

高岭石插层、剥片 及其在橡胶中的应用

刘钦甫 程宏飞 张玉德 等著
张 乾 陆银平 张印民



科学出版社

国家自然科学基金重点项目资助(51034006)

国家“863”计划项目资助(2008AA06Z109)

高岭石插层、剥片 及其在橡胶中的应用

刘钦甫 程宏飞 张玉德 等 著
张 乾 陆银平 张印民

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书以高岭石插层、剥片及其在橡胶复合材料中的应用为核心研究内容,首先对我国具有代表性的不同产地和成因高岭石结构、性质和插层效果进行研究。然后对多种小分子和大分子化合物在高岭石中的插层作用进行详细表征,探讨插层剂类型对剥片高岭石形貌的影响和控制,利用分子动力学原理和方法对高岭石插层复合物结构进行模拟。根据电阻法原理,提出一种高岭石径厚比测算方法。对高岭石几种表面改性原理、方法及改性效果进行分析。将插层剥片高岭石以及不同特征和性质的高岭石填充橡胶制备出高岭石-橡胶复合材料,探讨复合材料的硫化性能、力学性能、气体阻隔性能和动态性能,提出高岭石填充橡胶的力学增强模型和气体阻隔模型。本书对深层次开发我国高岭土资源,发展我国“绿色橡胶”战略,均具有重要的实际应用价值。

本书可供矿产资源综合利用、非金属矿加工及利用和粉体工程等领域的科技与管理人员、研究生及大专院校师生作为参考。

图书在版编目(CIP)数据

高岭石插层、剥片及其在橡胶中的应用/刘钦甫等著. —北京:科学出版社, 2016

ISBN 978-7-03-047924-2

I. ①高… II. ①刘… III. ①高岭石-应用-橡胶-研究 IV. ①P578.964
②TQ336

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 061168 号

责任编辑:韦 沁/责任校对:韩 杨

责任印制:肖 兴/责任设计:铭轩堂广告设计公司

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 6 月第 一 版 开本:778×1092 1/16

2016 年 6 月第一次印刷 印张:19 3/4

字数:468 000

定价:158.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

作者名单

- | | |
|-----|-----------------------|
| 刘钦甫 | 中国矿业大学（北京）地球科学与测绘工程学院 |
| 程宏飞 | 中国矿业大学（北京）地球科学与测绘工程学院 |
| 张玉德 | 河南理工大学材料科学与工程学院 |
| 张 乾 | 河南理工大学材料科学与工程学院 |
| 陆银平 | 河南理工大学材料科学与工程学院 |
| 张印民 | 内蒙古工业大学化工学院 |
| 张士龙 | 中国矿业大学（北京）地球科学与测绘工程学院 |
| 张 帅 | 中国矿业大学（北京）地球科学与测绘工程学院 |
| 李晓光 | 中国矿业大学（北京）地球科学与测绘工程学院 |
| 张志亮 | 中国矿业大学（北京）地球科学与测绘工程学院 |
| 王 定 | 中国矿业大学（北京）地球科学与测绘工程学院 |
| 左小超 | 中国矿业大学（北京）地球科学与测绘工程学院 |
| 纪 阳 | 中国矿业大学（北京）地球科学与测绘工程学院 |
| 江发伟 | 中国矿业大学（北京）地球科学与测绘工程学院 |
| 郭 鹏 | 中国矿业大学（北京）地球科学与测绘工程学院 |
| 赫军凯 | 中国矿业大学（北京）地球科学与测绘工程学院 |
| 姬景超 | 中国矿业大学（北京）地球科学与测绘工程学院 |
| 杜妍娜 | 中国矿业大学（北京）地球科学与测绘工程学院 |

前 言

高岭石作为一种重要的层状硅酸盐矿物,现已被广泛应用于塑料、橡胶、电缆、耐火材料、涂料、造纸、水泥、油漆、汽车、化工、陶瓷、搪瓷、纺织、环保、农业等众多领域。粒度是衡量高岭石产品质量的一个重要指标,其粒度大小直接影响产品的应用性能。在许多高新技术应用领域,一般要求高岭石颗粒的粒度特别小甚至达到纳米级范围,在其应用的过程中,期望得到较大的“纳米效应”。随着高岭石颗粒尺寸的量变,在一定条件下会引起应用性能的质变。高岭石经过插层,再进行剥片是制备纳米级高岭石的有效途径。

