

文章编号:1673-5005(2009)06-0121-07

双价短链季铵盐改性黏土研究进展

高芒来, 孙丽敏, 李晓燕

(中国石油大学 重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要:烷基铵盐改性黏土的研究近年来引起了国内外学者的广泛关注, 双价季铵盐的开发和利用为改性黏土的制备与性能研究开辟了新途径。综述了双价短链季铵盐及其复配体系改性黏土的吸附、膨胀性、稳定性、润湿性和催化性能, 指出其基础研究的发展方向为有机改性黏土微观结构变化、水化膨胀过程中结合水类型的确定和界限的划分、结合水与有机改性黏土的水合机制等。

关键词:双价短链季铵盐; 改性黏土; 吸附; 性能; 进展

中图分类号:TQ 423. 12

文献标识码:A

Research advances in clay modified by bis-quaternary ammonium salt with short-chain

GAO Mang-lai, SUN Li-min, LI Xiao-yan

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The researches of clay modified by alkyl ammonium salts attracted the scholars' wide attention in China and abroad in recent years. The development and application of bis-quaternary ammonium salts opened a new way for the preparation and the property research of modified clays. The adsorption, swellability, stability, wettability and catalytic activity of the clays modified by bis-quaternary ammonium salt with short-chain and their composites were reviewed. The following are the developing trend of the basic research in this field: the microstructural changes of the organoclays, the type of combined water and boundary of hydration in clay swelling process as well as the hydration mechanism of combined water interacting with organoclays.

Key words: bis-quaternary ammonium salt with short-chain; modified clay; adsorption; property; advances

黏土是一类具有层状结构的硅铝酸盐矿物, 其典型代表为天然蒙脱土。天然蒙脱土颗粒层间距小, 层间化学微环境不利于单体插入, 从而和单体的相容性差, 且其表面的亲水性不利于其在有机相中分散以及被有机相润湿^[1]。为克服这些性状, 提高其使用性能并扩大应用领域, 有必要对蒙脱土进行改性。对蒙脱土层间域改性的关键在于改性剂的选择, 改性剂中最常用的是烷基铵盐。用有机季铵盐阳离子与蒙脱土层间的阳离子进行交换反应, 将有机分子引入到蒙脱土的层间, 使它的表面微环境发生变化, 由原来的亲水性转变为亲油性有机蒙脱土^[2], 从而制备出性能良好的聚合物/蒙脱土纳米

复合材料^[3-6], 广泛应用于废水处理^[7-9]、催化材料^[10]等领域。改性黏土各项性能的考察是促使其应用领域不断扩大的前提, 而双价季铵盐的出现为改性黏土的制备与研究开辟了新途径, 对深化黏土资源的开发与应用具有重要的意义。目前, 有关双价季铵盐的研究侧重于对其抗微生物表面活性^[11-15]、热稳定性^[16-17]以及催化性能^[18]等方面。对于其改性黏土的研究报道, 多见于二价态的阳离子双子表面活性剂(Gemini)以及不具备表面活性的双价短链季铵盐。近年来, 对于 Gemini 表面活性剂及其改性黏土的研究较为系统^[19-31], 而对于双价短链季铵盐改性黏土的研究^[32-36]并不多见。笔者就双

收稿日期: 2009-05-20

作者简介: 高芒来(1965-), 男(蒙古族), 内蒙古赤峰人, 教授, 博士, 博士生导师, 从事油田化学、胶体与界面化学和 MD 膜技术及其应用研究。

价短链季铵盐在黏土上的吸附,改性黏土的防膨性、稳定性、润湿性、催化性以及双价短链季铵盐复配体系做改性剂的研究进展进行综述。

1 改性黏土的吸附

原始黏土的吸附性是指黏土截留或吸附固体、气体、液体及溶于液体中的物质的能力,是黏土矿物的重要特性之一。由于黏土本身具有较大的阳离子交换容量,经改性后又由原来的亲水性转变为亲油性,所以广泛应用于去除水中有机污染物。其吸附机理被认为是阳离子有机铵经交换取代了层间和硅氧外表面的阳离子,隔绝了水分子和硅氧表面的接触,使硅氧表面由亲水变为憎水,同时层间阳离子也被有机铵取代,杜绝了阳离子在层间的水解,使水分子也无法进入层间,从而黏土表面和层间不再亲水。

高芒来等^[37]用静态吸附法研究了一种不具备表面活性的双价短链季铵盐在蒙脱土上的吸附性能和机理,此双价季铵盐被应用在石油开采^[38]中,称为 MD 膜驱剂,并在矿场试验中^[39,40]取得成功,将其吸附在矿物上^[41]能减弱矿物的亲水性,且为表面非活性物质^[42]。研究结果表明,当 pH 值为 2~12,蒙脱土对 MD 的静电引力随电位降低而增大。吸附动力学分析表明,蒙脱土吸附 MD 遵循一级吸附动力学,主要为离子交换吸附且吸附量较大,吸附能垒低,吸附速率大。

