

有机蒙脱土的差热分析曲线形状因子解析

崔会旺¹, 杜官本²

(1. 南京林业大学 木材工业学院, 江苏 南京 210037; 2. 西南林学院 木质科学与装饰工程学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 用十八烷基三甲基溴化铵(STAB)、双-十八烷基二甲基溴化铵(DOAB)、三-十八烷基甲基溴化铵(TOAB)和蒙脱土(MMT)制备有机蒙脱土(OMMT), 在采用热质量-差热(TG-DTA)研究 OMMT 热分解动力学基础上, 计算差热分析(DTA)曲线形状因子(Φ)。结果表明: OMMT 插层改性效果好, MMT/STAB, MMT/DOAB 和 MMT/TOAB 热分解动力学机理函数的差异源于 STAB, DOAB 和 TOAB 在 OMMT 晶体片层中采取的排列方式不同, 且 MMT/STAB 的差热分析曲线对称性较好, MMT/DOAB 和 MMT/TOAB 的差热分析曲线对称性较差, Φ 值与其 TG-DTG-DTA 中差热分析曲线吻合。图 5 表 1 参 15

关键词: 林业工程; 有机蒙脱土; 热分解动力学; 差热分析曲线; 形状因子

中图分类号: S781 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5692(2009)05-0729-06

Form factor analysis of differential thermal analysis curve for organic montmorillonite

CUI Hui-wang¹, DU Guan-ben²

(1. College of Wood Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China;

2. School of Wood Science and Technology, Southwest Forestry College, Kunming 650224, Yunnan, China)

Abstract: Organic montmorillonite(OMMT)was prepared from octadecyl trimethyl ammonium bromide (STAB), dioctadecyl dimethyl ammonium bromide (DOAB), trioctadecyl methyl ammonium bromide (TOAB)and montmorillonite(MMT), and then studied by thermo gravimetry and differential thermal analysis(TG-DTA). Results showed that the intercalation of OMMT was good, and the pyrolysis kinetic equations of MMT/STAB, MMT/DOAB and MMT/TOAB differed because of the different arrangement of STAB, DOAB and TOAB in layers of OMMT. Form factors (Φ) of DTA curves calculated from pyrolysis kinetics of OMMT indicated that the symmetry of DTA curve of MMT/STAB was better than that of MMT/DOAB and MMT/TOAB, and were identical with the DTA curves in TG-DTG-DTA. [Ch, 5 fig. 1 tab. 15 ref.]

Key words: forest engineering; organic montmorillonite(OMMT); pyrolysis kinetics; differential thermal analysis(DTA)curve; form factor

蒙脱土(MMT)作为迄今为止原料来源最为丰富、价廉易得的纳米材料, 其晶体结构是由 2 层硅氧四面体片中间夹一层铝(镁)氧八面体片构成的 2:1 型层状硅酸盐, 结构单元层之间以分子间力连接, 结构比较松散, 水分子或其他有机分子可以进入层间, 造成蒙脱土的吸水膨胀性、高分散性和吸附性等, 也是蒙脱土易造浆、活化、有机化和改型等的原因所在。目前, 对蒙脱土改型或改性制备有机蒙脱土(OMMT)的研究颇多^[1-5], 其应用已涉及医药卫生、食品、化妆品、油漆、油墨、涂料、建材、冶金和石油钻井等领域, 而在木材加工工业中的应用则刚刚起步, 只见于木材学^[6-8]和酚醛树脂^[9-13]方面制备插层型或剥离型纳米复合材料的相关报道, 且大多采用 X-射线衍射和傅立叶变换红外

收稿日期: 2008-11-06; 修回日期: 2009-03-18

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-06-0825); 云南省应用基础研究重点资助项目(2008CC014)

作者简介: 崔会旺, 博士研究生, 从事胶黏剂和木质复合材料等研究。E-mail: chw19810229@163.com

光谱技术表征有机物在有机蒙脱土晶片层间插入情况, 虽也采用热质量-差热分析(TG-DTA)技术, 但比较粗放, 研究有机蒙脱土热分解动力学的则更少。作者分别采用十八烷基三甲基溴化铵(STAB)、双-十八烷基二甲基溴化铵(DOAB)、三-十八烷基甲基溴化铵(TOAB)和蒙脱土制备有机蒙脱土, 通过有机蒙脱土的热分解动力学解析其 DTA 曲线形状因子。

