

羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料的制备及结构表征

王 丽¹, 庞方亮¹, 王爱勤²

(1. 内蒙古农业大学材料科学与艺术设计学院, 呼和浩特 010018; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

摘 要: 采用溶液插层法制备羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料, 研究不同羧甲基纤维素钠溶液 pH 值、反应温度、反应时间和羧甲基纤维素钠与蒙脱土的质量比等因素对纳米复合材料有机化程度的影响。用 X 射线衍射、红外光谱、扫描电镜及透射电镜对样品进行结构表征, 用热重分析对样品热性能进行分析。结果表明: 羧甲基纤维素钠通过破坏蒙脱土的晶体结构插层进入到蒙脱土层间, 形成插层-剥离型纳米复合材料; 与羧甲基纤维素钠相比, 纳米复合材料的热稳定性有了很大提高。

关键词: 羧甲基纤维素钠; 蒙脱土; 纳米复合材料; 有机化程度

中图分类号: TQ050.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2010)09-1820-06

PREPARATION AND STRUCTURE CHARACTERIZATION OF SODIUM CARBOXYMETHYLCELLULOSE/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

WANG Li¹, PANG Fangliang¹, WANG Aiqin²

(1. College of Material Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018; 2. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Sodium carboxymethylcellulose/montmorillonite nanocomposites were prepared by a solution intercalation technique. The effects of the pH value of sodium carboxymethylcellulose solution, reaction temperature, reaction time and the mass ratio of sodium carboxymethylcellulose to montmorillonite on the organic degree of nanocomposite were investigated. The structure of the samples was characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscope and transmission electron microscope. The thermal property was measured by thermogravimetric analysis. The results show that sodium carboxymethylcellulose intercalates into montmorillonite interlayer *via* destroying the crystalline structure of montmorillonite, and the intercalated-exfoliated structure is formed in sodium carboxymethylcellulose/montmorillonite nanocomposite. The thermal stability of the nanocomposite could be improved, compared to that of sodium carboxymethylcellulose.

Key words: sodium carboxymethylcellulose; montmorillonite; nanocomposites; organic degree

近年来, 聚合物/蒙脱土纳米复合材料作为材料科学界的一支新秀, 已引起人们的广泛关注。^[1-3] 这类材料兼有有机和无机材料的特点, 并通过两者之间的耦合作用可以产生出许多优异的性能, 有着广阔的应用前景。^[4-5] 蒙脱土是一种层状结构的硅铝酸盐, 将聚合物插入到蒙脱土片层中, 通过破坏蒙脱土的片层结构使蒙脱土基本单元均匀分散在聚合物基体中, 可以实现聚合物与蒙脱土片层在纳米尺度上的复合。^[6-7] 羧甲基纤维素钠作为一种天然醚类多糖衍生物, 素有“工业味精”之称, 广泛应用于食品工业、油田钻井、建材等领域。若能实现蒙

脱土和羧甲基纤维素钠的纳米复合, 将有助于提高羧甲基纤维素钠的热稳定、阻燃、力学等性能, 同时拓宽其应用领域。^[8] 羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料具有优异的机械性能、气体阻隔性和耐热性等特点, 因此, 在化学建材、食品工业和阻燃等领域有着广阔的发展前景和重要的应用价值。

据文献所知, 目前国内外有关可生物降解的天然高分子/蒙脱土纳米复合材料的研究相对较少, 特别是采用溶液插层法制备羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料的研究在国内外还鲜见报道。因此, 采用羧甲基纤维素钠和蒙脱土通过溶液插层法制备

收稿日期: 2009-08-22。 修改稿收到日期: 2010-04-25。

基金项目: 国家自然科学基金(20867004)资助项目。

第一作者: 王 丽(1978—), 女, 博士, 副教授, 硕士研究生导师。

Received date: 2009-08-22. Approved date: 2010-04-25.

First author: WANG Li (1978—), female, Ph.D., associate professor.

