文章编号:1006-3080(2017)05-0632-08 **DOI**:10.14135/j.cnki.1006-3080.2017.05.006

聚丁二烯季铵盐的合成及其对钠基蒙脱土的插层与表征

胡美玲, 易红玲, 郑柏存
(华东理工大学体育新材料研发中心,上海 200237)

摘要:以端羟基聚丁二烯(HTPB)液体橡胶、环氧氯丙烷和 $w=33\%$ 的三甲胺水溶液为原料,三氟化硼乙醚络合物为催化剂,采用酸催化法合成大分子聚丁二烯液体橡胶季胺盐(HTPB-QAS)。研究了物料物质的量之比、催化剂用量、开环时间、开环温度及闭环时间对 HTPB 羟基转化率的影响,红外光谱(FT-IR)与核磁共振谱图(^{1}H-NMR)表明成功地合成了 HTPB-QAS,羟基最大转化率为 65.7%。采用溶液法和静置法将 HTPB-QAS 插层钠基蒙脱土,制得聚丁二烯液体橡胶-蒙脱土纳米复合材料(HTPB-OMMT)。X 射线衍射(XRD)、小角 X 射线散射(SAXS)、热重分析(TGA)和透射电子显微镜(TEM)分析结果表明,HTPB-QAS 成功插入钠基蒙脱土片层中,并且复合材料热稳定性得到明显提高。

关键词:端羟基聚丁二烯; 大分子季铵盐; 蒙脱土; 插层
中图分类号:TB332 **文献标志码**:A

Synthesis of Polybutadiene Quaternary Ammonium Salt and Its Intercalation into Montmorillonite

HU Mei-ling, YI Hong-ling, ZHENG Bai-cun
(*Research and Development Center for Sports Material, East China University of Science and Technology, Shanghai* 200237, *China*)

Abstract: Macromolecule polybutadiene quaternary ammonium salt (HTPB-QAS) was prepared by acid catalytic method using hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB), epichlorohydrin and $w=33\%$ trimethylamine solution as starting materials and three boron fluoride ethyl ether complexes as the catalyst. The effects of material ratio, catalyst amount, ring-opening time and temperature, and ring-closing time on the conversion rate of hydroxyl group in HTPB were studied. HTPB-QAS was successfully synthesized with the conversion rate of hydroxyl group of 65.7% as confirmed by FT-IR and ^{1}H-NMR. By solution method and static method, HTPB-QAS was intercalated into Na-MMT to obtain HTPB and Na-MMT nanocomposites (HTPB-OMMT). XRD, SAXS, FT-IR and TEM results showed that HTPB-QAS was successfully inserted into Na-MMT layers, and TGA results showed that the thermal stability of the composites was improved obviously.

Key words: HTPB; macromolecular quaternary ammonium salt; montmorillonite; intercalation

---

收稿日期:2016-12-23
基金项目:国家自然科学基金(21506064)
作者简介:胡美玲(1990-),女,硕士生,研究方向为液体橡胶改性蒙脱土。
通信联系人:易红玲,E-mail:yihl@ecust.edu.cn

蒙脱土广泛应用于聚合物添加剂，有毒物质吸附剂以及催化剂、涂层剂等领域，被誉为“万能材料”。然而，天然蒙脱土层间含有大量无机离子，使其表现为亲水疏油性，不利于其在聚合物中的分散，因此使用前要进行有机改性。近年来，由于聚合物能够有效地改变蒙脱土的表面性质，被认为是蒙脱土最有效的有机化改性方法之一[1]。与一般的小分子改性剂相比，聚合物如聚丁二烯液体橡胶、液体丁腈橡胶等既能提高蒙脱土与聚合物基体的相容性，又能避免加入蒙脱土会对聚合物基体韧性、热稳定性等造成不利影响[2]。传统方法制备液体橡胶/蒙脱土纳米复合材料一般是先将钠基蒙脱土经小分子有机化改性，再通过原位聚合或直接混合等方式将液体橡胶引入[3-5]。原位聚合法反应条件苛刻，中间过程难以控制；直接混合的主要缺点是橡胶分子链和蒙脱土之间通过范德华力结合，相互作用力比较弱[6]，不利于复合改性剂协同作用的发挥。针对以上问题，可结合不同方法的优点，先对带有端官能团的液体橡胶进行端基改性合成大分子季铵盐，利用其层状的受限空间，在片层中原位引入纳米尺度的聚合物相，得到以化学键结合的有机无机纳米结构复合材料[7-9]。

本文采用酸催化法对端羟基聚丁二烯（HTPB）液体橡胶进行端基氨基化改性，合成大分子聚丁二烯液体橡胶季铵盐（HTPB-QAS），采用 FT-IR、^{1}H-NMR 表征中间体及 HTPB-QAS 的结构；再通过溶液法和静置法将 HTPB-QAS 插层到钠基蒙脱土层间中，通过 XRD、TGA 和 SEM 表征复合材料聚丁二烯液体橡胶-蒙脱土（HTPB-OMMT）的结构，并研究了 HTPB-QAS 的添加量及制备方法对 HTPB-OMMT 结构与性能的影响。

