

文章编号: 1001- 411X (2002) 04- 0084- 03

蒙脱石/聚丙烯酰胺插层复合材料的制备及结构表征

陈 敏, 杨乐敏, 罗志刚, 卢其明

(华南农业大学理学院, 广东 广州 510642)

摘要: 利用蒙脱石层间域活性, 合成蒙脱石/聚丙烯酰胺(Montmorillonite-PAM)插层复合物, 并用 X-射线衍射、傅立叶变换红外光谱、差热分析等分析测试手段对插层复合物的结构进行表征。

关键词: 蒙脱石; 聚丙烯酰胺; 插层复合物; 傅立叶变换红外光谱; X-射线衍射; 差热分析
中图分类号: TQ326. 4 文献标识码: A

近年来, 利用蒙脱石的层状结构, 在粘土晶层中嵌入聚合物制备插层纳米复合材料的研究已引起极大的关注^[1, 2]。蒙脱石是膨润土的主要矿物成分, 其结构属 2:1 型层状硅铝酸盐, 由两层硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成鳞片结构单元层。聚丙烯酰胺(PAM)是一种线型水溶性高分子, 是水溶性高分子化合物中应用最为广泛的品种之一; 由于 PAM 分子链上含有酰胺基, 有些还有离子基团, 故其显著特点是亲水性高, 它易吸附水分和保留水分。

目前的研究发展趋势是探索高分子直接嵌入粘土的方法^[3, 4], 如陈文等^[3, 4]采用聚合物粉末直接熔融嵌入蒙脱石合成聚氧乙烯(PEO)-蒙脱石夹层复合材料, 用于有发展前途的新型高分子导体而得到广泛应用。笔者利用混炼方法制备蒙脱石/聚丙烯酰胺插层复合物, 开发亲水性功能材料, 有望在制备吸水材料、调湿材料方面得到应用。

1 材料与方法

1.1 原材料

蒙脱石由广东省南海市非金属开发公司提供, 为浅灰色钙基膨润土, $w(\text{蒙脱石}) = 60\%$; 聚丙烯酰胺(PAM)为分析纯, 相对分子质量大于 3 000 000。

1.2 蒙脱石-高分子复合材料的制备

将蒙脱石与聚丙烯酰胺和水按 30:1:5 的质量比混合, 在双辊炼胶机上混炼。用未混炼的样品作对照, 于混炼不同时间后取出部分混合物作为样品。将样品于 105℃烘干 3 h, 研磨, 过 60 目筛即得干样品, 并保存于以硅胶为干燥剂的干燥器中。

1.3 表征测试

1.3.1 傅立叶变换红外光谱(FT-IR)测试 美国 Nicolet 公司 360 型傅立叶变换红外光谱仪, 试样用 KBr 压片, 测试范围 400 ~ 4 000 cm^{-1} , 分辨率 4

cm^{-1} , 扫描次数为 128 次。

1.3.2 X-射线衍射(X-RD)测试 X-射线衍射使用日本理学 D/max-3A 型 X-射线粉末衍射仪测定, 实验条件: 管压 30 kV, 管流 30 mA, 扫描速度 12°/min, 石墨滤波片。

1.3.3 差热分析(DTA)测试 上海精密仪器厂 CRY-1 型差热分析仪, 升温速率 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 PAM 与蒙脱石不同混炼时间的产物的 X-RD 测试分析

图 1 为蒙脱石和 PAM 混炼不同时间的产物的 X-射线衍射图。从图中可得出蒙脱石与 PAM 混炼不同时间时的产物的层间距 d_{001} 值。在常温下混炼, 产物的温度也会随着混炼时间的延长而增加, 用激光测温仪测定产物表面温度, 结果如表 1 所示。

表 1 蒙脱石与聚丙烯酰胺混炼不同时间的产物的层间距(d_{001})

Tab. 1 d_{001} of montmorillonite mixing with polyacrylamide for different time

样品号 No.	CK	1	2	3
混炼时间 mixing time/min	0	5	10	15
表面温度 surface temperature/℃	23	25	50	65
d_{001}/nm	1.200 1	1.424 4	1.486 7	1.549 2

