

黏土矿物有机硅烷改性研究进展^{*}

苏琳娜

(深圳职业技术学院 应用化学与生物技术学院, 广东 深圳 518055)

摘要:黏土矿物由于具有独特的层状纳米结构特性,在基础研究和实际应用中引起人们普遍的关注。但黏土矿物的亲水性表面使其对材料性能的提升产生限制,因此采用有机硅烷对黏土矿物进行表面改性是改善黏土矿物表面性质的有效方法之一。经过有机硅烷改性的黏土矿物既具有黏土矿物特有的尺寸稳定性、吸附性和阻隔性等性能,又具有硅烷分子多种功能基团的反应活性,在聚合物纳米复合材料、载体材料 and 环境材料等领域具有广阔的应用前景,已成为近年来矿物学和材料科学的研究热点之一。综述了不同类型黏土矿物有机硅烷改性的研究进展,讨论了黏土矿物类型、有机硅烷种类和反应条件对改性黏土矿物结构的影响,同时对黏土矿物有机硅烷改性未来主要研究方向进行展望。

关键词:黏土矿物;蒙脱石;高岭石;有机硅烷;改性

中图分类号:TD985 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2019)01-0124-07

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.01.023

Research Progress in Organosilane Modification of Clay Minerals

SU Linna

(School of Applied Chemistry and Biological Technology, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Clay minerals have attracted considerable attention in basic research and practical applications due to their unique layered nanostructure. However, the hydrophilic surface of clay minerals makes it difficult to improve the properties and limits the application of materials. Therefore, the surface modification with organosilane is one of the effective methods to improve the surface properties of clay minerals. The clay minerals modified by organosilane possess dimensional stability, adsorptivity and barrier properties of clay minerals, and high reactivity of various functional groups in organosilane molecules. Therefore, the modified clay minerals have wide applications in materials science, environmental engineering and carrier materials. Accordingly, they have attracted much attention in mineralogy and material science in recent years. This paper reviewed the research progress in organosilane modification of clay minerals with different types. The influence of clay mineral type, organosilane species and reaction conditions on the structure of modified clay minerals was discussed, and the main research directions of organosilane modification of clay minerals were prospected.

Key words: clay minerals; montmorillonite; kaolinite; organosilane; modification

引言

在众多无机纳米粒子中,由于黏土矿物具有独

特的天然纳米片层结构,其以纳米单元体分散在聚合物中,可以显著提高复合材料的热学性能、力学性能和阻隔性等^[1-6]。但是黏土矿物的表面呈现亲水

^{*} 收稿日期:2018-06-28

基金项目:深圳职业技术学院科研基金(6017-22K210169991)

作者简介:苏琳娜(1984-),女,福建三明人,博士,讲师,主要从事矿物材料与矿物表-界面反应性研究,E-mail: sln0598@126.com。

性,在黏土矿物/聚合物复合材料中,黏土矿物与聚合物之间存在互相排斥的界面,从而限制了纳米复合材料性能提高。因此,黏土矿物表面有机改性研究引起了广泛关注。黏土矿物有机改性主要有两种基本方法:有机插层改性和表面有机硅烷改性。有机插层改性方法通过离子交换反应、吸附作用等方式,将有机离子、强极性有机分子插入黏土矿物的层间^[7-9],从而使黏土矿物有良好的亲有机性。但通过离子交换进入层间的有机物易随环境条件扰动容易浸出,同时插层的有机相热稳定性较差,导致以此类有机黏土矿物为填料的纳米复合材料耐热性能不佳。因此,研究者探索采用有机硅烷改性黏土矿物。有机硅烷改性过程中,硅烷水解产生的活性醇基与黏土矿物表面和端面的 - AlOH、- SiOH 等基团缩合形成共价键结合,而不是通过简单的静电作用或者物理吸附与黏土矿物表面相互作用,提高了有机相的稳定性^[10-14]。国内外学者对黏土矿物有机硅烷改性已开展了深入的研究,并取得了一些非常有意义的成果^[15-17]。本文综述了不同类型黏土矿物有机硅烷改性的研究进展,同时对黏土矿物有机硅烷改性未来的研究方向提出了展望。