林宝辉等^[35]对比研究了 MD 在两种黏土矿物上的吸附,研究结果表明,作为一种短链的双价季铵盐,MD 在黏土矿物上吸附表现出与单价季铵盐不同的特性。在低的加入浓度下,MD 分子在两种黏土矿物上能全部被吸附,其吸附曲线并不遵从 Langmuir 模式,这与单价长链季铵盐的吸附性能类似而与单价短链季铵盐的吸附性能不同。此外,其在蒙脱土上的饱和吸附量达到 w_{CEC} (w_{CEC} 为阳离子交换容量),而在膨润土上仅为 $0.77w_{\text{CEC}}$ 。他们指出,MD 只能吸附在黏土矿物的负电荷点上,而不能吸附在单元层外表面的 Si—OH 中性点上。随 MD 添加浓度的增大,两种黏土矿物的干态层间距略有减小,分析认为 MD 在黏土层间只能以单层平卧方式排列。

2 改性黏土的膨胀性

层间吸水特性导致强的膨胀和水化分散是层状硅酸盐最显著的特点。黏土层间膨胀是交换阳离子从黏土单元层表面向层中心迁移并完全水化的过程^[43],Karabovni^[44]针对蒙脱土水化膨胀进行了分

子动力学研究,发现蒙脱土膨胀机制是由水分子的两种状态竞争决定的平衡态所致:一种是水分子进入硅氧四面体组成的六角网孔穴中与铝氧八面体形成氢键;另一种是水分子与硅氧四面体的氧原子形成氢键。当水分子与蒙脱土层表面的硅氧四面体通过氢键结合时, Si—O ($1160 \sim 940 \text{ cm}^{-1}$) 伸缩振动峰与层间水的 H—O—H (1660 cm^{-1}) 弯曲振动峰就会有一定的关系^[45]。Yan 等^[46]以 Si—O 伸缩振动峰为参比,测定了不同蒙脱土中水的质量与蒙脱土质量之比 (m_w/m_c) 条件下的 H—O—H 弯曲振动峰,随 m_w/m_c 增大, H—O—H 峰的强度增大。

高芒来等^[33]用 X 射线衍射法分析了经双价短链季铵盐 MD 改性的蒙脱土,结果表明,MD 在蒙脱土上吸附时可减小晶面间距,具有较好的抑制蒙脱土膨胀的作用。林宝辉等^[35]利用峰面积法测定了 H—O—H 弯曲振动峰和 Si—O 伸缩振动峰的峰面积,计算了不同 MD 浓度下的峰面积比 ($A_{\text{H-O-H}}/A_{\text{Si-O}}$)。结果得出,随 MD 浓度的增大, $A_{\text{H-O-H}}/A_{\text{Si-O}}$ 明显减小,这表明随 MD 浓度的增大,蒙脱土层间水含量减少。

刘宏生等^[47]考察了经 MD 一次改性、十二烷基三甲基溴化铵 (DTAB) 或十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 二次改性膨润土的膨胀性以及经 CTAB 一次改性、MD 或四甲基溴化铵 (TMAB) 二次改性膨润土的膨胀性。结果表明,MD 分子通过阳离子交换进入膨润土层间,并以单分子平躺在层间,使层间距降低,不易被 DTAB 和 CTAB 分子取代。MD 和 TMAB 可使经低浓度 CTAB 改性的膨胀性膨润土层间距降低,且 MD 的防膨作用强于 TMAB。

韩翻珍等^[48]以 MD 与四乙基溴化铵 (TEAB)、十二烷基三甲基溴化铵 (DTAB)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 的复配溶液为改性剂,考察改性膨润土的膨胀性以及复配体系中不同烷基季铵盐在改性膨润土层间的吸附量,并对改性膨润土的性能进行表征。结果表明:与 MD 单独改性膨润土相比,不同复配体系进入膨润土层间,使得层间距降低,有较好的防膨作用;相同浓度时,膨润土对 TEAB 或 MD 的摩尔吸附量低于 DTAB 或 CTAB,且膨润土对 MD 与 DTAB、CTAB 复配溶液的吸附量大于对 MD 单独改性的吸附量。

3 改性黏土的稳定性

黏土的膨胀和分散是引起地层伤害的两个重要因素,因此在选择黏土改性剂时需要考察其对黏土

稳定性的影响。黏土稳定剂根据化学组成的不同可分为无机盐、无机聚合物、阳离子表面活性剂、非离子有机聚合物和阳离子有机聚合物五大类^[49,50]。其中,有机阳离子聚合物黏土稳定剂发展得很快,它稳定黏土的能力远超过无机盐和水溶性非电解质聚合物^[51],且具有用量少,效能高,对地层适应性强等特点。有机阳离子聚合物黏土稳定剂进入地层后与地层岩石表面上负电荷产生引力作用和阳离子交换作用,能够形成一层致密的网状高分子吸附膜,从而防止黏土矿物的水化膨胀并能有效地控制疏松砂岩地层中固体颗粒的分散和迁移。林宝辉等^[35]的研究表明,MD分子同黏土矿物有很强的吸附作用,在与可交换无机阳离子、水分子的竞争吸附过程中具有较大的优势,因此适合作为黏土稳定剂。

