

# Modification of nanosericite preparations and stabilization of its aqueous phase dispersions / 陳冠愷 撰 .- 彰化縣大村鄉

陳冠愷、彭元興, 魏漣邦

E-mail: 354794@mail.dyu.edu.tw

## ABSTRACT

This study extended the work on our lab-prepared nanosericite (NS), and trying to address the difficulties encountered in dispersing and stabilizing the preparations of nanosericite in practical applications. Embedding with polymers and emulsification were attempted to disperse and stabilize nanosericite in aqueous suspensions. Through moderating the internal coalescing forces to allow stable and well-dispersed NS in liquid. Finally, lipophilic modifications of nanosericite were made and the status of the modified particles analyzed to facilitate its future uses in an oil phase state. The study was conducted in 3 phases. In the first phase, nanosericite was modified with a cationic surfactant to expand the interlayer spacing of the sericite plates. The dosage range of the organically modified NS in a polyurethane (PU) solution and the optimal dosage of surfactant in PU were examined. In phase 2, a nonionic surfactant was applied to adjust the hydrophilic-lipophilic balance (HLB) values of the NS emulsions in water and dichloromethane, respectively, and to observe modification of the contact angles with respect to the optimal HLB values. And in phase 3, NS preparations underwent lipophilic modification by adding various amounts of stearic acid-based agent and examined the results of the modification. Upon modification with a cationic surfactant, the interlayer spacing of NS showed expansion, and observation of the crystal lattice indicated that the NS preparation was successfully modified. Then aqueous PU latex was used to embed the NS, allowing stabilization. The maximum NS as dry solids was 1%. For dosage greater than 1%, serious flocculation of polymer with NS was observed. Contact angle observations also indicated that the angle was at a minimum when the surfactant dosage was 1%, suggesting that the internal coalescing force was reduced at the point. Through observations on mixed surfactants of different HLB values, the aqueous PU latex modified by surfactant HLB value adjustment had reduced coalescing force and reduced contact angles. These allowed the polymer to intercalate the NS layers and achieved an embedded and stable composite suspension. At HLB value of 13.1, NS suspension in aqueous PU solution had the least contact angle. Transmission electron micrography (TEM) also showed that by adding surfactant actually allowed a better dispersion of NS in PU solution. Composites formed by mixing surfactants of different HLB values suggested that 1% of neutral NS with 1% surfactant dosage and HLB value of 13 produced the least contact angle. This corresponded well with the optimal HLB value observed in the previous phase, and proved that NS suspension had insignificant influence on the internal coalescing force of the aqueous PU solution. At 1: 1 emulsification ratio of dichloromethane and water, the minimum contact angle of the emulsion was observed. The stabilization time of the emulsions was affected more by the alteration of internal coalescing force of the emulsion by surfactants. Too high an HLB values entailed poor stabilization time of the emulsions. Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscopic analyses of stearic acid modified NS indicated that the molecule had successfully grafted onto the functional groups of NS and allowed dispersion of NS in oil. X-ray diffraction (XRD) of the NS peaks indicated that intercession of stearic acid did not affect or alter the crystal lattice of NS. SEM observation of the NS surfaces also found deposition of stearic acid on the surface, again proving that stearic acid had successfully modified NS.

Keywords : Sericite、organic modification、surfactants、emulsification、contact angle

