

二苯基甲烷二异氰酸酯改性凹凸棒石的合成与表征

王毅¹, 冯辉霞¹, 裴先武¹, 张文娟¹, 张义新², 邱建辉³

(1. 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃兰州 730050; 2. 甘肃银光聚银化工有限公司, 甘肃白银 730900; 3. 日本秋田县立大学系统科学技术学部, 秋田 015-0055, 日本)

摘要: 为改善凹凸棒石(ATTP)和聚合物之间的相容性, 以二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)为改性剂, 利用MDI含有的异氰酸酯基与ATTP表面的羟基反应制备了MDI改性ATTP。测定结果表明反应程度达到74.15%; 表征结果证实MDI接枝到了凹凸棒石表面, ATTP的结构未发生改变, MDI/ATTP分散性能良好。

关键词: 二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI); 凹凸棒石; 改性

中图分类号: TB33

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)08-0056-03

Preparation and characterization of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate modified attapulgite

WANG Yi¹, FENG Hui-xia¹, PEI Xian-wu¹, ZHANG Wen-juan¹, ZHANG Yi-xin², QIU Jian-hui³

(1. College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. Gansu Yinguang-Juyin Chemical Co., Ltd., Baiyin 730900, China; 3. Department of Machine Intelligence and Systems Engineering Faculty of Systems Engineering, Akita Prefectural University, Akita 015-0055, Japan)

Abstract: To ensure good compatibility between polymer and inorganic phase (silicate), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate modified attapulgite (MDI/ATTP) is prepared through the reaction between —NCO in MDI and —OH on ATTP surface. The reaction degree is evaluated and the degree can reach 74.15%. The structure of MDI/ATTP is characterized and the results indicate that after the MDI reacted with the layers of ATTP the fiber structure of AATP is not changed.

Key words: 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI); attapulgite; modified

凹凸棒石(ATTP)是一种具有特殊层链状结构的含水富镁铝硅酸盐矿物, 因其具有特殊的纤维状晶体形态及多孔道、比表面积大等特点, 改性后的ATTP不仅可用于复合材料增强, 也可用于催化领域及污染物的吸附处理^[1-3]。目前常用的改性方法有高温处理法、酸处理法、硅烷偶联剂处理法、阳离子表面活性剂处理法、超声波分散法和微波处理法等^[1,4-6]。笔者利用ATTP表面的羟基与二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的异氰酸酯基反应制备了新型改性ATTP, 并通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线衍射(XRD)、热重分析(TG)和透射电镜(TEM)表征了MDI/ATTP的结构。

1 实验部分

1.1 MDI/ATTP的制备

取一定量的ATTP置于活化反应釜中, 在氮气保护条件下, 加热至300℃活化2 h后置于干燥器中

备用; 称取5 g活化ATTP分散于1 g MDI的无水甲苯溶液中, 在氮气下室温高速分散15 min。加热至80℃反应60 min, 自然冷却, 过滤, 洗涤。40℃真空干燥即得改性凹凸棒石, 记为MDI/ATTP。实验所用ATTP为工业级, MDI为分析纯, 其余试剂均为市售。

1.2 反应程度的测定

于不同反应时间取出反应物, 加入二正丁胺-甲苯溶液(甲苯已脱水), 混合均匀, 放置15 min, 待反应结束后加定量无水乙醇和溴甲酚绿指示剂, 用0.1 mol/L HCl标液滴定, 当蓝色消失, 黄色保持15 s不变即为终点。并利用下式计算反应程度 p , $p = [(V_0 - V_s) c \times (250.26/2) / 1000 m_{MDI}] \times 100\%$, 式中 V_0 、 V_s 分别为空白实验和样品滴定时消耗的HCl标准溶液的体积, mL; m_{MDI} 为加入反应体系的MDI质量, g; c 为HCl标准溶液浓度(mol/L)。

收稿日期: 2010-05-13

基金项目: 甘肃省科技重大专项计划(0801GKDD069); 甘肃省自然科学基金资助项目(ZS021-A25-028-C; 3ZS-042-B25-008; 0809DJZA011); 兰州理工大学博士基金; 兰州理工大学优秀青年资助计划(Q200812)

作者简介: 王毅(1977-), 男, 硕士, 讲师, 研究方向为功能材料, wangyi@lut.cn; 冯辉霞(1966-), 女, 博士, 教授, 研究方向为功能材料, 通讯联系人, fenghx@lut.cn。

1.3 MDI/ATTP 的表征

采用 Nicolet Avatar 360 FT-IR 型红外光谱仪进行红外表征,溴化钾压片,在 4 000 ~ 400 cm⁻¹ 范围内摄谱;采用岛津公司 XRD6000 进行 X 射线衍射分析,CuK_α 辐射。采用 WCT-2C 差热分析仪测定分解温度,升温速度为 10℃/min。采用 JEM-1200 EX 透射电镜,对样品进行表面形貌的观察,分辨率 0.14 nm。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对反应程度的影响

