

# KH550 疏水改性埃洛石的表征与研究

赖登旺<sup>1</sup>, 杨 军<sup>2</sup>, 谭美军<sup>1</sup>, 李玉华<sup>1</sup>, 李文莲<sup>1</sup>

(1. 湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007;  
2. 时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412000)

**摘 要:** 实验通过  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 表面改性埃洛石, 研究了 KH550 用量对其活化率的影响。利用红外光谱、热重分析、接触角分析和透射电镜等手段对其进行了表征。结果表明: KH550 能很好地表面接枝于埃洛石上, 经添加质量分数为 2 % 的 KH550 改性后的埃洛石的活化率接近 100 %, 改性后的埃洛石的接触角从 3° 提高到 110°, 改性后的埃洛石呈 100 nm 左右的纳米管, 分散性得到了很大的提高。

**关键词:** 埃洛石; KH550; 疏水改性

**中图分类号:** TB333

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2010)02-0018-03

## Characterization and Research of Halloysite Surface Modified by KH550

Lai Dengwang<sup>1</sup>, Yang Jun<sup>2</sup>, Tan Meijun<sup>1</sup>, Li Yuhua<sup>1</sup>, Li Wenlian<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of New Materials and Technology for Packaging, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;  
2. Times New Material Technology Co., Ltd, Zhuzhou Hunan 412000, China)

**Abstract:** Halloysite was surface modified by KH550, and the effect of the amount of KH550 on the rate of its activation was studied. Using infrared spectroscopy, thermal gravimetric analysis, contact angle analysis and transmission electron microscopy, the materials' properties were characterized. The results showed that the surface of halloysite was grafted by KH550 well with its activation rate close to 100 % when content of KH550 at 2 %. The contact angle of modified Halloysite increased from 3° to 110°. Halloysite which was modified by KH550 is 100nm nanotube and its dispersion has been greatly improved.

**Key words:** Halloysite; KH550; hydrophobically modified

埃洛石 (halloysite nanotubes, HNTs) 的化学组成为  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 属单斜晶系的含水层状结构硅酸盐矿物。晶体结构相似于高岭土, 也属于 1:1 型结构单元层的二八面体型结构, 但结构单元层之间有层间水存在, 故也称多水高岭石。在 50~90 °C 失去大部分层间水, 成为埃洛石。埃洛石通常呈致密块状或土状, 在电子显微镜下呈直的或弯曲的管状形态, 在透射电镜下呈天然的纳米中空管状物, 管外径为 20~50 nm, 内径为 5~10 nm, 长为几百纳米不等<sup>[1-2]</sup>。在以前的报道中, 埃洛石常用于制作高质量白色陶瓷材料<sup>[3]</sup>。近几年, 埃洛石被用来代替碳纳米管 (CNTs) 或

氮化硼纳米管 (BNNTs) 作为纳米模板或纳米尺度反应器<sup>[4-5]</sup>。最近也有研究者将埃洛石作为纳米填充物填充到聚合物中形成聚合物纳米复合材料<sup>[6]</sup>, 发现在聚合物中添加埃洛石后所形成的纳米复合材料的力学性能、热稳定性和阻燃性都得到较大提高, 其关键在于提高埃洛石与聚合物的相容性。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

埃洛石 (HNTs), 工业品级, 广西南宁四正矿业有限公司; 无水碳酸钠, 分析纯, 天津市大茂化学试剂

收稿日期: 2010-01-26

作者简介: 赖登旺 (1984-), 男, 浙江苍南人, 湖南工业大学硕士研究生, 主要从事粉体材料和工程塑料改性研究,

E-mail: laidengwang@126.com

厂;  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷, 分析纯, 天津市密欧化学试剂厂; 无水乙醇和浓硫酸, 均为分析纯, 长沙市分路口塑料化工厂。