## Table of Contents

第一章 前言	1
1.1 研究起源	1
1.2 研究動機	1
1.3 研究目的	2
第二章 背景資料	3
2.1 絹雲母介紹	3
2.1.1 絹雲母	3
圖2.1 絹雲母水洗礦SEM圖	4
圖2.2 絹雲母水洗礦XRD圖	4
2.1.2 絹雲母結構	5
圖2.3 層狀矽酸鹽之矽氧四面體、鋁氧八面體示意圖	5
圖2.4 絹雲母之晶體結構圖	6
2.1.3 絹雲母之性質	6
2.1.4 絹雲母之水合陽離子	7
2.1.5 水合陽離子之選擇性	9
表2.1 離子半徑、水合半徑與水合能整理表	10
2.2 PU基本構造介紹	10
2.3 界面活性劑介紹	11
2.3.1 界面活性劑	11
圖2.5 微胞結構示意圖	12
2.3.2 親水親油平衡(HLB)值	12
表2.2 HLB值範圍之特性	13
2.4 濕潤現象	13
圖2.6 濕潤行為	14
2.5 微乳液法	14
圖2.7 微乳液法型態	15
2.6 高分子/黏土奈米複合材之分類	15
圖2.8 高分子/黏土複合材料之結合方法	16
第三章 文獻回顧	17
3.1 層間離子交換研究	17
表3.1 改質方式, 反應溫度時間對於絹雲母改質影響	19
3.2 界面活性劑之應用研究	20
表3.2 界面活性劑之應用研究	22
表3.3 界面活性劑之應用研究(續)	23
3.3 高分子複合材之應用研究	24
表3.4 高分子複合材應用之研究	28
表3.5 高分子複合材應用之研究(續)	29
表3.6 高分子複合材應用之研究(續)	30
表3.7 高分子複合材應用之研究(續)	31
表3.8 高分子複合材應用之研究(續)	32
表3.9 高分子複合材應用之研究(續)	33
表3.10 高分子複合材應用之研究(續)	34
第四章 實驗設計與方法	35
圖4.1 實驗架構圖	37
4.1 第一階段-製備中性奈米絹雲母懸浮液	37
圖4.2 熔融鹽法之鈉插層可膨潤絹雲母製備流程	38
圖4.3 水相中	

