从而达到对蒙脱土有机改性的目的。通过有机分子进入其片层间，改善其与聚合物分子的复合效果，从而可制备出纳米尺度有机/无机复合材料。

2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(简称DMP-30)是一种常见的环氧树脂固化剂，经酸离子化后可形成有机胺盐对蒙脱土进行有机改性。本文中利用DMP-30作为有机插层剂，对钠基蒙脱土进行有机改性，研究DMP-30与盐酸的摩尔比对蒙脱土有机改性效果的影响，并以环氧树脂为基体研究了改性后有机蒙脱土与环氧树脂的复合效果。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

钠基蒙脱土：阳离子交换量为100 mmol/100 g，浙江丰虹黏土化工有限公司；2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)，无锡惠利化学试剂有限公司；双酚A型环氧树脂CYD-128(环氧值0.49～0.53)，岳阳石油化工总厂；LAZ-020聚氨酯改性环氧树脂(环氧值0.35～0.40)，上海理亿科技发展有限公司；固化剂甲基四氢苯酐H-316(MeTH-PA)，石家庄惠利电子材料有限公司。

1.2 蒙脱土的有机化处理

首先，将5 g钠基蒙脱土分散于750 mL水中，作为溶液A；称取2.1 g的DMP-30溶于50 mL水中搅拌20 min，按一定的摩尔比加入1 mol/L的盐酸，搅拌20 min，得到溶液B。

将溶液A加热至80 ℃，加入溶液B，反应3 h后，把反应产物抽滤洗涤数次，直至用0.1 mol/L $AgNO_3$溶液滴加产物滤液无白色沉淀为止，烘干，待用。

1.3 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备

先将两种环氧树脂CYD-128和环氧树脂LAZ-020按一定比例混合均匀，再将蒙脱土样品加入到环氧树脂的混合物中，超声分散后于一定温度下搅拌进行插层反应，最后加入固化剂甲基四氢苯酐，脱除气泡、浇注、固化(固化条件80 ℃/3h、120 ℃/3h、150 ℃/10h)。

1.4 测试与表征

采用HITACHI S-4300型扫描电子显微镜(SEM)和Hitachi-600型透射电子显微镜(TEM)对样品的表面形貌及微观结构进行表征；在美国Perkin-Elmr公司的PE-680型红外光谱仪上，用KBr压片法测定样品的红外光谱，波长范围是400～4000 cm^{-1}；在日本D/MAX2500型X射线衍射仪(XRD)上测试实验样品的层间距，连续记谱扫描，Cu K_α辐射(λ=0.154 nm)，管电压48 kV，电流100 mA，扫描范围2θ=1°～10°，扫描速率4°/min。

2 结果与讨论

2.1 DMP-30有机改性钠基蒙脱土原理

DMP-30与盐酸的反应可以用方程式(1)来表示。通过这个方程式可以看出，DMP-30分子中带有3个胺基，经离子化后1个分子最多可形成3个有机胺离子，从而可以提高胺分子参与交换反应的几率。此外，通过控制DMP-30与酸的比例可以控制胺阳离子的个数。以n=1时所形成的胺盐离子为例，离子化的DMP-30有机物分子与无机蒙脱土之间的阳离子交换反应可用方程式(2)来表示。结合方程式(1)、方程式(2)可以看出，对DMP-30分子中未离子化的胺基，可以按照需要进行功能化，改善有机蒙脱土与聚合物的界面作用，提高剥离效果。本研究在不同DMP-30/HCl摩尔比的条件下有机改性蒙脱土，改性结果将在下面介绍。