由试验结果可以发现, 蒙脱石的 d_{001} 值为 1.200 1 nm, 当加入 PAM 后混炼 5 min 时其 d_{001} 值突增至 1.424 4 nm, 随后随着混炼时间的增加, 其 d_{001} 值亦随着增大, 当混炼时间增至 15 min 时, 其 d_{001} 已增至 1.549 2, 此结果表明 PAM 已嵌入到蒙脱石层间^[2, 4~7], 同时随着混炼时间的增加, 嵌入的 PAM 量

也随着增多^[2 6]。

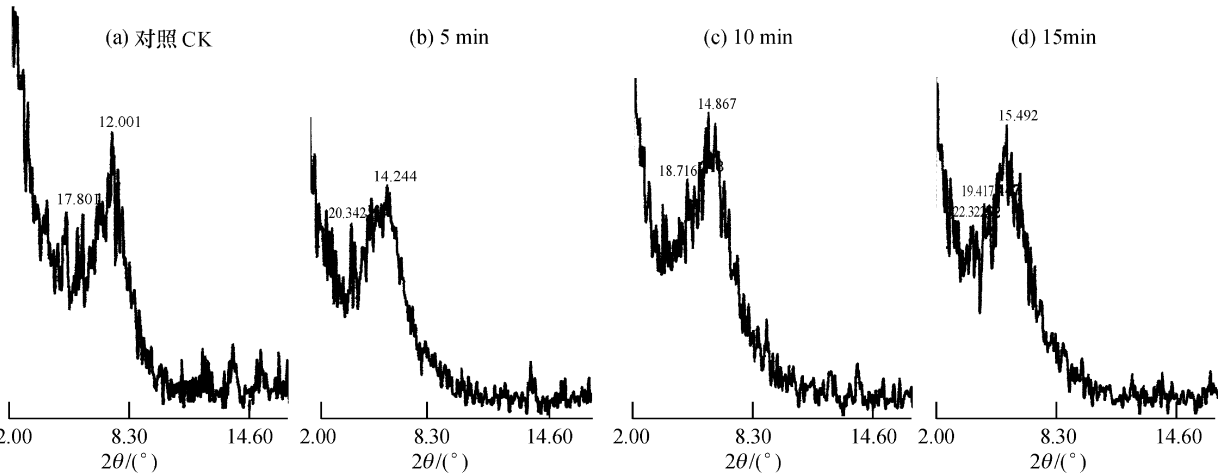


图 1 聚丙烯酰胺与蒙脱石不同混炼时间产物的 X-射线衍射图

Fig. 1 The X-ray diffraction patten of the composite of polyacrylamide and montmorillonite in different mixing time

2.2 PAM与蒙脱石不同混炼时间的产物的 FT-IR 测试分析

图 2 为蒙脱石和 PAM 的 FT-IR 光谱, 蒙脱石粘土中, 在高频区 3 427 cm⁻¹ 的较宽吸收带归属为层间水分子的 H-O-H 的伸缩振动, 与中频段 1 636 cm⁻¹ 的水分子 H-O-H 键的弯曲振动相对应. 在中频段 1 036 cm⁻¹ 的吸收较强, 它归属为 Si-O-Si 的不对称伸缩振动. 799—779 cm⁻¹ 的吸收带归属为 MgAl—OH 的振动吸收, 晶格弯曲振动带中, 520 cm⁻¹ 的吸收可能由 Si-O-Mg 引起, 470 cm⁻¹ 的吸收可能由 Si-O-Fe 引起^[8], 表明样品中含有 Fe.

分吸收峰被蒙脱石的强而宽的吸收峰所掩盖^[1, 5 7], 但在 2 922、2 851 cm⁻¹ 处出现较明显的 C-H 振动吸收^[1], 并随着混炼时间的增加, 其振动吸收峰加强; 同时在 1 400 ~ 1 660 cm⁻¹ 出现了明显的 PAM 的峰^[7], 并随混炼时间的增加而增强; 由此可说明 PAM 已经嵌入到蒙脱石的层间, 此结果与上面的 X-射线衍射的结果是一致的.