虽然 20 世纪初期就有人从事高岭石插层作用研究,但直到 20 世纪末进展一直比较缓慢。长期以来,人们普遍认为高岭石层间不存在可交换的离子,同时有机化合物不会像蒙脱石那样容易地进入其层间,而只能停留在高岭石颗粒表面或边缘上,因此高岭石插层作用的研究长期以来仅局限于一些极性小分子化合物。20 世纪 90 年代以后,相继报道一些大分子化合物插层进入高岭石层间,高岭石插层作用研究重新得到重视并取得极大进展。高岭石经插层剥片后,其粒径、形貌、表面特性、流变性和结构等方面展示出许多新奇的变化,可以作为一种新型材料应用于橡胶基体中,使其橡胶复合材料的阻隔性能和机械力学性能得到提高。

作者长期从事高岭土,特别是煤系高岭土(高岭岩)的成矿地质作用及其开发利用研究工作。2008~2010 年承担了国家高技术研究发展计划(“863”计划)课题“利用煤系高岭土制备功能性阻隔黏土材料”(编号:2008AA06Z109)。2011~2014 年承担了国家自然科学基金重点项目“高岭石径厚比的控制及其对橡胶纳米复合材料性能的影响”(编号:51034006)。对高岭石的插层作用进行了详细研究,不仅使小分子化合物插层进入高岭石层间,而且还使多种不同性质的高分子化合物进入其层间。高岭石插层剥离后不仅能够形成片状形态,而且还能剥离形成管状形貌,同时对其形貌的控制因素进行了探讨。将不同特性的高岭石充填橡胶,制备出橡胶-高岭石复合材料,对其硫化性能、机械力学性能、阻隔性能以及分散性能进行了详细分析和探讨。本书为上述国家自然科学基金重点项目和国家“863”计划课题的成果总结,以飨读者。

参与著作编写和项目研究的人员有第 1 章:刘钦甫;第 2 章:陆银平、刘钦甫、赫军凯、杜妍娜;第 3 章:程宏飞、刘钦甫、李晓光、王定、左小超、郭鹏、纪阳;第 4 章:程宏飞、张帅、刘钦甫;第 5 章:程宏飞、李晓光、姬景超;第 6 章:程宏飞、张志亮、江发伟、刘钦甫;第 7 章:张乾;第 8 章:张玉德、张士龙、张印民、刘钦甫;第 9 章:张士龙、张印民、刘钦甫;第 10 章:张玉德、张印民、张士龙、刘钦甫;第 11 章:张玉德、张士龙。

研究过程中北京橡胶工业研究设计院李和平研究员、北京化工大学张立群教授、中国地质大学(北京)廖立兵教授、中国石油勘探规划研究院林西生研究员、中国科学院过

程研究所李会泉研究员和侯新娟副研究员、大唐国际高铝煤炭资源开发利用研发中心孙俊民教授级高级工程师和河北工程大学丁述理教授给予了多方的指导和帮助。本书还得到中国矿业大学(北京)彭苏萍院士、孟召平教授、邵龙义教授、曹代勇教授、唐跃刚教授、代世峰教授、赵峰华教授、梁汉东教授、郑水林教授、邓福铭教授的热情帮助和支持。

感谢澳大利亚昆士兰科技大学的 Ray L. Frost 教授、美国印第安纳大学的 Haydn H. Murray 教授、美国辛辛那提大学的 James E. Mark、美国康涅狄格大学的 Luyi Sun 教授在研究生联合培养和访学研究方面给予的指导和帮助。北京橡胶工业研究设计院检测中心、徐州工业职业技术学院材料学院橡胶实验室、青岛科技大学橡胶实验室帮助进行了橡胶制备和测试实验。

山东枣庄高新材料有限公司提供实验所需样品并帮助进行有关实验测试。野外采集样品曾得到有关单位的大力帮助和支持。

在此,对上述单位和个人表示由衷的感谢。

作 者

2015 年 12 月 17 日

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
参考文献	4
第 2 章 高岭土特征及性质	6
2.1 高岭土矿区地质概况	6
2.1.1 晋北地区煤系高岭岩	6
2.1.2 准格尔煤系高岭岩	11
2.1.3 淮北焦宝石型高岭岩	16
2.1.4 张家口高岭土	18
2.1.5 苏州高岭土	20
2.1.6 茂名高岭土	23
2.1.7 北海高岭土	25
2.2 高岭土原矿结构与性质	26
2.2.1 高岭土样品的化学组成	27
2.2.2 高岭土样品的 X 射线衍射分析	28
2.2.3 高岭土样品的红外光谱分析	30
2.2.4 高岭土样品的热分析	32
2.2.5 不同产地高岭土理化性能	34
2.3 不同产地高岭石的插层作用	37
2.3.1 实验部分	37
2.3.2 插层作用表征	38
2.3.3 不同产地高岭石-二甲基亚砷插层复合物	39
2.3.4 不同产地高岭石-甲酰胺插层复合物	45
2.3.5 不同产地高岭石-尿素插层复合物	50
2.4 高岭石的结构和性质对插层作用的影响	54
2.4.1 不同产地高岭石的插层效果	54
2.4.2 高岭石的结晶有序度对插层效果的影响	55
2.4.3 高岭石的原始晶粒尺寸及粒度对插层效果的影响	56
2.4.4 高岭土的矿物组成对插层效果的影响	57
2.4.5 高岭石的晶体形态对插层效果的影响	59
参考文献	60
第 3 章 高岭石插层及形貌控制	62
3.1 概述	62