1　实验部分

1.1　实验原料

端羟基聚丁二烯（HTPB）：工业品，山东淄博齐龙化工有限公司，羟值 0.886 mmol/g；环氧氯丙烷（ECH）、对羟基苯甲醚（MEHQ）：上海阿拉丁生化科技有限公司；三氟化硼乙醚（$BF_3\cdot Et_2O$）、二甲苯、四氢呋喃（THF）、甲醇：上海国药集团试剂有限公司；氢氧化钠（NaOH）：上海凌峰化学试剂有限公司；三甲胺水溶液（TMA，w=33%）：永华化学科技（江苏）有限公司；钠基蒙脱土：浙江丰虹新材料有限公司，阳离子季铵交换容量（CEC）为 90 mmol/100 g；去离子水：自制。

1.2　仪器与表征

^{1}H-NMR 谱图采用 Bruker 公司的 400 MHz 核磁共振谱仪测定，四甲基硅烷（TMS）做内标；聚合物的红外光谱采用 Nicolet 公司的 Nicolet 6700 傅里叶光谱仪测定；X 射线衍射测试采用 Rigaku 公司的 D/max 2550V 型 X 射线衍射仪；小角 X 射线测试采用奥地利 Anton Paar 公司的 SAXSess mc2 型 X 射线散射仪（SAXS），样品中蒙脱土层间距用 Bragg 方程计算；热失重分析（TGA）采用美国 TA 公司生产的 Q500 型热重分析仪测定，温度范围为 30～600 ℃，N_2 保护，升温速率 10 ℃/min；TEM 分析采用日本 JEOL 公司的 JEM-2100 型透射式电子显微镜。

1.3　HTPB-QAS 的合成

1.3.1　概述　由于 HTPB 与 ECH 进行开环反应时，HTPB 上消耗一个羟基的同时会生成一个新的羟基，无法直接测定 HTPB 中羟基的转化率，并且在温度 40 ℃以及 NaOH 溶液条件下很容易闭环完全，重新形成环氧基。因此，本实验采用间接测量法，即先使聚丁二烯-氯丙醇（HTPB-CDPP）中的氯丙醇环化生成端环氧基聚丁二烯液体橡胶（HTPBE），再测定反应后环氧基的含量，间接确定 HTPB 中羟基的转化率（W），计算方法如式(1)所示。

$$W=\frac{W_0-W_1}{W_0} \tag{1}$$

其中，W_0、W_1 分别为 HTPB 开环反应前、后分子链上的环氧基含量，mmol/g。

三氟化硼乙醚（$BF_3\cdot Et_2O$）络合物具有催化活性较高、操作简单及反应过程容易控制等优点，两步法合成缩水甘油醚时多以此为催化剂[10]。本实验选取 $BF_3\cdot Et_2O$ 作为 HTPB 与 ECH 开环合成反应的催化剂，反应流程如图 1 所示。

1.3.2　HTPB-CDPP 的合成　将 HTPB 和 $BF_3\cdot Et_2O$ 溶入适量二甲苯后加入三口烧瓶中，升温至设定温度后滴加 ECH。控制滴加速度，保温反应 1 h。减压蒸馏除去大部分溶剂及 ECH，搅拌下缓慢加入大量甲醇中，生成乳白色黏稠物，并沉于底部。除去上层液体，用甲醇继续洗涤 5～6 次。60 ℃真空干燥 24 h，得到 HTPB-CDPP。

1.3.3　聚丁二烯环氧化物（HTPBE）的合成　取一定质量由 1.3.2 节制得的 HTPB-CDPP 溶于适量二甲苯后加入三口烧瓶中，升温至 40 ℃，缓慢滴加 w=40% NaOH 水溶液，使 NaOH 与 HTPB-CDPP 的物质的量之比为 1.5∶1，恒温反应 12 h。趁热抽滤，除去反应生成的 NaCl，其他步骤同 1.3.2 节，得

到 HTPBE。

1.3.4 HTPB-QAS 的合成 将制得的 HTPB-CDPP 和 MEHQ 以 1 000∶3 的质量比溶于适量二甲苯中，浓盐酸调节体系至中性，升温至60 ℃后逐滴加入 w=33% TMA 水溶液，使 TMA 与 HTPB-QAS 中环氧基的物质的量之比为 1.2∶1，60 ℃反应 4 h。按 1.3.2 节方法所示处理后得到 HTPB-QAS。

