

黏土矿物疏水改性研究现状及发展

高丽娜¹, 闵凡飞², 彭陈亮³, 李洪亮⁴, 王雷⁵

(安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001)

摘要:黏土矿物可广泛用于有机高分子材料和复合材料,黏土矿物疏水改性是黏土矿物最重要的深加工技术之一,疏水改性后的黏土矿物有着更广泛的应用前景。介绍了黏土疏水改性的改性方法、工艺、改性药剂、改性设备、改性效果表征的研究现状及存在问题,提出了黏土矿物疏水改性技术发展方向,为黏土矿物的应用提供参考依据。

关键词:黏土矿物;疏水改性;表面改性剂;设备;工艺

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2014.01.005

中图分类号:TD973 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2014)01-0020-05

我国黏土矿物资源丰富,是经济价值和应用价值较高的非金属矿产资源之一,其主要包括高岭石、蒙脱石、伊利石和绢云母等矿物。黏土矿物可广泛用于有机高分子材料和复合材料以及油漆、涂料、胶粘剂的颜料、填料,其主要作用是增量、增强和赋予功能;也可用于环境保护和造纸业等领域,例如处理含有有机物的废水。但黏土矿物表面是亲水疏油性的,难以和有机基体很好的相容,因此需对黏土矿物表面进行疏水化处理,提高黏土与有机相的相容性,以达到其应用功能^[1-5]。

1 黏土矿物结构特点及性质

黏土矿物是指构成沉积岩、页岩和土壤的呈分散状态的(颗粒粒度一般小于 $2\mu\text{m}$),含水的层状硅酸盐矿物或层链状硅酸盐矿物及含水的非晶质硅酸盐矿物的总称。黏土矿物具有独特的层状结构,由Si-O四面体晶片和Al-O八面体晶片彼此连接组成结构层,结构层之间一般以微弱的分子键、氢键或以离子键维系,层间结合力较弱。黏土矿物按四面体片与八面体片组合形式不同,将结构层分为1:1层型和2:1层型2个基本类型。1:1层型的黏土矿物由一个硅氧四面体晶片和一个铝氧八面体晶片

构成,结构中晶层的一面全部由氧组成,另一面全部由羟基组成,晶层之间通过氢键紧密联结。2:1层型的黏土矿物由两个硅氧四面体晶片和一个铝氧八面体晶片构成,硅氧四面体的顶氧均指向铝氧八面体,通过共用氧联结在一起。

黏土矿物硅氧四面体中的硅和铝氧八面体中的铝被其他原子(通常为低一价的金属原子)取代,晶体的电价产生不平衡,产生永久负电荷;黏土晶体端面上与铝相连的OH在碱性条件下解离出 H^+ ,黏土晶体产生可变负电荷;在酸性条件下,裸露在晶体边缘的铝氧八面体则可解离出 OH^- ,使黏土晶体端面产生可变正电荷;黏土表面的负电荷一般多于正电荷,所以黏土颗粒在水中通常带有负电荷。

为了保持黏土的电中性,黏土颗粒必定从分散介质中结合一定量的阳离子,这些阳离子可以被分散介质中的其他阳离子所交换,称为可交换阳离子。这种离子交换吸附现象是经常发生的。

由于黏土矿物表面为亲水性,其在水溶液中形成较厚水化膜。水化作用有以下三方面产生:①静电吸引,水分子为极性分子,受黏土表面负电荷静电吸引而相互排列聚集在黏土表面;②氢键,水分子可与黏土表面的氧或氢氧基形成氢键,吸附到黏土表

收稿日期:2013-09-16

基金项目:国家自然科学基金项目(51174006);安徽省自然科学基金项目(11040606M121);安徽省科技计划项目(1106b0105063)

作者简介:高丽娜(1986-),女,硕士研究生,研究方向为黏土矿物疏水聚团沉降。

面;③吸附阳离子的极性,吸附阳离子的水化膜给黏土表面带来水化膜^[6-8]。

2 黏土矿物表面疏水改性基本原理和方法

黏土矿物疏水改性是用物理、化学或机械方法对其进行处理,以使其表面由亲水性变为疏水性。由于其表面和结构中存在着-Si(Al)-OH、-Si-O-Al-和-Si(Al)-O-等官能团,这些活性点是使其表面亲水的内在原因,是进行疏水改性的基础。