1 材料与方 法

1.1 原 料

蒙脱土, 浙江华特实业集团; STAB, DOAB 和 TOAB, 分析纯, 南京旋光科技有限公司; 盐酸, 分析纯, 上海中试化工总公司; 等。

1.2 实验方法

在三口烧瓶中加入一定量的去离子水和蒙脱土, 高速搅拌, 形成悬浮液。取一定量的 STAB, DOAB 和 TOAB 溶解于去离子水和盐酸混合溶液中, 再加入到悬浮液中。升温, 回流, 搅拌, 制得蒙脱土溶胶。最后用去离子水清洗, 并抽滤, 烘干, 粉碎, 磨细, 制得有机蒙脱土, 即 MMT/STAB, MMT/DOAB 和 MMT/TOAB。

1.3 热分析

1.3.1 TG-DTA 采用 Setaram TG-DTA 92 测试。样品量 10~12 mg, 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度范围 24~750 $^{\circ}\text{C}$, N_2 流速 60~80 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比样。

涉及到的计算有: 灼烧残渣 $D(\%) = \frac{m_f}{m_i} \times 100\%$; 热质量损失 $C(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100\%$; 分阶热

质量损失 $I(\%) = \frac{m_{T_1} - m_{T_2}}{m_i} \times 100\%$; 相对热质量损失 $a(\%) = \frac{m_i - m_T}{m_i - m_f} \times 100\%$; 分阶相对热质量损失

$B(\%) = \frac{m_{T_1} - m_{T_2}}{m_i - m_f} \times 100\%$ 。其中: m_i 为反应起始质量, m_f 为反应终了质量, m_T 为温度 T 时质量, m_{T_1} 和 m_{T_2} 分别为温度 T_1 和 T_2 时质量。

1.3.2 有机物质量分数 将样品在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 2 h 后准确称量(m_a), 然后在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 4 h, 冷却后称量(m_b), 则样品中有机物质量分数 $O(\%)$ 为: $O = \frac{m_a - m_b}{m_a} \times 100\%$ 。

2 结果与讨论

蒙脱土和有机蒙脱土的 TG-DTG-DTA 曲线如图 1~4 所示。图 1 中, 蒙脱土的热分解分为 3 个阶段: 24 ~ 105, 105 ~ 700, 700 ~ 750 $^{\circ}\text{C}$ 。第 1 阶段是蒙脱土表面物理吸附水($n\text{H}_2\text{O}$)的脱附过程, 第 2 阶段是蒙脱土结晶层间的吸附水($n\text{H}_2\text{O}$)脱附, 第 3 阶段是蒙脱土晶格被破坏, 结晶结构内部 2 个—OH 以 1 个水分子的形态释放, 失去结构水[OH₂]; 且在第 1 阶段中, DTG 曲线有 1 个强烈的吸收峰, 其峰温 T_p 为 82 $^{\circ}\text{C}$, 热分解速率 v_p 为 $0.1225\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