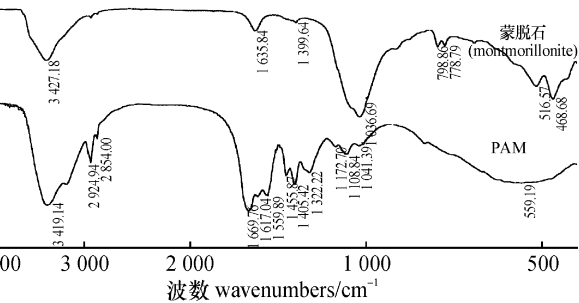


图 2 蒙脱石和聚丙烯酰胺(PAM)的傅立叶变换红外光谱图

Fig. 2 Fourier transform infrared absorption spectra of montmorillonite and polyacrylamide (PAM)

PAM 分子中, 典型的吸收有 N-H 的伸缩振动在 3 419 cm⁻¹, 酰胺 I 带在 1 670 cm⁻¹, 1 560 cm⁻¹ 的吸收归属为酰胺 II 带, 酰胺 III 带在 1 322 cm⁻¹ 处. 宽带 3 200、1 200 和 770 cm⁻¹ 为 C—H 振动吸收, 2 924 和 2 854 cm⁻¹ 为脂肪族亚甲基的对称和反对称伸缩振动, 1 456 cm⁻¹ 为脂肪族亚甲基的弯曲振动^[9 10].

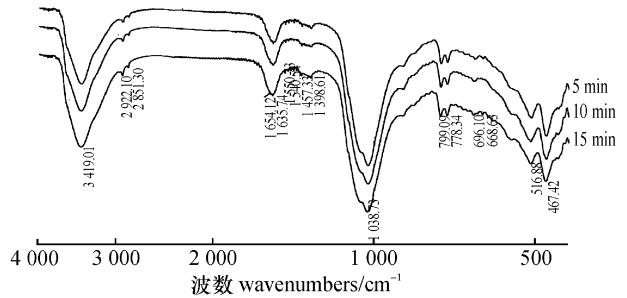


图 3 蒙脱石与聚丙烯酰胺混炼不同时间的傅立叶变换红外光谱

Fig. 3 Fourier transform infrared absorption spectra of montmorillonite and polyacrylamide in different mixing time

2.3 PAM与蒙脱石不同混炼时间的产物的 DTA

差热分析是矿物在加热过程中, 矿物热化学反应(脱水、分解、相变、氧化等)产生的吸热及放热, 在差热曲线上表现为谷或峰. 从图 4 中 PAM 与蒙脱石不同混炼时间的 DTA 图可看出: 在 85 和 165 ℃ 的两个吸热峰主要是脱出层间水, 峰面积的大小反映了蒙脱石的含水量^[9], 从图中的吸热峰可以看出, 随着混炼时间的增加, 峰面积随之减少, 说明 PAM 是以取代蒙脱石的层间水而嵌入到蒙脱石的层间; 同时随着混炼时间的增加, PAM 的嵌入量也在增加, 而蒙脱石的层间水在减少, 此结果与 X-射线衍射和红外光谱的测试结果相同. 而在 PAM 与蒙脱石的插层复

合物中,在 372℃处出现了一个放热峰,这表明蒙脱石引入的有机大分子燃烧放热所致^[10~12];在插层复合物混炼时间为 5 min 时,此放热峰最强,非常明显地表明有机物燃烧放出大量的热量,而随着插层复合物混炼时间的增加,此放热峰变得较平缓,表明物质脱失缓慢,这可能是由于 PAM 被强烈吸附于层间,向外扩散脱失较困难^[3]的缘故。此结果与前面的 X-射线衍射和红外光谱的结果互相印证。