## 1.2 主要仪器设备

W-O 型恒温油浴锅, 郑州长城科工贸有限公司; SXJQ-1 型数显直流无级调速搅拌器, 江苏金坛荣华仪器制造有限责任公司; DZF-1 型真空干燥箱, 上海跃进医疗器械厂; SHB-111 循环水式多用真空泵, 郑州长城科工贸有限公司; TG 209C 型热重分析仪, 德国耐驰仪器制造有限公司; OCA20 型接触角测试仪, 法国 DIG 公司; Nicolet 380 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国热电-尼高力仪器公司; GEM-1230 型透射电子显微镜, 日本电子株式会社。

## 1.3 试样的制备

将纯化后的埃洛石分散于去离子水中, 加入无水碳酸钠并升温至 80 °C, 搅拌反应 2 h; 再加入一定量酸溶液至溶液的 PH 值为 8, 加入 KH550 反应 4 h; 用去离子水和无水乙醇多次洗涤; 80 °C 条件下干燥后, 研磨得有机埃洛石试样。

## 1.4 性能测试

1) 红外 FTIR 测试。将改性 HNTs 粉体和溴化钾混合研磨, 然后通过溴化钾压片法制得测试试样, 经红外光谱仪进行定性分析。2) 热重分析法 (TG) 测定。取 2 mg 试样, 在气流流量为 20 mL/min 的  $N_2$  气氛中以 10 °C/min 的升温速率进行测试, 升温范围为 30 ~ 700 °C。3) 活化率测试。活化率即活化指数, 实验用称重法测试活化率, 设空瓶质量为  $m_0$ , 改性填料与瓶总质量为  $m_1$ , 去除漂浮填料并干燥后与瓶总质量为  $m_2$ , 计算公式为:  $1-(m_2-m_0)/(m_1-m_0)$ 。4) 接触角测试。将改性和未改性的 HNTs 制备成致密圆片, 以蒸馏水为介质, 用接触角测试仪测定。透射电镜测试 (TEM)。将少量试样分散于乙醇溶液中, 用超声波处理后, 吸取少量试液, 滴于铜网上用于透射测试。

# 2 结果与讨论

## 2.1 改性埃洛石的红外表征

改性和未改性的埃洛石红外表征如图 1 所示。未改性的埃洛石遇水即被水浸湿下沉, 具有亲水性; 而用 KH550 改性后的埃洛石能长时间浮于水面, 具有了憎水性。这说明 KH550 对埃洛石有良好的疏水改性作用。从图 1 可看出 2 条红外谱图都有 3 698  $cm^{-1}$ 、3 622  $cm^{-1}$  埃洛石羟基 ( $-OH$ ) 伸缩振动峰。在经 KH550 改性后埃洛石的红外谱图中出现了 2 934  $cm^{-1}$   $-C-H$  的伸缩振动峰, 3 449  $cm^{-1}$  的  $N-H$  伸缩振动峰以及 1 100  $cm^{-1}$  处的  $Si-O$  的伸缩振动峰, 说明 KH550 很好地偶联于埃洛石。

## 2.2 改性埃洛石的 TG 表征

未改性和经 KH550 改性后的埃洛石 TG 表征如图 2 所示。由图 2 可见, 未改性的埃洛石在室温到 100 °C 失重 3.2 %, 失去的为易蒸发的游离水; 而在 100 ~ 500 °C 失重 10 %, 失去的为其自身受热分解挥发的结合水。经 KH550 改性的埃洛石在室温至 100 °C 失重只有 1 %, 可能是因为 KH550 的改性使其具有憎水性, 不易吸水; 在 100 ~ 500 °C 失重大于 12 %, 且大约在 400 °C 左右分解, 失重才开始加剧, 这说明除了和埃洛石有很强结合力的结合水分解挥发外, 还有部分 KH550 的结合水分解挥发。