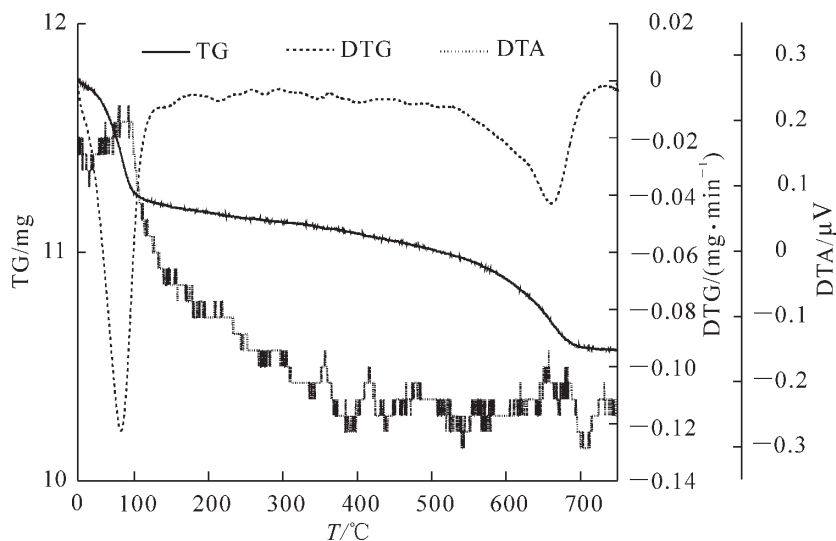


图 1 MMT 的 TG-DTG-DTA 曲线

Figure 1 Curve of TG-DTG-DTA of MMT

图 2 中，MMT/STAB 的热分解分为 3 个阶段：24 ~ 170，170 ~ 510，510 ~ 750 °C，第 1 阶段是有机蒙脱土表面物理吸附水($n\text{H}_2\text{O}$)的脱附过程，第 2 阶段是有机蒙脱土结晶层间的吸附水($n\text{H}_2\text{O}$)脱附和 STAB 发生热分解及其产物脱附，第 3 阶段是有机蒙脱土晶格被破坏，结晶结构内部 2 个—OH 以 1 个水分子的形态释放，失去结构水[OH₂]；且在第 2 阶段中，DTG 曲线有 2 个强烈的吸收峰，其峰温分别为： $T_{p1} = 277\text{ °C}$ ， $T_{p2} = 390\text{ °C}$ ，热分解速率分别为： $v_{p1} = 0.358\ 3\ \text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ， $v_{p2} = 0.177\ 6\ \text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

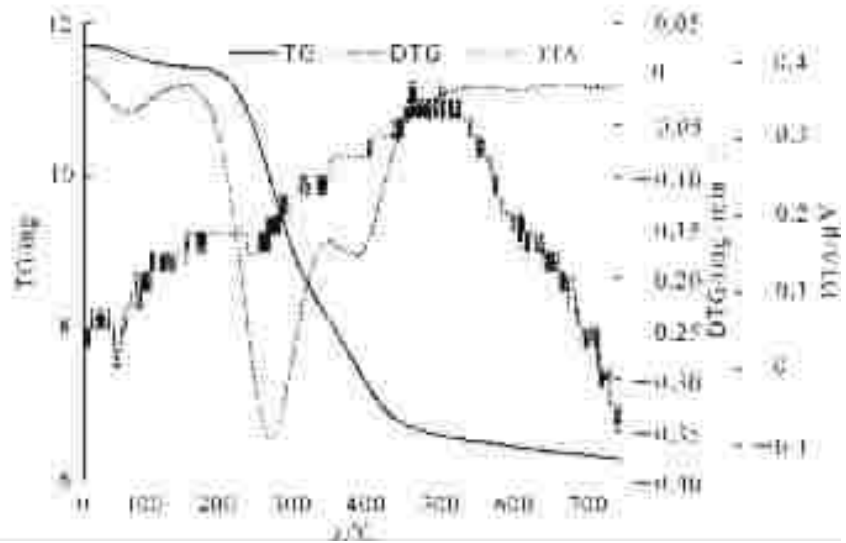


图 2 MMT/STAB 的 TG-DTG-DTA 曲线
Figure 2 Curve of TG-DTG-DTA of MMT/STAB

图 3 中，MMT/DOAB 的热分解分为 3 个阶段：24 ~ 170，170 ~ 520，520 ~ 750 °C，第 1 阶段是有机蒙脱土表面物理吸附水($n\text{H}_2\text{O}$)的脱附过程，第 2 阶段是有机蒙脱土结晶层间的吸附水($n\text{H}_2\text{O}$)脱附和 DOAB 发生热分解及其产物脱附，第 3 阶段是有机蒙脱土晶格被破坏，结晶结构内部 2 个—OH 以 1 个水分子的形态释放，失去结构水[OH₂]；且在第 2 阶段中，DTG 曲线有 2 个强烈的吸收峰，其峰温分别为： $T_{p1} = 327\text{ °C}$ ， $T_{p2} = 390\text{ °C}$ ，热分解速率分别为： $v_{p1} = 0.285\ 4\ \text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ， $v_{p2} = 0.391\ 1\ \text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