黏土颗粒的水化与表面电势有一定的关系,水化能力越强,颗粒表面电势越高,越容易引起颗粒从毛孔表面分离。林宝辉等^[34]考察了MD对黏土稳定性的作用,结果表明:MD的浓度低于0.3 mmol/g(以蒙脱土质量计)时,蒙脱土悬浮液 ζ 电势的提高是由于MD分子的吸附改变了蒙脱土的层电荷;高于此浓度时, ζ 电势进一步提高是由于双电层的压缩。随着MD浓度的增大,蒙脱土由完全膨胀层向部分膨胀层转化,表明MD吸附在黏土层间不易脱附,稳定性好。较高浓度的MD能有效地抑制蒙脱土的分散,且不会形成对地层有害的絮凝体。

刘宏生等^[52]以四乙基溴化铵(TEAB)、MD、十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为改性溶剂,考察了改性膨润土的分散、絮凝作用和层间含水量。结果表明,烷基季铵盐使膨润土层间含水量降低,且MD改性膨润土含水量最小。烷基季铵盐在高浓度下对膨润土都有一定的絮凝性,膨润土的沉降体积随季铵盐浓度增大出现一个极大值。与TEAB、DTAB和CTAB相比,MD在较低浓度下对膨润土就有较好的絮凝性且膨润土在MD或DTAB溶液中沉降平衡时间较TEAB或CTAB的短。

4 改性黏土的润湿性

接触角是反映物质与液体润湿性关系的重要尺度,Washburn法通过测量液体渗入颗粒填充床中的毛细孔的高度来计算液体在固体颗粒上的接触角。根据Washburn方程^[53],液体表面张力 γ_l 和接触角 φ 是液体渗入颗粒填充床的动力学影响因素,毛细管压差 Δp 提供了液体渗透过程所需的作用力,因

此,润湿一个半径为 r 的理想圆柱孔所需的毛细管压差 Δp 为: $\Delta p = \frac{2\gamma_l \cos \varphi}{r}$ 。对于具有无规取向毛细管孔隙的填充床,由上述表达式得出液体通过填充床的毛细上升速率的Washburn方程: $\frac{dl^2}{dt} = \frac{K_r \gamma_l \cos \varphi}{\eta}$,其中, l 是液体渗透到毛细管的长度; t 为液体渗入毛细管的时间; η 为液体的黏度; K_r 是与颗粒本身性质有关的参数。

Fowkes认为液体表面张力可分为极性分量 γ^p 和非极性分量 γ^d 两部分。将液-液界面张力关系式^[54] $\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2(\gamma_a \gamma_b)^{1/2}$ 用于固-液界面并考虑极性分量和非极性分量之间的作用,则有

$$\gamma_{s-l} = \gamma_{s-g} + \gamma_{l-g} - 2(\gamma_{s-g}^d \gamma_{l-g}^d)^{1/2} - 2(\gamma_{s-g}^p \gamma_{l-g}^p)^{1/2}. \quad (1)$$

将式(1)和杨氏方程 $\gamma_{l-g} \cos \theta = \gamma_{s-g} - \gamma_{s-l}$ 结合,得

$$\gamma_{l-g}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_{s-g}^d \gamma_{l-g}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{s-g}^p \gamma_{l-g}^p)^{1/2}. \quad (2)$$

由式(2)可知,液体在固体表面的接触角受极性和非极性作用共同影响,极性或非极性作用越强 θ 越小即润湿性越好。

韩翻珍等^[55]通过Washburn方法考察了水和正庚烷在MD与四乙基溴化铵(TEAB)、十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)复配溶液改性黏土表面的润湿性变化规律。研究结果表明,以MD、TEAB、DTAB、CTAB单独作为改性剂时,黏土吸附MD的亲水性大于而亲油性均小于TEAB、DTAB、CTAB。MD分别与TEAB、DTAB、CTAB以不同比例复配的溶液改性黏土随着MD所占比例的增大亲水性增强,亲油性减弱,尤其当MD以较小比例与短链单季铵盐TEAB复配时,比TEAB单独改性的亲水性明显增强,而亲油性明显减弱。

此外,刘宏生等^[56]对比了MD、四乙基溴化铵和十六烷基三甲基溴化铵对油藏矿物润湿性的影响。结果表明:油藏矿物吸附MD或TEAB亲水性大于CTAB,且亲水性增加;油藏矿物吸附不同季铵盐亲油性大部分降低,油砂及沥青质-油砂吸附MD亲油性均小于TEAB和CTAB。

5 改性黏土的催化性能

天然黏土的催化活性较低,可以通过改性来提高其酸性和热稳定性,酸活化作为黏土催化剂表面改性的方法被广泛的应用。当酸活化黏土的酸性及膨胀性能最大时,其在极性介质中的催化活性最好。

在非极性介质中,催化剂的活性最好的两个条件为:(1) 催化剂的表面积最大;(2) 存在能够吸引非极性溶剂的疏水表面。酸化有机黏土既能够提供一定的酸性中心,又能提高催化剂表面的疏水性,更有利于非极性介质中的催化反应。

蒙脱土酸化处理的目的是使蒙脱土的物化性能发生改变,增强其活性。蒙脱土能被酸活化的原因在于:当用酸处理时,蒙脱土层间的 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等阳离子转变为酸的可溶性盐类而溶出,从而削弱了原来层间的结合力,使层间晶格裂开、层间距扩大,改性后蒙脱土的比表面积和吸附能力都显著提高^[57]。