E-mail: wl2083663@126.com

羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料, 探讨不同反应条件对纳米复合材料有机化程度的影响。采用各种表征手段研究纳米复合材料的结构, 同时分析其热稳定性。

1 实 验

1.1 原 料

羧甲基纤维素钠, 北京名昂瑞祥科技有限公司产; 蒙脱土(10 $\mu\text{mol}/100\text{ g}$), 浙江丰虹黏土化工有限公司产; 所用其它试剂皆为分析纯。

1.2 羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料的制备

将一定量的羧甲基纤维素钠溶于蒸馏水中, 室温搅拌溶解后用质量分数为 20% 的 NaOH 溶液或体积比为 1:1 的 HCl 溶液调 pH 值。在搅拌条件下, 缓慢将羧甲基纤维素钠溶液倒入蒙脱土悬浮液(4.0 g 蒙脱土悬浮于 100 mL 蒸馏水中)中, 升至一定温度反应不同时间, 离心处理(离心机转速为 500 r/min)后, 用蒸馏水洗至中性, 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘 5 h 后研磨得产物。

1.3 性能表征

用荷兰帕纳科公司产 X'pert PRO 型多晶 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)分析样品结构, 连续记谱扫描, Cu K_{α} 辐射, 狭缝宽度 0.5 $^{\circ}$, 扫描速率为 3 $^{\circ}/\text{min}$, 电压为 40 kV, 电流为 30 mA; 用美国 Thermo Nicolet 公司产 N EXUS 型 Fourier 变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)分析样品组成, KBr 压片; 用美国 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)和美国 JEM 1200-EX 型透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)观察样品形貌, 电压 75~100 kV; 用 Perkin-Elmer TGA-7 型热重分析(thermogravimetric analysis, TGA)仪分析样品热性能。

1.4 有机化程度的测定

取 1.000 0 g 左右样品[使用前粉碎至 200 目(筛孔直径为 75 μm)并于 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干至质量恒定], 置于坩埚中, 放入高温箱式电阻炉中 800 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧至质量恒定。按下式计算样品的有机化程度 m :^[9]

$$m = [(m_0 - m_n) / m_0] \times 100\% \quad (1)$$

其中: m_0 , m_n 分别为灼烧前后的样品质量。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对纳米复合材料有机化程度的影响

2.1.1 羧甲基纤维素钠溶液 pH 值 反应温度为 60 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 6 h, 羧甲基纤维素钠和蒙脱土

的质量比为 2.67:5 时, 羧甲基纤维素钠溶液的 pH 值对羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料有机化程度的影响如图 1 所示。由图 1 可见: 随着羧甲基纤维素钠溶液 pH 值的增加, 纳米复合材料的有机化程度呈先增大后减小趋势, 在 pH 值为 8 时, 复合材料的有机化程度达到最大。这是由于当羧甲基纤维素钠溶液的 pH 值较小时, 一方面多余的氢离子与羧甲基纤维素钠形成竞争, 不利于插层反应的进行; 另一方面羧甲基纤维素钠在强酸溶液中形成半溶胶, 也不利于插层反应的进行。当羧甲基纤维素钠溶液的 pH 值较大时, 羧甲基纤维素钠发生降解, 同样不利于插层反应的进行。所以羧甲基纤维素钠溶液的 pH 值选择 8 为宜。

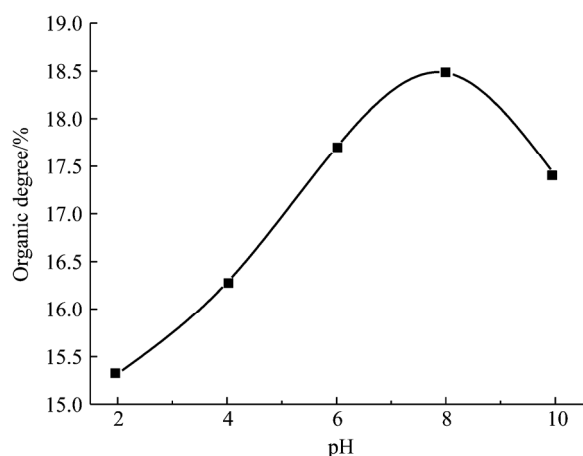


图 1 羧甲基纤维素钠溶液的 pH 值对羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料有机化程度的影响

Fig.1 Effect of pH value of sodium carboxymethylcellulose solution on the organic degree of sodium carboxymethylcellulose/montmorillonite nanocomposites
Mass ratio of carboxymethylcellulose to montmorillonite was 2.67:5; $\theta=60\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t=6\text{ h}$.