MDI 改性 ATTP 的反应程度如图 1 所示,MDI 与 ATTP 反应程度随时间的增加先显著增大后趋于稳定。在反应开始时 MDI 的 2 个 -NCO 相互作用,产生诱导效应,使 -NCO 反应活性加大,易与 -OH 反应,但当其中一个 -NCO 反应生成氨基甲酸酯后,该酯对另一个 -NCO 有位阻作用使未反应的 -NCO 反应活性下降,同时随时间的延长,体系中的未反应的 -NCO 基团浓度也逐渐减少,所以 TDI 的反应程度随时间延长而逐渐下降。通过对反应程度曲线拟合发现,MDI 接枝 ATTP 的反应程度和时间的关系符合方程: $p = 0.6148 + 73.42 (1 - e^{-t/29.6465})$ 。

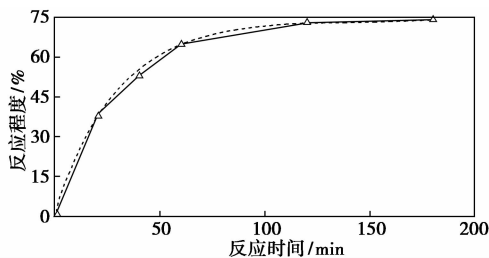
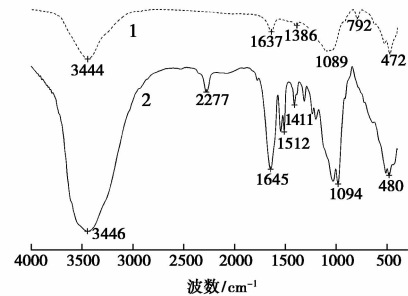


图 1 反应时间对反应程度的影响

2.2 MDI/ATTP 的 IR 分析

MDI/ATTP 与活化 ATTP 的 FT-IR 谱图如图 2 所示。MDI/ATTP 除了在 3 446 cm⁻¹ 附近存在 -OH 的伸缩振动吸收峰和在 1 645、1 094.7 cm⁻¹ 附近存在凹凸棒石的特征吸收外,还在 1 645.0 cm⁻¹ 处出现了氨基甲酸酯的吸收,在 1 512、1 411

cm⁻¹ 处出现苯环吸收,尤其是在 2 277 cm⁻¹ 处出现 -NCO 的特征吸收峰(与 MDI 在 2 281.4 cm⁻¹ 处出现 -NCO 的特征峰相符^[7-8]),这表明 MDI 结合到了凹凸棒石的结构中。

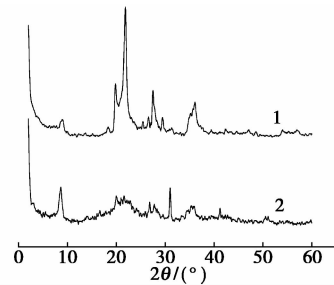


1—活化凹凸棒石;2—MDI/ATTP

图 2 活化凹凸棒石与 MDI/ATTP 的 FT-IR

2.3 MDI/ATTP 的 XRD 分析

MDI/ATTP 与活化 ATTP 的 XRD 谱如图 3 所示。比较改性前后的 XRD 谱可以看出,采用 MDI 对凹凸棒石进行改性处理后,MDI/ATTP 的 XRD 衍射峰位置并没有发生变化,仅仅是在峰强度上有些增强和减弱,这说明 MDI 对凹凸棒石改性,并没有对凹凸棒石的晶体结构产生显著的影响。



1—活化凹凸棒石;2—MDI/ATTP

图 3 活化凹凸棒石与 MDI 改性凹凸棒石的 XRD

2.4 MDI/ATTP 的 TG 分析

MDI/ATTP 与活化 ATTP 的 TG 谱如图 4 所示。活化 ATTP 与 MDI/ATTP 均存在 4 个质量损失区间:50 ~ 100℃ 活化 ATTP 质量损失率为 3.9%, MDI/ATTP 质量损失率为 2.8%,主要是由其表面吸附水蒸发所致,这也说明 MDI/ATTP 经改性后疏水

(上接第 55 页)

[8] Zhao Ning, Xie Qiongdan, Weng Lihui, et al. Superhydrophobic surface from vapor-induced phase separation of copolymer micellar solution[J]. Macromolecules, 2005, 38: 8996 - 8999.
 [9] Zhao Ning, Xie Qiongdan, Kuang Xun, et al. A novel ultra-hydrophobic surface: Statically non-wetting but dynamically non-sliding [J]. Adv Funct Mater, 2007, 17: 2739 - 2745.
 [10] Tan Shuaixia, Xie Qiongdan, Lu Xiaoying, et al. One step prepara-

tion of superhydrophobic polymeric surface with polystyrene under ambient atmosphere[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 322: 1 - 5.
 [11] Yabu H, Shimomura M. Single-step fabrication of transparent superhydrophobic porous polymer films [J]. Chem Mater, 2005, 17: 5231 - 5234.
 [12] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000: 114 - 120. ■