Breen 等^[58-60]以 α -蒎烯酸催化异构化为蒎烯为模型反应,考察了不同酸活化单价有机季铵盐改性膨润土在非极性介质中催化反应。结果显示,有机离子在膨润土中的含量、种类,酸处理的强度及膨润土的类型都对转化率有影响。他指出,以小分子四甲基铵(TMA^+)为有机改性剂制备的催化剂的催化性能最优,转化率达到 60%~90%,而其他两种长链有机分子制备的催化剂的效果却不佳,主要是因为长链分子的吸附覆盖了一些有效的酸性点。

李进等^[61]以 $[(CH_3)_3N(CH_2)_6N(CH_3)_3]2Br^-$ 为有机改性剂(MD),以盐酸(H)为酸化剂,用先有机化再酸化(MD/H)和先酸化再有机化(H/MO)两种方式对膨润土改性,并以 α -蒎烯异构化为模型反应考察其催化性能。结果表明,MD/H 改性膨润土的催化性能随酸活化浓度的增大显著提高,其中以 0.5MD/(64H) 改性膨润土的催化性能最好,总产率达到 90%,蒎烯、柠檬烯的产率较高。改性次序显著影响膨润土的催化活性,MD/H 改性膨润土产生的酸活性中心可以加速 α -蒎烯异构化,获得高活性的催化剂,而 H/MO 改性膨润土由于 MD 会覆盖由 H^+ 提供的酸活性中心,妨碍 α -蒎烯与酸活性中心有效接触,因此其改性膨润土的催化活性低。

6 展 望

目前以 MD 为主的双价短链季铵盐改性黏土的研究主要集中在改性黏土的吸附、防膨性、稳定性、润湿性和催化性能等方面。MD 分子与黏土矿物有很强的吸附作用,遵循一级吸附动力学但吸附曲线并不遵从 Langmuir 模式,主要为离子交换吸附且吸附量较大,在与可交换无机阳离子、水分子的竞争吸附过程中具有较大的优势,适合作为黏土稳定剂;MD 在黏土上吸附时可减小晶面间距,使黏土层间

水的含量明显降低且随着浓度的增大,黏土的完全膨胀层向部分膨胀层转化,具有较好的抑制黏土膨胀的作用。MD 与单价季铵盐二次改性黏土的研究结果则表明:MD 分子以单分子平躺在黏土层间使层间距降低,且 MD 的防膨作用强于 TMAB;较高浓度的 MD 能有效地抑制黏土的分散,且不会形成对地层有害的絮凝体,与 TEAB、DTAB 和 CTAB 相比,MD 在较低浓度下对黏土就有较好的絮凝性,能够增强黏土的稳定性;以 MD 单独作为改性剂,黏土吸附 MD 的亲水性较强而亲油性微弱,当 MD 分别与 TEAB、DTAB、CTAB 以不同比例复配的溶液改性黏土随着 MD 所占比例的增大亲水性增强,亲油性减弱;先有机化再酸化(MD/H)改性黏土的催化性能随酸活化浓度的增大显著提高,先酸化再有机化(H/MO)改性膨润土的催化活性则较低。

随着对双价短链季铵盐改性黏土研究的不断深入,对其各项性能的考察尤其是对层间域微环境和化学改性等基础理论的研究将进一步推动该领域的发展。目前对黏土改性后孔结构变化方面的研究较少,由于吸附水结构、物理化学性质以及结合水与黏土相互作用的关系既特殊又复杂,而且极为微观,故对有机改性黏土中结合水的特性及二者的关系也尚未见报道。因此,探讨和研究有机改性黏土微观结构变化以及水化膨胀过程中结合水类型的确定和界限的划分、结合水与有机改性黏土的水合机制等成为今后基础研究的发展趋势。

同时,黏土改性的研究是以新型改性剂的应用为推动力向前不断发展的。由于双价短链季铵盐的特殊分子结构所具有的特殊性质,其单一组分和多组分复配体系改性黏土有望在废水处理、石油工业、催化材料、生物工程等领域得到广泛应用。

参考文献:

- [1] THENG B K G. Formation and properties of clay polymer complexes[M]. Netherlands Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing, 1979:140-147.
- [2] 李忠,于少明,伍广. 有机蒙脱土的制备研究[J]. 安徽理工大学学报:自然科学版,2005,25(2):55-58.
Li Zhong, YU Shao-ming, WU Guang. Study on the preparation of organic modified montmorillonite[J]. Journal of Anhui University of Science and Technology(Natural Science), 2005,25(2):55-58.
- [3] 闵惠铃,张毅,于俊荣,等. P(MMA-MAA)/有机蒙脱土纳米复合材料的研究[J]. 非金属矿,2008,31(5):6-8.