1 黏土矿物有机硅烷改性反应机理

有机硅烷(organosilane),又称为硅烷偶联剂(silane coupling agents),可以用通式 $Y-R-SiX_{(1-3)}$ (或 SiX_4) 表示。式中, Y- 为非水解基团,可以和有机物反应,从而将硅烷和有机化合物连接起来。它包括链烯基(主要为乙烯基)、环氧基、卤素、氨基、巯基、叠氮基等。R 为短链亚烷基。X- 为可水解基团, Si-X 易水解转化为 Si-OH, 可与无机物表面的羟基缩合形成稳定的 Si-O 共价键。常见的 -X 包括卤素、烷氧基、硅氧烷基、乙酰氧基等。

黏土矿物有机硅烷改性是指硅烷(如烷氧基硅烷、氯硅烷、巯丙基硅烷等)与黏土矿物表面的硅烷醇(-SiOH)、铝醇(-AlOH)反应形成共价键,从而在表面嫁接有机官能团,提高有机相的稳定性。有机硅烷与黏土矿物表面以共价键形式结合的过程有以下两种机理^[18-20]。

1.1 含水介质中有机硅烷嫁接机理

含水介质中有机硅烷中的 Si-X 优先与水分子作用水解形成 Si-OH, 生成的 Si-OH 之间脱水缩合成含 Si-OH 的低聚硅氧烷。与此同时, Si-OH 也会与黏土矿物表面的羟基发生脱水缩合反应,从

而在黏土矿物表面形成 Si-O-Si 共价键(图 1 所示)^[21]。一般认为,硅烷与无机物表面只有一个键合,剩下的两个 Si-OH 或者与其他硅烷中的 Si-OH 缩合,或者保持游离状态。含水介质中硅醇之间的缩合是无法控制的,因而硅烷嫁接层的厚度与嫁接程度也难以控制。为此,研究者引入有机溶剂,通过控制有机溶剂中水的含量以控制嫁接反应^[22, 23]。

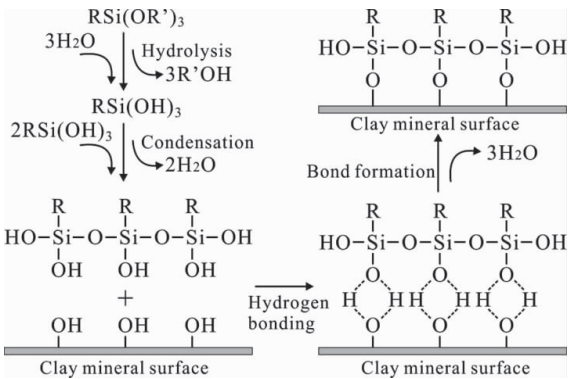


图 1 含水介质中有机硅烷嫁接机理示意图^[27]

Fig.1 Mechanism of organosilane grafting in aqueous solvent

1.2 非水介质中有机硅烷嫁接机理

非水介质中有机硅烷不能发生水解及分子间的缩合反应,只能与黏土矿物表面的羟基反应。但是,大部分情况下吸附在黏土矿物表面的硅烷通常需要进行热处理才能发生缩合。研究发现氨分子对上述缩合过程具有催化作用,因此可以加入氨分子或者选择带有氨基的硅烷(3-氨丙基三乙氧基硅烷, APTES)以促进缩合反应的进行。氨分子或氨基通过氢键或质子传递的方式促进有机硅烷与黏土矿物表面缩合完成嫁接反应。图 2 为非水介质中 APTES 嫁接机理示意图^[21]。

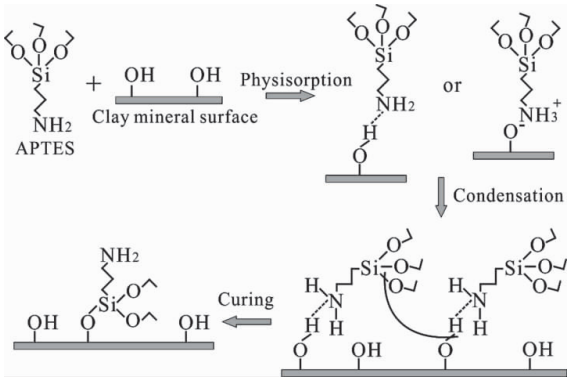


图 2 非水介质中有机硅烷嫁接机理示意图^[27]