2.1.2 反应温度 羧甲基纤维素钠溶液 pH 值为 8, 反应时间为 6 h, 羧甲基纤维素钠和蒙脱土的质量比为 2.67:5 时, 反应温度对羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料有机化程度的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出: 随着反应温度的升高, 纳米复合材料的有机化程度先快速增加, 60 $^{\circ}\text{C}$ 以后趋于平缓。这是由于反应温度较低时, 体系黏度较大, 不利于羧甲基纤维素钠与蒙脱土发生插层反应。随着反应温度的升高, 羧甲基纤维素钠分子活动性增强, 羧甲基纤维素钠分子链间的氢键作用减弱从而更容易插入到蒙脱土片层间。但温度过高会导致羧甲基纤维素钠发生降解反应, 不利于羧甲基纤维素钠与蒙脱土发生插层反应。因此, 理想的反应温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 。

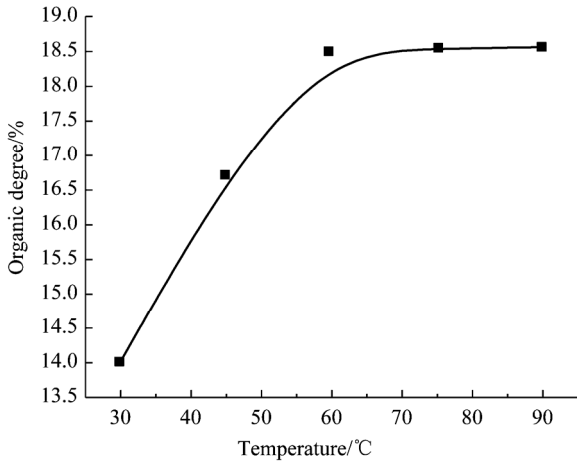


图 2 反应温度对羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料有机化程度的影响

Fig.2 Effect of the reaction temperature on the organic degree of sodium carboxymethylcellulose/montmorillonite nanocomposite
pH=8; t=6 h.

2.1.3 反应时间 羧甲基纤维素钠溶液 pH 值为 8，反应温度为 60 °C，羧甲基纤维素钠和蒙脱土的质量比为 2.67:5 时，反应时间对羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料有机化程度的影响如图 3 所示。由图 3 可见：随着反应时间的延长，纳米复合材料的有机化程度也相应增大，但 6 h 以后增加的幅度不大。这可能是因为在反应初期，羧甲基纤维素钠分子与蒙脱土以插层反应为主，随着反应时间的延长，向剥离型转变。当反应时间超过 6 h，有机化程度增加缓慢，说明羧甲基纤维素钠与蒙脱土的插

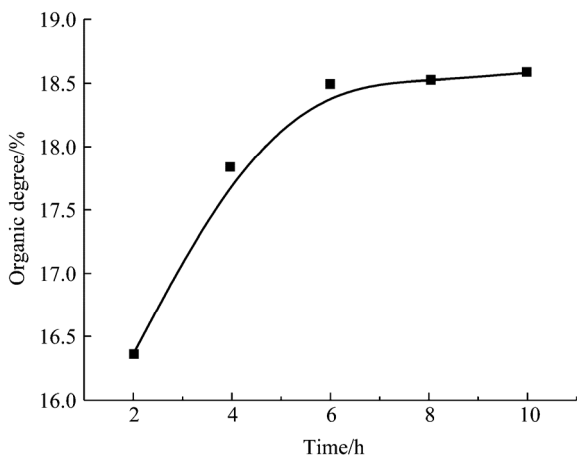


图 3 反应时间对羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料有机化程度的影响

Fig.3 Effect of the reaction time on the organic degree of sodium carboxymethylcellulose/ montmorillonite nanocomposite
pH=8; θ=60 °C.

层与剥离反应已基本达到平衡。^[9]

2.1.4 羧甲基纤维素钠与蒙脱土的质量比 羧甲基纤维素钠溶液 pH 值为 8，反应温度为 60 °C，反应时间为 6 h，羧甲基纤维素钠和蒙脱土的质量比对羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料有机化程度的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出：随着羧甲基纤维素钠和蒙脱土质量比的增加，纳米复合材料的有机化程度也相应增大。表明当羧甲基纤维素钠量较少时，仅有少量的羧甲基纤维素钠插入蒙脱土层间。随着羧甲基纤维素钠量的增加，更多的羧甲基纤维素钠插入蒙脱土层间。但当羧甲基纤维素钠和蒙脱土的质量比超过 2.67:5 时，有机化程度增加缓慢，说明羧甲基纤维素钠与蒙脱土的插层与剥离反应已基本达到平衡。