- MIN Hui-ling, ZHANG Yi, YU Jun-rong, et al. Study on poly (MMA-MAA)/organ-montmorillonite nanocomposite [J]. *Non-Metallic Mines*, 2008, 31(5): 6-8.
- [4] 李超群, 姜治伟, 王玉荣, 等. 热塑性弹性体/蒙脱土纳米复合材料的制备及性能[J]. *应用化学*, 2008, 25(2): 132-136.
- LI Chao-qun, JIANG Zhi-wei, WANG Yu-rong, et al. Preparation and properties of thermoplastic polyolefin/montmorillonite nanocomposite [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2008, 25(2): 132-136.
- [5] 郭宁, 张明艳, 张晓虹. 环氧树脂/有机蒙脱土纳米复合材料的制备与表征[J]. *绝缘材料*, 2007, 40(1): 4-7.
- GUO Ning, ZHANG Ming-yan, ZHANG Xiao-hong. Preparation and characterization of epoxy/organic-montmorillonite nanocomposites [J]. *Insulating Materials*, 2007, 40(1): 4-7.
- [6] 沈志刚, 赵微微, 黎华明, 等. 新型茂钛催化剂原位本体聚合法制备间规聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料[J]. *高分子学报*, 2004(1): 50-53.
- SHEN Zhi-gang, ZHAO Wei-wei, LI Hua-ming, et al. In-situ preparation of sps/montmorillonite nanocomposites with monotitanocene catalytic system [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2004(1): 50-53.
- [7] WU P X, LIAO Z W. Adsorption of phenol on inorganic-organic pillared montmorillonite in polluted water [J]. *Environment International*, 2001, 26(5/6): 401-407.
- [8] 杨柳燕, 周治, 肖林. HDTMA 改性蒙脱土对苯酚的吸附及机理研究[J]. *上海环境科学*, 2003, 22(7): 456-458.
- YANG Liu-yan, ZHOU Zhi, XIAO Lin. Study on adsorption of phenol to HDTMA-modified montmorillonite and its mechanism [J]. *Shanghai Environmental Sciences*, 2003, 22(7): 456-458.
- [9] 于瑞莲, 胡恭任, 王琼. 用复合改性蒙脱土处理垃圾渗滤液的实验[J]. *环境卫生工程*, 2003, 11(2): 73-75.
- YU Rui-lian, HU Gong-ren, WANG Qiong. Test on treatment of landfill leachate using compound modified bentonite [J]. *Environmental Sanitation Engineering*, 2003, 22(7): 456-458.
- [10] 林绮纯, 郭锡坤, 刘庆红, 等. Cu^{2+} 改性锆交联蒙脱土的制备及其对 NO 选择还原的研究[J]. *天然气化工*, 2003, 28(6): 18-21.
- LIN Qi-chun, GUO Xi-kun, LIU Qing-hong, et al. Preparation of Cu^{2+} modified Zr-PILC and study on catalyst for selective catalytic reduction of NO by propylene [J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2003, 28(6): 18-21.
- [11] CHLEBICKI J, WEGRZYNSKA J, MALISZEWSKA I, et al. Preparation, surface-active properties, and antimicrobial activities of bis-quaternary ammonium salts from amines and epichlorohydrin [J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2005, 8(3): 227-232.
- [12] WEGRZYNSKA J, CHLEBICKI J, MALISZEWSKA I. Preparation, surface-active properties and antimicrobial activities of bis(ester quaternary ammonium) salts [J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2007, 10(3): 109-116.
- [13] HIROKI K, TADAO Y, AKIHIRO S, et al. Syntheses and antimicrobial activities of a series of new bis-quaternary ammonium compounds [J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2006, 41: 437-444.
- [14] WEGRZYNSKA J, CHLEBICKI J. Preparation, surface-active and antielectrostatic properties of multiple quaternary ammonium salts [J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2006, 9(3): 221-226.
- [15] CHLEBICKI J, WEGRZYNSKA J, WILK K A. Surface-active, micellar, and antielectrostatic properties of bis-ammonium salts [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 323: 372-378.
- [16] PEPRNICEK T, KALEDOVA A, PAVLOVA E, et al. Poly(vinyl chloride)-paste/clay nanocomposites: investigation of thermal and morphological characteristics [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91: 3322-3329.
- [17] ZHOU T H, ZHAO J X. Synthesis and thermotropic liquid crystalline properties of zwitterionic Gemini surfactants containing a quaternary ammonium and a sulfate group [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 338: 156-162.
- [18] HANAN E S A. Cycloalkylation reactions of fatty amines with α, ω -dihaloalkanes: role of bis-quaternary ammonium salts as phase-transfer catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8: 855-860.
- [19] DRACH M, ANDRZEJEWSKA A, CIESLA J, et al. Theoretical description of aggregation of cationic Gemini surfactants in the bulk solution and on the silica surface [J]. *Adsorption*, 2008, 14(4/5): 629-638.
- [20] MUZZALUPO R, INFANTE M R, PEREZ L, et al. Interactions between Gemini surfactants and polymers: thermodynamic studies [J]. *Langmuir*, 2007, 23(11): 5963-5970.
- [21] 胡利利. Gemini 表面活性剂的性能及应用[J]. *日用化学品科学*, 2007, 30(3): 18-21.
- HU Li-li. Properties and application of Gemini surfactants [J]. *Detergent & Cosmetics*, 2007, 30(3): 18-21.

