

蒙脱石有机化改性研究进展及评价

冯安生^{1 2}, 余丽秀^{1 3}

(1. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006;
2. 北京科技大学, 北京 100083; 3. 中国地质大学研究生院, 北京 100083)

摘要 蒙脱石有机化改性是其深加工利用的重要方法, 改性后的蒙脱石在有机相中具有较好的凝胶、分散和吸附性能, 是具有较好发展前景的非金属矿物材料之一, 本文对蒙脱石有机化改性研究的关键技术进行了讨论。

关键词 蒙脱石; 有机化改性; 进展

中图分类号 :TB332 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-6532(2004)02-0032-05

改性后的蒙脱石在有机聚合物体系中能以纳米尺度分散, 其应用推动了矿物/聚合物复合材料制备技术的发展, 并且由于材料制备成本的低廉, 为纳米矿物粉体材料大量产业化应用提供了可能。目前已报道具有优异性能的蒙脱石/聚合物纳米复合材料涉及聚合物种类有: 聚烯烃(PE、PP)^[1]、聚酰胺(PA6、PA66)^[2]、环氧树脂^[3]、聚脂(PET、PBT、PMMA)^[4]、聚甲醛^[5]、聚苯乙烯(PS)^[6-7]、硅橡胶^[8]、聚氧乙炔(PEO)^[9]等。

1 蒙脱石有机化改性品种分类

由于蒙脱石晶层内部为双电层结构, 表面层所带的负电荷更易吸附截面积大的有机阳离子到晶层附近, 最终取代层间原有阳离子, 形成新的更加稳定的复合层状结构, 改性为有机蒙脱石。从所用有机阳离子结构看, 可分为非反应型和反应型两大类。

1.1 非反应型有机蒙脱石

非反应型有机蒙脱石是应用较早的蒙脱石有机化改性产品, 已广泛应用于油漆、油墨和润滑脂等产品中。凡自身在溶液中能电离出有机阳离子(如季胺盐)或通过质子化加 H^+ 能生成有机阳离子(如伯胺 RNH_2 、仲胺 R_2NH 、叔胺 R_3N)等均可作为非反应型有机蒙脱石改性剂, 所用有机物中的R基主要为饱和烷基, 本身仅起离子交换、偶联和撑大层间距的作用。非反应型有机蒙脱石由于有机物结构上的局限, 主要利用其在有机相中的分散和偶联作用, 当蒙脱石层间有机阳离子交换达到一定程度后, 使片层边缘端带正电, 端电荷能同片层表面的负电荷形成以“Z”字型搭接相连的结构, 从而使有机蒙脱石在有机相中表现出较好的凝胶和触变性能, 可用于涂料增稠剂、流平剂和聚合物增强剂等许多领域。

1.2 反应型有机蒙脱石

反应型有机蒙脱石所用有机物除要求能

收稿日期 2003-07-05

基金项目 国土资源部重点科技计划项目(2002204)

作者简介 冯安生(1962-), 男, 北京科技大学博士研究生, 研究方向 粘土矿物加工。

生成阳离子外,还要求阳离子本身带有活性基团或不饱和键,通过引发剂或体系热作用时,活性基团间能反应脱水缩聚或同基体混合反应缩聚,或不饱和键打开相连形成稳定的交联高分子。此类蒙脱石改性剂常用的有烷基氨基酸、烷基内酰胺、烷基二胺、烷基醇胺及含有不饱和双键(或三键)等的有机化合物。改性加工后的反应型有机蒙脱石常用于不同基体树脂的复合材料合成中。蒙脱石所带的有机基团由于反应时的热作用和生成大分子产物的结构效应,使蒙脱石的片层更易分散,甚至解离成以单元片层为主的完全剥离型分散的有机蒙脱石。

2 蒙脱石有机化改性应用研究进展及评价

2.1 凝胶性有机蒙脱石

凝胶性有机蒙脱石是利用各种季胺盐单用或混用改性制备,按类型划分属非反应型有机蒙脱石,其性能主要受蒙脱石纯度、蒙脱石微观晶胞结构和层电荷特性等影响较大^[10]。通常按蒙脱石单位半晶胞层电荷大小将蒙脱石分成三种类型^[11]:0.20~0.35的低层电荷型(又称怀俄型)、0.40~0.60的高层电荷型(又称切托型)和介于二者之间0.35~0.40的过渡型。凝胶性有机蒙脱石目前大都是用低层电荷型蒙脱石改性制备的,改性后的产品按粘度可分为高粘度($\geq 3.0\text{Pa}\cdot\text{s}$)、中粘度($0.9\sim 3.0\text{Pa}\cdot\text{s}$)和低粘度($<0.9\text{Pa}\cdot\text{s}$)三种类型。