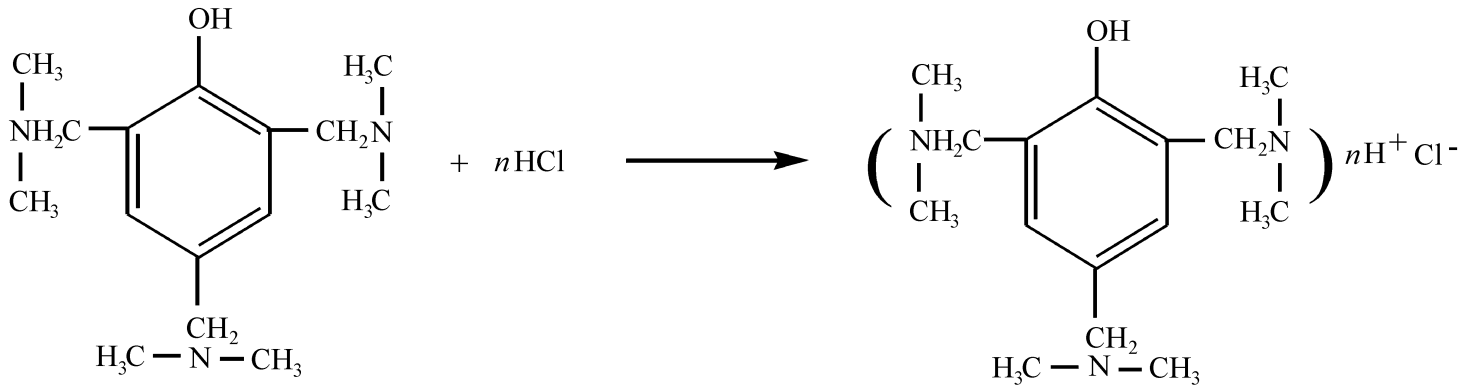
2.2 蒙脱土的微观形貌

图1是原料蒙脱土的表面SEM照片。从图1(a)中可以看出，原料蒙脱土为颗粒状，其粒径的尺寸约为几十个微米，在更高放大倍数下可以观察到在蒙脱土表面具有明显的层状结构(如图1(b)圈内所示)。

图2是经DMP-30/HCl摩尔比为1∶2有机改性前后蒙脱土样品的几个典型TEM照片，从图2中(a)和(b)可以看出，原料蒙脱土片层间结合比较紧密，团聚现象较为严重，经有机改性后(图2(c)和图2(d))，团聚现象减少，甚至消失，蒙脱土获得了良好的剥离效果，有利于获得具有良好分散效果的纳米复合材料。

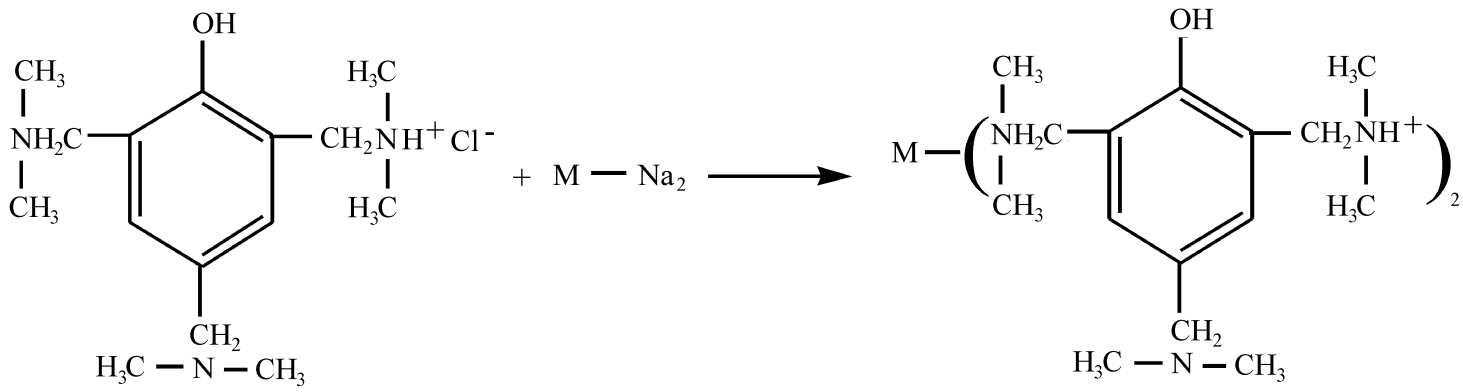
2.3 红外光谱

红外吸收光谱是物质分子与电磁辐射的相互作用在红外区域形成的光谱图，是分子结构的客观反映，因此广泛应用于物质的定性或定量分析[8]。本实验利用红外光谱来考察有机阳离子的特定基团，从而推断蒙脱土有机改性前后分子结构可能出现的变化。有机改性前后蒙脱土的红外谱图如图3所示