3.2 实验部分	63
3.2.1 实验原材料	63
3.2.2 实验设备及表征仪器	64
3.2.3 制备方法	64
3.3 直接插层法制备高岭石插层复合物	65
3.3.1 醋酸钾	65
3.3.2 二甲基亚砷	70
3.3.3 甲酰胺	73
3.3.4 水合肼	76
3.3.5 尿素	80
3.4 替代插层法制备高岭石插层复合物	83
3.4.1 甲醇	83
3.4.2 季铵盐	88
3.4.3 烷基胺	96
3.4.4 硅烷	102
3.4.5 硬脂酸	107
3.5 插层剂类型对剥片高岭石形貌控制	113
3.5.1 高岭石插层复合物的层间距	113
3.5.2 高岭石的形貌	115
3.5.3 插层剂分子与高岭石表面基团的作用	117
3.5.4 插层剂类型对高岭石形貌控制	119
3.5.5 高岭石片层卷曲机制	120
参考文献	126
第4章 高岭石插层复合物分子动力学模拟	130
4.1 分子模拟简介	130
4.2 分子动力学模拟	131
4.2.1 分子动力计算基本原理	131
4.2.2 牛顿运动方程的数值解法	132
4.2.3 周期性边界条件与最近镜像	133
4.2.4 积分步程	134
4.2.5 分子动力计算流程	134
4.2.6 分子动力计算初始条件设定	135
4.2.7 分子动力学模拟的系综	136
4.3 力场	137
4.4 分子动力计算的应用	139
4.4.1 运动轨迹分析	139
4.4.2 径向分布函数	139
4.4.3 均方位移	140

4.4.4 相关函数	141
4.5 高岭石插层复合物分子动力学模拟现状	142
4.6 高岭石分子动力学模拟体系构建	145
4.6.1 模型构建、力场及模拟细节	145
4.6.2 模拟分析	145
4.7 高岭石-醋酸钾与水插层复合物结构模拟及分析	146
4.7.1 模型构建及模拟过程	146
4.7.2 醋酸根离子结构与插层特性	147
4.7.3 模拟结果与结构分析	147
4.8 高岭石-二甲基亚砷插层复合物结构模拟	151
4.8.1 复合体系模型构建及模拟过程	151
4.8.2 二甲基亚砷分子结构及插层特性	151
4.8.3 模拟结果与结构分析	152
4.9 高岭石-尿素插层复合物结构模拟	155
4.9.1 模型构建及模拟过程	155
4.9.2 尿素分子结构及插层特性	155
4.9.3 模拟结果与结构分析	156
4.10 高岭石-系列季铵盐插层复合物结构模拟	159
4.10.1 模型构建及模拟过程	159
4.10.2 季铵盐离子结构	160
4.10.3 模拟结果与结构分析	161
参考文献	164
第5章 高岭石剥片	166
5.1 高岭石剥片简介	166
5.2 化学剥片	167
5.2.1 化学剥片原理	167
5.2.2 高岭石的化学剥片过程	169
5.2.3 化学剥片对高岭石结构的影响	169
5.3 化学浸泡-磨剥法	171
5.3.1 化学浸泡-磨剥法剥片原理	171
5.3.2 高岭土化学浸泡磨剥过程	172
5.3.3 插层剥片对高岭石结构的影响	172
5.3.4 插层剥片对高岭石特性影响	178
参考文献	180
第6章 高岭石径厚比测试方法	182
6.1 概述	182
6.2 电阻法测算径厚比	183
6.2.1 电阻法简介	183

