

# 利用蒙脱土制备尼龙纳米复合材料的研究进展

程晓春, 金叶玲

(淮阴工学院化工系, 江苏 淮安 223001)

**摘要** 综述了国内利用蒙脱土制备尼龙纳米复合材料的研究进展,总结了蒙脱土表面改性和尼龙/蒙脱土纳米复合材料制备技术。由于尼龙/蒙脱土纳米复合材料具有常规尼龙复合物所没有的结构和更优异的物理机械性能,在众多领域显示出广阔的应用前景。

**关键词** 纳米复合材料;尼龙;蒙脱土;插层复合

中图分类号:TB332;TB383 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2005)05-0027-05

近年来,以无机粘土矿物为分散相、聚合物为基体研制的聚合物/粘土纳米复合材料正在成为材料科学的一支新秀,其中研究最多的是利用蒙脱土(montmorillonite MMT)制备尼龙纳米复合材料。作为层状硅酸盐粘土的蒙脱土具有独特的天然的纳米片层结构,通过与尼龙工程塑料插层复合(Intercalation Compounding)赋予了新材料具有常规尼龙复合物所没有的结构、形态和许多优异的物理力学性能,因而显示出重要的科学意义和应用前景,已引起人们的广泛关注。

## 1 蒙脱土的结构特征及表面改性

### 1.1 蒙脱土的结构特征

蒙脱土是层状硅酸盐粘土矿物的一种,其基本结构单元是由一片铝氧八面体夹在两片硅氧四面体之间,靠共用氧原子而形成的层状结构。这种四面体和八面体的紧密堆积结构具有高度有序的晶格排列,每一个片层的厚度约为 1nm,长和宽各约为 100nm。

由于硅氧四面体中的部分  $\text{Si}^{4+}$  和铝氧八面体中的部分  $\text{Al}^{3+}$  被  $\text{Mg}^{2+}$  所同晶置换,因此在其片层表面产生了过剩的负电荷。为了保持电中性,这些过剩的负电荷通过层间吸附的阳离子来补偿。蒙脱土片层通常吸附有  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等水合阳离子,它们很

## Treatment and Resourceful Disposal of Copper Slag

ZHANG Lin-nan, ZHANG Li, WANG Ming-Yu, SUI Zhi-tong

(Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

**Abstract** Chemical compositions and mineral components in some copper smelting slags were summarized, several methods for treatment of the slags were introduced. A new method which can utilize both resources of copper and iron is proposed, the mechanism of the selective precipitation method is also discussed.

**Key words** Copper slag; Resourceful disposal; Impoverishment; Selective precipitation

收稿日期 2004-12-04

**作者简介** 程晓春(1962 - ),男,高级工程师,南京工业大学在读博士生,主要从事复合材料的制备及应用研究。  
万方数据

容易与无机金属离子、有机阳离子型表面活性剂和阳离子染料等进行阳离子交换,从而使层间距发生了变化。

蒙脱土具有较大的初始层间距以及可交换的层间阳离子,这些结构特征使得利用离子交换的方式可以将蒙脱土层间距扩大到能够允许聚合物分子链插入,从而有可能制备出性能优异的插层纳米复合材料。

### 1.2 蒙脱土表面改性

蒙脱土片层结构表现出亲水性质而难以直接将亲油性单体或高分子插层进入硅酸盐片层中间,因此在制备聚合物/蒙脱土纳米复合材料时,必须进行蒙脱土的表面改性,即有机化处理,以改善其与聚合物基体之间的相容性。

蒙脱土对有机阳离子有特殊的亲和作用,有机阳离子可替代晶层表面的交换性阳离子,并定量地固定在晶层表面,形成有机蒙脱土复合体。表面改性的结果降低了表面能,使得蒙脱土层间距增大,层间微环境改善,表面被长碳链或芳环等有机组分覆盖,从亲水性转变成亲油性,在有机溶剂中具有膨胀能力和触变效应。

制备尼龙/蒙脱土纳米复合材料采用的表面改性剂应容易进入蒙脱土晶片间的纳米空间,并能显著增大晶片间层间距,能与聚合物单体或高分子链产生物理或化学作用,以增强粘土片层与聚合物两相间的界面粘结,提高复合材料的性能。烷基铵盐、季铵盐、吡啶类衍生物和其他阳离子型表面活性剂被用于蒙脱土的表面改性研究,取得了很好的效果。