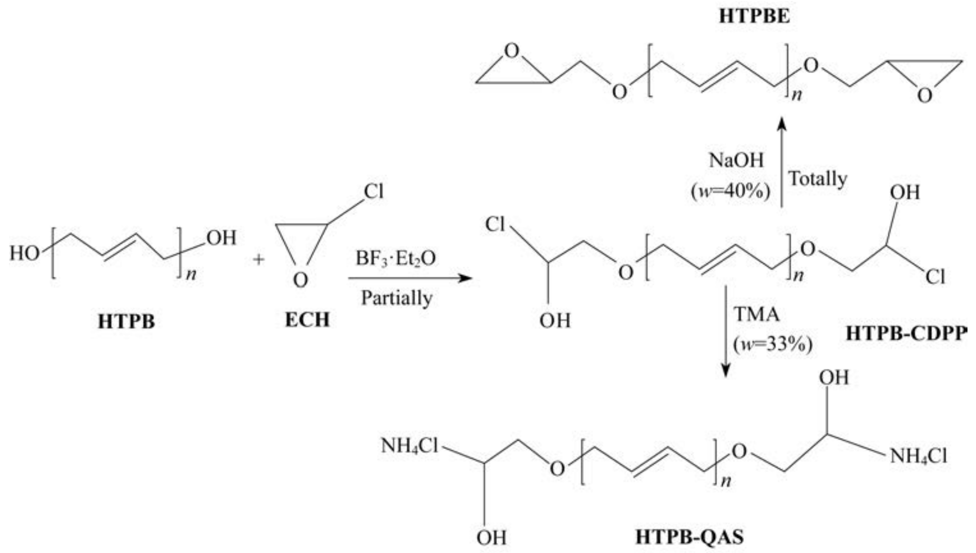


图1 HTPB-QAS 的合成流程图

Fig.1 Synthesis route of HTPB-QAS

1.4 环氧基含量的测定

按照 GB/T 4612—2008 测定 HTPBE 的环氧指数(I_E)，进而确定 HTPB 中羟基的转化率。环氧指数 I_E的计算方法如式(2)所示：

$$I_E=\frac{(V_1-V_0)\times\left(1-\frac{T-T_s}{1\ 000}\right)c}{m} \tag{2}$$

其中：V_1、V_0 分别为样品、空白实验所消耗的盐酸标准液体积，mL；c 为高氯酸标准溶液的浓度，mol/L；m 为样品质量，g；T 为反应温度，T_s 为室温，℃。

1.5 HTPB-OMMT 纳米复合材料的制备方法

1.5.1 溶液法 在带有冷凝及搅拌装置的三口烧瓶中加入钠基蒙脱土(Na-MMT)及 50 mL 去离子水，60 ℃下搅拌、过夜，制成悬浮液，逐滴加入 100 mL THF 继续搅拌 2 h。将一定质量 HTPB-QAS 溶于 20 mL THF 中，逐滴加入悬浮液，60 ℃搅拌处理 24 h。将得到的混合液在 9 000 r/min 下离心处理，去除上层清液，沉淀反复用 THF 及 THF/去离子水混合溶剂(V_{THF}∶V_{H_2O}=7∶3)洗涤，直至无游离 Cl^-(0.1 mol/L $AgNO_3$ 检测)。甲醇洗涤固体粗产物 3 次，60 ℃真空干燥 24 h，研磨，放入干燥器中备用。

1.5.2 静置法 将一定质量 Na-MMT 和 HTPB-QAS 手动搅拌 10 min 左右至宏观均匀，再超声处理 1 h。将混合物于 60 ℃下静置处理 48 h，得到 HTPB-OMMT 复合凝胶。

2 结果与讨论

2.1 HTPB 与 ECH 开环反应影响因素研究

2.1.1 单因素对羟基转化率的影响 各单因素对 HTPB 羟基转化率的影响结果如图 2 所示。本文所使用的因素指标大小与羟基转化率成正比，因此采用因素指标表示羟基转化率随不同单因素的变化关系。从图 2(a)可知，因素指标随 n(—OH)∶n(ECH)增大而迅速上升，当比值为 1∶4 时达到最大值，继续增大物料物质的量之比对因素指标几乎无影响。这是因为 ECH 用量较少时，HTPB 中的羟基不能反应完全，但若 ECH 过量太多，反应产物 HTPB-CDPP 会继续与 ECH 发生反应，生成多氯丙烷缩水甘油醚，导致羟基转化率反而减小。羟基转化率随催化剂添加量的变化关系如图 2(b)所示。因素指标随催化剂质量分数增加而增大，当催化剂添加质量分数为 3%时因素指标达到最大值，继续增加催化剂添加量导致反应过于剧烈，副反应增加，从而使因素指标快速减小。图 2(c)研究了温度对开环反应的影响，在 40～60 ℃内，因素指标随温度升高缓慢增加，80 ℃时达到最大值。从图 2(d)可以看出，开环时间对羟基转化率影响较小。最后研究了闭环时间对羟基转化率的影响，如图 2(e)所

示。因素指标随闭环反应时间延长而逐渐增加，4 h 后略有下降趋势。这是因为适当延长闭环时间能使氯丙基闭环完全，继续反应则会导致生成的端基甘油醚在碱性环境下水解[11]。

