

二次插层法制备有机蒙脱石的研究

张小红¹ 蔡立彬¹ 尹国强¹ 张维刚¹ 崔英德^{1,2}

(1. 西北工业大学材料科学与工程系, 陕西 西安 710072; 2. 仲恺农业技术学院, 广东 广州 510225)

摘要: 用甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵和十六烷基三甲基溴化铵作为插层剂, 采取二次插层法制备了有机化蒙脱石, 并对一次插层法和二次插层法的效果进行了比较, 结果表明, 经过二次插层反应后, 蒙脱石的层间距从 1 nm 左右增大至 3 nm, 有利于有机分子的进入和形成新的蒙脱石有机复合物。

关键词: 蒙脱石; 有机物; 插层反应

中图分类号: O74

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)11-0038-02

Preparation of organic-intercalated montmorillonite by two-step intercalation

ZHANG Xiao-hong¹, CAI Li-bin¹, YIN Guo-qiang¹, ZHANG Wei-gang¹, CUI Ying-de^{1,2}

(1. Department of Material Science and Technology, Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710072, China;

2. Zhongkai College of Agricultural Technology, Guangzhou 510225, China)

Abstract: The twice intercalation method to prepare organic-intercalated montmorillonites with dimethylacetamide (DMC) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as intercalating agents was introduced and compared with the once intercalation method. It showed that the interlayer distance of montmorillonite enlarged from about 1 nm to 3 nm or so after twice intercalation, which made the organic molecules easily to enter and form new montmorillonite/polymer composite.

Key words: montmorillonite; organic compound; intercalation

有机分子插入蒙脱石层间形成的蒙脱石有机复合物(Org-Mont), 是一种新型的矿物材料, 在功能陶瓷材料、环境工程材料、纳米复合材料、催化剂、择型吸附剂等领域具有广泛的应用前景。蒙脱石是由 2 层硅氧四面体夹一层铝(镁)氧(氢氧)八面体构成的 2:1 型含结晶水硅酸盐矿物^[1-2], 单元结构层厚度约为 1 nm, 蒙脱石片层间通常吸附一些阳离子, 使层间存在 Na⁺、Ca²⁺ 等可交换无机阳离子, 不利于有机分子的插层。目前蒙脱石有机复合物的制备一般采用插层-取代-聚合的方法, 首先将极性小分子或有机阳离子(插层剂)插入蒙脱石层间形成前驱体, 将无机阳离子交换出来, 使层间距增大, 并改善层间微环境, 使蒙脱石内外表面由亲水转变为疏水, 降低硅酸盐表面能, 有利于有机分子的进入, 然后根据不同的应用目的选取合适的有机分子取代极性小分子前驱体形成新的蒙脱石有机复合物。对可聚有机分子, 进行层间原位聚合形成分子质量大、稳定性好

的复合物。

蒙脱石的有机化处理一般采用一次插层法^[3-6]。笔者通过二次插层法对蒙脱石进行有机化处理, 这是一种较好的蒙脱石有机化方法。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

钠基蒙脱石(Na-Mont), 浙江丰虹黏土化工有限公司; 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC), 纯度 77.03%, 新宇化工有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), CP, 上海源聚生物科技有限公司。

1.2 有机化蒙脱石的制备

Org-Mont-1 的制备: 将 10 g 钠基蒙脱石在高速搅拌下分散在 200 mL 水中, 升温至 70℃, 加入 5 g DMC 后激烈搅拌 10 min 后继续低速搅拌 1 h, 有白色沉淀物析出, 将沉淀物用蒸馏水洗净, 真空干燥磨细后过 250 目筛, 制成 Org-Mont-1。

收稿日期: 2003-08-13

基金项目: 广东省教育厅自然科学基金(Z02026)资助项目

作者简介: 张小红(1964-), 男, 博士生, 副教授; 崔英德(1952-), 男, 教授, 博导, 主要从事功能高分子材料方面的研究, 020-89003002。

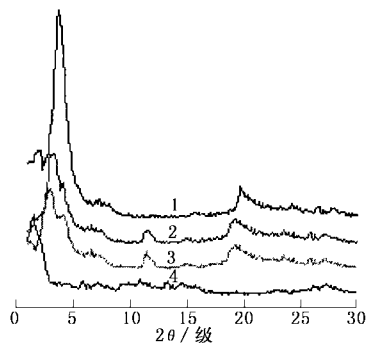
Org-Mont-II的制备:将10 g 钠基蒙脱石在高速搅拌下分散在200 mL水中,升温至70℃,加入5 g CTAB后激烈搅拌10 min后继续低速搅拌1 h,有白色沉淀物析出,将沉淀物用蒸馏水洗净,真空干燥磨细后过250目筛,制成Org-Mont-II。

Org-Mont-III的制备:将10 g Org-Mont-I在高速搅拌下分散在200 mL水中,升温至70℃,加入5 g CTAB后激烈搅拌10 min后继续低速搅拌1 h,有白色沉淀物析出,将沉淀物用蒸馏水洗净,真空干燥磨细后过250目筛,制成Org-Mont-III。