Fig.2 Mechanism of organosilane grafting in non-aqueous solvent

2 黏土矿物有机硅烷改性研究

2.1 2:1 型黏土矿物

在蒙脱石、皂石等 2:1 型黏土矿物有机硅烷改性研究中,有机硅烷改性反应主要发生在黏土矿物外表面、内表面和端面^[10, 17, 20, 22, 24-26]。黏土矿物外表面改性时有机硅烷与表面羟基反应而不进入黏土矿物层间,因此层间距几乎不发生变化^[26];内表面和端面改性过程中,黏土矿物的层间距明显增大^[20, 22, 24, 25]。有机硅烷改性的黏土矿物结构与诸多因素有关:黏土矿物的类型^[22],硅烷可水解的官能团数量^[25],硅烷缩合程度与负载量^[24-25],溶剂性质^[27],硅烷分子之间的相互作用(如分子间形成氢键)及黏土矿物与硅烷分子之间的作用^[10]等。

2.1.1 黏土矿物类型及前处理对改性的影响

He 等^[22]研究了黏土矿物的原料对硅烷嫁接方式及嫁接产物微观结构的影响。研究采用 APTES 在乙醇/水溶液中嫁接两种类型的黏土矿物,发现黏土矿物的类型对硅烷的嫁接模式产生了重要影响。产物中机硅烷进入黏土矿物层间,在层间发生缩合反应,对于天然样品,层间硅烷为双层平行排列;而合成的样品,层间硅烷为平行单层排列。

黏土矿物经预活化处理(如酸活化、热活化或机械研磨活化)可以增大端面面积和表面活性基团的数量^[28, 29]。Qin 对不同温度煅烧热处理的蒙脱石进行有机硅烷改性,并对产物的改性程度、结构及其形成机理进行探讨^[30]。热处理温度通过影响蒙脱石层间含水量,进而影响硅烷在层间的水解缩合,热处理使得蒙脱石片层堆积由有序向无序转变。原始蒙脱石具有介孔结构,而硅烷改性蒙脱石中微孔的比重增加。硅烷主要赋存于蒙脱石层间呈双层排布,少量硅烷嫁接于片层端面。

2.1.2 硅烷可水解的官能团数量对改性的影响

硅烷的水解官能团数量不同影响黏土矿物的有机改性程度。Herrera 研究发现,采用一个水解官能团的硅烷进行改性,硅烷形成单层硅烷覆盖在黏土矿物端面,并不能进一步产生缩聚反应,因此改性黏土矿的物理化性质几乎没有发生变化。硅烷嫁接反应和硅烷负载量受到黏土矿物外表面羟基基量的限制,硅烷负载量较低。采用三个水解官能团的硅烷

改性,硅烷与黏土矿物端面反应,硅烷水解缩合成的聚硅烷进一步插层进入黏土矿物层间,增大了黏土矿物的层间距。硅烷浓度较高时,聚硅烷会在黏土矿物外表面形成一个硅烷层,同时层间的聚硅烷与黏土矿物形成共价键并将黏土片层连接固定,使层间距无法继续增大。因此,采用三水解官能团硅烷改性的黏土矿物层间距增大,硅烷负载量较高,疏水性也更好^[25]。然而,Sepehri 的研究却得到不同的结论^[31]。Sepehri 采用单个水解官能团(二甲基乙烯基氯硅烷)和三个水解官能团的硅烷(乙烯基三氯硅烷)改性蒙脱石。研究认为当蒙脱石表面可反应的羟基数量相同时,一个二甲基乙烯基氯硅烷分子只能与一个蒙脱石羟基反应,从而改性的有机蒙脱石具有更高的硅烷嫁接量。而一个乙烯基三氯硅烷分子可以与多个蒙脱石羟基反应,并且形成硅烷缩聚物将蒙脱石片层固定,对硅烷嫁接产生阻碍,因此产物中硅烷嫁接量反而更低。由于二甲基乙烯基氯硅烷比含乙烯基三氯硅烷消耗更多的蒙脱石羟基,因此单水解官能团改性的有机蒙脱石硅烷嫁接量也增加。

2.1.3 硅烷缩合程度与负载量对改性的影响

硅烷的缩合程度与负载量对改性黏土矿物的层间结构具有显著影响^[31-33]。Su 等^[32]研究有机硅烷水解缩合程度与负载量对改性有机蒙脱石结构及层间膨胀性的影响。结果显示,在有机硅烷嫁接改性过程中,硅烷分子或聚硅烷通过插层和离子交换作用进入蒙脱石层间,使蒙脱石的层间距增大。与此同时,进入层间的硅烷与蒙脱石片层表面上的羟基发生缩合,进行嫁接反应。当反应体系有利于硅烷水解缩合时,硅烷主要以多聚体形式存在,有机蒙脱石硅烷负载量高,嫁接的硅烷缩聚物使蒙脱石片层通过“-Si-O-Si-”相联接而形成“锁合效应”,失去层间膨胀性。这种层间锁合效应不利于有机大分子的插层和蒙脱石的剥片,从而会影响高分子纳米复合材料的性能;但另一方面,具有“锁合效应”的有机硅烷改性蒙脱石在控释材料、靶向材料等领域具有应用良好的前景。