(1)

$n = 1, 2, 3$



(2)

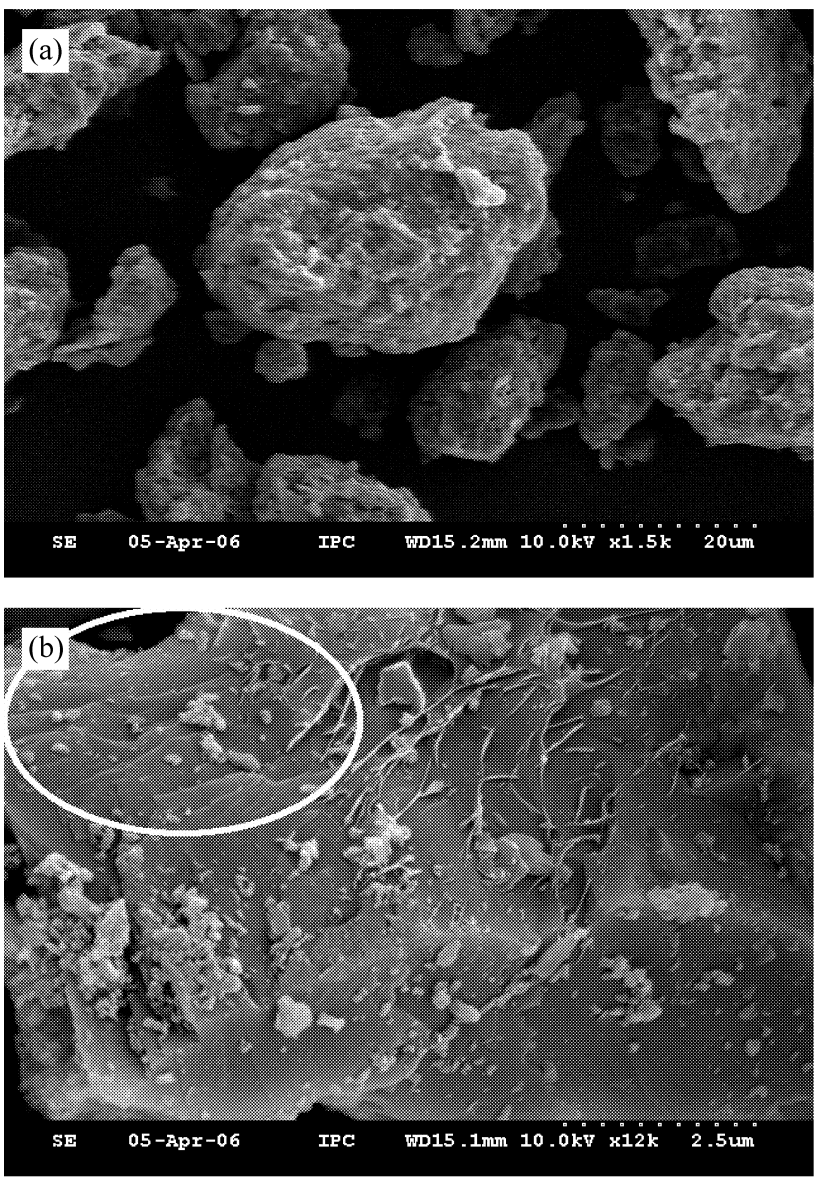


图1　原料蒙脱土样品的表面SEM照片

Fig.1　SEM images of the raw montmorillonite

((b) magnification of (a))