有机阳离子同蒙脱石的交换首先在层间进行,当层间近饱和时,少量有机阳离子被吸附到边沿端。在合适的有机溶剂中使用时,分散的有机蒙脱石薄片以端—端、端—面结合,形成了包裹大量溶剂的“Z”字型假塑性网架结构,使体系具有凝胶性能。对于低层电荷型蒙脱石,由于交换改性后的有机膨润土具有较好的凝胶性能,国内外对含此类蒙脱石的膨润土性能、改性已进行了深入研究

和较多的报道,改性加工后的产品已广泛用于油漆、油墨、润滑脂、钻井泥浆、日用化工、玻璃纤维树脂、密封防水材料等领域。而对高层电荷的切托型蒙脱石,由于达到凝胶点时层间交换阳离子迁移的静电斥力效应,用常用的改性剂难于形成稳定的高粘度凝胶体,目前以含此类蒙脱石的膨润土原料制备高粘度有机膨润土的研究报道较少。而我国除浙江、新疆等少数几个省份外,现已开采、提纯可利用的膨润土矿大部分为含高层电荷的钙基蒙脱石。因此,研究高层电荷型蒙脱石有机化改性、改性技术具有重要的现实意义。笔者根据我国原料特点和市场需求,已开发了用高层电荷型蒙脱石为原料,制备中等粘度的凝胶型有机膨润土技术,产品性能接近用低层电荷型蒙脱石原料有机化改性的效果^[10]。

2.2 分散性有机蒙脱石

分散性有机蒙脱石按制备工艺分既可是非反应型也可是反应型有机化处理的蒙脱石,对非反应型有机蒙脱石,其分散性能同蒙脱石层间阳离子交换总量(CEC值)关系较大,CEC值大,层间可交换较多的有机阳离子,更有利于蒙脱石晶层在有机相中的分散、偶联,并随着相互作用的加强,直至蒙脱石晶层至少有一维在有机相中以纳米尺度分散。目前,采用挤出法制备的蒙脱石/尼龙⁶^[12]、蒙脱石/聚丙烯^[13]和蒙脱石/聚脂^[14]、蒙脱石/环氧树脂^[15]等纳米复合材料就是以非反应型有机蒙脱石为原料制备的。这类蒙脱石分散后的形态从微观结构上看还保持一定的片层厚度,具有近程有序和远程无序的特点。非反应型有机蒙脱石同反应型相比分散程度有限,因此对复合材料的热力学性能改善仅能提高20%左右,但其优势是成本低、应用面广、使用方便,尤其是适于小型塑料加工企业应用,是目前主要推广应用品种。

用可反应的有机物处理蒙脱石时,大粒径的有机阳离子自身不仅使蒙脱石层间距增

大,而且由于所带有机阳离子在引发剂或热作用下,能发生缩聚或加聚反应,进一步撑大层间距,直至使蒙脱石片层在一维方向上解离成纳米单元片层,并均匀分散于基体中。所用蒙脱石以钠基型蒙脱石为好,并且其 CEC 值应适中(约 1.0mmol/g)。目前已报道性能较好的插层聚合型蒙脱石/尼龙 6 纳米复合材料用的蒙脱石就属此类。据报道其复合材料力学性能可提高 $50\% \sim 100\%$,耐热温度提高近一倍,而且具有较好的阻燃和各向异性。其所用的插层处理剂主要为各种长碳链的氨基酸。但该法存在着制造成本较高和插层有机物的结构必须同复合体系有一定的相似性的特殊要求,限制了其应用。

两步法蒙脱石/尼龙 6 纳米复合材料制备是将已用 11 ~ 17 个碳的烷基氨基酸插层处理的蒙脱石分散到己内酰胺单体中,然后加热进行插层缩聚反应,得到蒙脱石/尼龙 6 纳米复合材料。这种材料的拉伸强度、弯曲强度和热变形温度较纯聚合物有较大提高,当蒙脱石仅添加 5(wt)% 时,材料的断裂伸长率增加到 147%,是相同含量未处理蒙脱石复合材料的 8 倍^[21]。为了解决两步法蒙脱石/尼龙 6 纳米复合材料制备工艺流程长的问题,文献^[16]报道了“一步法”工艺,即将蒙脱石阳离子交换、己内酰胺单体插层以及单体聚合在同一分散体系中完成。从资料结果可看出,当蒙脱石粘土含量仅为 5(wt)% 时,蒙脱石/尼龙 6 纳米复合材料的拉伸强度及模量较纯尼龙 6 有较大的提高,尤其是热变形温度提高了一倍以上。

聚烯烃是用量最大的合成树脂品种,聚合时需用聚烯烃催化剂催化,以加快加成聚合反应速度,其可用的催化剂种类较多,但制备蒙脱石/聚烯烃纳米复合材料时还需考虑有机插层剂所带极性官能团和杂质对所用催化剂含金属元素的影响,否则将导致催化剂活性降低。目前多选择受有机插层剂影响较小的过渡金属催化剂,如钯、镍催化剂等,用