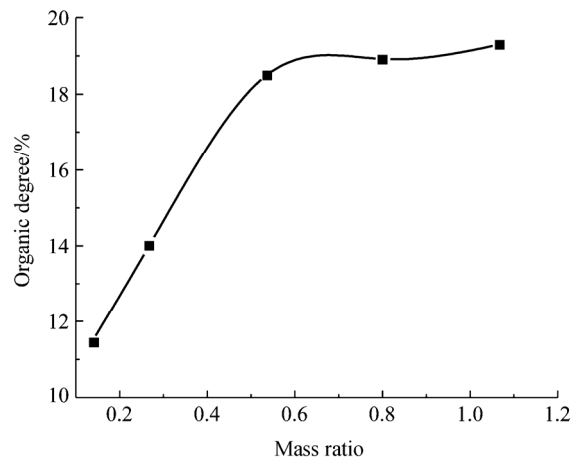


图 4 羧甲基纤维素钠和蒙脱土的质量比对羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料有机化程度的影响

Fig.4 Effect of the mass ratio of sodium carboxymethylcellulose to the montmorillonite on the organic degree of sodium carboxymethylcellulose/montmorillonite nanocomposite
pH=8; θ=60 °C; t=6 h.

2.2 纳米复合材料的结构分析

2.2.1 FTIR 分析 图 5 是蒙脱土、有机化程度分别为 15%、18%的羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料和羧甲基纤维素钠的 FTIR 谱。由图 5 可以看出：与羧甲基纤维素钠复合后，蒙脱土在 3 625 cm⁻¹ 处—OH 的伸缩振动吸收峰增强；蒙脱土在 3 424 cm⁻¹ 处 H₂O 中—OH 的伸缩振动吸收峰变宽并向高波数(3 440, 3 442 cm⁻¹)移动；蒙脱土在 1 638 cm⁻¹ 处 H₂O 中—OH 的弯曲振动吸收峰增强；同时随着纳米复合材料有机化程度的增加，蒙脱土在 1 037 cm⁻¹ 处 Si—O 键的伸缩振动峰减弱甚至消失。在羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料中，羧甲基纤

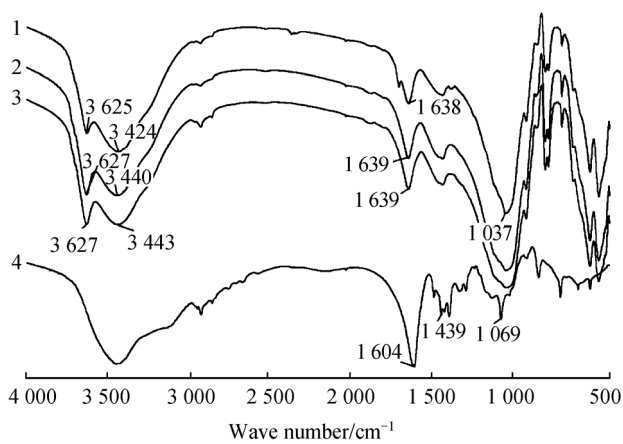


图 5 蒙脱土、有机化程度分别为 15%、18% 的羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料和羧甲基纤维素钠的 FTIR 谱
Fig.5 Fourier transform infrared (FTIR) spectra of the montmorillonite, sodium carboxymethylcellulose/montmorillonite nanocomposites with the organic degree of 15%, 18% and sodium carboxymethylcellulose, respectively 1—Montmorillonite; 2—Organic degree of 15%; 3—Organic degree of 18%; 4—Sodium carboxymethylcellulose.