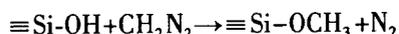
黏土的疏水改性技术主要包括改性方法、表面改性剂及其配方、工艺、表面改性设备等。

疏水改性方法大体上可分为化学改性法和物理包覆改性法。

2.1 化学改性法

化学改性即利用改性剂与黏土矿物某些官能团进行化学反应或化学吸附,达到其表面疏水的目的。此种疏水改性方法中,黏土矿物粒子和改性剂之间是借助较强的键力(如共价键等)发生作用,改性过后使用有机溶剂萃取或多次水冲洗等方法都无法将表层改性剂除去^[4]。

黏土矿物表面的-Si(Al)-OH、-Si-O-Al-和-Si(Al)-O-等官能团具有化学反应活性,可与有机化合物反应。1952年 Vivaidi 和 Hendricks 用重氮化合物与高岭土作用,首次在高岭土表面上接上有机基团:



这些工作证实了利用高岭土表面基团的化学活性,可根据需要将不同类型的有机官能团与之接枝,使其表面疏水。

化学改性法所采用的改性剂有偶联剂、羧酸类官能团聚合物等,其中偶联剂最常用。其作用机理是偶联剂经水解变成一种同时具有亲水基团(通常为 Si-OH)和疏水基团的两性物质,亲水基可与黏土颗粒表面基团产生化学反应或化学吸附,形成共价键。常用的偶联剂有硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂,还有铝酸酯偶联剂、磷酸酯偶联剂、叠氮偶联剂、有机铬类偶联剂、锆类偶联剂及高级脂肪酸、醇、酯等^[9]。目前硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂的作用机理比较清楚。硅烷偶联剂是一种水解后同时有疏水基和亲水基的两性化合物,同时为 RSiX_3 , 其中 X 为

可水解的基团,如烷氧基(三甲氧基、三乙氧基等), R 为有机官能团(巯基、氨基等)。水解后硅烷偶联剂同时为 $\text{RSi}-(\text{OH})_3$, 其中的羟基与黏土矿物活性基团反应形成氢键,进而缩合成共价键,使得硅烷偶联剂与黏土矿物稳固结合,并包覆在颗粒表面,使得偶联剂的疏水端外露,达到疏水的效果。钛酸酯偶联剂的作用机理与硅烷偶联剂类似,但是钛酸酯偶联剂不单独使用,主要与硅烷偶联剂配合使用,改性效果较好。

张敬阳^[10]采用超细粉碎和表面化学改性方法对硬质绢云母进行改性,实验采用钛酸酯偶联剂。接触角测量结果表明,经偶联剂作用后,绢云母具有较高的疏水性。

薛茹君等^[11]用硅烷偶联剂(silane coupling agent, SCA)、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)、 γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(KH570)对超细绢云母进行表面修饰改性。红外光谱分析结果表明,SCA 通过与绢云母表面的羟基发生化学键合而实现对超细绢云母表面的修饰改性;最优偶联改性的工艺条件:SCA 质量分数为 6.5%~7.5%,偶联温度为 70℃,偶联时间为 3~4h。

刘新海和李一波^[12]以山西大同高岭土为原料,单烷氧基焦磷酸酯型和单烷氧基不饱和脂肪酸型钛酯类偶联剂为表面处理的主要试剂,再辅以表面活性剂脂肪酸,探讨了高岭土表面改性的工艺。以水为介质,改性前接触角很小,改性后接触角增大到一百多度,具有很强疏水性;改性后的高岭土粉体的红外吸收光谱分析结果表明,其粉体表面的确存在有机物吸收峰;说明有新的接枝物(即表面改性的产物)产生。刘新海和李一波^[13]还探讨了钛酸酯偶联剂(单烷氧基焦磷酸酯型和单烷氧基不饱和脂肪酸型)对伊利石表面的改性效果。表面接触角测试结果表明,伊利石粉体经表面改性具有很强的疏水性;改性后的伊利石粉体的红外吸收光谱分析结果表明,其粉体表面确实存在有机物吸收峰,说明有新的接枝物产生,即产生了表面改性的产物。

单传省等^[14]以川西地区伊利石为研究对象,钛酸酯 JN-114 为改性剂,对比研究了改性前后伊利石的性质。试验结果显示,钛酸酯的较佳用量为 0.6%~1.2%,改性后的伊利石表面非极性增强,其表面性能由亲水性向亲油性过渡。

2.2 物理包覆改性法

物理包覆改性即主要借助粘附力(如双电层外层静电引力、范氏引力、离子交换等),将改性剂覆盖于黏土矿物片层表面,使其表面疏水。

物理包覆改性法常用的改性剂有脂肪酸类、有机胺类、聚合物改性剂等。其中脂肪酸类表面活性剂中常用季铵盐,如十六烷基三甲基溴化铵等;聚合物改性剂主要指低分子量聚合物(分子量为 1500 ~ 5000)官能团化的化合物,如聚乙烯、聚丙烯和聚丁烯等经部分氧化变成分子链上含羧基和羟基的化合物^[15-19]。