- [22] DUVAL F P, ZANA R, WARR G G. Adsorbed layer structure of cationic Gemini and corresponding monomeric surfactants on mica[J]. *Langmuir*, 2006, 22(3): 1143-1149.
- [23] 吴萍, 俞志明. 吉米奇表面活性剂改性黏土治理赤潮研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(1): 80-86.
WU Ping, YU Zhi-ming. Extinguishment of harmful algae by organo-clay modified by Gemini surfactant[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(1): 80-86.
- [24] LI F, ROSEN M J. Adsorption of Gemini and conventional cationic surfactants onto montmorillonite and the removal of some pollutants by the clay[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 224(2): 265-271.
- [25] QI L Y, LIAO W S, BI Z C. Adsorption of conventional and Gemini cationic surfactants in nonswelling and swelling layer silicate[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 302: 568-572.
- [26] ROSEN M J, Li F. The adsorption of Gemini and conventional surfactants onto some soil solids and the removal of 2-naphthol by the soil surfaces[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 234: 418-424.
- [27] ZHOU Li-mei, CHEN Hua, JIANG Xiao-hui. Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic Gemini surfactants[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 332(1): 16-21.
- [28] ZANA R. Dimeric (Gemini) surfactants: effect of the spacer group on the association behavior in aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 248: 203-220.
- [29] 查敏, 丁运生. Gemini型表面活性剂的研究与应用进展[J]. *日用化学品科学*, 2008, 31(3): 14-16.
ZHA Min, DING Yun-sheng. Researches and applications progress of Gemini surfactants[J]. *Detergent & Cosmetics*, 2008, 31(3): 14-16.
- [30] ZANA R. Dimeric and oligomeric surfactants-behavior at interfaces and in aqueous solution: a review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, 97: 205-253.
- [31] 施来顺, 张仁哲. Gemini表面活性剂的研究进展[J]. *石油沥青*, 2007, 21(1): 59-64.
SHI Lai-shun, ZHANG Ren-zhe. Progress in the study of Gemini surfactants[J]. *Petroleum Asphalt*, 2007, 21(1): 59-64.
- [32] 高芒来. 单分子季铵盐化合物作为黏土稳定、防膨和解堵增注剂的用途: 中国, ZL200410000404.7[P]. 2006-02-08.
- [33] 高芒来, 陈素青, 王建设, 等. MD-1膜驱剂在石英砂和蒙脱土颗粒上吸附的光谱特征[J]. *油田化学*, 2004, 21(1): 68-71.
GAO Mang-lai, CHEN Su-qing, WANG Jian-she, et al. Spectrographic characterization of the adsorption of MD-FFA agent MD-1 from solution on montmorillonite and quartz[J]. *Chin J Oilfield Chemistry*, 2004, 21(1): 68-71.
- [34] 林宝辉, 高芒来. MD膜驱剂的黏土稳定性研究(I): 静态试验[J]. *石油学报: 石油加工*, 2005, 22(3): 79-84.
LIN Bao-hui, GAO Mang-lai. Studies on the clay stabilization of molecular deposition filming flooding agent(I): stationary experiments[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2005, 22(3): 79-84.
- [35] 林宝辉, 高芒来. 一种双价季铵盐在黏土矿物上的吸附[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(7): 808-812.
LIN Bao-hui, GAO Mang-lai. Adsorption of a divalent quaternary ammonium cation on clay mineral[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2005, 21(7): 808-812.
- [36] 刘宏生, 高芒来, 杨莉, 等. 单分子烷基季铵盐改性蒙脱石性能分析[J]. *中国石油大学学报: 自然科学版*, 2008, 32(4): 136-141.
LIU Hong-sheng, GAO Mang-lai, YANG Li, et al. Property analysis of organic modified montmorillonite by single molecule alkyl quaternary ammonium salts[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2008, 32(4): 136-141.
- [37] 高芒来, 刘勇, 孟秀霞, 等. MD膜驱剂在蒙脱土及中原油砂上的吸附性能[J]. *江汉石油学院学报*, 2004, 26(1): 110-115.
GAO Mang-lai, LIU Yong, MENG Xiu-xia, et al. Adsorption property of molecular deposition (MD) film displacement agent on montmorillonite and Zhongyuan oil sand[J]. *Journal of Jiangnan Petroleum Institute*, 2004, 26(1): 110-115.
- [38] 高芒来, 于凯. 单分子双季铵盐的用途: 中国专利, ZL99100061.7[P]. 2006-06-28.
- [39] 高芒来, 陈素青, 孟秀霞, 等. 辽河油田兴42块兴53井组MD膜驱油研究[J]. *油田化学*, 2003, 20(1): 65-69, 77.
GAO Mang-lai, CHEN Su-qing, MENG Xiu-xia, et al. An investigation into pilot MD filming flooding of well group Xing-53 at faultblock reservoir Xing-42 in Liaohe Oilfield[J]. *Oilfield Chemistry*, 2003, 20(1): 65-69, 77.
- [40] 高芒来, 李奇, 林宝辉. 辽河油田杜124井区双北29-37井组MD膜驱矿场试验[J]. *油田化学*, 2003, 20(4): 363-367.