2 结果与讨论

2.1 X射线衍射(XRD)分析

图1是Na-Mont和Org-Mont-I、II、III的X射线衍射图。从图1可以看出,钠基蒙脱石的衍射角 $2\theta = 3.7^\circ$,而经过有机化处理的蒙脱石的衍射角都向左移,有机蒙脱石-III的左移最大。根据Bragg方程 $2d\sin\theta = \lambda$ (式中 d 是蒙脱石片层之间的平均距离, θ 是半衍射角, λ 为入射X射线的波长,0.0814 nm),把XRD分析所得的 θ 与 λ 分别代入Bragg方程,就可算得蒙脱石的层间距 d ,见表1。由表1可见,经二次插层的有机化蒙脱石的层间距已增大为3.07 nm,远比一次插层法增大的幅度大。



1—Na-Mont; 2—Org-Mont-I; 3—Org-Mont-II; 4—Org-Mont-III

图1 Na-Mont和Org-Mont-I、II、III的X射线衍射图

2.2 红外光谱(IR)分析

Na-Mont和Org-Mont-III的红外光谱如图2和图3。在图2中,3629 cm^{-1} 处为一OH的伸缩振动峰,1038 cm^{-1} 的吸收峰为Si—O伸缩振动峰,可作为钠基蒙脱石的特征谱带,另外626 cm^{-1} 和520 cm^{-1} 处分别为Al—O和Si—O弯曲振动峰。在经二次插层法有机化后蒙脱石的谱图(图3)中,1028 cm^{-1} 是Si—O伸缩振动谱带的偏移,保持了蒙脱石的特征谱带,在798 cm^{-1} 还出现烯烃C—H的弯曲振动,

1634 cm^{-1} 是双键的吸收造成了钠基蒙脱石1642 cm^{-1} 的偏移,可以认为插层剂DMC和CTAB已经进入蒙脱石片层内。

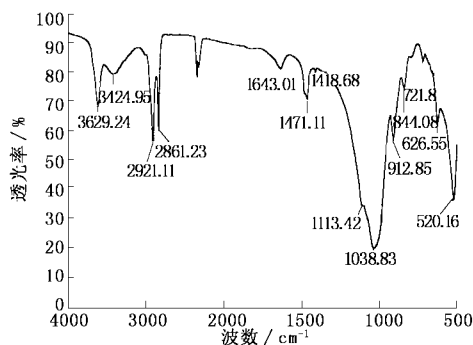


图2 Na-Mont的IR图

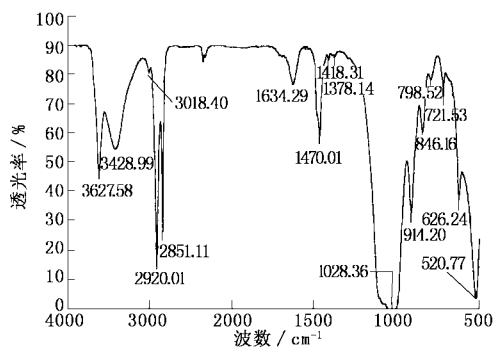


图3 Org-MMT-III的IR图

2.3 插层剂的选择

插层剂是蒙脱石与高分子聚合物连接的桥梁,其任务有3个:将蒙脱石层间的水化无机阳离子交换出来、扩大蒙脱石层间距,以及与高分子聚合物基体有较强的分子连接能力,有利聚合物插入蒙脱石层间,依靠它们间的复合产生的热量及膨胀力使蒙脱石层间距扩大直至剥离,促使蒙脱石均匀分散在聚合物基体中。不同的聚合物的高分子链形态各异,应用与其相匹配有机插层剂^[7]。

故插层剂的选择是制备纳米复合材料的关键步骤之一,它必须符合以下几个条件:

①容易进入层状硅酸盐晶片间的纳米空间,并能显著增大黏土片层间层间距;

②插层剂分子应与聚合物单体或高分子链具有较强的物理或化学作用,以有利于单体或聚合物插层反应的进行,并且可以增强黏土片层与聚合物两相间的界面粘结,有助于提高复合材料的性能。从分子设计的观点来看,插层剂有机阳离子的分子结构应与单体及其聚合物相容,可具有参与聚合的基

(下转第42页)

破乳剂大大降低了外相的黏度,对原油乳状液体系造成了很严重的破坏作用,起到了较好的破乳作用。而在 70℃ 和 75℃ 时,外相的黏度降要比在 60℃ 和 65℃ 时的小得多。