2.1.4 反应溶剂的性质对改性的影响

反应溶剂的性质会影响硅烷嫁接量及嫁接方式^[20, 27, 32-34]。有机硅烷与蒙脱石之间的反应分为两个不同的过程^[20]:(1)硅烷吸附在黏土片层端面

断键上;(2)插层进入黏土层间。这两个过程取决于被用作分散介质的溶剂的表面能。在低表面能溶剂中,硅烷与黏土端面羟基发生反应;在高表面能溶剂中,硅烷进入黏土层间。通过计算溶剂表面能对硅烷总吸附量的影响发现总吸附量随溶剂的表面能的增大而增加,说明随着溶剂的表面能的增大有机硅烷吸附在蒙脱石表面和插层进入层间的含量也随之增加,有机蒙脱石的层间距也增大。

Nik 等^[27]从溶剂极性的角度研究溶剂对沸石有机硅烷嫁接的影响,采用对 CO_2 吸附的方法对嫁接产物进行评价。研究发现溶剂极性和介电常数是影响硅烷嫁接的主要因素,采用不同溶剂制备的样品硅烷嫁接量、比表面积及孔体积大小均有较大区别。非极性溶剂中嫁接的氨基含量更高,制备的样品比表面积更小, CO_2 吸附量也更低。相反,极性溶剂中嫁接的产物氨基含量低,比表面积更大, CO_2 的吸附量也更高。Su 等^[33]采用不同极性的有机溶剂作为反应介质,研究有机溶剂极性对 APTES 改性蒙脱石的影响。研究结果发现,极性溶剂中有有机蒙脱石的硅烷负载量较低,层间膨胀性与改性前相比无明显变化;非极性溶剂中有有机蒙脱石的硅烷负载量较高,嫁接的硅烷在层间缩合形成聚硅烷,与蒙脱石表面形成“ $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ”共价键而将蒙脱石片层固定,使其失去膨胀性(图 3)^[33]。溶剂极性对硅烷化反应的影响机理认为极性溶剂中溶剂化效应使溶剂分子吸附在黏土矿物表面形成“溶剂层”,使黏土矿物表面的反应基团处于稳定状态,阻碍硅烷嫁接反应的进行。与此同时,溶剂分子容易与硅烷的氨基形成氢键,强氢键作用降低了硅烷分子的迁移速率,导致产物中的硅烷负载量较低。极性溶剂中黏土矿物嫁接的硅烷稀少分散,不利于硅烷分子间的进一步缩合。非极性溶剂介电常数较低,不会对黏土矿物表面的活性基团产生溶剂化效应,溶剂分子与硅烷分子之间不存在氢键作用,有利于嫁接反应的进行^[27, 33]。Qin 采用硅烷嫁接 Al 插层/柱撑的蒙脱石,也得到相似的结论^[30]。无水乙醇为溶剂时硅烷嫁接量更低,嫁接产物具有更高的比表面积和更大的孔体积;环己烷为溶剂时硅烷嫁接量更高,嫁接产物比表面积和孔体积都更小。黏土的层间距离取决于溶剂表面能的极性和分散组分,与蒙脱石表面能相比,表面能低或相等的溶剂更容易润湿蒙脱石,从而使其端面存在的羟基可以和有机硅烷反应^[34]。Song^[35]采用 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiCl}_3$ 和 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{OMe})_3$ 改性蒙

脱石,通过对改性蒙脱石的比表面积、层间距等进行了分析,表明硅烷以共价键的形式与蒙脱石的端面 $-\text{OH}$ 键合或吸附在蒙脱石外表面,改性过程所使用的溶剂对硅烷负载量具有关键性作用。根据溶剂对硅烷改性过程产生的影响,通过选择不同极性的溶剂调控有机硅烷在黏土矿物表面的嫁接量及嫁接方式,进而控制有机黏土的膨胀性。