性有機插層改質奈米絹雲母懸浮液製備流程圖 38 圖4.4 PU/中性有機插層改質奈米絹雲母懸浮液製備流程圖 39 4.1.1 HLB值對於水性PU溶液之接觸角度探討 39 圖4.5 PU/中性有機插層改質奈米絹雲母懸浮液製備流程圖 40 4.2 HLB值對奈米絹雲母與二氯甲烷間乳化程度之影響 40 圖4.6 奈米絹雲母一次包覆圖 41 圖4.7 奈米絹雲母二次包覆圖 41 圖4.8 奈米絹雲母/二氯甲烷乳化液製備流程圖 41 4.3 奈米絹雲母油相改質試驗 42 圖4.9親油性改質奈米絹雲母製備流程圖 42 4.4實驗藥品與儀器 43 4.4.1實驗藥品 43 圖4.10 CDB結構式示意圖 43 4.4.2實驗儀器 43 4.4.3實驗性質分析 44 4.4.3.1 掃描式電子顯微鏡(SEM) 44 4.4.3.2 X-光繞射分析儀(XRD) 44 4.4.3.3 傅立葉紅外線光譜儀(FTIR) 45 4.4.3.4 穿透式電子顯微鏡(TEM) 45 4.4.3.5 接觸角分析儀 46 4.4.3.6 常態曲線之方程式 46 第五章 結果與討論 47 5.1中性有機改質插層奈米絹雲母之性質分析 47 5.1.1絹雲母改質及奈米化形態變化探討 47 圖5.1 可膨潤插層絹雲母0.5% TEM圖 48 圖5.2 中性奈米絹雲母懸浮液0.5% TEM圖 49 圖5.3 中性奈米絹雲母懸浮液0.01% TEM圖 49 5.1.2絹雲母晶格變化探討 50 圖5.4 絹雲母水洗礦之XRD圖 51 圖5.5 改質鈉插層可膨潤絹雲母之XRD圖 51 圖5.6 奈米絹雲母之XRD圖 51 圖5.7 有機改質插層奈米絹雲母之XRD圖 51 5.1.3 奈米絹雲母添加量測試 52 圖5.8 奈米絹雲母/水溶性PU樹脂(1/27) 52 圖5.9 奈米絹雲母/水溶性PU樹脂(0.5/28.5) 53 5.1.4水溶性PU樹脂於不同HLB值對接觸角度之關係 53 表5.1 HLB值對PU接觸角之影響 53 圖5.10 PU樹脂溶液調整HLB值為12 54 圖5.11 PU樹脂溶液調整HLB值為14 54 圖5.12 PU樹脂溶液調整HLB值為16 54 表5.2 不同界面活性劑種類編號 55 表5.3 固定濃度為1%之不同種類界面活性劑對PU接觸角 55 表5.4 不同種類界面活性劑調整HLB值13.1對PU接觸角 56 表5.5 A (30%、20%、10%)調整HLB值13.1對PU接觸角 56 表5.6 B (30%、20%、10%)調整HLB值13.1對PU接觸角 57 表5.7 C (30%、20%、10%)調整HLB值13.1對PU接觸角 57 表5.8 D (30%、20%、10%)調整HLB值13.1對PU接觸角 58 5.1.5加入界面活性劑對PU/奈米絹雲母懸浮液之影響 58 圖5.13 奈米絹雲母 = 1%，PU = 13.5% TEM圖 59 圖5.14 奈米絹雲母= 1%、PU = 13.5%、1830 = 1% TEM圖 59 5.1.6 不同HLB值下PU/奈米絹雲母之接觸角度測試 59 表5.9 不同HLB值下PU/奈米絹雲母水溶液之接觸角 60 5.2 不同HLB值下奈米絹雲母與二氯甲烷之乳化程度 60 表5.10 不同陽離子(A)與陰離子(B)型界面活性劑之接觸角度 61 表5.11 不同陽離子(A)與陰離子(B)型界面活性劑之穩定時間 61 表5.12 不同油水比例之接觸角度 61 表5.13 不同HLB值對奈米絹雲母/二氯甲烷乳化液接觸角度 62 表5.14 不同HLB值對奈米絹雲母/二氯甲烷乳化液穩定時間 62 5.3 奈米絹雲母油相改質探討 62 5.3.1親油性改質奈米絹雲母表面型態變化探討 62 圖5.15奈米絹雲母SEM圖 64 圖5.16 硬脂酸SEM圖 64 圖5.17 奈米絹雲母:硬脂酸(5:2) SEM圖 64 圖5.18 奈米絹雲母:硬脂酸(5:3) SEM圖 65 圖5.19 奈米絹雲母:硬脂酸(5:4) SEM圖 65 圖5.20 奈米絹雲母:硬脂酸(5:5)SEM圖 65 5.3.2親油性改質奈米絹雲母晶格變化探討 66 圖5.21 中性奈米絹雲母XRD圖 66 圖5.22 硬脂酸XRD圖 66 圖5.23 奈米絹雲母:硬脂酸(5:2) XRD圖 67 圖5.24 奈米絹雲母:硬脂酸(5:3) XRD圖 67 圖5.25 奈米絹雲母:硬脂酸(5:4) XRD圖 67 圖5.26 奈米絹雲母:硬脂酸(5:5) XRD圖 67 圖5.27 純化奈米絹雲母:硬脂酸(5:2) XRD圖 68 圖5.28 純化奈米絹雲母:硬脂酸(5:3) XRD圖 68 圖5.29 純化奈米絹雲母:硬脂酸(5:4) XRD圖 68 圖5.30 純化奈米絹雲母:硬脂酸(5:5)XRD圖 68 5.3.3 親油性改質奈米絹雲母官能基變化探討 69 5.3.3.1硬脂酸添加時機試驗 69 圖5.31 不同添加時機改質奈米絹雲母FTIR圖 69 5.3.3.2硬脂酸添加量試驗 70 圖5.32 不同硬脂酸添加量改質奈米絹雲母FTIR圖 70 5.3.3.3親油性奈米絹雲母純化試驗探討 70 圖5.33 油相改質奈米絹雲母純化FTIR圖 71 第六章 結論與建議 72 6.1 結論 72 6.1.1水相奈米絹雲母穩定探討 72 6.1.2乳化奈米絹雲母穩定 73 6.1.3 改質親油性奈米絹雲母情形 73 6.2 建議 73 參考文獻 74 附錄 79