杨德清等^[20]研究了用苯丙胶乳、石蜡对绢云母进行疏水改性后用于纸张施胶。结果表明,在改性填料相对干浆的加填量为 30% 时,石蜡改性的绢云母粉可以赋予纸张良好的抗水性能。

王春艳和李霞^[21]以钠基蒙脱石、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为原料,利用蒙脱石层间阳离子的可交换性,使有机阳离子与蒙脱石层间的吸附水合阳离子进行置换.将有机阳离子引入到蒙脱石层间,使之与有机相的高聚物有更好的相容性,并且蒙脱石层间由亲水疏油性转变为亲油疏水性,提高复合材料中有机相与无机相的相容性。吴选军、余永富和袁继祖^[22]也采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为插层剂对制备的钠基蒙脱石进行有机改性,TG-DSC 和 FTIR 分析也证实 CTAB 已插入蒙脱石层间,蒙脱石由亲水性转变为亲油性。

粟笛和牟其伍^[23]应用有机阳离子—十八胺作为插层剂对钠基膨润土进行了有机插层改性,将有机阳离子引入到膨润土层间,与层间阳离子置换,增大层间距,使膨润土层间疏水化,提高无机相和有机相之间的相容性。

刘温霞、倪永浩和肖惠宁^[24]研究了疏水性阳离子蒙脱石的制备和特征。利用聚酰胺多胺—环氧氯丙烷树脂对蒙脱石改性制备疏水性阳离子蒙脱石。

黏土矿物表面性质是选择疏水改性剂最重要的考虑因素。例如,硅烷偶联剂是最具有代表性的偶联剂,对表面具有羟基的无机粒子最有效,但是硬质绢云母中含有的活性羟基较少,就不适合选择硅烷偶联剂,可以选择钛酸酯偶联剂。

3 黏土矿物疏水改性工艺

目前黏土矿物表面疏水改性工艺有干法、湿法

和半干法三种。

干法疏水改性工艺简单,就是将改性剂(特别是非水溶性改性剂)及其助剂用少量的稀释剂稀释后,在高速搅拌机中边搅拌边将其加入或利用连续喷雾的方法加入,搅拌一定时间(或同时加热到一定温度)完成改性作用后,将物料排出得到改性后产品。

湿法疏水改性工艺需要制浆、脱水和干燥等过程,相对较复杂,效率较低,适用于纳米级的颗粒。若黏土矿物颗粒粒径 < 0.01mm,脱水过程是比较困难的。但是其改性效果好。

半干法疏水改性工艺与干法工艺是相似的,不同之处是半干法是将适量的水、改性剂及助剂的混合物添加到矿物中,而改性产品是粘稠状,需要稍微的干燥。

改性工艺也是选择疏水改性药剂需要考虑的因素,湿法工艺需要考虑到疏水改性剂的水溶性,因为只有能溶于水才能在湿式环境下与黏土颗粒充分地接触和反应。因此,对于不能直接水溶而又必须在湿法环境下使用的改性剂,必须预先将其皂化、铵化或乳化,使其能在水溶液中溶解和分散。

汪涛等^[25]采用干法改性工艺,探讨了十二胺、十八胺、硬脂酸、硅油和铝钛复合偶联剂(OL-AT1618)五种不同的改性剂对云南临沧高岭土的改性机理和改性效果。硅油与高岭土表面的金属离子发生物理吸附反应,使高岭土表面的自由能下降,疏水性增强,从而使高岭土表面由亲水性变成亲油性;其他四种药剂与高岭土表面的化学键发生了不同程度的键合,发生了化学反应,即改性的产物,以十八胺为改性剂,加入量为 1.2%,改性时间为 30min 改性高岭土的有效活化指数最高,改性效果最佳。

张敬阳等^[26]对超细绢云母进行表面化学改性,比较了不同改性工艺的改性效果,结果表明有机溶剂法的改性效果优于干法改性。

雷芸等^[27]对产于安徽滁州地区的绢云母进行了系统的表面改性试验研究。研究结果表明,采用硅烷(KH-550 和 KH-570)对绢云母进行改性,干法效果优于湿法;采用硅烷湿法与硬脂酸干法复合改性,可结合硬脂酸和硅烷单独改性的优势,而硅烷与硬脂酸复配干法改性可进一步使改性工艺简化。改性产物较佳指标为接触角 145°。