## 2 尼龙/蒙脱土纳米复合材料的研制

### 2.1 原位聚合法制备尼龙/蒙脱土纳米复合材料

尼龙6/蒙脱土纳米复合材料是最早被制备出来的聚合物基粘土纳米复合材料,而

制备这种纳米复合材料所采用的工艺是单体插层原位聚合法。首先将单体己内酰胺分散、插层(插入经表面改性处理后的蒙脱土层状硅酸盐片层之间),然后原位聚合,利用聚合时放出的大量热量,克服硅酸盐片层间的库仑力,使其剥离,从而实现高分子与粘土在纳米尺度上的复合。

最早用来制备尼龙6/蒙脱土纳米复合材料的方法是“两步法”工艺<sup>[1]</sup>:第一步进行蒙脱土浸润膨胀化处理,所采用的表面改性剂为12~18烷基氨基酸,第二步是己内酰胺单体插入层状硅酸盐片层之间后再进行原位聚合反应。聚合过程中,蒙脱土的平均粒径由原来的50 $\mu\text{m}$ 解离为40nm,均匀分散于尼龙6基体中。但是使用两步法制备尼龙6/蒙脱土纳米复合材料有明显的缺点,要对原始粘土进行有机化、膨胀化处理,就需要在己内酰胺原位聚合的设备之外增加粘土的有机化加工设备,处理后的有机粘土与己内酰胺单体熔体的混合体系流动性不佳,使有机粘土不易均匀分散在己内酰胺单体的熔体内。

为了克服上述困难,中国科学院化学研究所李强等<sup>[2]</sup>研究开发出了实用的尼龙6/蒙脱土纳米复合材料“一步法”制备工艺,将蒙脱土阳离子交换、己内酰胺单体插层以及单体聚合在同一个分散体系中完成,在不降低产品性能的前提下缩短了工艺流程,降低了成本。首先蒙脱土在水中的分散和己内酰胺单体在水中的溶解、质子化分别进行,使溶剂小分子充分地进入蒙脱土的层间,同时使己内酰胺单体充分水解并质子化。当两者在高速搅拌的条件下混合均匀形成稳定的胶体体系时,质子化的6-氨基己酸非常容易与蒙脱土层间的钠离子进行阳离子交换,与己内酰胺单体同时进入蒙脱土层间,置换出层间存在的可交换阳离子和溶剂小分子。在这样的反应条件下,不需要精确地控制粘土的阳离子交换容量、聚合反应条件等参数,就可以相当容易地进行原位聚合反应,制备出尼

龙 6/蒙脱土纳米复合材料。

中国科学院金属研究所王娜、张劲松等<sup>[3]</sup>研究了尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的合成新方法,利用微波加热法将天然钠基土转化为镍基土,通过配位理论把尼龙 6 单体引入蒙脱土层间,再使其在层间聚合制得尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料,省去粘土有机化过程,大幅度降低成本,简化工艺流程,有一定的实用性,有利于工业化。

北京化工大学材料科学与工程学院余鼎声、张楠等<sup>[4]</sup>研究了 MC 尼龙/蒙脱土纳米复合材料的合成,己内酰胺在氢氧化钠催化剂和异氰酸酯助催化剂的存在下,采用季胺盐改性的蒙脱土由阴离子开环原位聚合法制备了复合材料,南京理工大学化工学院陈海群、王海靖等<sup>[5]</sup>利用十六烷基三甲基溴化铵在水相中插层蒙脱土,再利用硅烷偶联剂 KH550 与蒙脱土发生反应制得有机蒙脱土, KH550 进入蒙脱土层间并与其层间羟基发生反应,用该有机蒙脱土成功制备了 MC 尼龙/蒙脱土纳米复合材料。四川大学高分子材料科学与工程系张琴、盛兆碧等<sup>[6]</sup>使用经硅烷偶联剂改性的蒙脱土也成功制备了热变形温度和硬度提高的纳米级复合材料。

郑州大学材料工程系王留阳、何素芹等<sup>[7]</sup>通过将尼龙 1010 和有机蒙脱土研磨后按一定的质量配比混合均匀,加入适量的己内酰胺、1,6-己二胺、亚磷酸及引发剂 6-氨基己酸,在二氧化碳气体保护下原位聚合制得尼龙 1010/蒙脱土纳米复合材料。

## 2.2 熔融插层法制备尼龙/蒙脱土纳米复合材料

同原位聚合法一样,聚合物熔融插层法也是制备尼龙/蒙脱土纳米复合材料的有效方法。将聚合物熔体与蒙脱土混合,利用化学力或热力学作用使层状硅酸盐剥离成纳米尺度的片层并均匀分散在聚合物基体中。热力学分析认为该过程是焓驱动,因而必须加强聚合物与蒙脱土间的相互作用以补偿整个