在不同温度下相同量的破乳剂在同样的原油乳状液中黏度降作用相差很大。这是由于破乳剂加入到原油乳状液体系中,破乳剂取代了油水界面上的表面活性剂,可以降低乳状液的稳定性,所以温度在 60℃ 和 65℃ 时,破乳剂破坏乳状液的油水界面膜,水滴扩散到油相的扩散系数变大,增加了液滴间的相互碰撞频率与液滴间的聚结速率,增加了外相中的水含量,进而使得体系的黏度下降较大。而在 70℃、75℃ 时,温度升高使乳状液类型发生转变,从 W/O 型转变为 O/W 型,外相从油变成了水,这点可以从表 1 中可以看出。原油乳状液在 60℃ 的表观黏度在 650 mPa·s 以上,65℃ 时的表观黏度在 600 mPa·s 以上,但 70℃ 时,黏度下降到了 360~335 mPa·s,75℃ 时黏度则下降到了 290~250 mPa·s。升高温度是石油工业中比较常用的降低黏度的方法,通常的化学破乳过程常伴随加热过程,就是为了降低原油的黏度,增加化学破乳的效果^[12]。

现在主要还是采用瓶试法通过确定不同温度下的破乳率来确定乳状液的破乳温度。黏度降法与瓶试法相比,虽然两者操作都比较简单、方便,但是后者费时较长。瓶试法进行一次测定最少也要 1h,但

(上接第 39 页)

团,这样聚合物基体能够通过离子键同硅酸盐片层相连接,大大提高聚合物与片状硅酸盐间的界面相互作用;

③价廉易得,最好是现有的工业品。常用的插层剂有烷基铵盐、季铵盐、吡啶类衍生物和其他阳离子型表面活性剂等。

笔者选择甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为插层剂。表 1 是钠基蒙脱石与 3 种有机化蒙脱石通过 X 射线衍射分析计算出的层间距。

表 1 4 种蒙脱石的层间距

蒙脱石	Na-Mont	Org-Mont-I	Org-Mont-II	Org-Mont-III
层间距/nm	1.26	1.45	1.56	3.07

从表 1 可以看出,钠基蒙脱石经过有机化处理,其层间距都有增大,但由于 2 种插层剂对蒙脱石的相互作用不同,单独用插层剂 DMC 或 CTAB 有机化

是黏度降法却不到 15 min。

3 结语

提出了一种确定破乳温度的新方法——黏度降法。在相同条件下(同样的原油乳状液、同样的破乳浓度)选定几个可比的破乳温度点,测定原油乳状液体系和破乳体系的黏度,计算出黏度降。黏度降最大时的温度可以认为是破乳的适宜温度,省时并且操作简单。

参考文献

- [1] Bessler D U, Chilingarian G V. Surface operation in petroleum production I [M]. Dutch: Elsevier, 1987.
- [2] 孙宝江, 颜大椿等. [J]. 声学学报, 1999, 24(3): 327 - 331.
- [3] 倪邦庆, 马新胜, 等. [J]. 华东理工大学学报, 1999, 25(6): 641 - 643.
- [4] 傅大放, 吴海锁. [J]. 中国给水排水, 1998, (14): 4 - 6.
- [5] 褚莹, 宋友. [J]. 高等学校化学学报, 1996, 17(8): 1285 - 1288.
- [6] 李可彬. [J]. 环境科学学报, 1996, 16(4): 482 - 487.
- [7] 孙永. [J]. 现代化工, 2000, 20(3): 16 - 18.
- [8] 顾国兴, 郭毅力. [J]. 现代计量测试, 1997, 5(3): 47 - 50.
- [9] Hlavec M. [J]. Journal of Membrane Science, 1995, 102: 1 - 7.
- [10] Srijaroonrat P, Julien E, Aurelle Y. [J]. J Membr Sci, 1999, 159: 11 - 20.
- [11] 赵国玺. 表面活性剂的物理化学 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1984.
- [12] 王明光. [J]. 油气田地面工程, 1995, 14(1): 24 - 25. ■

后的蒙脱石层间距增大不明显,而采用二次插层法有机化后的蒙脱石,其层间距已增至 3.07 nm。蒙脱石层间距越大,越有利于有机分子的进入,形成新的蒙脱石有机复合物。另外插层剂 DMC 中的双键可以直接参与聚合反应,有利于蒙脱石的剥离和聚合物与蒙脱石的交联。

参考文献

- [1] 赵杏媛, 张有瑜. 黏土矿物与黏土矿物分析 [M]. 北京: 海洋出版社, 1990.
- [2] 任磊夫. 黏土矿物与黏土岩 [M]. 北京: 地质出版社, 1992.
- [3] Fetter G, et al. [J]. Clays and Clay Minerals, 1994, 42(2): 161 - 169.
- [4] 王胜杰, 李强, 王新宇, 等. [J]. 高分子学报, 1999, 2(4): 129 - 133.
- [5] 吕建坤, 柯毓才, 漆宗能, 等. [J]. 高分子学报, 2000, 1(2): 85 - 89.
- [6] 戈明亮, 姚 H 生, 徐卫兵. [J]. 现代塑料加工应用, 2001, 1(2): 11 - 14.
- [7] 林鸿福, 林峰, 袁慰顺. [J]. 化工新型材料, 2002, (4): 20 - 21. ■