6.2.2 径厚比测算公式推导	186
6.2.3 径厚比测算实例	188
6.3 激光-库尔特法联用测径厚比	189
6.3.1 公式推导	189
6.3.2 应用实例	190
6.4 不同测试方法比较	191
参考文献	192
第7章 高岭石表面改性研究	194
7.1 机械力诱导硅烷接枝改性	194
7.1.1 实验部分	194
7.1.2 结果与讨论	195
7.1.3 机理分析	200
7.2 核-壳包覆改性	201
7.2.1 实验部分	201
7.2.2 结果与讨论	202
7.2.3 机理分析	208
7.3 等离子体辅助活化改性	209
7.3.1 实验部分	209
7.3.2 结果与讨论	209
7.3.3 机理分析	214
参考文献	214
第8章 高岭石-橡胶复合材料的硫化性能及力学性能	216
8.1 实验原理与方法	216
8.1.1 实验材料和实验配方	216
8.1.2 设备与仪器	217
8.1.3 橡胶复合材料制备方法	217
8.1.4 性能测试	218
8.2 改性剂的影响	219
8.3 高岭石径厚比的影响	220
8.4 高岭石填充份数的影响	221
8.5 高岭石插层与剥片的影响	223
8.6 长链有机物插层剥片高岭石的影响	224
8.7 高岭石的补强机理	227
8.7.1 传统填料的补强机理	227
8.7.2 高岭石对橡胶的补强机理	229
8.7.3 力学增强模型	233
参考文献	238
第9章 高岭石-橡胶复合材料的动态性能	240

9.1 实验原理与方法	240
9.1.1 实验仪器	240
9.1.2 聚合物动态性能的基础参数和机理	241
9.1.3 高岭石-橡胶复合材料的生热率计算方法	242
9.2 表面改性对动态性能的影响	242
9.2.1 动态模量与振幅的关系	242
9.2.2 动态模量与温度的关系	244
9.3 高岭石粒度对动态性能的影响	246
9.3.1 动态模量与振幅的关系	246
9.3.2 动态模量与温度的关系	248
9.4 填充份数对动态性能的影响	250
9.4.1 动态模量与振幅的关系	250
9.4.2 动态模量与温度的关系	252
9.5 不同产地高岭石对动态性能的影响	254
9.6 高岭石-橡胶复合材料的动态生热机理	257
9.6.1 填料的表面化学以及材料之间的相互作用	257
9.6.2 填料参数对填充橡胶复合材料动态性能的影响	259
9.6.3 高岭石-橡胶复合材料动态生热机理和模型	260
9.6.4 黏壶-弹簧模型	264
参考文献	272
第 10 章 高岭石-橡胶复合材料的阻隔性能	273
10.1 实验原理与方法	273
10.1.1 透气率的定义	273
10.1.2 实验原理	273
10.1.3 实验仪器	274
10.2 不同产地高岭石对阻隔性能的影响	275
10.3 高岭石径厚比对阻隔性能的影响	276
10.4 高岭石填充份数对阻隔性能的影响	277
10.5 高岭石插层对阻隔性能的影响	279
10.6 气体阻隔模型	280
10.6.1 高岭石填料的阻隔机理	280
10.6.2 高岭石填充橡胶的气体阻隔模型	281
10.6.3 高岭石填充橡胶的气体阻隔模型的验证	286
参考文献	289
第 11 章 高岭石-橡胶复合材料的分散性评价	291
11.1 分散性表征方法	291
11.2 分形理论基本知识	292
11.2.1 分形及分形维数	292

11.2.2	分形维数的测定方法	293
11.2.3	分形维数的计算过程	294
11.3	分形在高岭石-橡胶复合材料分散性评价中的应用	297
11.3.1	插层剥片高岭石-橡胶复合材料分散性评价	297
11.3.2	机械磨剥高岭石-橡胶复合材料分散性评价	298
11.3.3	分级高岭石-橡胶复合材料分散性评价	300
11.3.4	插层高岭石-橡胶复合材料分散性评价	301
	参考文献	302

第1章 绪 论

高岭石是组成高岭土的主要黏土矿物。我国高岭土资源以成因类型齐全、储量丰富、质地优良闻名于世。按其赋存状态,可分为两大类型:一类是非煤建造型高岭土,主要分布于我国南方,如广东、广西、湖南、江苏、福建等省,一般为软质高岭土,基础储量为 5.46 亿 t(吴小绥、王文利, 2005), 资源储量居世界第五位;另一类为含煤建造沉积型高岭土(或高岭岩), 资源储量占世界首位, 探明远景储量及推算储量 180.5 亿 t, 主要分布于我国北方石炭-二叠纪煤系中, 以煤层中夹矸、顶底板或单独形成矿层独立存在, 此种类型主要以硬质高岭岩形式存在(刘钦甫、张鹏飞, 1996)。