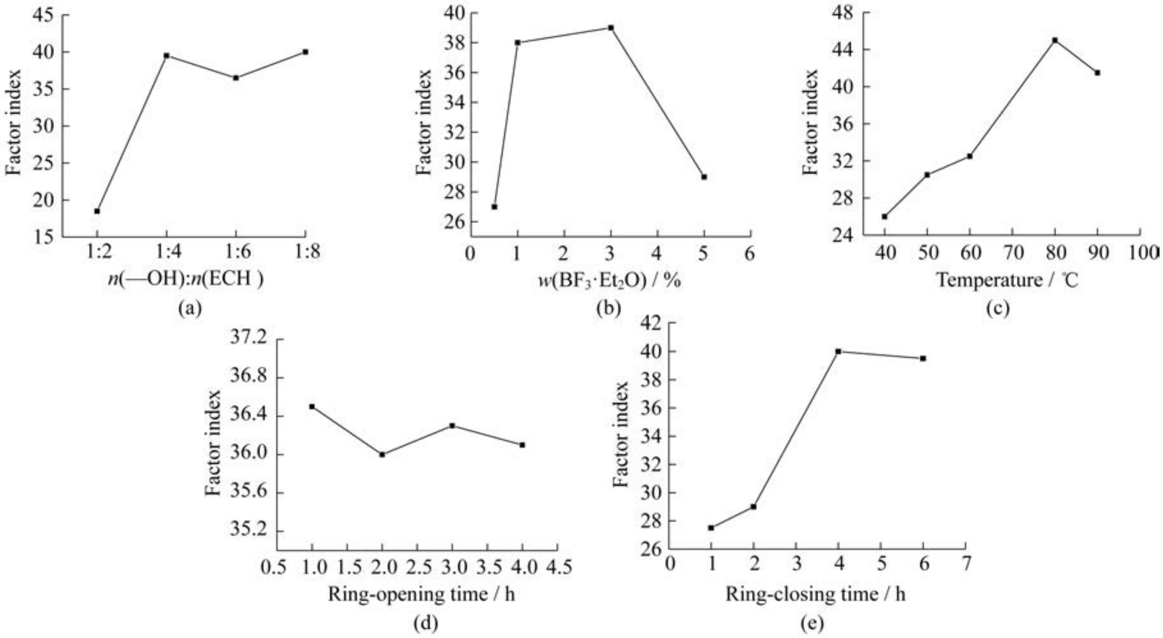


图 2　不同反应因素对 HTPB 与 ECH 开环反应中羟基转化率的影响

Fig. 2　Effects of different reaction factors on the conversion rate of hydroxyl group in the open loop reaction of HTPB and ECH

2.1.2　正交试验测试结果与分析　高分子链的端羟基较之小分子脂肪醇而言，羟基的含量及反应活性都较低，因此与 ECH 发生开环反应较为困难。为了最大程度提高羟基转化率，同时考虑到各因素之间可能存在交互作用，采用正交设计法安排试验，考察了不同因素的综合影响。针对 5 种单因素选取 4 种水平，按照 $L_{16}(4^5)$ 正交表进行一系列预试验，结果如表 1 所示。从该表中可看出，不同因素对羟基转化率的影响大小顺序为：A＞C＞E＞B＞D。工艺条件为 $A_4B_2C_3D_1E_2$ 与 $A_2B_3C_4D_1E_2$ 时，羟基转化率分别为 53.2%和 52.8%，二者较为接近。结合 2.1.1 节中的单因素影响规律，并经过补充试验验证，得出最佳工艺条件为：$BF_3 \cdot Et_2O$ 质量分数为 3%，开环温度 80 ℃，n(—OH)∶n(ECH)＝1∶8，40 ℃下闭环 4 h、开环 1 h，此时羟基转化率为 65.7%。

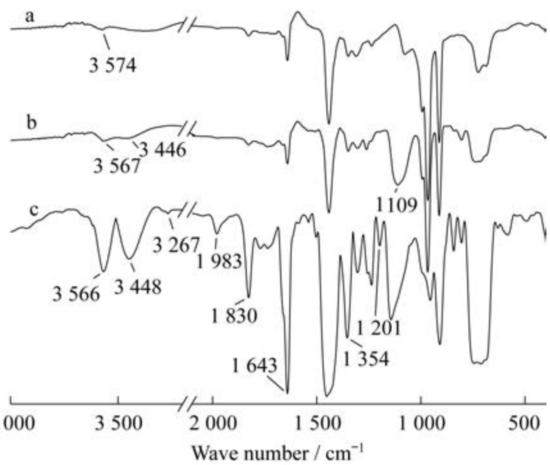


图 3　HTPB(a)，HTPB-CDPP(b)和 HTPB-QAS(c)的红外光谱图

Fig. 3　FT-IR spectra of HTPB (a)，HTPB-CDPP (b) and HTPB-QAS (c)

2.2　HTPB-QAS 结构表征与分析

2.2.1　HTPB-QAS 的 FT-IR 表征　图 3 为 HTPB、HTPB-CDPP 和 HTPB-QAS 的红外光谱图。1 109 cm^{-1}处为 C—O—C 伸缩振动吸收峰，说明—OH 与 ECH 进行开环反应生成 HTPB-CDPP。谱线 c 中 3 267、3 448 cm^{-1}和 3 566 cm^{-1}处为 3 种不同种类醇羟基的伸缩振动，其中 3 566 cm^{-1}处为新生成的羟基峰，1 201 cm^{-1}处的峰则为 $CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$ 基团 C—N 键的伸缩振动吸收峰，说明成功合成了大分子季铵盐 HTPB-QAS[12-13]。

2.2.2　HTPB-QAS 的^{1}H-NMR 表征　图 4 为 HTPB、HTPB-CDPP 及 HTPB-QAS 的核磁共振谱图。δ＝4.08 处的峰表示 HTPB 的羟基 H，谱线 b、c 相同位置处谱峰显著变弱，即 HTPB 上大部分的端羟基已参与反应，而 δ 为 3.94～4.01 处的峰表示羟基与环氧基开环反应后新生成的羟基上的 H，说明 HTPB 与 ECH 发生开环反应。δ＝2.99 处的峰表示 $N^+(CH_3)_3Cl^-$ 上的甲基 H；δ 为 3.56～3.66 和 δ 为 3.67～3.80 处的峰为 R—O—C 上取代亚甲基的峰[14]，说明成功合成 HTPB-QAS。