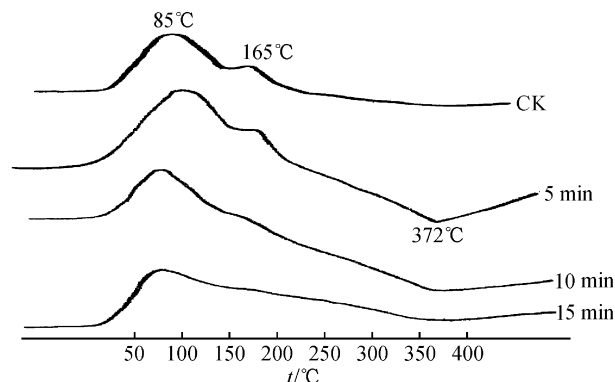


图4 聚丙烯酰胺与蒙脱石混炼不同时间的产物的差热分析
Fig. 4 Differential thermal analysis of composite of polyacrylamide and montmorillonite in different mixing time

3 结论

利用双辊炼胶机混炼的方法成功地合成了高聚物蒙脱石/聚丙烯酰胺插层复合材料,同时通过 X-射线衍射、傅立叶变换红外光谱和差热分析等分析测试方法对插层材料的结构进行表征。可依据其结构特征,探索制备蒙脱石/聚合物插层复合材料的新方法,从而开拓新的应用领域。

Preparation and Characterization of Polyacrylamide/Montmorillonite Intercalated Composite

CHEN Min, YANG Le-min, LUO Zhi-gang, LU Qi-ming

(College of Sciences, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642 China)

Abstract: The intercalation composite of montmorillonite/polyacrylamide was synthesized using the activation of interlayer montmorillonite. The intercalated composite was characterized by X-ray diffraction, fourier transform infrared absorption spectrum and differential thermal analysis.

Key words: montmorillonite; polyacrylamide; intercalated composite; fourier transform infrared absorption spectrum; X-ray diffraction; differential thermal analysis(DTA)

参考文献:

- [1] 章永化, 龚克成. 可聚合性季铵盐-膨润土嵌入复合物的制备[J]. 硅酸盐通报, 1998, (1): 24-28.
- [2] 王一中, 武保华, 余鼎声. 聚氧化乙烯/蒙脱土纳米嵌入化合物的制备与结构表征[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(7): 1143-1147.
- [3] 陈文, 徐庆, 袁润章, 等. 聚合物-锂改性蒙脱石复合材料离子迁移[J]. 物理化学学报, 1999, 15(8): 704-708.
- [4] 陈中华, 龚克成. 聚丙烯/改性膨润土复合材料的制备、结构与性能[J]. 合成树脂及塑料, 2000, 17(1): 44-47.
- [5] 蒋殿录, 翁永良, 童汝亭. 聚苯胺/膨润土纳米复合材料的合成与表征[J]. 物理化学学报, 1999, 15(1): 69-72.
- [6] 丁述理, 刘钦甫. 蒙脱石作为尿素缓释基质的试验研究[J]. 矿物学报, 1998, 18(1): 67-72.
- [7] 封禄田, 田一光, 石爽, 等. 蒙脱土/聚丙烯酰胺复合材料的制备和性能研究[J]. 沈阳化工学院学报, 1999, 13(1): 1-5.
- [8] 栾文楼, 李明路. 膨润土的开发应用[M]. 北京: 地质出版社, 1998. 1-153.
- [9] GUNGOR N, KARAOGLAN S. Interactions of polyacrylamide polymer with bentonite in aqueous systems[J]. Materials Letters, 2001, (48): 168-175.
- [10] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994. 1-825.
- [11] 郭瓦力, 张德金, 于桂香. 有机膨润土的制备[J]. 辽宁化工, 1999, 28(3): 158-159.
- [12] 王玉洁, 张军, 张东丽, 等. 有机膨润土的制备及测试[J]. 长春科技大学学报, 2000, 30(2): 207-208.

【责任编辑 李晓丹】