我国高岭土开发利用经历了由初级加工向精深加工, 由单一产品向系列产品, 由小到大的发展过程。迄今为止, 全国共有大大小小的的高岭土企业 700 余家, 年生产能力约 400 万 t(吴小绥、王文利, 2005), 其中一半以上为原矿生产, 深加工产品较少。我国高岭土行业的产品结构可归结为两大类: ①不同粒度的水洗高岭土, 通常以软质高岭土为原料, 经选矿、提纯、分级、磁选、化学漂白、洗涤、脱水和干燥等制备工序, 白度可达 85%~88%, $-2\mu\text{m}$ 颗粒含量可达 80%~90%, 一般用于陶瓷、造纸、涂料、填料、催化剂等行业; ②煅烧高岭土, 一般以煤系硬质高岭岩为原料, 通常采用粉碎、超细磨矿、煅烧等工序, 产品白度可达 90%~93%, $-2\mu\text{m}$ 颗粒含量可达 85%~90%, 一般用于油漆涂料、造纸、电缆填料等行业(刘钦甫、张鹏飞, 1996; 李凯琦等, 2001; 吴小绥、王文利, 2005)。

传统上, 高岭土在橡塑领域主要用于增量型填料, 旨在降低橡塑制品的生产成本, 一般不具功能性。近年来, 随着国际上纳米黏土的研究兴起, 制备一种用于橡胶和塑料中的功能性黏土材料成为人们的研究重点。然而, 目前人们对于纳米黏土的研究主要基于蒙脱石黏土, 而基于高岭石黏土的研究比较少, 仍处于探索阶段。

黏土矿物用于橡塑制品的功能性一般体现在两个方面: 一是赋予复合材料增强性能; 二是赋予复合材料阻隔性能。这就要求黏土填料具有如下特征: ①片状结构, 从而可以阻止气体或液体的穿越逸散; ②粒径小, 粒径越小越好, 一般应小于 $1\mu\text{m}$, 从而能够赋予制品良好的机械强度; ③大的径厚比; ④分散性良好。

塑料、橡胶和合成纤维被称为现代工业中的三大高分子材料。保持良好的机械强度和物理性能是聚合物复合材料的基本要求。除此之外, 有些聚合物材料还要求具有一些特殊的性能, 如塑料包装材料、轮胎内胎和内衬层、橡胶密封件等要求对气体的阻隔性能, 轮胎胎面胶中所要求的降低生热、橡塑制品的阻燃性能等。所有这些性能的提高和改进, 离不开对其填充材料的设计。因此, 近年来, 对橡塑填充材料, 特别是纳米粒子功能性填充材料的制备、界面设计, 以及填料-聚合物相互作用机理的研究成为热点(Michael and Philippe, 2000; Bharadwaj *et al.*, 2002; 任强等, 2003; 赵志正, 2003; 梁玉蓉, 2005; 李昭等, 2007)。在橡胶领域, 炭黑和白炭黑是传统的补强材料, 它们优

异的增强性能,其他无机矿物填料到目前为止尚难以替代。生产炭黑的原材料来源于石油和天然气,在石油价格飞涨、资源日益短缺的今天,炭黑的生产成本不断增加。特别是在炭黑生产过程中,排放出大量的二氧化碳,加剧了温室效应。因此,在橡胶行业,减少炭黑的使用,发展非石油基补强材料是未来的发展趋势。为此,目前在国际上提出了“绿色轮胎”或“绿色橡胶”的概念。美国著名的高岭土生产厂家——Imerys 高岭土公司,与轮胎生产厂家合作,将细粒改性高岭土用于生产“绿色轮胎”,此种轮胎填料由改性高岭土、炭黑和白炭黑组成。改性高岭土的加入,不仅减少了炭黑的用量,而且增强了轮胎的滚动性和抗湿滑性。

黏土矿物具有特殊的层状构造,其基本结构单元层的厚度为 1~2nm,实际上是一种天然的纳米材料。但由于片层之间的离子作用、电荷作用、氢键及其他化学键合作用而相互集聚形成集合体或聚集体。如果对其进行适当的插层、剥离和表面改性处理,使其均匀地分散于聚合物中,则会大大提高其填充复合材料的力学性能及其他物理性能。

20 世纪 90 年代初,插层复合技术得到了快速发展,采用原位插层聚合和聚合物熔体或溶液插层技术,可以使聚合物大分子链进入黏土片层间形成剥离型或插层型聚合物/层状硅酸盐(PLS)纳米复合材料(Pinnavaia and Beall, 2000; 黄锐等, 2002; 漆宗能、尚文宇, 2002)。由于纳米复合材料中的分散相为层状无机纳米粒子,纳米粒子具有的表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应会影响聚合物链段运动、分子链之间相互作用和相结构,从而使复合材料具有密度小、强度高、韧性好和尺寸稳定性好等优良的综合性能。同时,由于聚合物基体与黏土片层的良好结合,通过控制纳米硅酸盐片层的径厚比和平面取向,可以极大提高材料的阻隔性和阻燃性(张立群等, 1999; 卢春生、米耀荣, 2006; 刘勇等, 2007; 张玉德等, 2009)。