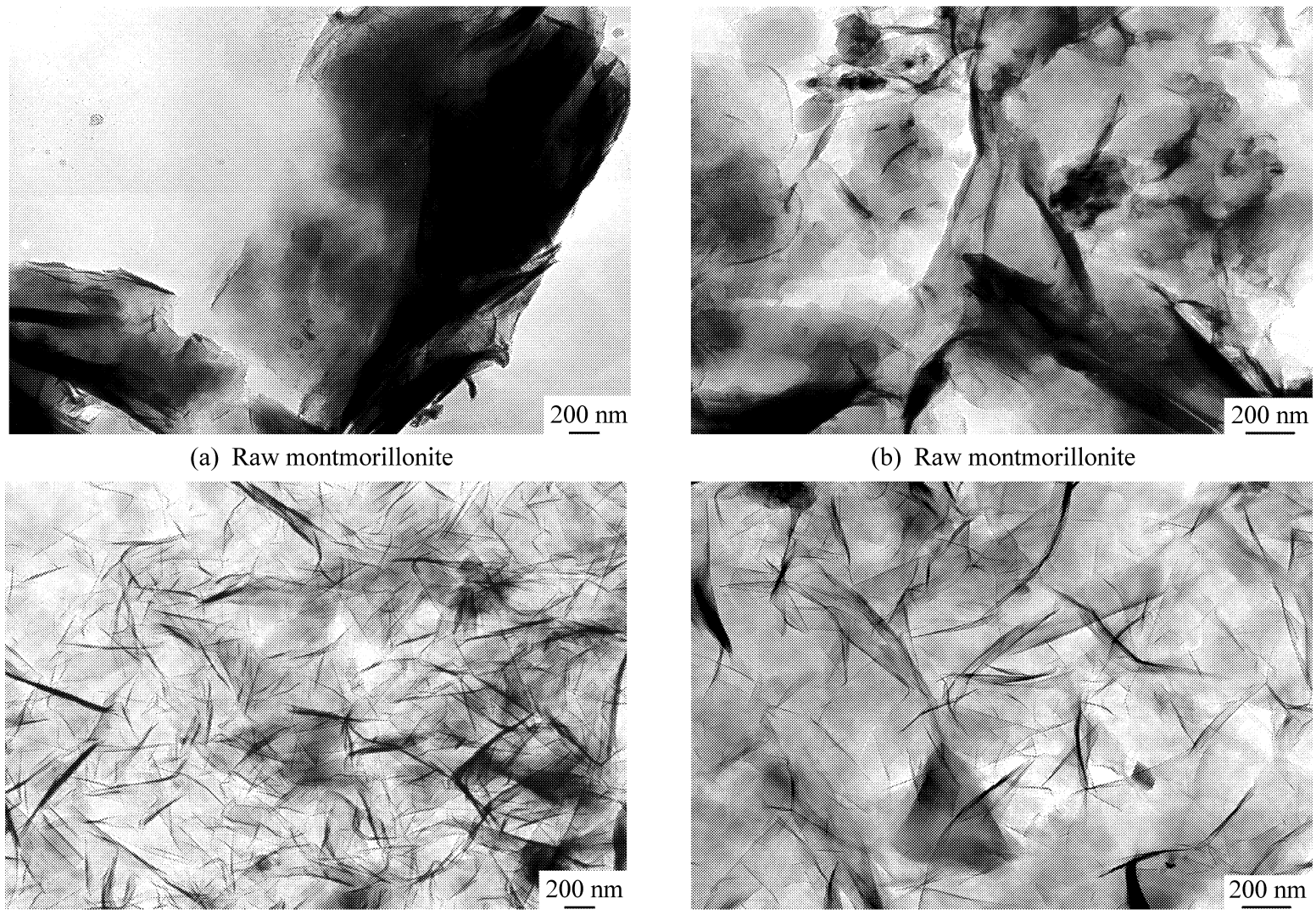
(图3 中有机蒙脱土样品是在DMP-30 与盐酸的摩尔比为1∶2 的条件下制备)。从图3 中可以看出，有机蒙脱土仍然存在钠基蒙脱土的特征峰，即3600～3640 cm^{-1} 处为—OH 伸缩振动峰，1030 cm^{-1} 附近为Si—O 伸缩振动峰，522 cm^{-1} 和467 cm^{-1} 处为Si—O 弯曲振动的两个劈裂峰[9]。