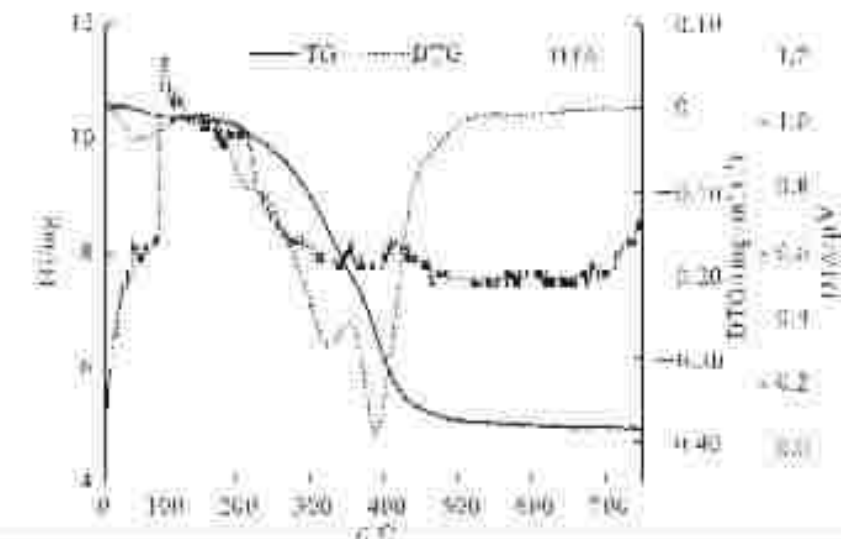


图 3 MMT/DOAB 的 TG-DTG-DTA 曲线
Figure 3 Curve of TG-DTG-DTA of MMT/DOAB

图 4 中，MMT/TOAB 的热分解分为 3 个阶段：24 ~ 170，170 ~ 530，530 ~ 750 °C，第 1 阶段是有机蒙脱土表面物理吸附水($n\text{H}_2\text{O}$)的脱附过程，第 2 阶段是有机蒙脱土结晶层间的吸附水($n\text{H}_2\text{O}$)脱附和 TOAB 发生热分解及其产物脱附，第 3 阶段是有机蒙脱土晶格被破坏，结晶结构内部的 2 个—OH 以 1 个水分子的形态释放，失去结构水 [OH₂]；且在第 2 阶段中，DTG 曲线有 2 个强烈的吸收峰，其峰温分别为： $T_{p1} = 349\text{ °C}$ ， $T_{p2} = 405\text{ °C}$ ，热分解速率分别为： $v_{p1} = 0.313\ 5\ \text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ， $v_{p2} = 0.432\ 1\ \text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

蒙脱土和有机蒙脱土 3 个阶段热分解数据如表 1 所示。显然，热分解峰温由蒙脱土的 $T_p\ 82\text{ °C}$ 延后到 MMT/STAB 的 $T_{p1}\ 277\text{ °C}$ 和 $T_{p2}\ 390\text{ °C}$ ，MMT/DOAB 的 $T_{p1}\ 327\text{ °C}$ 和 $T_{p2}\ 390\text{ °C}$ ，MMT/TOAB 的 $T_{p1}\ 349\text{ °C}$ 和 $T_{p2}\ 405\text{ °C}$ ；最大热分解速率由蒙脱土的 $v_p\ 0.122\ 5\ \text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 提高到 MMT/STAB 的 $v_{p1}\ 0.358\ 3\ \text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $v_{p2}\ 0.177\ 6\ \text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ，MMT/DOAB 的 $v_{p1}\ 0.285\ 4\ \text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $v_{p2}\ 0.391\ 1\ \text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ，MMT/

TOAB 的 v_{p1} $0.3135 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 v_{p2} $0.4321 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$, 且有机蒙脱土的热分解发生在第2阶段。蒙脱土与有机蒙脱土的热分解峰温、最大热分解速率不同, 这主要是有机蒙脱土层间有机物燃烧所致。在有机蒙脱土中, 有机碳链愈长, 其热分解温度愈高, 对比几种有机蒙脱土的热分解峰, 其峰位出现的温度随碳链的增长而逐渐升高; 有机蒙脱土中有机物质量分数愈高, 在热分解峰温处的燃烧就愈充分, 单位时间内燃烧的有机物量就愈大, 热分解速率也就愈大。正如表1所示, 蒙脱土的 C 为 10.10%, 主要为吸附水和结构水; MMT/STAB 的 C 为 46.37%, 主要为 STAB 的热分解产物, 与其 O 为 42.25% 对应; MMT/DOAB 的 C 为 53.20%, 主要为 DOAB 的热分解产物, 与其 O 50.99% 对应; MMT/TOAB 的 C 为 56.43%, 主要为 TOAB 的热分解产物, 与其 O 为 54.74% 对应。