- GAO Mang-lai, LI Qi, LIN Bao-hui. Field pilot on molecular deposition filming/flooding at well group SB-29-37 of Block Dujiatai-124 in Liaohe [J]. *Oilfield Chemistry*, 2003, 20(4): 363-367.
- [41] 高芒来,王建设. 分子沉积膜驱剂对油藏矿物润湿性的影响[J]. *西安石油大学学报:自然科学版*, 2004, 19(6): 48-51.
- GAO Mang-lai, WANG Jian-she. Effect of molecular deposition film oil displacement agent on the wettability of reservoir minerals [J]. *Journal of Xi'an Shiyu University (Natural Science Edition)*, 2004, 19(6): 48-51.
- [42] 高芒来,刘超,孟秀霞,等. MD-1 膜驱剂溶液的性质[J]. *石油学报:石油加工*, 2004, 20(1): 1-5.
- GAO Mang-lai, LIU Chao, MENG Xiu-xia, et al. Properties of molecular deposition filming flooding agent MD-1 solution [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2004, 20(1): 1-5.
- [43] HENSEN E J M, SMIT B. Why clays swell [J]. *Journal of Phys Chem B*, 2002, 106(49): 12664-12667.
- [44] KARABOVNI S, SMIT B, HEIDUG W, et al. Swelling of clays: molecular simulations of the hydration of montmorillonite [J]. *Science*, 1996, 271(5252): 1102.
- [45] YAN L B, ROTH C B, LOW P F. Changes in the Si—O vibrations of smectite layers accompanying the sorption of interlayer water [J]. *Lagmuir*, 1996, 12(18): 4421-4429.
- [46] YAN L B, STUCKI J W. Effect of structural Fe oxidation state on the coupling of interlayer water and structural Si—O stretching vibrations in montmorillonite [J]. *Lagmuir*, 1999, 15(13): 4648-4657.
- [47] 刘宏生,高芒来,韩翻珍. 烷基季铵盐二次改性膨润土的防膨性能[J]. *石油化工高等学校学报*, 2006, 19(4): 31-35.
- LIU Hong-sheng, GAO Mang-lai, HAN Fan-zhen. Anti-swelling of bentonite re-modified by alkyl quaternary ammonium salts [J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2006, 19(4): 31-35.
- [48] 韩翻珍,高芒来. MD 膜驱剂与烷基季铵盐复配改性黏土防膨性能研究[J]. *西安石油大学学报:自然科学版*, 2007, 22(5): 69-73.
- HAN Fan-zhen, GAO Mang-lai. Study on the modification of the expansion behavior of organic bentonite by the compound of molecular deposition filming flooding agent with alkyl quaternary ammonium salts [J]. *Journal of Xi'an Shiyu University (Natural Science Edition)*, 2007, 22(5): 69-73.
- [49] 宁廷伟. 胜利油田开发和应用的黏土稳定剂[J]. *油田化学*, 1999, 16(1): 93-99.
- NING Ting-wei. Developments and uses of clay stabilizers in Shengli Oilfields [J]. *Oilfield Chemistry*, 1999, 16(1): 93-99.
- [50] 杨贤友,樊世忠. 阳离子有机聚合物黏土稳定剂 PTA 的研究与应用[J]. *油田化学*, 1995, 12(4): 287-292.
- YANG Xian-you, FAN Shi-zhong. Cationic polymer clay-stabilizer PTA: research and application [J]. *Oilfield Chemistry*, 1995, 12(4): 287-292.
- [51] 马喜平,罗岚,肖红章. 聚季铵盐黏土稳定剂的性能评价[J]. *钻井液与完井液*, 1995, 12(2): 48-51.
- MA Xi-ping, LUO Lan, Xiao Hong-zhang. Evaluation of quaternary ammonium polymer clay stabilizer [J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 1995, 12(2): 48-51.
- [52] 刘宏生,高芒来,杨莉,等. 不同烷基季铵盐对膨润土絮凝性的影响[J]. *西安石油大学学报:自然科学版*, 2007, 22(3): 84-88.
- LIU Hong-sheng, GAO Mang-lai, YANG Li, et al. Study on the flocculability of the bentonite modified by different alkyl quaternary ammonium salts [J]. *Journal of Xi'an Shiyu University (Natural Science Edition)*, 2007, 22(3): 84-88.
- [53] FU X A, QUTUBUDDIN S. Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 283: 373-379.
- [54] 赵振国. 接触角及其在表面化学研究中的应用[J]. *化学研究与应用*, 2000, 12(4): 370-374.
- ZHAO Zhen-guo. Contact angle and its application in surface chemistry research [J]. *Chemical Research and Application*, 2000, 12(4): 370-374.
- [55] 韩翻珍,高芒来,刘永斌. MD 膜驱剂与烷基季铵盐复配改性黏土的润湿性[J]. *石油化工高等学校学报*, 2008, 21(1): 21-24.
- HAN Fan-zhen, GAO Mang-lai, LIU Yong-bin. Wettability of the organic bentonite modified by MDFFA mixed with other alkyl quaternary ammonium salts [J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2008, 21(1): 21-24.
- [56] 刘宏生,高芒来. MD 膜驱剂与季铵盐对油藏矿物润湿性的影响[J]. *西南石油大学学报*, 2007, 29(1): 98-101.
- LIU Hong-sheng, GAO Mang-lai. The effect of molecular deposition filming flooding agent and quaternary ammonium salt on wettability of oil reservoir minerals [J]. *Journal of Southwest Petroleum University*, 2007, 29(1): 98-101.