表1　HTPB羟基转化率正交试验结果

Table 1　Orthogonal test results of the conversion of HTPB hydroxyl groups

Run	n(—OH)∶n(ECH) (A)	$w(BF_3 \cdot Et_2O)$/% (B)	T/℃ (C)	t_1/h (D)	t_2/h (E)	I_E/(g·mmol^{-1})
1	1∶2	0.5	40	1	1	0.016 8
2	1∶2	1	50	2	2	0.103 7
3	1∶2	3	60	3	4	0.288 8
4	1∶2	5	70	4	6	0.248 1
5	1∶4	0.5	50	3	6	0.352 6
6	1∶4	1	40	4	4	0.366 8
7	1∶4	3	70	1	2	0.467 8
8	1∶4	5	60	2	1	0.221 5
9	1∶6	0.5	60	4	2	0.209 1
10	1∶6	1	70	3	1	0.420 9
11	1∶6	3	40	2	6	0.326 9
12	1∶6	5	50	1	4	0.350 9
13	1∶8	0.5	70	2	4	0.417 3
14	1∶8	1	60	1	6	0.474 9
15	1∶8	3	50	4	1	0.293 3
16	1∶8	5	40	3	2	0.232 1
Ⅰ$_1$	0.164	0.249	0.236	0.328	0.238	
Ⅱ$_2$	0.352	0.342	0.275	0.267	0.253	
Ⅲ$_3$	0.327	0.344	0.299	0.324	0.356	
Ⅳ$_4$	0.354	0.263	0.389	0.279	0.351	
R	0.190	0.095	0.153	0.061	0.118	

T: Ring-opening reaction temperature; t_1: Ring-opening reaction time; t_2: Ring-closing reaction time

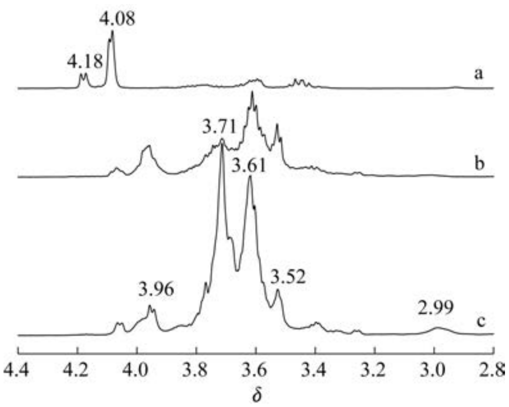


图4　HTPB(a)，HTPB-CDPP(b)和HTPB-QAS(c)的^{1}H-NMR谱图

Fig. 4　^{1}H-NMR spectra of HTPB (a), HTPB-CDPP (b) and HTPB-QAS (c)

2.3　HTPB-OMMT纳米复合材料的结构表征

2.3.1　*HTPB-QAS添加量对HTPB-OMMT的影响*　溶液法制备HTPB-OMMT复合材料，采用XRD研究了HTPB-QAS添加量(以HTPB-OMMT分子上的季铵基团是Na-MMT上阳离子可交换数量(CEC，mmol/100 g)的倍数表示)对蒙脱土层间距的影响，如图5和表2所示。当HTPB-QAS添加量较小(≤1.0CEC)时，蒙脱土层间距(d)随液体橡胶添加量的增加而增大，当HTPB-QAS添加量为1.0CEC时，d达到最大值1.54 nm(根据布拉格方程$2d\sin\theta=\lambda$计算，其中θ为入射角，λ为入射波长)，继续增加HTPB-QAS添加量，则蒙脱土层间距略有缩小的趋势。这是由于蒙脱土上阳离子交换达到饱和后，继续增加HTPB-QAS添加量，蒙脱土颗粒表面开始吸附并造成絮凝沉淀，阻碍橡胶分子链进入蒙脱土片层间，从而影响插层效果[15]。

2.3.2　*HTPB-OMMT制备方法对蒙脱土层间距的影响*　采用溶液法和静置法两种不同的方法制备HTPB-OMMT纳米复合材料，分别用XRD与SAXS表征溶液法和静置法对插层效果的影响，如图6所示。当HTPB-QAS添加量均为2.0CEC时，溶液法中蒙脱土层间距为1.52 nm；静置法中未出现明显散射峰，只在$2\theta=0.8°$附近出现很微弱的

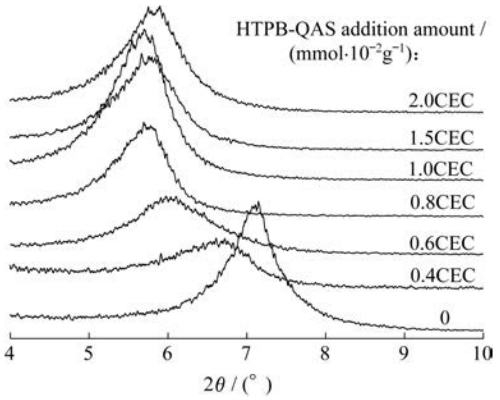


图 5　HTPB-QAS 添加量不同时钠基蒙脱土的 XRD 谱图

Fig. 5　XRD spectra of Na-MMT with different addition amounts of HTPB-QAS

表 2　蒙脱土层间距随 HTPB-QAS 添加量的变化

Table 2　Change of montmorillonite interlayer spacing HTPB-QAS with HTPB-QAS addition amount

Addition amount/(mmol · 10^{-2} g^{-1})	d/nm	Δd/nm
0	1.23	—
0.4CEC	1.33	0.10
0.6CEC	1.45	0.22
0.8CEC	1.53	0.30
1.0CEC	1.54	0.31
1.5CEC	1.53	0.30
2.0CEC	1.52	0.28