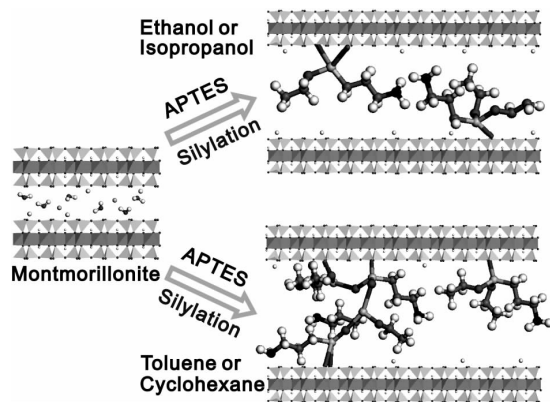


图 3 蒙脱石在不同极性溶剂中硅烷嫁接示意图^[33]

Fig. 3 Illustration of organosilane grafting of montmorillonite in the solvents with different polarities

2.1.5 分子之间的相互作用对改性的影响

以往研究结果中,采用小分子有机物插层黏土矿物层间,有机链越长通常会使层间距越大,而 Piscitelli 等研究的氨基硅烷-蒙脱石体系却与之相反。有机蒙脱石的层间距与氨基硅烷的链长无关,氨基链增长并没有很大程度上增加有机蒙脱石的层间距^[10]。产物中氨基硅烷分子作为“锚固点”将蒙脱石片层固定,使层间距增大受到限制,阻碍任何有机大分子对蒙脱石的插层或剥片。因此,从氨基硅烷-蒙脱石应用时插层或剥片的角度考虑,这种情况最不利于聚合物应用。当硅烷分子中含有两个氨基时,更倾向于在氨基硅烷分子间形成氢键和疏水相互作用,从而导致有机链越长蒙脱石的层间距越小。另一方面,只含有一个 $-\text{NH}_2$ 基团的氨基硅烷更容易分离蒙脱石的片层,降低片层之间的作用力,使有机蒙脱石层间距更大。

2.2 1:1 型黏土矿物

1:1 型黏土矿物最具代表性的是高岭石,其有机改性产物在聚合物纳米复合材料、环境材料等领域展示了巨大的应用前景^[36-39]。由于高岭石层间不具有可交换的阳离子,层与层之间存在较强的氢键作用,与可膨胀性黏土矿物相比,高岭石有机插层

或内表面改性比较困难。以往高岭石有机硅烷改性研究中,硅烷主要以氢键作用或者以物理吸附存在于高岭石外表面,产物中有机相依然容易脱失。Johansson 等^[40]分别采用水和无水乙醇为溶剂,探讨有机硅烷与高岭石表面的反应性。在水或者无水乙醇中,硅烷水解为硅醇,硅醇分子之间缩合形成硅烷缩聚物后与高岭石表面反应,两种溶剂中的反应机理一致。测试结果发现硅烷缩聚物主要以物理吸附或者氢键作用的方式存在于高岭石表面,并没有与高岭石表面羟基形成共价键。

2.2.1 高岭石插层对硅烷改性的影响

由于高岭石片层之间主要通过氢键结合,缺乏膨胀性,有机硅烷很难将层间氢键打开,只有强极性有机小分子(如二甲基亚砜、甲酰胺、脲等)及醇类物质才能插层进入层间^[12, 41-43]。因此,高岭石需要先插层以增大层间距,减弱高岭石层间氢键作用力,才能进行层间硅烷嫁接反应^[44-47]。Tonlé 等^[45]采用二甲基亚砜预先插层高岭石,插层前驱体在完全无水条件下可在层间嫁接 APTES。硅烷嫁接后高岭石层间距由 0.71 nm 增大到 1.64 nm,硅烷与高岭石外表面、内表面以共价键的形式结合,可应用于电化学传感器。Yang 等^[46]采用二甲基亚砜预先插层高岭石再进行硅烷嫁接,探讨了 APTES 对高岭石层面羟基嫁接改性的机理,硅烷成功嫁接在高岭石层面羟基上,从而使高岭石层间域增大。温度对嫁接效果具有显著影响,在有机硅烷沸点以上的温度条件下,硅烷以单分子层嫁接存在于高岭石层间;在低于有机硅烷沸点的温度条件下,硅烷嫁接在高岭石层间,并在 c 轴方向进一步缩合,得到更大的层间域和嫁接量。高岭石在硅烷嫁接前先采用二甲基亚砜插层,硅烷嫁接后高岭石晶体结构并不会发生很大变化,只是层间距增大。在嫁接反应过程中,内表面羟基参与了缩合反应并消耗了部分内表面羟基;嫁接的硅烷以共价键形式存在于高岭石表面,不容易脱失,产物具有很高的热稳定性^[44, 48]。