(下转第 135 页)

由图6可知,APP的IR光谱图与已知的II型^[12]几乎无差别,由此可见,自制的APP为II型APP。

3 结束语

以五氧化二磷、磷酸氢二铵、尿素为原料,氨气为保护气,制备高聚合度的聚磷酸铵阻燃剂,物料配比 $n[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]:n(\text{P}_2\text{O}_5):n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]=1.0:1.0:0.3$,湿氨气反应气氛,反应温度 270℃,反应时间 30 min,反应压力 2.0 MPa,热处理温度 250℃,热处理时间 120 min 为其最佳工艺条件。

参考文献:

- [1] 吕建平,刘汉虎.高纯度水难溶性聚磷酸铵阻燃剂的研制[J].安徽化工,1997(2):26-29.
LÜ Jian-ping, LIU Han-hu. Synthesis of fire retardants of water-insoluble ammonium polyphosphates with high purity [J]. Anhui Chemical Industry, 1997(2):26-29.
- [2] ALEXANDER M H, HORST S L. Activated ammonium polyphosphate; a process for making it, and its use; Germany: 4515632[P]. 1985-05-07.
- [3] HANS A C, ALLAN J R. Manufacture of water insoluble ammonium polyphosphate; Canada, 4260592[P]. 1981-04-07.
- [4] 王贵生,郑建虎,王建国.工业聚磷酸铵的简易制备[J].现代化工,1999,19(1):34-35.
WANG Gui-sheng, ZHENG Jian-hu, WANG Jian-guo. The simple preparation of industrial ammonium polyphosphate[J]. Modern Chemical Industry, 1999,19(1):34-35.
- [5] 马庆文,古思廉,梅毅,等.聚磷酸铵生产工艺综述[J].云南化工,2006,33(3):58-61.
MA Qing-wen, GU Si-lian, MEI Yi, et al. Process for the production of ammonium polyphosphate[J]. Yunan Chemical Technology, 2006,33(3):58-61.
- [6] 李云东,古思廉.聚磷酸铵阻燃剂的应用[J].云南化工,2005,32(3):51-54.
- LI Yun-dong, GU Si-lian. Application of flame-retardant ammonium polyphosphate[J]. Yunan Chemical Technology, 2005,32(3):51-54.
- [7] 宁培森,王红梅,丁著明.磷系织物阻燃剂的研究进展[J].精细与专用化学品,2007,15(11):5-9.
NING Pei-sen, WANG Hong-mei, DING Zhu-ming. Development on series of phosphorus containing flame retardant for textile [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2007,15(11):5-9.
- [8] 胡炳成,吕春绪,刘祖亮,等.低聚磷酸铵的合成及其在灭火剂中的应用[J].爆破器材,2001,30(6):30-33.
HU Bing-cheng, LÜ Chun-xu, LIU Zu-liang, et al. The synthesis of ammonium low-polysphate and application in the extinguishing agent [J]. Explosive Materials, 2001, 30(6):30-33.
- [9] 贾云,陈君和.新型高聚合度聚磷酸铵阻燃材料的合成[J].华中科技大学学报,2006,34(4):109-111.
JIA Yun, CHEN Jun-he. Synthesis of fire retardants of ammonium polyphosphates with high degree polymerization [J]. Journal of HuaZhong university of Science and Technology, 2006,34(4):109-111.
- [10] 徐红波,姜效军.无机阻燃材料聚磷酸铵聚合度测定的新方法[J].鞍山钢铁学院学报,1998,21(1):19-23.
XU Hong-bo, JIANG Xiao-jun. A new method for determination of the degree of polymerization of inorganic fire retardant phosphate salts [J]. Journal of Anshan Institute of Iron and Steel Technology, 1998,21(1):19-23.
- [11] THOMAS S, REINHARD G. Process for producing ammonium polyphosphate; US,5165904[P]. 1992-11-24.
- [12] 孙才英,骆介禹,苏晓丽,等.用红外光谱法测定聚磷酸铵晶体结构[J].东北林业大学学报,2004,32(1):94-95.
SUN Cai-ying, LUO Jie-yu, SU Xiao-li, et al. Determination of crystalline forms of ammonium polyphosphates with IR spectra [J]. Journal of Northeast Forestry University, 2004,32(1):94-95.

(编辑 刘为清)

(上接第127页)

- [57] 张勤,马波,凌凤香,等.蒙脱土催化材料的研究进展[J].化工时刊,2006,20(11):68-70.
ZHANG Qin, MA Bo, LING Feng-xiang, et al. Research and advance in montmorillonite catalytic material [J]. Chemical Industry Time, 2006,20(11):68-70.
- [58] BREEN C, WATSON R, MADEJOVA J, et al. Acid-activated organoclays: preparation, characterization and catalytic activity of acid-treated tetra-alkylammonium-exchanged smectites [J]. Langmuir, 1997,13(24):6473-6479.
- [59] BREEN C, MORONTA A. Influence of layer charge on the catalytic activity of mildly acid-activated tetramethylammonium-exchanged bentonites [J]. J Phys Chem B, 1999,103(27):5675-5680.
- [60] BREEN C, WATSON R. Acid-activated organoclays: preparation, characterisation and catalytic activity of polycation-treated bentonites [J]. Appl Clay Sci, 1998,12(6):479-494.
- [61] 李进进,高芒来,林宝辉,等.一种二季铵盐改性膨润土的结构表征及催化性能[J].石油学报:石油加工,2009,25(4):527-532.
LI Jin-jin, GAO Mang-lai, LIN Bao-hui, et al. Characterization and catalytic activity of bentonite modified by a divalent quaternary ammonium cation [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2009,25(4):527-532.

(编辑:刘为清)