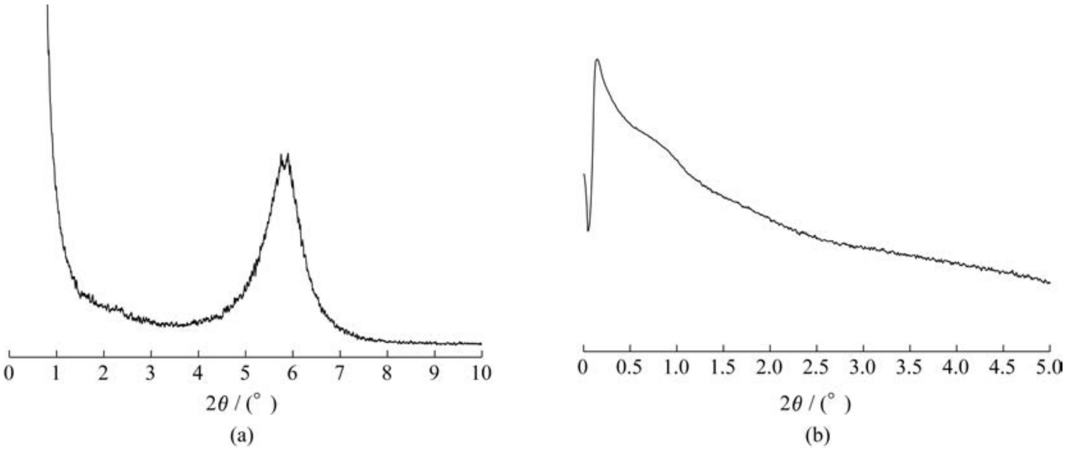


图 6　(a)溶液法的 XRD 谱图;(b)静置法的 SAXS 谱图

Fig. 6　(a) XRD spectra of solution-intercalating method; (b) SAXS spectra of static-placing method

“包子”峰,说明大部分蒙脱土片层实现了剥离,剩余小部分蒙脱土层间距也较大。

对比两种方法可知,复合材料制备方法不同,HTPB-QAS 分子链在蒙脱土片层中的排布方式也不同。有机阳离子替换蒙脱土层间无机阳离子后,在片层间以平卧单层、平卧双层、半倾斜排列及脂肪链复合物等形式存在[16]。凝胶渗透色谱法(GPC)测得 HTPB-QAS 的数均分子量为 2 237,经计算可知,分子链厚度为 0.27 nm 左右,长度在 15～20 nm 内,因此溶液法中 HTPB-QAS 在蒙脱土片层中形成单层平躺结构;静置法中 HTPB-QAS 分子链以半倾斜方式存在,或 HTPB-QAS 分子链一端连接在蒙脱土片层上,且蒙脱土片层以剥离态存在。这可能是因为以溶液法制备时,聚丁二烯分子链呈舒展状,在蒙脱土层间距很小时,分子链只能以平躺的方式进入片层;静置法制备时,蒙脱土分散在 HTPB-QAS 凝胶中,HTPB-QAS 以复杂的团簇状结构存在,该种结构有助于片层的剥离,因此能产生更好的插层效果[17]。

2.3.3　HTPB-OMMT 的 FT-IR 表征　采用 FT-IR 对 Na-MMT、HTPB-QAS 和 HTPB-OMMT 进行结构表征,如图 7 所示。HTPB-OMMT 谱线同时包含 Na-MMT 和 HTPB-QAS 的特征吸收峰:1 038 cm^{-1} 及 400～800 cm^{-1} 处为蒙脱土的特征吸收峰[18-19];除此之外,2 925、1 825 cm^{-1} 处为长链烷基特征吸收峰,1 231 cm^{-1} 及 1 445 cm^{-1} 处为季铵盐有机基团吸收峰。结合 XRD 曲线可知,HTPB-QAS 分子链已插入蒙脱土层间。

2.3.4　TEM 分析　为进一步验证钠基蒙脱土经 HTPB-QAS 插层后的效果,采用 TEM 观察了 Na-MMT 和 HTPB-OMMT 的微观结构,结果如图 8 所示。从图 8(a)可看出,Na-MMT 在乙醇中的分散性比较差,整体呈直径 100 nm 左右的团聚体。经 HTPB-OMMT 插层处理后,蒙脱土初级粒子的厚度约 20 nm,以独立的形式分散于聚丁二烯液体橡胶基体中(蒙脱土周围白色及灰色区域)。有机蒙脱土 HTPB-OMMT 的片层虽未完全撑开,但在高放大倍数下,仍能看出蒙脱土层间距有所增大,为 HTPB-QAS 插入蒙脱土片层提供了有力证据。