常规的疏水改性是在机械力作用下进行的,近些年,有一些研究工作者从事超声波改性、微波改性等研究。岳钦艳等^[28]采用超声波技术代替传统的加热搅拌技术用于制备阳离子蒙脱石。与常规湿法相比,超声波技术具有制备过程无需搅拌,反应时间短。阳离子聚合物插层效率高的优点,并且疏水性增强。孙红娟等^[29]进行了微波法制备有机蒙脱石的实验研究,微波法制备有机蒙脱石为常规法所用时间的1/120,显著降低了耗能,减少了工作量,且插层效果更好。

4 黏土矿物疏水改性设备

在疏水改性工艺和改性剂配方确定的情况下,改性设备就成为影响黏土疏水改性效果的关键因素。改性设备性能的优劣,不在其转速的高低或结构复杂与否,关键在于以下基本工艺特性:①对黏土颗粒及改性剂的分散性;②使黏土颗粒与改性剂的接触或作用的机会;③改性温度和停留时间;④单位产品能耗和磨耗;⑤粉尘污染;⑥设备的运转状态。

黏土矿物疏水改性设备可分为干法设备和湿法设备两大类,其中干法设备主要有捏合机、高速加热混合机、卧室加热混合机、高速冲击式分体表面改性机、SLG型连续式粉体表面改性机、PSC型连续式粉体表面改性机等;湿法改性设备主要有反应釜、反应罐或搅拌桶等^[30]。

5 改性效果表征

为了对黏土矿物疏水改性效果进行准确的评价,人们试图建立一套简单、可行的方法来对其进行表征。现在常用的黏土疏水改性效果表征方法有表面润湿法、浮沉法、活化指数法和浊度法等。

表面润湿法是利用黏土矿物改性前后表面性质的变化而促使表面的润湿性发生变化来对改性效果进行评定,主要是测量接触角的变化。通常,表面接触越大,表面疏水性越好。若表面接触角由小向大变化越大,其改性效果越好。

浮沉法是对黏土矿物疏水改性效果的一种简单评价方法,其机理是未改性的黏土矿物密度比水大,表面为极性,在水中会自然下沉,经疏水改性后表面由亲水疏油变为亲油疏水,在水中因为水强大的表面张力而使其上浮,根据其在水中的沉浮情况而对

改性效果进行评价。这种方法适用粒度较大的颗粒,对于纳米级的黏土矿物颗粒很难进行评定。活化指数法也是基于这一原理,它是用漂浮在水面的改性黏土矿物的质量分数 H 来表示。 $H = \text{漂浮部分的质量} / \text{样品质量}$, H 值为0~1, H 值越大改性效果越好。

浊度法机理是当光线通过非极性或弱极性分散体系时入射光线强度会减小,这样可以用X射线透过法测定因黏土矿物浓度变化而引起的浊度变化来表征黏土矿物疏水改性的效果,浊度越大,说明高岭土粉体的分散性越好,疏水性越好,改性效果越好。

6 黏土矿物疏水改性存在问题及发展趋势

(1)由于黏土矿物是亲水材料,如不进行疏水改性,应用受到限制。疏水改性的两个要素分别是:搅拌作用和药剂制度。

前者对设备有一定要求(搅拌时间和搅拌时间),但是现在黏土矿物疏水改性的大多数设备还是借用一些通用化工设备,专用设备还较少。因此今后需要发展适应性强的专门的改性处理设备。

后者不仅要求疏水改性效果好,还要求尽量不改变黏土的其他性质(例如,增加其疏水性的同时尽量不改变其吸油值),并且价格低廉,但是现在用于疏水改性的药剂比较单一,针对性不强。因此今后需研制更专一、经济、高效、绿色的疏水改性剂。

(2)大多数疏水改性后的黏土矿物只是作为一种中间材料而非最终的材料或制品,目前黏土矿物日趋粒径微细化、表面活性化、结构复杂化,其亲水性会更强,复合处理工艺会成为未来的发展趋势。

(3)对于黏土矿物疏水改性效果还需建立一套完善的细化的鉴定标准,以使黏土矿物疏水改性技术达到理想的应用效果。

参考文献:

- [1]曾凡,胡永平. 矿物加工颗粒学[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,1995. 8.
- [2]Mirmohamadsadehi S, Kaghazchi T, Soleimani Ma, et al. An efficient method for clay modification and its application for phenol removal from wastewater[J]. Applied Clay Science, 2012;8-12.
- [3]闫伟,丁浩,冉君,等. 表面改性制备绢云母质功能材料