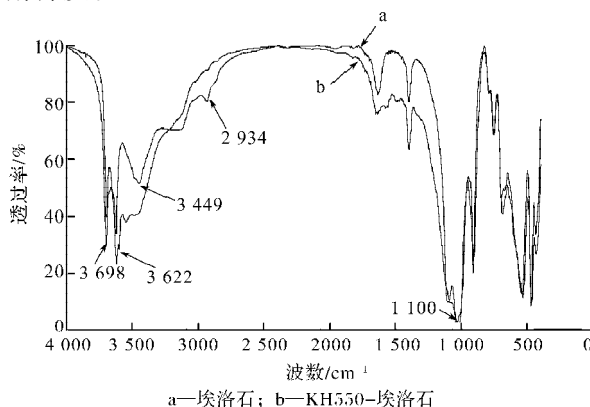


图 1 埃洛石红外谱图

Fig. 1 HNTs infrared spectrum

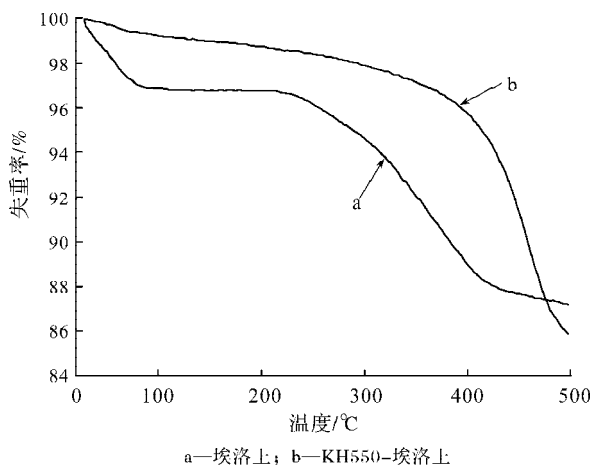


图 2 埃洛石 TG 图

Fig. 2 HNTs TG map

## 2.3 改性埃洛石的活化率

改性埃洛石的活化率如图 3 所示。从图 3 可以看出, 埃洛石的活化率随 KH550 添加量的增加呈急剧上升趋势。KH550 添加量为 0 时, 埃洛石的活化率几乎为 0, 这是由于埃洛石具有很强的亲水性; 在 KH550 的添加质量分数为 2 % 时, 埃洛石的活化率急剧上升, 接近于 100 %; 而后 KH550 的增加对埃洛石活化率的提高已无显著效果。可见 KH550 具有较强的表面改性能力, 只需少量的 KH550 就能达到很好的改性效果。

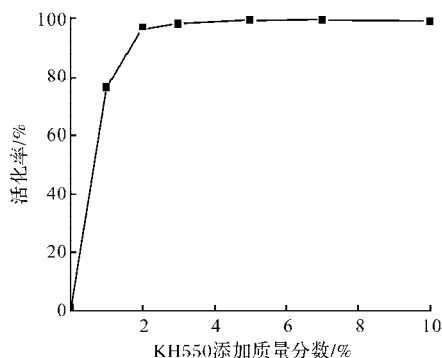
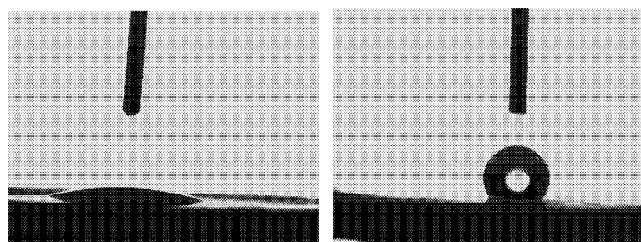


图3 KH550含量对埃洛石活化率的影响

Fig. 3 Effect of KH550 content on the activation rate of HNTs

## 2.4 改性埃洛石的接触角

埃洛石改性前后的接触角如图4所示,图4a)为未改性时接触角,图4b)为KH550改性后接触角。由图4可见,未改性埃洛石由于管状结构而具有虹吸效应,能很好地吸收水分子使接触角只有 $3^\circ$ 左右。而用KH550改性后的埃洛石的接触角为 $110^\circ$ ,说明经KH550改性后的埃洛石能达到很好的疏水效果。



a) 改性前

b) 改性后

图4 埃洛石改性前后的接触角

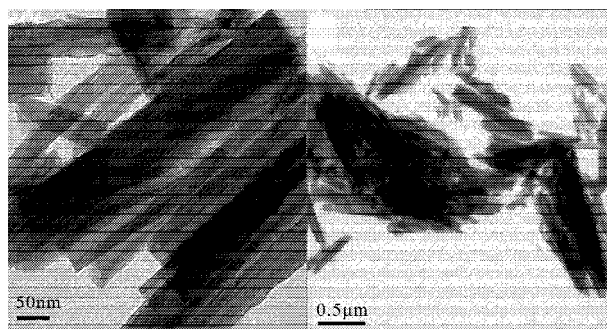
Fig. 4 HNTs contact angle before and after modification