另外与原蒙脱土样品红外谱图相比，改性后的有机蒙脱土在1475 cm^{-1} 处出现苯环结构C　C 伸缩振动的特征吸收峰，在1307 cm^{-1} 处出现映C—N 结构的峰[10]。表明经过数次洗涤后，有机改性的蒙脱土样品中仍有DMP-30 的分子，进一步证明DMP-30 有机分子确实进入蒙脱土片层间，起到了有机改性蒙脱土的作用。

2.4　XRD 表征

X 射线衍射是证明有机阳离子是否插层进人蒙脱土层间的有力工具。蒙脱土中整齐有序的硅酸盐片层在XRD 图上会出现相应的衍射峰，根据Bragg 方程($2d\sin\theta = \lambda$，λ为入射X 射线波长($\lambda = 0.54$ nm)，d 为片层之间的平均距离，θ为半衍射角)，由测得的衍射角2θ可以计算出蒙脱土片层的间距d_{001}。通常层间距越大，在制备蒙脱土/聚合物纳米复合物的时候越有利于聚合物单体或分子的插入，使蒙脱土在复合材料中能够分散得更均匀[11]。

表1 为在不同DMP-30/HCl 摩尔比的条件下制备有机蒙脱土的层间距d_{001}。从表1 中结果可以看出，只有当DMP-30/HCl 摩尔比为1∶2 时，改性后有机蒙脱土的层间距最大，达到1.81 nm(如图4 中所示)。在改性的过程中，只有胺盐离子与蒙脱土层间水合离子之间发生阳离子交换反应，才能使