在橡胶行业,许多橡胶制品都要利用弹性体的气密性功能,其中包括各种用途的内胎、汽车轮胎的内层胶、贮气胶囊、探空气球等。由于聚合物具有透气性,气体在压力的作用下就能缓慢地通过聚合物层从而产生泄漏,这是弹性体材料的一大缺点。西方国家非常重视轮胎的气密性。美国通用汽车公司只使用那些气压降低不超过 2.5%(每月)的乘用车胎。早在 20 世纪 90 年代中期,具有世界先进水平的轮胎已达到此指标。米其林公司的轮胎压力降低一般为 2.0%。美国交通部专门制定了监视轮胎内压系统的相关规定,并于 2003 年 11 月 1 日开始执行。而欧洲对轮胎气密性的要求更高,并且做了大量的工作以提高轮胎的气密性。

使橡胶保持高气密性的方法有两种:一是选用特种橡胶,如丁腈橡胶和丁基橡胶或者经化学改性的天然橡胶;二是在橡胶配方中使用某些纳米填充剂提高气密性,这是一种廉价的好办法。PET、PP、PE 等聚合物/黏土纳米复合材料的研究已经表明,添加层状硅酸盐黏土材料可以大幅提高其复合材料的气体阻隔性能(任强等, 2003; 赵志正, 2003; 梁玉蓉, 2005; 卢春生、米耀荣, 2006; 刘勇等, 2007; 张玉德等, 2009)。北京化工大学张立群教授及其研究团队(张立群等, 1999; 梁玉蓉, 2005; 李昭等, 2007)利用改性蒙脱土与丁苯橡胶、天然橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶通过乳液共混和熔融共混不同方法,制备了一系列的橡胶/黏土纳米复合材料,认为具有良好分散性的新型纳米黏土材料可以有效地提高橡胶材料的气体阻隔性能。张玉德等(2009)采用熔融共混和乳液共混方法将

化学改性的高岭土用于丁苯橡胶中,所制备的复合材料的透气率降低了 40%~60%,并且发现片状的高岭土比球状的白炭黑更具有阻隔优势。

层状硅酸盐提高气体阻隔性的主要原因是其可以延长气体分子在基体中扩散的路径。具有大的径厚比(aspect ratio)的硅酸盐片层均匀地分散在聚合物基体中,使得气体或液体小分子在聚合物基体中的扩散运动必须绕过这些片层,因此增加了气体、液体分子在聚合物基体中扩散的有效途径,提高了聚合物材料对气体和液体的阻隔性能。研究表明,聚合物/黏土纳米复合材料的微观结构和阻隔性能主要受控于黏土剥离后的径厚比、在聚合物中的取向及剥离程度(卢春生、米耀荣,2006)。

目前有关聚合物/黏土纳米复合材料的研究主要基于蒙脱石黏土矿物的研究(Pinnavaia and Beall, 2000; 黄锐等, 2002; 漆宗能、尚文字, 2002),而对于高岭石黏土的研究比较少见。高岭石也是一种具有层状结构的黏土矿物,与蒙脱石矿物在化学组成、结构及物化性能方面有很大区别。高岭石的晶格内不存在同晶置换,层间的电荷几乎为零,层间域中不能吸附外来阳离子,其片层间通过氢键和范德华力而紧密结合,两面之间的内聚能相当大,层间距小。以上这些因素导致高岭石不易被化学改性和插层,聚合物/高岭石纳米复合材料的制备比较困难。但由于高岭石表面羟基活性较蒙脱石低,由其制备的聚合物/高岭石纳米复合材料除了具备聚合物/蒙脱石纳米复合材料所具有的优异综合性能外,还可能减少由硅酸盐表面羟基引起的聚合物的老化。高岭土没有吸水膨胀性能,其改性产物还可用于涂料、造纸等领域。高岭石片层具有刚性特征,其在插层反应过程中能基本保持不变形,有利于层间有机分子的自组装和分子识别,有机分子在高岭石层间限制性环境中有序排列,并具有各向异性。