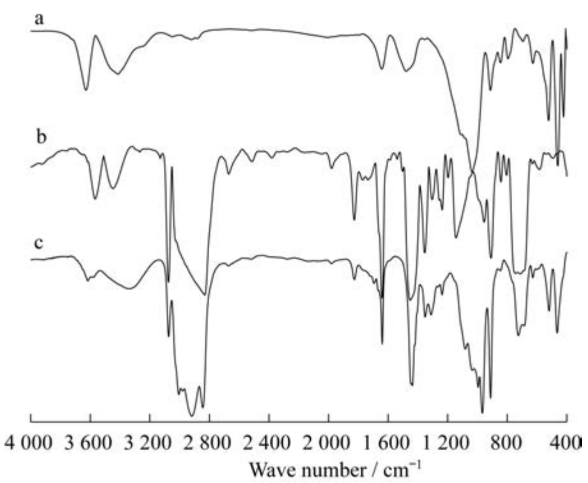


图7 Na-MMT(a),HTPB-QAS(b)和 HTPB-OMMT(c)的 FT-IR 谱图

Fig. 7 FT-IR spectra of Na-MMT (a), HTPB-QAS (b) and HTPB-OMMT (c)

2.4 HTPB-QAS 对 HTPB-OMMT 热稳定性的影响

采用TGA表征HTPB-QAS不同添加量对HTPB-OMMT纳米复合材料热稳定性的影响,如图9所示。从图9(a)中可看出,HTPB-QAS出现两个失重阶段:第1阶段为295～400 ℃,这是HTPB某些较弱的键断裂,同时出现分子间的反应活性中心,导致失重;第2阶段为400～515 ℃,第1阶段所形成的活性中心不断引发,短时间内传遍整个高分子链,使之裂解成小分子碎片,进一步热分解而失重[20]。从图9(b)中可看出,HTPB-OMMT的初始失重阶段为30～100 ℃,应为吸附水和未除尽的溶剂[21],并且只在515～585 ℃出现一个热分解阶段,比HTPB-QAS对应阶段提高115 ℃左右。HTPB-QAS插入到Na-MMT片层间后,分子链与蒙脱土片层以化学键结合,HTPB-QAS分子链上较弱的键也因此增强,分解需消耗更多能量,从而起始分解温度升高。同时,HTPB-OMMT最大热分解速率及其所需温度均随HTPB-QAS添加量的增加而提高(见图9(b)),说明HTPB-QAS有利于提高复合材料的热稳定性。

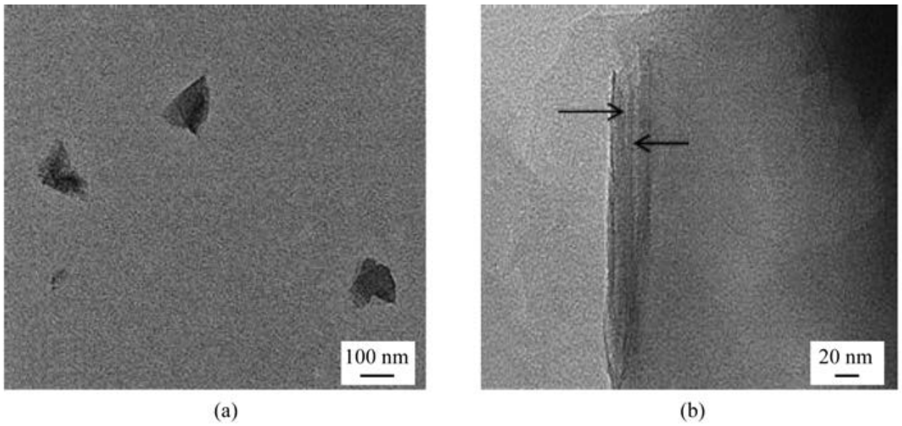
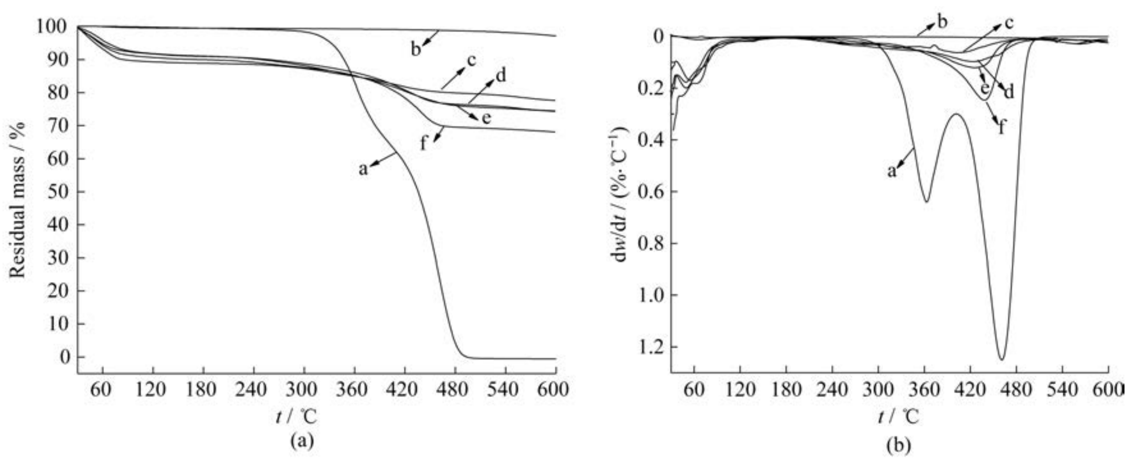


图8 TEM图:(a)Na-MMT;(b)HTPB-OMMT

Fig. 8 TEM of (a) Na-MMT and (b) HTPB-OMMT



a—HTPB-QAS; HTPB-QAS addition amount/(mmol·10^{-2} g^{-1}): b—0; c—0.8CEC; d—1.0CEC; e—1.5CEC; f—2.0CEC