钯(镍)配合物与有机蒙脱石交换后,催化剂的阴、阳离子进入蒙脱石片层间,同时原有的胺阳离子仍部分留在片层间,形成多组分的催化复合体系。目前,已有原位加成蒙脱石/聚乙烯(PE)、蒙脱石/聚丙烯(PP)纳米复合材料研究报道^[1],但原位插层聚合法缺点是成本较熔体插层复合法高和质量稳定性差。

原位插层缩聚复合法在蒙脱石/PET 或 PBT 体系也有较好的试验结果,如将醇胺类或氨基酸插层处理过的蒙脱石加入到缩聚反应器同原料均匀混合,类似于普通 PET 合成反应条件,先在 $220 \sim 250^\circ\text{C}$ 反应 2 ~ 4h,所得的熔体再在 $250 \sim 270^\circ\text{C}$ 真空缩聚 2h,可得到蒙脱石/PET 纳米复合材料^[4]。

制备的纳米复合材料结构可用 X-射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)等来表征,其热力学性能除直接考察复合材料的拉伸、弯曲、冲击强度和热变形温度外,也可通过示差扫描量热法(DSC)、热失重分析(TGA)、红外光谱(FIR)等表征。

2.3 吸附性有机蒙脱石

吸附性有机蒙脱石主要用做环境净化材料,其吸附机理同常用的类似产品(如同为蒙脱石改性的活性白土)不同,主要是层间吸附,因此具有特殊的选择性。其制备过程是选择碳链长(一般为 $\text{C}_{12 \sim 18}$)的有机物适量先将蒙脱石层间距撑大,有机物用量控制为蒙脱石阳离子交换量(CEC)的 20% ~ 60%,用来改性处理的单、双、三链阳离子能产生混束使有机物具有协同效应,使改性后的有机蒙脱石较纯蒙脱石对特定有机物的吸附通道更加畅通,尤其对苯系物、酚类、硝基苯类、苯胺类、多环芳烃类等吸附率可达 90%,而苯系物在天然蒙脱石上几乎无吸附^[17]。

有机蒙脱石对苯类有机物的吸附是层间和表面吸附共同作用的结果,其吸附量具有以下规律(1)原样 CEC 值大,改性后蒙脱石吸附量大(2)改性所用有机物量 CEC 值,吸附量为定值(3)碳链数增长,层间距增大,

层间吸附饱和快。因此,环境净化用有机蒙脱石制备是先以合适的有机物适量进行层间离子交换,其吸附性能以 CEC 值越大的蒙脱石改性效果越好。

3 结 语

有机蒙脱石是一种具有特殊结构和性能的非金属矿物深加工产品,其层板化学组成和尺寸可以根据需要进行调整。利用不同改性剂、处理条件或主体层板对分子的识别能力,可采用插层或离子交换的方式进行分子组装,能制备性能差别大、品种众多的蒙脱石改性产品。其研究和应用目前主要集中在矿物—有机物交叉学科领域,改性后的有机蒙脱石应用效果评价除受本身特有的性能影响外,还受使用时配套的其他助剂、设备、工艺条件等影响较大,以直接使用后复合体系的物理、机械等综合性能来表征更具说服力,也是目前采用的主要评价方法。

参考文献:

- [1] 郭存悦,柳忠阳,等. 粘土/聚烯烃纳米复合材料研究进展[J]. 应用化学, 2001, 18(5): 351 ~ 356.
- [2] 赵竹第,李强,等. 尼龙 6/蒙脱石纳米复合材料的制备、结构与力学性能的研究[J]. 高分子学报, 1997(5): 519 ~ 523.
- [3] 徐卫兵,鲍素萍,等. 二亚乙基三胺固化环氧树脂/蒙脱石纳米复合材料的研究[J]. 应用化学, 2001, 18(6): 469 ~ 472.
- [4] 漆宗能,柯扬船,等. 一种聚对苯二甲酸丁二酯/层状硅酸盐纳米复合材料及其制备方法[P]. 中国专利, CN1074427C, 2001.
- [5] 徐卫兵,戈明亮,等. 聚甲醛/蒙脱石纳米复合材料非等温结晶动力学研究[J]. 应用化学, 2001, 18(9): 721 ~ 725.
- [6] 陈光明,马永梅,等. 聚苯乙烯/蒙脱石纳米复合材料的自组装行为[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(5): 872 ~ 874.
- [7] 肖鹏,刘平桂,等. 嵌入法制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料研究进展[J]. 硅酸盐通报, 1999, 18(5): 34 ~ 38.
- [8] 王胜杰,李强,等. 硅橡胶/蒙脱石复合材料制备结构与性能[J]. 高分子学报, 1998(2): 149 ~ 154.
- [9] 李同年,周持兴,等. 聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料[J]. 中国塑料, 1999, 13(7): 25 ~ 31.
- [10] 冯安生,余丽秀. 高层电荷型蒙脱石有机化改性研究[J]. 非金属矿, 2003, 23(6): 11 ~ 13.
- [11] 栾文楼,李明路. 膨润土的开发应用[M]. 北京:地质出版社, 1998.
- [12] 余丽秀,王秋霞,等. 蒙脱石/尼龙 6 纳米复合材料制备和应用研究[J]. 矿产保护与利用, 2003(1): 15 ~ 18.
- [13] 刘晓辉,范家起,等. 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料 I 制备、表征及动态力学行为[J]. 高分子学报, 2000(5): 563 ~ 567.
- [14] 张国耀,易国桢,等. 聚对苯二甲酸乙二酯/蒙脱土纳米复合材料的制备和性能[J]. 高分子学报, 1999(3): 309 ~ 314.
- [15] 柯毓才,王玲,等. 混合条件对环氧有机土纳米复合材料插层剥离行为及性能的影响[J]. 高分子学报, 2000(6): 768 ~ 773.
- [16] 漆宗能,李强,等. 一种聚酰胺/粘土纳米复合材料及其制备方法[P]. 中国专利, CN1055706C, 2000.
- [17] 朱利中,陈宝梁,等. 双阳离子有机膨润土吸附水中有机物的性能[J]. 中国环境科学, 1999, 19(4): 325 ~ 329.

Progress and Review on Research of Organic Montmorillonite

FENG An-sheng^{1,2}, YU Li-xiu^{1,3}

(1. National Engineering Center for Multipurpose Utilization of Non-Metallic Mineral Resources, Zhengzhou, Henan, China;

2. Beijing University of Science and Technology, Beijing, China;

3. China University of Geosciences, Beijing, China)

溴素生产应用现状分析及展望

朱建华, 马淑芬, 刘红研

(石油大学化工学院, 北京 102249)

摘要 结合国内外溴素生产技术的分析及国内溴资源的特点, 对我国溴资源的加工利用进行了展望, 并对四川平落坝气田富溴卤水提取溴素及深加工的工艺方案进行了探讨。

关键词 溴素; 溴化产品; 资源

中图分类号 :TD985 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-653X(2004)02-0036-06

溴作为一种重要的化工原料, 在工业生产、科研、生活的各个领域均具有广泛的用途, 因此, 对于溴资源的开发和利用具有重要的现实意义。

1 溴资源及其特点

我国地域辽阔, 有众多的盐湖、丰富的油气田地下卤水及被誉为矿物宝库的海水资源, 这些资源蕴藏着多种有价值的组分, 如 K^+ 、 Br^- 、 I^- 、 B^{3+} 及 Sr^{2+} 、 Li^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等。这些组分在国民经济中具有重要的用途, 特别是溴素。由于溴是一种活泼的卤族元素, 迄今尚未见含溴的固体矿产存在于自然界中, 而主要赋存于海洋、油气田地下卤水和盐湖卤水中, 其中油气田地下卤水中溴的含量较高, 是重要的溴资源之一。我国四川、江汉、东营等油气盆地均发现分布有丰富的油

气田地下卤水, 这些卤水的溴含量高, 同时还含有多种其他有用组分, 有的已被开发利用, 如江汉油田投资 5 亿多元人民币建成了江汉盐化工总厂。

通过对卤水组成分析可知, 油气田地下卤水溴含量及综合利用的价值均高于海水苦卤溴资源, 将成为我国今后重点开发的溴资源。现以研究程度相对较高的四川盆地为例, 含溴的油气田地下卤水资源具有分布广、品质优、资源富等特点。值得指出的是该卤水同时富含 K、B、I、Li 等多种有用组分, 其含量分别达到甚至超过相应的工业开采品位。如 1992 年在四川盆地平落坝气田发现的地下卤水, 其中 K^+ 、 Br^- 含量分别达 54.66g/L 和 2562mg/L, 其含量之高, 实为世界罕见^[1]。综上所述, 可见油气田地下卤水具有良好的资源优势和极高的综合开发价值。

Abstract :Organic montmorillonites are the important products of montmorillonite by deepening processing, its application is widespread fully because of it has good gelation, dispersibility and adsorption in organic system. It is one of prospecting non-metallic mineral materials. The key techniques of organic modification for montmorillonite are discussed in this paper.

Key words :Montmorillonite; Organic modification; Progress

收稿日期 2003-06-26

基金项目: 中国石油天然气集团公司资助项目

作者简介: 朱建华(1963 -), 男, 教授, 博士生导师, 中国石油天然气集团公司油气伴生资源综合利用开发中心主任。