纤维素钠在 1604 cm^{-1} 和 1439 cm^{-1} 处 COO^- 的不对称和对称伸缩振动峰以及在 1069 cm^{-1} 处 —O— 的伸缩振动峰消失。由此可见, 羧甲基纤维素钠的 —COO^- , —O— 键与蒙脱土分子中的 —OH , Si—O 键可能通过蒙脱土的层间阳离子发生了配位或络合作用, 形成羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料。

2.2.2 XRD 分析 图 6 是蒙脱土、有机化程度分别为 15% 和 18% 的羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复

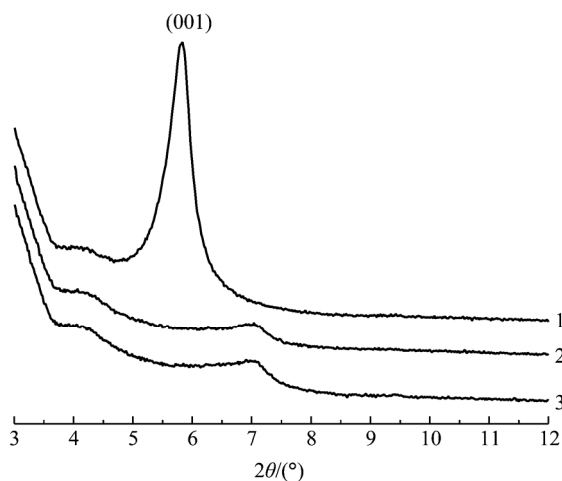


图 6 蒙脱土、有机化程度分别为 15% 和 18% 的羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料的 XRD 谱
Fig.6 X-ray diffraction (XRD) patterns of the montmorillonite, sodium carboxymethylcellulose/montmorillonite nanocomposite with the organic degree of 15% and 18% 1—Montmorillonite; 2—Composites with organic degree of 15%; 3—Composites with organic degree of 18%.

合材料的 XRD 谱。可以看出: (001) 峰对应的 2θ 值为 5.97° , 由 Bragg 方程 $[2d\sin\theta = k\lambda (k=1, 2, 3, \dots)]$ 可知: 蒙脱土的层间距 $d = 1.48\text{ nm}$, 具有典型的纳米材料结构特征。与羧甲基纤维素钠复合后, 蒙脱土的特征衍射峰消失。这说明羧甲基纤维素钠通过破坏蒙脱土的晶体结构插入到蒙脱土的层间。

2.2.3 TEM 分析 Morgan 等^[10]的研究表明, 只有将 XRD 和 TEM 2 种方法相结合才是表征聚合物/黏土纳米复合材料的有力手段。对于某些在 XRD 谱上特征衍射峰完全消失的聚合物/黏土纳米复合材料, 用 TEM 观察到的是其宏观复合物, 而不是聚合物/黏土纳米复合材料。图 7 是有机化程度为 18% 的羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料的 TEM 照片。图中黑色部分是蒙脱土, 白色部分是羧甲基纤维素钠。由图 7 可见: 蒙脱土片层已被羧甲基纤维素钠分子有效剥离, 形成了纳米复合材料, 并且可以看到剥离型和插层型的蒙脱土片层共存的现象。可见即使在 XRD 谱图中特征衍射峰完全消失的纳米复合材料, 蒙脱土也是以剥离和插层的形式共存于羧甲基纤维素钠基体中。

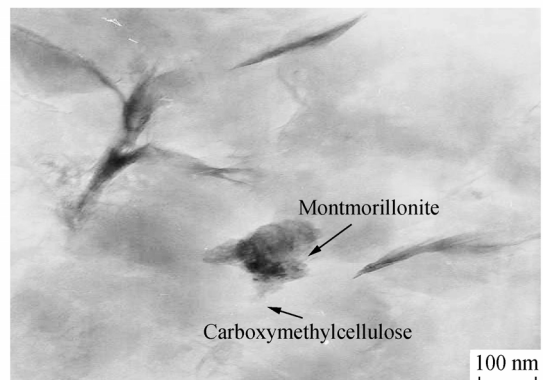
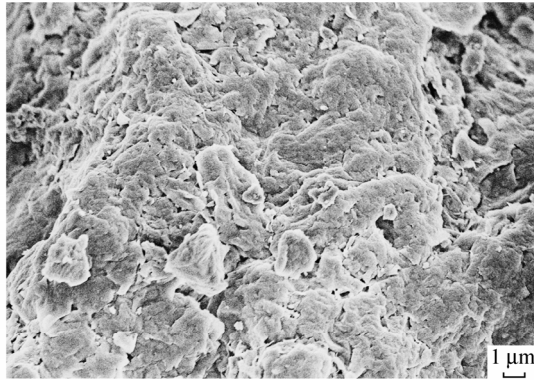