(a) Raw montmorillonite (b) Raw montmorillonite

(c) Organo-montmorillonite (d) Organo-montmorillonite

图2 有机改性前后蒙脱土样品的TEM照片

Fig.2 TEM images of raw and organo-montmorillonite

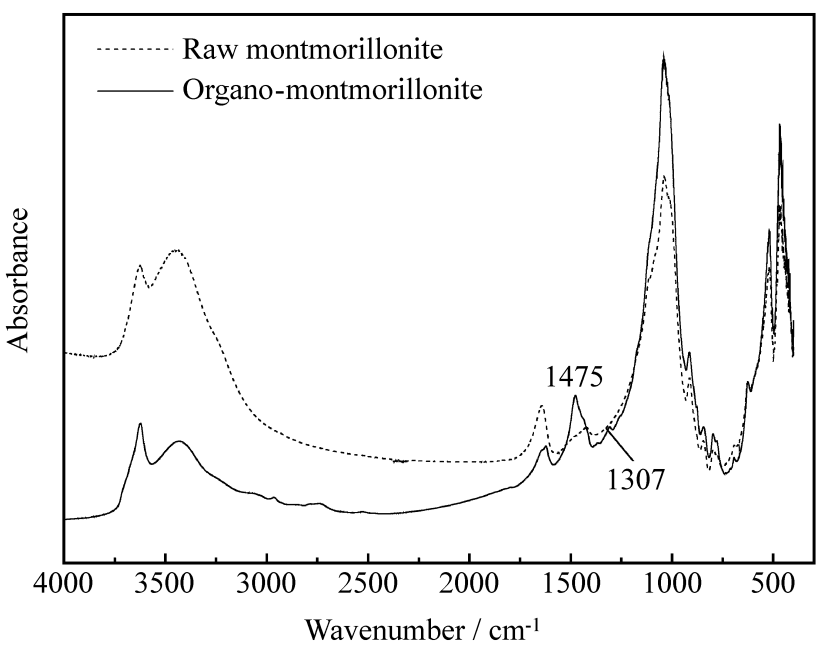


图3 有机改性前后蒙脱土样品的红外谱图

Fig.3 IR spectra of raw and organo-montmorillonites

蒙脱土的层间距增大。当DMP-30/HCl摩尔比为1∶1时，平均一个DMP-30分子中只有一个胺基形成阳离子，体系中形成的阳离子较少，进入蒙脱土层间的有机分子数目较低，因此有机改性后蒙脱土的层间距d_{001}变化不大。随着盐酸加入比例增大，体系中形成阳离子数目也增大，当DMP-30/HCl摩尔比为1∶2时，进入蒙脱土层间的有机分子数增多，因此改性后有机蒙脱土的层间距增大，达到1.81 nm。继续增大盐酸的加入量，当3个胺基都形成阳离子时，胺离子间静电斥力及位阻效应增大，进入蒙脱土层间的有机分子数目下降，因此对蒙脱土有机改性的作用较小，所以其层间距变化不大。

表1 不同DMP-30/HCl摩尔比制备有机蒙脱土的层间距d_{001}

Table 1 d_{001} of organo montmorillonites obtained at different mole ratios of DMP-30/HCl

Mole ratio of DMP-30/HCl	0	1∶1	1∶2	1∶3
d_{001}/nm	1.34	1.45	1.81	1.49

根据上面的结果，本文作者取原料蒙脱土和有机蒙脱土(该样品在有机处理时DMP-30与HCl的摩尔比为1∶2)样品为例，与环氧树脂复合，研究蒙脱土的剥离效果以及与聚合物的相容性。其中蒙脱土的添加量都为1 wt %，XRD结果如图4中所示。从图4中可以看出，原料蒙脱土/环氧复合材料的XRD曲线上仍然有明显的衍射峰存在，表明该复

合材料中蒙脱土的片层没有被完全剥离，这主要是由于未处理蒙脱土的亲水憎油性以及层间较强的相互作用阻止了环氧树脂进入片层间。而有机蒙脱土/环氧复合材料的 d_{001} 衍射峰消失，这是由于经过有机处理的蒙脱土层间距加大，而且层间的有机胺与环氧树脂存在更好的相容性，因此，环氧树脂分子更容易进入层间固化，将片层撑开，从而制备出了蒙脱土/环氧树脂插层型复合材料。

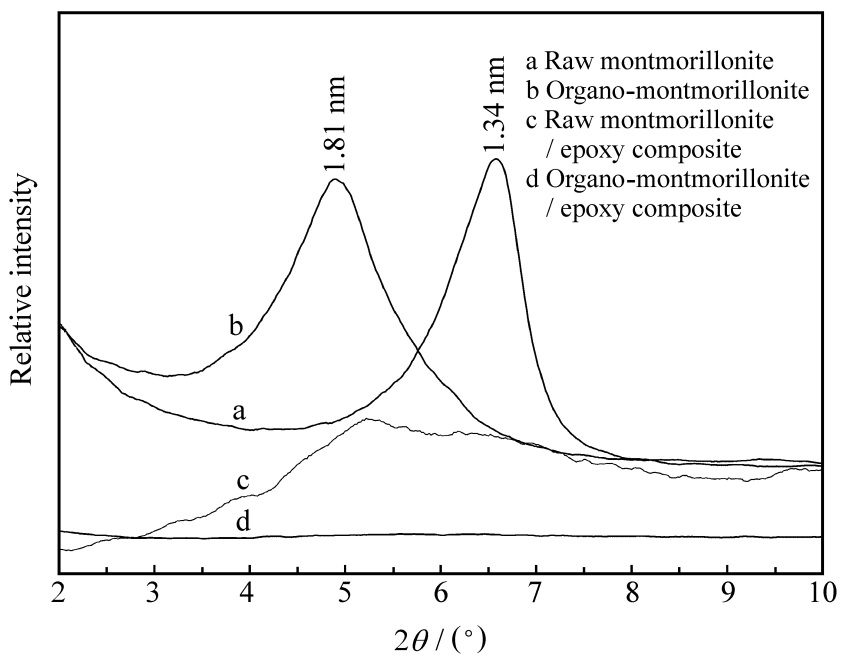


图4　原料蒙脱土、有机蒙脱土、原料蒙脱土/环氧及有机蒙脱土/环氧复合材料 XRD 图

Fig.4　XRD of raw montmorillonite, organo-montmorillonite, raw montmorillonite/epoxy composite and organo-montmorillonite/epoxy composite