聚合物/高岭石纳米复合材料的制备主要是通过两条途径来实现(刘显勇等, 2007):一是先对高岭石进行剥片,然后进行有机改性,再将其填充到聚合物基质中从而得到聚合物/高岭石纳米复合材料(吴红丹等, 2007)。采用这种方法制备的高岭石片层的厚度一般比较大。二是以有机插层改性过的高岭石为前驱体,即首先将极性小分子插入黏土层间形成前驱体,然后选取合适的有机分子取代前驱体形成纳米黏土有机复合物(曹秀华、王炼石, 2003)。这种插层复合法是目前制备聚合物/高岭石纳米复合材料的一种重要方法,也是当前材料科学研究的热点,但由于其插层过程相对蒙脱石来说更加复杂和困难,因而现在尚处于探索阶段。Cabedo 等(2004)用四步法处理过的高岭石和 EVOH 进行熔融共混,得到插层和部分剥离的 EVOH/高岭石纳米复合材料。这种纳米复合材料相对于纯 EVOH 共聚物具有良好的热稳定性和抗氧阻隔性能,同时其玻璃化温度和结晶焓都有显著的提高,在食品包装方面的应用具有很大的潜力。

高岭石的传统解离多采用机械剥片和研磨方法(阎琳琳等, 2007),如湿法或干法研磨。这种单靠机械研磨方法的缺点是:过度研磨会破坏高岭石的晶体结构,其机械研磨的最细粒度只能达到 $2\mu\text{m}$,且不易控制径厚比。高岭石的结构单元层由氢键结合在一起,某些有机小分子能够直接破坏高岭石层与层之间的氢键,插入到高岭石的层间,撑大高岭石的层间距,进而有可能较易使高岭石层与层剥离。Tsunematsu 和 Tateyama(1999)采用尿素长时间的插层作用和球磨过程进行高岭石的剥片研究,尽管最终样品的比表面积较高,但其绝大部分成为非晶态颗粒的团聚体,在制备过程中严重破坏了高岭石原有的

晶体结构。超声波是一种新型的制备纳米材料的手段。高频超声波可以产生局部超高温、超高压,并且超声空化作用产生很高的空化能,造成固体表面颗粒间的剧烈碰撞,使得颗粒尺寸减小。Pérez-Maqueda 等(2001, 2003)和 Pérez-Rodríguez 等(2002)通过超声处理蛭石和云母的晶体大颗粒,得到了纳米级的蛭石和云母的片状颗粒。Franco 等(2004)用超声处理水和高岭石的混合物,达到良好剥片效果,且晶体结构保持良好,但所需时间较长,难以实现工业化生产。阎琳琳等(2007)采用吸潮法制备高岭石-醋酸钾插层复合物,然后再进行超声处理,其颗粒片层明显剥开变薄,达到纳米级别,高岭石比表面积从 $8.24\text{m}^2/\text{g}$ 增大到 $52.29\text{m}^2/\text{g}$,但在处理过程中高岭石片状结构遭到破坏,出现棒状晶体。曹秀华等(2003)利用甲醇钠强烈的夺氢作用,制备插层和无定形高岭石。Gardolinski 和 Lagaly(2005)利用甲醇/高岭石复合体作为前驱体,将正己胺、正八葵胺和正甘二烷胺插层进入高岭石层间,发现正八葵胺/高岭石复合体分散在甲苯溶液中可剥离成单个片层,同时高岭石片发生卷曲,形成类似埃洛石的管状形态。

尽管目前国内外学者对高岭土进行了大量研究,但仍存在以下问题:

(1)对于高岭土的应用主要局限于增量型填料,而对于其功能性的开发不足。

(2)对片层状矿物径厚比的测试尚没有一个有效的方法。

(3)在传统高岭土的磨剥工艺中,高岭石的晶形或层状结构遭到破坏,径厚比难以控制。如果将这种晶形或层状结构破坏的高岭石用于橡胶基体中,势必会影响其性能,特别是阻隔性能。

(4)目前尚没有人对影响高岭石的径厚比的控制因素进行专门研究,而高岭石径厚比,不仅对其应用于橡胶的阻隔性能和增强性能,而且对高岭土应用于其他领域,如造纸涂料等,也是非常重要的一个影响因素,因此具有非常重要的研究价值。

我国高岭土资源丰富,特别是近十几年来发现的煤系高岭土,储量巨大,但加工技术水平较低。本书研究成果,对于深层次开发我国高岭土资源,发展我国“绿色轮胎”战略,均具有重要的实际应用价值。