体系熵值的减少。

中国科学院化学研究所刘立敏等<sup>[8]</sup>报道了熔融插层法制备尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料。首先采用烷基季铵盐对天然蒙脱土进行有机化处理得到有机粘土,使用高速搅拌装置将有机粘土与尼龙 6 树脂粒料混合均匀,然后使用具有四段加热的双螺杆挤出机将混合好的物料挤出、造粒,螺杆转速设定为 30r/min;从加料斗到挤出模头四段温区的加热温度分别为 180℃、210℃、230℃、220℃;加工过程中,有机粘土的平均颗粒约为 7μm。在熔体插层的第一阶段,即双螺杆挤出机的熔融、输送和第一剪切段,尼龙 6 分子插入粘土层中形成插层型纳米复合材料,插层型纳米复合材料再经过剪切分散段后,就可进一步形成剥离型尼龙 6/粘土纳米复合材料。实验结果表明,上述材料的性能与原位聚合法制得的材料基本相同,说明聚合物熔体插层具有更广泛的适用性。

东华大学材料学院赵明、潘湘庆等<sup>[9]</sup>研究开发了反应型双螺杆挤出的尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料,其单体聚合反应和熔融插层复合同时也在双螺杆挤出机中进行。己内酰胺和一定量的己内酰胺钠盐在预处理釜中抽真空并搅拌,升温至 100℃使单体熔融,加入经十六烷基三甲基氯化铵表面改性的蒙脱土,抽真空 2h 后加入一定量的活化剂甲苯二异氰酸酯。通过计量泵定量喂入进料口,并在双螺杆的不同部位分别完成物料的输送、聚合引发、增长、终止和脱除残留单体,然后聚合物通过口模挤出,在水槽中冷却定型,最后经切粒机造粒。双螺杆挤出机采用螺纹块组合设计,选择适当的螺杆元件组合改变物料在挤出机中的停留时间和剪切程度使反应顺利完成。

郑州大学材料工程系王留阳、何素芹等<sup>[10]</sup>利用熔体插层法制备了尼龙 66/蒙脱土纳米复合材料。将充分干燥的尼龙 66 切片和有机蒙脱土在捏合机中搅匀,在搅拌的

同时加入液体石蜡等各种助剂,然后经双螺杆挤出机挤出造粒,在 85℃ 下真空干燥 15h。有机蒙脱土与尼龙 66 经过熔融插层复合后,其片层发生剥离,以纳米片层分散于尼龙 66 中,材料的各项力学性能均有提高,其中冲击强度提高最为显著。

华北工学院李迎春、胡国胜等<sup>[11]</sup>将蒙脱土通过熔融插层法填充到尼龙 11 基体中,实现蒙脱土和尼龙 11 在纳米尺度上的复合。这种复合材料不仅保持尼龙 11 优良的耐油性,还具有优异的力学性能和耐热性,且其阻隔性能及耐候性均有所提高。

华南理工大学高分子系熊红兵、章永化等<sup>[12]</sup>报道了用熔融插层法制备尼龙 6-聚乙炔合金/蒙脱土纳米复合材料。在有机蒙脱土质量分数为 4%~6% 时,蒙脱土被剥离成片层分散在基体中,进一步提高蒙脱土质量分数达 10% 时,蒙脱土为部分剥离和部分插层。

### 3 尼龙/蒙脱土纳米复合材料结构表征和性能

#### 3.1 尼龙/蒙脱土纳米复合材料结构表征

尼龙/蒙脱土纳米复合材料具有与一般的填充复合物不同的微观结构,主要表现在蒙脱土的硅酸盐片层间距的变化上,可以用 X 射线衍射(XRD)、透明电镜(TEM)等来表征这种层间距的变化。由于尼龙高分子链与蒙脱土片层间阳离子及片层表面的相互作用而引起的高分子链行为的变化可以用示差扫描量热法(DSC)、热失重分析(TGA)、红外光谱(FTIR)、固体核磁共振(NMR)等来表征。

#### 3.2 尼龙/蒙脱土纳米复合材料物理力学性能

作为结构材料,尼龙/蒙脱土纳米复合材料的物理力学性能与常规聚合物基复合材料相比,具有许多优点:

(1)比传统的纤维、矿物聚合填充体系质量轻,只需很少质量分数的填料即可具有很高的强度、韧性及阻隔性能。

(2)尼龙/蒙脱土纳米复合材料具有优良的热稳定性及尺寸稳定性。

(3)力学性能有望优于纤维增强聚合物体系,因为层状硅酸盐可以在二维方向上起到增强作用,无需特殊的层压处理。

(4)尼龙/蒙脱土纳米复合材料膜由于硅酸盐片层平面取向,因此有优异的阻隔性能,有可能取代聚合物金属箔复合物,且容易回收。

### 4 尼龙/蒙脱土纳米复合材料应用前景

由于尼龙/蒙脱土纳米复合材料性能优良,因此具有崭新的应用前景,可广泛地应用于航空、汽车、家电、电子等行业作为新型高性能工程塑料。

我国是世界上三大蒙脱土生产国之一,有大量的蒙脱土资源,其中以浙江、河北、内蒙古、广东等地为代表的天然粘土矿质量优良。在尼龙/蒙脱土纳米复合材料的制备中充分利用这些矿产资源,将会产生很好的经济效益和社会效益。

#### 参考文献:

- [1]魏京华. 尼龙纳米复合材料的产品开发进展[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(4): 67~70.
- [2]李强,赵竹第,欧玉春,等. 尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的结晶行为[J]. 高分子学报, 1997(2): 188~193.
- [3]王娜,张劲松,田一光,等. 尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的合成新方法[J]. 应用化工, 2003, 32(2): 9~12.
- [4]余鼎声,张楠,徐日炜,等. 阴离子开环原位聚合法制备尼龙 6/蒙脱土混杂复合材料[J]. 北京化工大学学报, 2000, 27(4): 32~35.
- [5]陈海群,王海靖,朱俊武,等. 偶联剂 KH-550 修饰蒙脱土及 MC 尼龙/蒙脱土复合材料的制备与性能研究[J]. 中国塑料, 2004, 18(4): 80~85.
- [6]张琴,盛兆碧,傅小龙,等. MC 尼龙/蒙脱土复合材料的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 1999, 27

# 含砷矿产开发中砷害防治现状

朱昌洛, 沈明伟, 李华伦

(中国地质科学院成都矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

**摘要** 根据含砷矿产开发中砷的走向, 介绍了含砷“三废”治理的现状和技术参数, 比较了各种处理方案的安全性, 指明了今后砷害治理的发展趋势, 并提出了进一步防治砷害的措施。

**关键词** 砷; 环保; 防治技术

**中图分类号** X758 **文献标识码** A **文章编号** 1000-653X(2005)05-0031-04

## 1 前言

砷是一种非金属性比金属性略强的一种

元素, 故称元素砷或金属砷。一方面, 砷是剧毒物质, 人体摄入 0.1 ~ 0.2g 就可致死; 含砷废渣、废气、废水若处理不当, 会污染环境。

(11) 9 ~ 11.

[7] 王留阳, 何素芹, 郝留成, 等. 尼龙 1010/蒙脱土纳米复合材料的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 62 ~ 65.

[8] 刘立敏, 乔放, 朱晓光, 等. 熔体插层制备尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的性能表征[J]. 高分子学报, 1998(3): 304 ~ 310.

[9] 赵明, 潘湘庆, 王依民. 反应挤出聚酰胺 6/蒙脱土纳米复合材料的双螺杆螺杆元件组合设计[J]. 中国塑料, 2004, 18(6): 97 ~ 100.

[10] 王留阳, 何素芹, 朱诚身, 等. 尼龙 66/蒙脱土纳米复合材料的制备与表征[J]. 中国塑料, 2001, 15(10): 23 ~ 26.

[11] 李迎春, 胡国胜, 朱华, 等. 尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料的研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(6): 11 ~ 13.

[12] 熊红兵, 章永化, 陈守明, 等. 尼龙 6-聚乙烯合金/蒙脱土纳米复合材料的制备与物理机械性能[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(5): 313.

## Advances in the Study on Nylon Nanocomposites Prepared with Montmorillonite

CHENG Xiao-chun, JIN Ye-ling

(Huaiyin Institute of Technology, Huaian, Jiangsu, China)

**Abstract** The recent domestic developments in the study on nylon nanocomposites prepared by montmorillonite are reviewed. The technologies for surface modification of montmorillonite and preparation of nylon/montmorillonite nanocomposites are also summarized. Nylon/montmorillonite nanocomposites possess unique structures as well as excellent mechanical properties that their conventional counterparts don't have, so it can be expected that it would be widely used in a lot of fields in the future.

**Key words** Nanocomposites; Nylon; Montmorillonite; Intercalation compounding

收稿日期 2004-11-16

作者简介: 朱昌洛 (1962 - ), 男, 副研究员, 长期从事湿法冶金研究工作。