图 7 有机化程度为 18% 的羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料的 TEM 照片

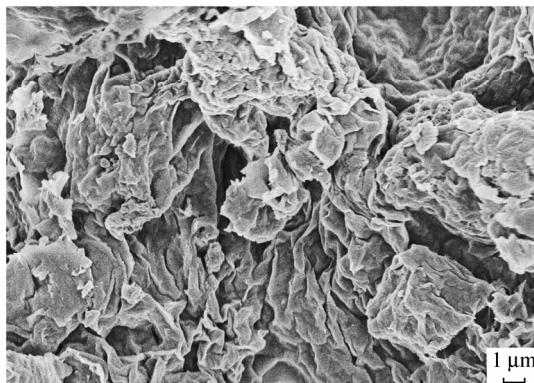
Fig.7 Transmission electron microscope (TEM) photograph of sodium carboxymethylcellulose/ montmorillonite nanocomposite with the organic degree of 18%

2.2.4 SEM 分析 图 8 是蒙脱土、有机化程度为 18% 的羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料的 SEM 照片。由图 8 可见: 蒙脱土的表面比较致密, 与羧甲基纤维素钠复合后, 纳米复合材料的表面呈现卷曲疏松状态。说明羧甲基纤维素钠和蒙脱土之间发生了反应, 羧甲基纤维素钠通过破坏蒙脱土的晶体结构插层到蒙脱土的层间, 这与以上的讨论是一致的。

2.2.5 TGA 分析 图 9 是羧甲基纤维素钠和有机化程度为 18% 的羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合



(a) Montmorillonite



(b) Organic degree of 18%

图 8 蒙脱土(a)、有机化程度为 18%(b)的羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料的 SEM 照片

Fig.8 Scanning electron microscope (SEM) photographs of the montmorillonite and sodium carboxymethylcellulose/montmorillonite nanocomposite with the organic degree of 18%

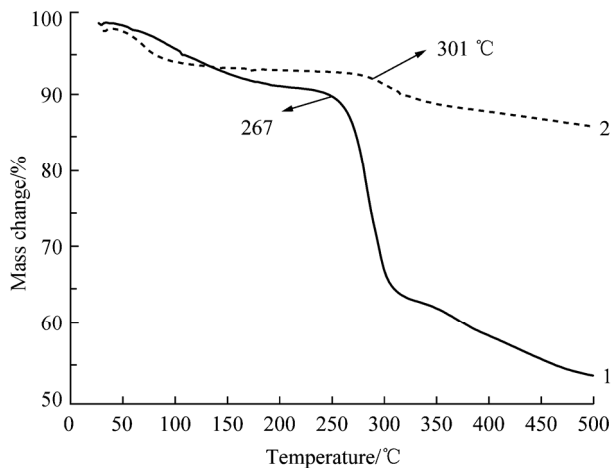


图 9 羧甲基纤维素钠和有机化程度为 18%的羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料的热重分析曲线

Fig.9 Thermogravimetric analysis (TGA) curves of sodium carboxymethylcellulose and sodium carboxymethylcellulose/montmorillonite nanocomposite with the organic degree of 18%

1—Montmorillonite; 2—Composites with organic degree of 18%.

材料的 TGA 曲线。由图 9 可见：羧甲基纤维素钠在 267 °C 左右发生明显质量损失，约为 22%；而羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料热分解温度始于 301 °C 左右，质量损失率仅为 2%。以上数据表明：蒙脱土的引入在很大程度上改善了羧甲基纤维素钠的热稳定性。在聚合物/黏土体系中，黏土片层可形成“热量栅栏”，有效减缓热降解过程中热量的传递和热降解产物的挥发，有助于热稳定性的提高。^[11-13]

3 结 论

采用羧甲基纤维素钠和蒙脱土通过溶液插层法制备羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料。在羧甲基纤维素钠溶液 pH 值为 8，反应温度 60 °C，反应时间 6 h，羧甲基纤维素钠和蒙脱土的质量比为 2.67:5 时，制备的纳米复合材料具有较高的有机化程度。各种表征结果显示，羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合材料形成插层-剥离型纳米结构。与羧甲基纤维素钠相比，该纳米复合材料的热稳定性有了很大提高。

参考文献:

- [1] PAVLIDOU S, PAPANPYRIDES C D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites [J]. *Prog Polym Sci*, 2008, 33(12): 1119-1198.
- [2] 温建萍, 甄明辉, 沈洲. 偶联修饰纳米蒙脱土/超高分子量聚乙烯基复合材料的摩擦磨损性能[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(8): 1040-1045. WEN Jianping, ZHEN Minghui, SHEN Zhou. *J Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2007, 35(8): 1040-1045.
- [3] WANG L, WANG A Q. Adsorption behaviors of Congo red on the N, O-carboxymethyl-chitosan/montmorillonite nanocomposite [J]. *Chem Eng J*, 2008, 143(1-3): 43-50.
- [4] MOTAMEDI P, BAGHERI R. Investigation of the nanostructure and mechanical properties of polypropylene/polyamide 6/layered silicate ternary nanocomposites [J]. *Mater Design*, 2010, 31(4): 1776-1784.
- [5] 鲍艳, 马建中, 鄂涛. 聚甲基丙烯酸/蒙脱土纳米复合材料的制备及性能[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(9): 1253-1257. BAO Yan, MA Jianzhong, E Tao. *J Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2007, 35(9): 1253-1257.
- [6] LESZCZYŃSKA A, NJUGUNA J, PIELICHOWSKI K, et al. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement [J]. *Thermochim Acta*, 2007, 453(2): 75-96.
- [7] YOON K B, SUNG H D, HWANG Y Y, et al. Modification of montmorillonite with oligomeric amine derivatives for polymer nanocomposite preparation [J]. *Appl Clay Sci*, 2007, 38(1/2): 1-8.
- [8] 邱海霞, 于九皋, 林通. 羧甲基纤维素钠蒙脱土纳米复合膜的制备及性能[J]. *高分子学报*, 2004(3): 419-423. QIU Haixia, YU Jiugao, LIN Tong. *Acta Polym Sin (in Chinese)*, 2004(3): 419-423.
- [9] 王丽, 王爱勤. 壳聚糖/蒙脱土纳米复合材料的制备及对染料的吸附性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23(5): 104-107.

- WANG Li, WANG Aiqin. *Polym Mater Sci Eng (in Chinese)*, 2007, 23(5): 104–107.
- [10] MORGAN A B, GILMAN J W. Characterization of polymerlayered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: a comparative study [J]. *J Appl Polymer Sci*, 2003, 87(8): 1329–1338.
- [11] GILMAN J W. Flammability and thermal stability studies of polymer layeres-silicate (clay) nanocomposites [J]. *Appl Clay Sci*, 1999, 15: 31–49.
- [12] MUKUL B, SUPRAKAS S R. Recent progress in synthesis and evaluation of polymer-montmorillonite nanocomposites [J]. *Adv Polym Sci*, 2001, 155: 167–221.
- [13] ZHANG J P, WANG A Q. Study on superabsorbent composites. IX: Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays[J]. *Reac Funct Polym*, 2007, 67(8): 737–745.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※

(continued from p1819)

- [11] 陈天虎. 凹凸棒石黏土吸附废水中污染物机理探讨[J]. *高校地质学报*, 2000, 6(2): 265–270.
- CHEN Tianhu. *Geological J China Univ (in Chinese)*, 2000, 6(2): 265–270.
- [12] YE H P, CHEN F Z, SHENG Y Q, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites [J]. *Sep Purif Technol*, 2006, 50: 283–290.
- [13] GAN F Q, ZHOU J M, WANG H Y, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite [J]. *Water Res*, 2009, 43: 2907–2915.
- [14] 彭书传, 王诗生, 陈天虎, 等. 凹凸棒石吸附水溶性染料的热力学研究[J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(8): 1012–1017.
- PENG Shuchuan, WANG Shisheng, CHEN Tianhu, et al. *J Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2005, 33(8): 1012–1017.
- [15] 朱格仙, 张建民, 王 蓓. 活性炭负载氧化锆制备除磷吸附剂的最佳条件研究[J]. *中国给水排水*, 2008, 24(3): 79–81.
- ZHU Gexian, ZHANG Jianmin, WANG Bei. *China Water Wastewater (in Chinese)*, 2008, 24(3): 79–81.
- [16] YU Y, ZHUANG Y Y, WANG Z H, et al. Adsorption of water-soluble dyes onto modified resin [J]. *Chemosphere*, 2004, 54(3): 425–430.
- [17] MOULDER J F, STICKLE W F, SOBOL P E. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [M]*. Montreal: Perkin-elmer Corporation Publisher, 2004.