图9 HTPB-QAS添加量对HTPB-OMMT复合材料热稳定性的影响

Fig. 9 Effect of HTPB-QAS addition amount on the thermal stability of HTPB-OMMT composites

3 结　论

（1）以三氟化硼乙醚络合物（$BF_3 \cdot Et_2O$）为催化剂，采用正交设计法安排试验，合成大分子聚丁二烯液体橡胶季胺盐（HTPB-QAS）。环氧指数（I_E）测试结果表明，HTPB-QAS 最佳工艺条件为：催化剂质量分数 3%、开环温度 80 ℃、物料物质的量之比 1∶8，40 ℃下闭环 4 h、开环 1 h，此时羟基转化率为 65.7%。

（2）XRD、SAXS、FT-IR 及 TEM 测试结果表明，HTPB-QAS 成功插入钠基蒙脱土片层中。不同 HTPB-OMMT 制备方法对蒙脱土层间距及 HTPB-QAS 分子链排布方式影响较大。

（3）TGA 测试结果表明，与 HTPB-QAS 相比，HTPB-OMMT 纳米复合材料初始热分解温度提高 115 ℃；同时，复合材料最大热失重速率及其所需温度均随 HTPB-QAS 添加量增加而逐渐增大或升高，HTPB-QAS 有利于提高复合材料的热稳定性。

参考文献：

[1] LIU P. Polymer modified clay minerals：A review [J]. Applied Clay Science，2007，38(s1-2)：64-76.

[2] 王锦成，郝文莉，郑晓昱，等. 季铵盐超支化改性及其在蒙脱土中的应用[J]. 上海工程技术大学学报，2011，25(2)：97-100.

[3] POURHOSSAINI M R，RAZZAGHI K M. Grafting hydroxy-terminated polybutadiene onto nanosilica surface for styrene butadiene rubber compounds [J]. Journal of Applied Polymer Science，2012，124(6)：4721-4728.

[4] 朱建君，郭鹏，黄克靖，等. 聚丁二烯/黏土纳米复合凝胶的流变行为研究[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版)，2011，24(1)：115-119.

[5] 陈月辉，王锦成，金峥杰，等. 有机蒙脱土/聚氨酯/端羟基聚丁二烯液体橡胶纳米复合材料的制备[J]. 合成橡胶工业，2009，32(1)：67-69.

[6] CHEN R，PENG F，SU S. Synthesis and characterization of novel swelling tunable oligomeric poly(styrene-*co*-acrylamide) modified clays[J]. Journal of Applied Polymer Science，2008，108(4)：2712-2717.

[7] 王锦成，杨科，郑晓昱. 蒙脱土的有机化改性及其结构与性能研究[J]. 化工矿物与加工，2010，39(7)：11-13.

[8] SANTHANA Gopala Krishnan，KAVITHA Ayyaswamy，NAYAK S K. Hydroxy terminated polybutadiene：Chemical modifications and applications [J]. Journal of Macromolecular Science：Part A，2013，50(50)：128-138.

[9] ZHENG N，JIE S，LI B. Synthesis，chemical modifications and applications of hydroxyl-terminated polybutadiene [J]. Progress in Chemistry，2016，28(5)：665-672.

[10] 丁伟，景慧，于涛，等. 2-辛基十二烷基缩水甘油醚的合成[J]. 西南石油大学学报(自然科学版)，2011，33(1)：144-146.

[11] 张娅，许涌深，邱守季，等. 乙二醇二缩水甘油醚的合成及表征[J]. 化学工业与工程，2014，31(5)：31-36.

[12] 苏玲，张丽华，汪存东. 聚乙二醇/环氧氯丙烷多羟基聚醚的合成及表征[J]. 化学推进剂与高分子材料，2013，11(5)：66-69.

[13] 刘琼琼. 高分子季铵盐的合成、表征及其对细菌和真菌的抑制特性研究[D]. 广州：华南理工大学，2014.

[14] OYERVIDES M E，POLLET E，ULRICH G，*et al*. Original method for synthesis of chitosan-based antimicrobial agent by quaternary ammonium grafting [J]. Carbohydrate Polymers，2017，157(10)：1922-1932.

[15] 李立新，李婧，李蓉，等. 蒙脱土-氨基树脂纳米复合材料的制备及表征[J]. 四川大学学报(工程科学版)，2008，40(4)：98-102.

[16] MORONTA A，FERRER V，QUERO J，*et al*. Influence of preparation method on the catalytic properties of acid-activated tetramethylammonium-exchanged clays[J]. Applied Catalysis A：General，2002，230(1/2)：127-135.

[17] SINGH C，BALAZS A C. Effect of polymer architecture on the miscibility of polymer/clay mixtures [J]. Polymer International，2000，49(5)：469-471.

[18] 法默. 矿物的红外光谱[M]. 北京：科学出版社，1982.

[19] 董前年，章于川，张彩云，等. 4-(6-胺基己氧基)-4′-氰基联苯蒙脱土插层材料的制备与表征[J]. 应用科技，2006，33(7)：48-50.

[20] 张德元，杜廷发，童乙青. 端羟基聚丁二烯(HTPB)的热分解研究[J]. 推进技术，1987(5)：54-59，81.

[21] 谢友利，张猛，周永红，等. 硬脂酸酯季铵盐插层蒙脱土的制备及表征[J]. 非金属矿，2012，35(6)：4-5.