有机蒙脱土的热分解动力学机制函数可用 $G(a)$ 表示:

$$G(a) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT。$$

又, Agrawal 近似式^[14]:

$$\int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \frac{RT^2}{E} \left[\frac{1 - 2\left(\frac{RT}{E}\right)}{1 - 5\left(\frac{RT}{E}\right)^2} \right] e^{-\frac{E}{RT}}。$$

表1 蒙脱土和有机蒙脱土热分解数据

Table 1 Pyrolysis data of MMT and OMMT

物质	阶段	$T/^\circ\text{C}$	$C/\%$	$D/\%$	$I/\%$	$B/\%$	$a/\%$	$O/\%$
MMT	第1阶段	24~105			4.36	43.16	43.16	
	第2阶段	105~700	10.10	89.90	5.61	55.58	98.74	
	第3阶段	700~750			0.13	1.26	100	
MMT/STAB	第1阶段	24~170			2.48	5.34	5.34	
	第2阶段	170~510	46.37	53.63	41.21	88.86	94.20	42.25
	第3阶段	510~750			2.68	5.80	100	
MMT/DOAB	第1阶段	24~170			2.29	4.31	4.31	
	第2阶段	170~520	53.20	46.80	49.82	93.65	97.96	50.99
	第3阶段	520~750			1.09	2.04	100	
MMT/TOAB	第1阶段	24~170			2.07	3.67	3.67	
	第2阶段	170~530	56.43	43.57	53.61	95.00	98.67	54.74
	第3阶段	530~750			0.75	1.33	100	

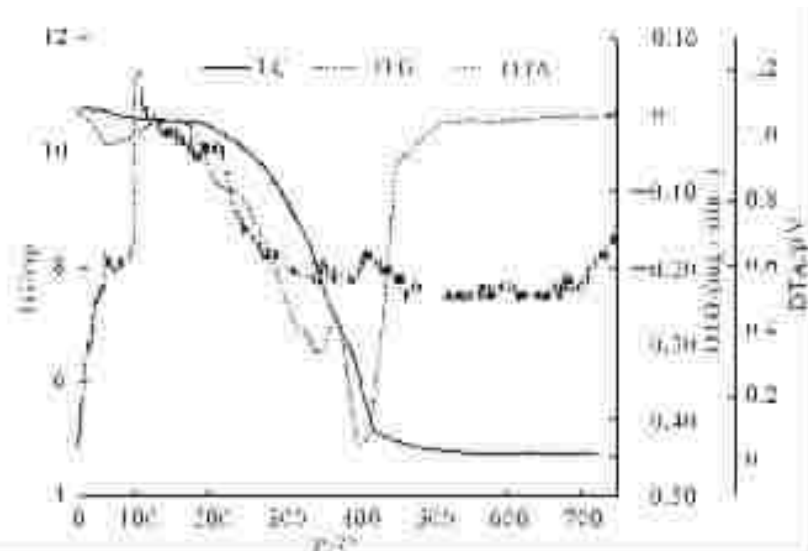


图4 MMT/TOAB 的 TG-DTG-DTA 曲线

Figure 4 Curve of TG-DTG-DTA of MMT/TOAB

联立以上 2 式, 得 Agrawal 积分方程^[14]:

$$\ln \left[\frac{G(a)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left[\frac{1 - \left(\frac{RT}{E} \right)}{1 - 5 \left(\frac{RT}{E} \right)^2} \right] \right] - \frac{E}{RT}。$$

又由于对一般的反应温区和大部分 E 值而言, $\frac{E}{RT} \gg 1$, $1 - \left(\frac{RT}{E} \right) \approx 1$, $1 - 5 \left(\frac{RT}{E} \right)^2 \approx 1$, 则 Agrawal 积分方程可变为:

$$\ln \left[\frac{G(a)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT}。$$

对于合适的 $G(a)$, $\ln \left[\frac{G(a)}{T^2} \right] - \frac{1}{T}$ 关系为一直线, 由此从直线斜率求活化能 E 值, 从截距得频率因子 A 值。