- 的研究现状与展望[J]. 化工矿物与加工, 2007(增刊): 25-27.
- [4] 雷绍民, 郝骞, 熊毕华, 等. 蒙脱石矿物特性及开发利用前景[J]. 资源环境与工程, 2006(05): 77-81.
- [5] 周曦亚. 高岭土的改性研究[J]. 陶瓷学报, 2010, 31(2): 283-286.
- [6] 黄继泰. 黏土矿物的结构特征及其应用研究[J]. 结构化学, 1996(06): 438-443.
- [7] 韩跃新. 粉体工程[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2011. 12.
- [8] Giese RF, Van Oss CJ. Colloid and Surface Properties of Clays and Related Minerals[M]. New York: Marcel Dekker, 2002.
- [9] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2003.
- [10] 张敬阳. 福建硬质绢云母表面化学改性的研究[J]. 矿物学报, 2006(03): 191-193.
- [11] 薛茹君, 吴玉程. 硅烷偶联剂修饰改性的机理及改性绢云母的性能[J]. 硅酸盐学报, 2007(03): 115-118.
- [12] 刘新海, 李一波. 大同高岭土表面改性及效果评价[J]. 矿产综合利用, 2003(06): 11-14.
- [13] 刘新海, 李一波. 伊利石表面改性试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2004(02): 10-12.
- [14] 单传省, 林金辉, 项军, 等. 川西伊利石钛酸酯表面改性研究[J]. 中国非金属矿导刊, 2011(01): 26-28.
- [15] Liu Peng. Polymer modified clay minerals: A review[J]. Applied Clay Science, 2007(38): 64-76.
- [16] He Hongping, Tao Qi, Zhu Jianxi, et al. Silylation of clay mineral surfaces[J]. Applied Clay Science, 2013(71): 15-20.
- [17] Liu Changmiao. Dynamics simulation of tertiary amines adsorbing on kaolinite (001) plane [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2011(21): 1874-1879.
- [18] Nunes CD, Pires J, Carvalho AP, et al. Synthesis and characterisation of organo-silica hydrophobic clayheterostructures for volatile organic compounds removal [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008(111): 612-619.
- [19] Lee KE, Morad N, Poh BT, et al. Comparative study on the effectiveness of hydrophobically modified cationic polyacrylamide groups in the flocculation of kaolin [J]. Desalination, 2011(270): 206-213.
- [20] 杨德清, 杨肖杰, 刘温霞. 疏水改性填料用于纸张施胶[J]. 中华纸业, 2009(06): 34-37.
- [21] 王春艳, 李霞. 有机蒙脱土的制备与表征[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 2003(01): 66-68.
- [22] 吴选军, 余永富, 袁继祖. 钠基蒙脱石的制备及有机改性研究[J]. 非金属矿, 2008(05): 4-5.
- [23] 粟笛, 牟其伍. 十八胺对钠基膨润土有机化改性的研究[J]. 材料导报, 2008(S2): 432-435.
- [24] 刘温霞, 倪永浩, 肖惠宁. 阳离子有机蒙脱石的制备与特征[J]. 中国造纸学报, 2005(01): 175-179.
- [25] 汪涛, 郝佳瑞, 严春杰. 高岭土干法有机改性及效果评价[J]. 非金属矿, 2009(02): 54-56.
- [26] 张敬阳, 吴季怀, 赵煌, 等. 绢云母表面改性的实验研究[J]. 矿物学报, 2004(04): 28-31.
- [27] 雷芸. 绢云母表面改性及机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学硕士学位论文, 2003. 1-58.
- [28] 岳钦艳, 李倩, 高宝玉. 超声波技术制备阳离子膨润土的研究与应用[C]. 中国化学会第八届水处理化学大会暨学术研讨会论文集, 2006.
- [29] 孙红娟, 彭同江, 梁志勇, 等. 微波法制备有机蒙脱石实验研究[J]. 非金属矿, 2006(02): 12-14.
- [30] 刘伯元. 中国粉体表面改性设备的进展[J]. 中国粉体技术, 2003(03): 34-37.

Study on Hydrophobic Modification of Clay Minerals

Gao Lina¹, Min Fanfei², Peng Chenliang³, Li Hongliang⁴, Wang Lei⁵

(Department of Material Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui 232001)

Abstract: The hydrophobic modification is one of the most important further processions of clay minerals. This paper introduces modification methods, processes, surface modification agents, equipments of modification and the effect evaluation of hydrophobic modification technology. The current situation, existing problems and the development trend of hydrophobic modification on clay minerals were mentioned in this paper.

Keywords: Clay minerals; Hydrophobic modification; Surface modification agents; Equipments; Processes