参 考 文 献

- 曹秀华,王炼石. 2003. 高岭土夹层复合物的合成、结构和应用. 材料科学与工程学报, 21(3): 456~459
- 曹秀华,王炼石,周奕雨. 2003. 一种制备插层和无定形高岭土的新方法. 化工矿物与加工, (7): 9~12
- 黄锐,王旭,李忠明. 2002. 纳米塑料-聚合物/纳米无机物复合材料研制、应用与进展. 北京: 中国轻工业出版社
- 李凯琦,刘钦甫,许红亮. 2001. 煤系高岭岩及深加工技术. 北京:中国建材工业出版社
- 李昭,卢咏来,王益庆,吴友平,张立群. 2007. 高气体阻隔性 ECO/OMMT 纳米复合材料的性能研究. 橡胶工业, 54(6): 325~329
- 梁玉蓉. 2005. 高气体阻隔性能弹性体的制备及有机黏土/橡胶纳米复合材料微观结构的后期工艺响应. 北京: 北京化工大学博士学位论文
- 刘钦甫,张鹏飞. 1996. 华北晚古生代煤系高岭岩物质组成和成矿机理研究. 北京:海洋出版社
- 刘显勇,何慧,贾德民. 2007. 聚合物/高岭土纳米复合材料的研究进展. 高分子材料科学与工程, 23(3): 25~29
- 刘勇,刘岚,贾德民,黄庙由,罗远芳. 2007. 高岭土/NR 插层纳米复合材料的结构和阻燃性能研究. 橡

- 胶工业, 54(4): 208~211
- 卢春生, 米耀荣. 2006. 化整为零: 聚合物/黏土纳米复合材料的微观结构和阻隔性能. 物理, 35(7): 550~552
- 煤炭加工利用协会. 1998. 煤系五种非金属矿产(高岭岩、膨润土、耐火黏土、硅藻土、铝土矿)开发利用调查报告. 内部调研报告
- 煤炭综合利用多种经营技术咨询中心. 2002. 煤系共生矿产资源开发利用技术现状和对策研究. 内部调研报告
- 漆宗能, 尚文宇. 2002. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践. 北京: 化学工业出版社
- 任强, 周亚斌, 史铁钧. 层状结构改进塑料阻隔技术研究进展. 现代塑料加工应用, 2003, 15(3): 47~51
- 沈忠悦, 袁明永, 叶瑛等. 2000. 高岭石的夹层化合物及其剥片作用. 非金属矿, 23(6): 12~13
- 吴红丹, 雷新荣, 张锦化, 管俊芳, 戈雪良. 2007. 高岭土剥片改性研究及其在丁苯橡胶中的应用. 非金属矿, 30(2): 37~39
- 吴小绥, 王文利. 2005. 我国高岭土市场现状及发展趋势. 非金属矿, 28(4): 1~3
- 阎琳琳, 张先如, 沈国柱, 张存满, 徐政. 2007. 插层-超声复合法制备高岭石纳米晶体及棒状晶体的出现. 材料科学与工程学报, 25(2): 241~252
- 张立群, 孙朝晖, 王一中. 1999. 黏土/NBR 纳米复合材料的性能研究. 橡胶工业, 46(4): 213-216
- 张立群, 吴友平, 王益庆等. 2000. 橡胶的纳米增强及纳米复合技术. 合成橡胶工业, 23(2): 71~77
- 张玉德, 刘钦甫, 陆银平. 2009. 改性高岭土对丁苯橡胶的增强和阻隔作用研究. 矿物岩石, 29(3): 29~35
- 赵志正. 2003. 填充剂对天然橡胶气密性的影响. 世界橡胶工业, 31(6): 2~4
- Bharadwaj R K, Mehrabi A R, Hamilton C, *et al.* 2002. Structure-Property relationships in cross-linked polyester-clay nanocomposites. *Polymer*, 43(13): 3699~3705
- Cabedo L, Gimenez E, Lagaron J M, *et al.* 2004. Development of EVOH-kaolinite nanocomposite. *Polymer*, 45: 5233~5238
- Franco F, Pérez-Maqueda L A, Pérez-Rodríguez J L. 2004. The effect of ultrasound of the particle size and structural disorder of a well ordered kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274: 107~117
- Gardolinski J E F C, Lagaly G. 2005. Grafted organic derivatives of kaolinite: II. Intercalation of primary *n*-alkylamines and delamination. *Clay Minerals*, 40: 547~556
- Michael A, Philippe D. 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 28(1-2): 1~63
- Pérez-Maqueda L A, Caneó O B, Poyato J, *et al.* 2001. Preparation and characterization of micron and submicron sized vermiculite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28: 61~66
- Pérez-Maqueda L A, Franco F, Avilés M A, *et al.* 2003. Effect of sonication on particle size distribution in natural muscovite and biotite. *Clay Minerals*, 51: 701~708
- Pérez-Rodríguez J L, Carrera F, Pérez-Maqueda L A, *et al.* 2002. Sonication as a tool for preparing vermiculite particles. *Nanotechnology*, 13: 382~387
- Pinnavaia T J, Beall G W. 2000. *Polymer Clay Nanocomposites*. New York: John Wiley & Sons
- Tsunematsu K, Tateyama H. 1999. Delamination of urea/kaolinite complex by using intercalation procedures. *Journal of the American Chemical Society*, 82(6): 1589~1591