3　结　论

(1) 采用离子交换法，用 DMP-30 成功地对钠基蒙脱土进行了有机改性。

(2) 通过SEM、TEM、红外光谱分析(IR) 和 X 射线衍射分析(XRD) 对其形貌和结构进行了研究。结果表明，DMP-30/HCl 摩尔比为1∶2 时，有机分子有效进入蒙脱土层间，并使其层间距由1.34 nm 增至1.81 nm。

(3) 以环氧树脂为基体与改性蒙脱土复合制备纳米复合材料，XRD 结果表明，有机改性后蒙脱土与环氧树脂有良好的相容性，并在环氧树脂中达到了很好的剥离效果。

参考文献:

[1] Chen Bin, Liu Jia, Chen Haibin, et al. Synthesis of disordered and highly exfoliated epoxy/clay nanocomposites using organo-clay with catalytic function via acetone-clay slurry method [J]. Chem Mater, 2004, 16(24): 4864-4866.

[2] Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing [J]. Prog Polym Sci, 2003, 28(11): 1539-1641.

[3] 李　忠，于少明，伍　广. 有机蒙脱土的制备研究[J]. 安徽理工大学学报: 自然科学版, 2005, 25(2): 55-58.
Li Zhong, Yu Shaoming, Wu Guang. Study on the preparation of organic modified montmorillonite [J]. Journal of Anhui University of Science and Technology: Natural Science, 2005, 25(2): 55-58.

[4] 吕建坤，柯毓才，漆宗能，等. 环氧树脂/粘土纳米复合材料的制备与性能研究[J]. 复合材料学报, 2002, 19(1): 117-121.
Lü Jiankun, Ke Yucai, Qi Zongneng, et al. Syntheses and mechanical properties of epoxy/clay nanocomposites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(1): 117-121.

[5] 于志纲，贾朝霞. 蒙脱土改性的研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2005, 6(8): 5-8.
Yu Zhigang, Jia Zhaoxia. Research progress on montmorillonites modification [J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2005, 6(8): 5-8.

[6] Kooli F, Khimyak Y Z, Alshahateet S F, et al. Effect of the acid activation levels of montmorillonite clay on the cetyltrimethylammonium cations adsorption [J]. Langmuir, 2005, 21(19): 8717-8723.

[7] Chu C C, Chiang M L, Tsai C M, et al. Exfoliation of montmorillonite clay by mannich polyamines with multiple quaternary salts [J]. Macromolecules, 2005, 38(15): 6240-6243.

[8] 邢　波. 苯系列傅里叶变换红外(FT-IR) 光谱的研究[J]. 现代科学仪器, 2002(4): 43-45.
Xing Bo. The study of FT-IR spectra of benzene series [J]. Modern Scientific Instruments, 2002(4): 43-45.

[9] 王　俊，方　宏，李翠勤，等. 季铵盐插层剂对有机蒙脱土结构和性质的影响[J]. 大庆石油学院学报, 2005, 29(6): 61-63.
Wang Jun, Fang Hong, Li Cuiqin, et al. The effect of quaternary ammonium salt on the structure and properties of montmorillonite [J]. Journal of Daqing Petroleum Institute, 2005, 29(6): 61-63.

[10] 张清华，王献红，景遐斌. 聚苯胺的合成及其光谱特性[J]. 化学世界, 2001, 42(5): 242-244.
Zhang Qinghua, Wang Xianhong, Jing Xiabin. Synthesis of polyaniline and its spectra properties [J]. Chemical World, 2001, 42(5): 242-244.

[11] 郜君鹏，李　阳，栾广贵，等. 有机蒙脱土的制备及表征[J]. 合成技术及应用, 2005, 20(1): 15-17.
Gao Junpeng, Li Yang, Luan Guanggui, et al. Preparation and characterization of organophilic montmorillonite [J]. Synthetic Technology and Application, 2005, 20(1): 15-17.