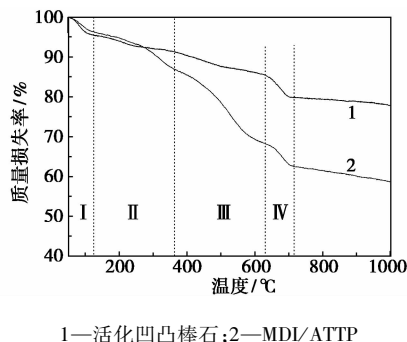
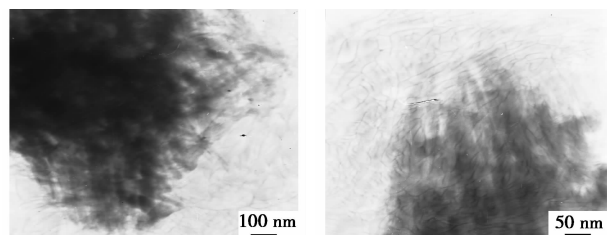


图4 活化凹凸棒石与 MDI/ATTP 的 TG

性能增强;100~300℃活化 ATTP 质量损失率为 4.1%,主要是其结构中的部分结构水和吸附水蒸发所致,MDI/ATTP 的质量损失率为 6.3%,主要是其结构中的部分结构水、吸附水、还有改性时吸附的甲苯挥发所致;300~650℃活化 ATTP 质量损失率为 7.6%,主要是活化 ATTP 内部的结构水和表面羟基减少所致,MDI/ATTP 的质量损失率为 23.1%,质量损失主要是一部分为 ATTP 内部结构水失去,其余是由于表面的 MDI 与—OH 和 H₂O 反应产物燃烧造成的;650~700℃活化 ATTP 质量损失率为 4.4%,MDI/ATTP 质量损失率为 5.0%,主要是由于 ATTP 的结构坍塌所致。

2.5 MDI/ATTP 的 TEM 分析



(a) 活化 ATTP(放大 5 万倍) (b) MDI/ATTP(放大 10 万倍)

图5 MDI/ATTP 的 TEM 图

MDI/ATTP 与活化 ATTP 的 TEM 谱如图 5 所示。MDI 改性 ATTP 并未改变 ATTP 的纤维状形貌,改性后的 ATTP 分散均匀,没有出现团聚现象。

3 结语

以 MDI 为有机改性剂,利用 MDI 含有的异氰酸酯基与 ATTP 表面的羟基反应对活化后的 ATTP 进行了表面有机化改性,得到了反应程度达到 74.15% 的 MDI/ATTP。结构表征表明 MDI 接枝到了凹凸棒石表面,使 ATTP 亲油性、分散性得到明显改善。MDI 接枝 ATTP 并未改变 ATTP 结构,该改性方法为 ATTP 的表面修饰提供了一条新途径。

参考文献

- [1] 樊国栋,沈茂.凹凸棒黏土的研究及应用进展[J].化工进展,2009,28(1):99-105.
- [2] 陈明功,颜凌燕,汪晓艳,等.等离子体协同改性凹凸棒石催化脱除 NO_x 的研究[J].中国环境科学,2009,29(4):357-361.
- [3] 肖春金,田明,张立群.硅酸盐纳米纤维增强橡胶复合材料的结构与性能[J].复合材料学报,2007,24(2):79-84.
- [4] Kuang Wenxing, Fseey G A, Dettlier C. Dehydration and rehydration of palygorskite and the influence of water on the nanoporous [J]. Clay Mineral, 2004, 52(5):635-642.
- [5] 陈天虎,冯有,史晓莉.凹凸棒黏土与酸反应产物和结构演化的研究[J].硅酸盐学报,2003,31(10):959-964.
- [6] Yuan X P, Li C C, Guan G H, et al. Thermal degradation investigation of poly(ethylene tere-phthalate)/fibrous silicate nanocomposites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(2):466-475.
- [7] 钱翼清,范牛奔,孟海兵. MDI 改性纳米 SiO₂ 表面[J]. 功能材料, 2001, 32(6):652-654.
- [8] 陈兵,容敏智. 羟树脂接枝 MDI 改性微米 SiO₂ 及其在 PU 漆中的消光性能[J]. 涂料工业, 2007, 37(9):29-31. ■

《现代化工》入选中国科学引文数据库核心期刊

《现代化工》创刊于 1980 年,为中国化工信息中心主办的综合性化工技术类期刊。经过近 30 年的发展,《现代化工》已经在化工领域有了很大的影响,一直入编《中文核心期刊要目总览》。今年,《现代化工》入编《2009—2010 年中国科学引文数据库核心期刊》。目前,《现代化工》既是中文核心期刊也是科学引文数据库核心期刊。读者和相关单位可登陆中科院中国科学文献服务系统(<http://sdb.csdl.ac.cn>),点左下角“中国科学数据库来源期刊”查证。

——《现代化工》编辑部