## REFERENCES

- 1.王磊、夏華(2008)，聚乳酸蒙脫土奈米複合材料的製備與表徵，化工新型材料36(1): 23-24。
- 2.平尾一之(2005)，最新奈米材料之現況與展望，普林斯頓國際有限公司，台北。
- 3.付青存、謝富春、宋文生、閻宏永(2006)，原位聚合法合成PU彈性體/奈米Mg(OH)<sub>2</sub>複合材料的研究，塑料工業34(10):26-28。
- 4.石大鑫(1992)，中國大陸之雲母與石綿，礦業技術。
- 5.向陽礦業(2011)，雲母材料和化合物，產品報告書。
- 6.吳聖文(2005)，油水乳化液穩定性及其液滴燃燒特性之研究，碩士論文，台灣大學機械工程學系，台北。
- 7.邱榮裕、王權泉(2005)，水性PU奈米二氧化矽複合材料之製備及物性與透濕防水性之研究，華岡紡織期刊13(3): 287-294，台北。
- 8.李元皓(2004)，迷你乳化聚合製備水性聚胺酯之研究，碩士論文，台灣大學工程學系，台北。
- 9.李佩燚、王志杰、董現敏(2007)，聚氨酯在造紙工業中的應用，造紙化學品26(3):49-51。
- 10.林子文(2003)，環氧樹脂添加矽烷偶合劑在交聯硬化過程之界面性質研究，碩士論文，東海大學化學工程學系，台中。
- 11.林承德、黃國雄、張毓鼎、陳忠益、張志鵬(2008)，水性PU膠囊包覆相轉移材料之製備與其熱性質之探討，華岡紡織期刊36(3):11-316。
- 12.林維宣(2007)，結晶性高分子黏土奈米複材之製程開發與性質研究，碩士論文，中原大學，桃園。
- 13.柯子恆(2003)，聚苯乙烯-蒙脫土奈米複合材料之合成研究，碩士論文，中原大學，桃園。
- 14.周錦煜(2001)，絹雲母之超細粉碎研究，碩士論文，台北科技大學，台北。
- 15.俞懿珊(2006)，天然黏土之純化改質研究及其在環氧基板應用之性能探討，碩士論文，中原大學，桃園。
- 16.施育仁(2003)，以水熱程序進行向陽絹雲母剝層改質之研究，碩士論文，成功大學，台南。
- 17.孫衛紅、晏欣(2007)，聚氨酯-聚丙烯酸酯複合乳液的動態力學性能，彈性體 17(3):27-30。
- 18.莊宗原(2006)，層狀奈米有機/無機混成材料之製備與應用 蒙脫土與層狀雙氫氧化物，博士論文，中興大學，台中。
- 19.徐光年(2010)，界面活性劑的合成與應用教學探討方法，廣州化學38(4): 235-236。
- 20.葉松峰(2006)，水 + 油 + 界面活性劑與水 + 界面活性劑系統濕透行為之研究，碩士論文，台灣大學化學工程學系，台北。
- 21.溫志國(2007)，高陽離子交換當量黏土/壓克力樹脂奈米複材之製備與性質研究，碩士論文，中原大學化學系，桃園。
- 22.鈴木公司(2011)，發展奈米雲母油性分散產品，產品報告書。
- 23.趙杏媛、張有瑜(1990)，黏土礦物與黏土礦物分析，海洋出版社。
- 24.蔡政衛(2008)，水性PU樹脂新製程之開發研究非異氰酸酯製程，碩士論文，淡江大學，台北。
- 25.蔡宗燕、呂紹文、李福壽(2006)，壓克力樹脂層狀雙氫氧化物奈米複材之合成及性質研究，Journal of Materials Science and Engineering, 38(1): 29-32。
- 26.鄭聚成、荔枝紅、梁滔(2005)，高分子包覆凝聚法製