对有机蒙脱土热分解第 2 阶段进行线性拟合, 并以线性相关系数 r 为判据, 得: ①MMT/STAB 在 170 ~ 510 °C 热分解阶段, 热分解动力学机制函数为 Avrami-Erofeev 方程: $G(a) = [-\ln(1-a)]^4$, 拟合方程: $Y = -4\ 349.3X + 0.704\ 9$, $r = 0.990\ 1$, $E = 36.16\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A = 88\ 014.17\ \text{min}^{-1}$ 。机制: 随机成核和随后生长, $i = 4$ 。②MMT/DOAB 在 170 ~ 520 °C 热分解阶段, 热分解动力学机制函数为 Valensi 方程: $G(a) = a + (1-a)\ln(1-a)$, 拟合方程: $Y = -1\ 524.3X - 9.295\ 1$, $r = 0.988\ 2$, $E = 12.67\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A = 1.40\ \text{min}^{-1}$ 。机制: 二维扩散, 圆柱形对称, 2D, D₂, 减速形 $a-t$ 曲线, 取 $i = 2$ 。③MMT/TOAB 在 170 ~ 530 °C 热分解阶段, 热分解动力学机制函数应 Valensi 方程: $G(a) = a + (1-a)\ln(1-a)$, 拟合方程: $Y = -1\ 638.1X - 9.050\ 7$, $r = 0.985\ 0$, $E = 13.62\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A = 1.92\ \text{min}^{-1}$ 。机制: 二维扩散, 圆柱形对称, 2D, D₂, 减速形 $a-t$ 曲线, 取 $i = 2$ 。

显然, MMT/STAB 的 E 和 A 较大, MMT/DOAB 和 MMT/TOAB 的较小, 这主要是因为 STAB, DOAB 和 TOAB 在有机蒙脱土晶片层间采取的排列方式不同, STAB 在有机蒙脱土晶片层间采取平卧或者半倾斜排列方式, DOAB 和 TOAB 在有机蒙脱土晶片层间采取倾斜排列方式。通常氮原子采取四面体构型, 与之连接的有机碳链或甲基分别位于四面体的 4 个顶点(图 5)。从图 5 可以看出, 当氮原子上连接的有机碳链从 1 条增加到 2 条, 甚至 3 条时, 由于四面体键角的缘故, 可以使这些有机碳链整体柔性减小, 竖立排列的稳定性增加, 从而能更好的撑开有机蒙脱土晶片层, 也影响到有机蒙脱土热分解进程。

随反应级数 i 值减小, DTA 曲线的对称性变差。为描述这一特性, Kinssinger^[15]定义了形状因子 Φ , 且 Φ 仅与 i 有关, 为: $\Phi = 0.63i^2$ 。由此计算得有机蒙脱土的 DTA 曲线 Φ 值: $\Phi(\text{MMT/STAB}) = 10.08$; $\Phi(\text{MMT/DOAB}) = 2.52$; $\Phi(\text{MMT/TOAB}) = 2.52$ 。从而表明 MMT/STAB 的 DTA 曲线对称性较好, MMT/DOAB 和 MMT/TOAB 的 DTA 曲线对称性较差, 这与图 2~4 吻合。

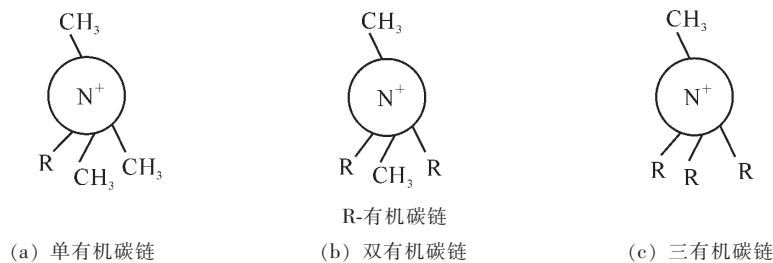


图 5 氮原子构型图

Figure 5 Configuration of nitrogen atom

参考文献:

- [1] 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): 206 – 208.
WANG Yujie, ZHANG Jun, ZHANG Dongli, *et al.* Texture testing and preparation of organophilic bentonites [J]. *J Changchun Univ Sci Technol*, 2000, **30** (2): 206 – 208.
- [2] 王重, 李运康, 陈德芳. 有机膨润土合成工艺及性能的研究[J]. 西安交通大学学报, 2000, **34** (8): 88 – 91.
WANG Zhong, LI Yunkang, CHEN Defang. Synthesis and properties of organobentonites [J]. *J Xi'an Jiaotong Univ*, 2000, **34** (8): 88 – 91.
- [3] 陈德芳, 王重, 李运康. 有机膨润土的性能与结构关系的研究[J]. 西安交通大学学报, 2000, **34** (8): 92 – 95.
CHEN Defang, WANG Zhong, LI Yunkang. Relation between properties and structures for organobentonites [J]. *J Xi'an Jiaotong Univ*, 2000, **34** (8): 92 – 95.
- [4] MORARV V N. Structure formation of alkylammonium montmorillonites in organic media [J]. *Appl Clay Sci*, 2001, **19** (1): 11 – 26.
- [5] LAGALY G, ZIESMER S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2003, **100 / 102**: 105 – 128.
- [6] 吕文华, 赵广杰. 木材/蒙脱土(MMT)纳米插层复合材料的制备构想[J]. 林业科学, 2005, **41** (1): 181 – 188.
LÜ Wenhua, ZHAO Guangjie. Nano intercalation compounding of wood/montmorillonite (MMT) [J]. *Sci Silv Sin*, 2005, **41**(1): 181 – 188.
- [7] 赵广杰. 木材中的纳米尺度、纳米木材及木材-无机纳米复合材料[J]. 北京林业大学学报, 2002, **24** (5/6): 204 – 207.
ZHAO Guangjie. Nano-dimensions in wood, nano-wood, wood and inorganic nano-composites [J]. *J Beijing For Univ*, 2002, **24** (5/6): 204 – 207.
- [8] 吕文华, 赵广杰. 杉木木材/蒙脱土纳米复合材料的结构和表征 [J]. 北京林业大学学报, 2007, **29** (1): 131 – 135.
LÜ Wenhua, ZHAO Guangjie. Structure and characterization of *Cunninghamia lanceolata* wood-MMT inter-calcation nanocomposite(WMNC) [J]. *J Beijing For Univ*, 2007, **29** (1): 131 – 135.
- [9] 徐卫兵, 鲍素萍, 沈时骏, 等. 酚醛树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备及固化反应动力学研究[J]. 高分子学报, 2002, **18** (4): 457 – 461.
XU Weibing, BAO Suping, SHEN Shijun, *et al.* Studies on the preparation and reaction kinetics of phenolic resin/montmorillonite nanocomposite [J]. *Acta Polym Sin*, 2002, **18** (4): 457 – 461.
- [10] 郭江山, 曹秋梅, 王淑华, 等. 插层聚合线性酚醛树脂/有机改性蒙脱土纳米复合材料的研究[J]. 北京化工大学学报, 2001, **28** (2): 34 – 36.
GUO Jiangshan, ZHENG Qiumei, WANG Shuhua, *et al.* Researches of phenolic resin/modified montmorillonite nanocomposites [J]. *J Beijing Univ Chem Technol*, 2001, **28** (2): 34 – 36.
- [11] 詹茂盛, 肖威, 李智. 酚醛树脂基蒙脱土纳米复合材料的力学性能与增强增韧机理[J]. 航空材料学报, 2003, **23** (1): 34 – 43.
ZHAN Maosheng, XIAO Wei, LI Zhi. Mechanical properties, strengthening and toughening mechanism of PF/NBR matrix montmorillonite nanocomposites [J]. *J Aeronaut Mater*, 2003, **23** (1): 34 – 43.
- [12] YU Jianying, WEI Lianqi, CAO Xiankun. Preparation and properties of phenolic resin/montmorillonite intercalation nanocomposite [J]. *J Wuhan Univ Technol*, 2003, **18** (4): 64 – 67.
- [13] CHOI M H, CHUNG I J, LEE J D. Morphology and curing behavior of phenolic resin-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation [J]. *Chem Mater*, 2000, **12** (10): 2977 – 2983.
- [14] AGRAWAL R K. A new equation for modeling nonisothermal kinetics [J]. *J Therm An*, 1987, **32** (1): 149 – 156.
- [15] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, **29** (11): 1702 – 1706.