## 2.5 改性埃洛石的形貌分析

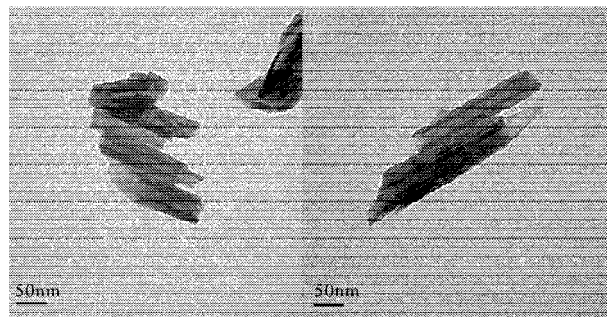
改性埃洛石的形貌如图5所示。埃洛石改性前为长短不一的管状,且团聚严重;改性后的埃洛石表面包覆了一层有机物,长度为100 nm左右。从图5a)可看出改性前的埃洛石长度大的为 $2\mu\text{m}$ 左右,而短的也有几百纳米。而从图5b)可看出改性后的埃洛石粒径都为100 nm左右,这可能是由于改性过程中高速剪切力的作用,使长的埃洛石纳米管断裂造成的。且从图5中可看出,纳米管外层被很好地接枝包覆了一层有机物,以及偶联剂溶于有机溶剂从纳米管内向外溶胀的有机物阴影。

## 3 结论

1) 经KH550改性后的埃洛石的红外谱图中,在 $2934\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一C—H的伸缩振动峰, $3449\text{ cm}^{-1}$ 处的N—H伸缩振动峰以及 $1100\text{ cm}^{-1}$ 处的Si—O的伸缩振动峰,说明KH550已很好地偶联于埃洛石中。



a) 改性前



b) 改性后

图5 改性埃洛石 TEM 图

Fig. 5 TEM map of modified HNTs

2) 经KH550改性后的埃洛石TG曲线和未改性的埃洛石TG曲线有明显差别,二段分解温度提高到 $400^\circ\text{C}$ 。

3) 经添加质量分数为2% KH550改性后的埃洛石的活化率接近100%,改性后的埃洛石的接触角从 $3^\circ$ 提高到 $110^\circ$ 。

4) TEM表征显示了KH550改性埃洛石的尺度和分散性,埃洛石的粒径达到了100 nm,分散性良好。

## 参考文献:

- [1] Levis S R, Deasy P B. Characterisation of Halloysite for Use as a Microtubular Drug Delivery System Inter[J]. Pharm, 2002(243): 125-134.
- [2] Bates T F, Hildebrand F A, Swineford A. Morphology and Structure of Endellite and Halloysite[J]. Am. Mineral, 1950 (35): 463-484.
- [3] Noro H C, Komaki City, Aichi Prefecture. Central Japan[J]. Miner, 1986(21): 401-415.
- [4] Antill S J. Halloysite: A Low-Cost Alternative[J]. Aust. Chem, 2003(56): 723-723.
- [5] Shchukin D G, Sukhorukov G B, Price R R, et al. Halloy-site OTAC Tubes as Biomimetic OTAC Reactors[J]. Small, 2005 (1): 510-513.
- [6] Du M L, Guo B C, Jia D M. Thermal Stability and FlameRetardant Effects of Halloysite OTAC Tubes on Poly(propylene)[J]. Eur. Polym, 2006(42): 1362-1369.

(责任编辑:徐海燕)