備粉末丁苯橡膠，合成橡膠工業28(6): 425-428。 27.潘俊宏(2005)，奈米水性PU之研究，碩士論文，台北科技大學有機高分子研究所，台北。 28.劉燕、石歡歡、范浩軍、周虎、袁繼新、劉若望(2008)，聚酯/聚醚型聚氨酯共混對薄膜透氣性的影響，皮革工程與科學18(4):11-15。 29.劉金彥、韓外慧、張燕、姚超懷(2010)，陰離子與非離子界面活性劑復配體系反膠團的導電研究，物理化學學報26(6): 1552-1556 30.魏稽生及譚立平編著(1997)，台灣非金屬經濟礦物，經濟部中央地質調查所。 31.謝文展(2007)，絹雲母奈米級製程開發，碩士論文，大葉大學環境工程學系研究所，彰化。 32.蘇仁偉(2010)，奈米級絹雲母插層製層之研究，碩士論文，大葉大學環境工程學系研究所，彰化。 33.Ammala A, Bell C, Dean K. 2008. Poly(ethylene terephthalate) clay nanocomposites: Improved dispersion based on an aqueous ionomer. *Composites Science and Technology*. 68:1328-1337. 34.Akat H, Tasdelen MA, Prez FD, Yagci Y. 2008. Synthesis and characterization of polymer/clay nanocomposites by intercalated chain transfer agent. *European Polymer Journal*. 44:1949-1954. 35.Chastek TT, Stein A, Macosko C. 2005. Hexadecyl-functionalized lamellar mesostructured silicates and aluminosilicates designed for polymer – clay nanocomposites. Part II: Dispersion in organic solvents and in polystyrene. *Polymer*. 46:4431-4439. 36.Filippi S, Mameli E, Marazzato C, Magagnini P. 2007. Comparison of solution-blending and melt-intercalation for the preparation of poly(ethylene-co-acrylic acid)/organoclay nanocomposites. *European Polymer Journal*. 43:1645-1659. 37.Lesley MH, Rui Q, Phillip BM, Brinson LC. 2009. Effects of dispersion and interfacial modification on the macroscale properties of TiO<sub>2</sub> polymer – matrix nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 69 :1880-1886. 38.He JP, Li HM, Wang XY, Gao Y. 2006. In situ preparation of poly(ethylene terephthalate) – SiO<sub>2</sub> Nanocomposites. *European Polymer Journal*. 42:1128 – 1134. 39.Lopez DG, Picazo O, Merino JC, Pastor JM. 2003. Polypropylene – clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *European Polymer Journal*. 39:945 – 950. 40.Liao YH, Olivier MT, Liang Z, Zhang C, Wang B. 2004. Investigation of the dispersion process of SWNTs/SC-15 epoxy resin nanocomposites. *Materials Science And Engineering. A* 385:175-181. 41.Manitiu M, Horsch S, Gulari E, Kannan RM. 2009. Role of polymer – clay interactions and nano-clay dispersion on the viscoelastic response of supercritical CO<sub>2</sub> dispersed polyvinylmethylether (PVME) – Clay nanocomposites. *Polymer*. 50:3786-3796. 42.Mosleh M, Suh NP. 1996. Investigation of dry friction of submicrometer thick polyurethane films on a hard, smooth substrate. *Surface and Coatings Technology*. 85:138-145. 43.Ngo TD, Ton MT, Hoa SV. Cole KC. 2009. Effect of temperature, duration and speed of pre-mixing on the dispersion of clay/epoxy nanocomposites. *Composites Science And Technology*. 69:1831-1840. 44.Pavlidou S, Papaspyrides CD. 2008. A review on polymer – layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. 33:1119-1198. 45.Ray SS, Okamoto M. 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*. 28 :1539-1641. 46.Rousseaux DJ, Naima SI, Baudouin AC, Devaux J, Godard P, Jacqueline MB, Sclavons M. 2011. Water-assisted extrusion of polypropylene/clay nanocomposites: A comprehensive study. *Polymer*. 52:443-451. 47.Seyed M, Barikani M, Entezami AA. 2006. The effect of grafted poly (ethylene glycol monomethyl ether) on particle size and viscosity of aqueous polyurethane dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 276:95-99. 48.Vidal NG, Guerra SM, Dellarduya AM, Benali S, Peeterbroeck S, Dubois P. 2010. Poly(hexamethylene terephthalate) – layered silicate nanocomposites. *European Polymer Journal*. 46:156-164. 49.Wang SC, Chen PC, Yeh JT, Chen KN. 2007. A new curing agent for self-curable system of aqueous-based PU dispersion. *Reactive and Functional Polymers*. 67:299-311. 50.Zhang J, Jiang DD, Wang D, Wilkie CA. 2006. Styrenic polymer nanocomposites based on an oligomerically-modified clay with high inorganic content. *Polymer Degradation and Stability*. 91:2665-2674. 51.Zhang J, Wilkie CA. 2006. Polyethylene and polypropylene nanocomposites based on polymerically-modified clay containing alkylstyrene units. *Polymer*. 47:5736-5743.