2.2.2 反应体系对硅烷改性的影响

通过化学反应改性需要利用黏土矿物表面的羟基,由于高岭石层间强氢键作用导致有机硅烷嫁接制备反应条件相对比较苛刻,一般是在干燥的氮气气氛下、纯有机硅烷体系中进行,反应过程中不能有水存在,更不适宜采用其他溶剂,并且反应时间较长(48~72 h),嫁接反应温度高达 195 °C^[45-47, 49, 50]。

采用插层有机小分子后硅烷嫁接的方法,产物中插层的有机分子在硅烷嫁接后仍然存在,有机相稳定性低^[44]。有研究发现有机硅烷会与高岭石端面 -OH 反应形成共价键,产物中有机硅烷的稳定性很高,在有机溶剂或水中不会脱失^[40]。高岭石端面主要由 Al-O、Si-O 的断键(或悬键)及其水化后形成的铝醇(Al-OH)、硅烷醇(Si-OH)等亲水性基团组成,是有机硅烷嫁接反应的活性区域。但由于高岭石晶体颗粒一般为较大的片层,端面面积相对较小,可用于嫁接改性的活性位点仍然有限。为了增大高岭石端面面积和表面活性基团的数量,有研究者对高岭石进行活化前处理,增加高岭石表面或端面可嫁接硅烷的活性位点,可以显著提高有机硅烷在高岭石表面的嫁接量和有机相的稳定性^[51-53]。同时,通过研究不同极性反应溶剂对活化高岭石表面硅烷嫁接的影响机理,发现极性溶剂中有机高岭石的硅烷负载量较低,非极性溶剂中硅烷负载量较高,与蒙脱石的研究结果一致^[33]。

3 总结与展望

有机硅烷改性是目前有效的黏土矿物表面改性方法之一,不仅能提高黏土矿物表面有机相的稳定性,而且可以通过改变有机硅烷的功能基团,使黏土矿物与聚合物通过共价键的形式结合,从而有效改善复合材料的性能。因此,有机硅烷改性黏土矿物在聚合物纳米复合材料领域具有较大的发展潜力。

黏土矿物的有机硅烷改性是制备高性能纳米复合材料的关键步骤,针对黏土矿物的有机硅烷改性研究,未来应该从以下几个方面考虑:(1)增加黏土矿物表面参与有机硅烷反应的活性位点,提高有机硅烷改性的效率与程度;(2)深入研究黏土矿物与有机硅烷的反应机理,通过控制硅烷改性条件,实现对有机黏土矿物表面硅烷嫁接及层间膨胀性的控制;(3)进一步丰富硅烷改性黏土矿物种类,拓展其应用领域。

参考文献:

- [1] Shi K, Liu Z, Yang C, et al. Novel biocompatible thermoresponsive poly(N-vinyl caprolactam)/clay nanocomposite hydrogels with macroporous structure and improved mechanical characteristics[J]. ACS applied materials & interfaces, 2017, 9(26):21979-21990.
- [2] Sehaqui H, Kochumalayil J, Liu A, et al. Multifunctional nanoclay hybrids of high toughness, thermal and barrier performances[J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 5

- (15):7613–7620.
- [3] Hu P, Yang H. Polypropylene filled with kaolinite – based conductive powders[J]. *Applied clay science*, 2013, 83–84(5): 122–128.
- [4] Kochumalayil JJ, Bergenstra Hle – Wohler M, Utsel S, et al. Bioinspired and highly oriented clay nanocomposites with a xyloglucan biopolymer matrix: extending the range of mechanical and barrier properties[J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(1): 84–91.
- [5] Wang J, Cheng Q, Lin L, et al. Synergistic toughening of bioinspired poly(vinyl alcohol) – clay – nano brillar cellulose articial nacre[J]. *ACS nano*, 2014, 8(3):2739–2745.
- [6] Zare Y, Rhee KY. Multistep modeling of Young’s modulus in polymer/clay nanocomposites assuming the intercalation/exfoliation of clay layers and the interphase between polymer matrix and nanoparticles[J]. *Composites part A: applied science and manufacturing*, 2017, 102:137–144.
- [7] He H, Ma Y, Zhu J, et al. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant conguration[J]. *Applied clay science*, 2010, 48(1–2): 67–72.
- [8] He H, Zhou Q, Martens WN, et al. Microstructure of HDTMA – modified montmorillonite and its influence on sorption characteristics[J]. *Clays and clay minerals*, 2006, 54(6):689–696.
- [9] Huskić M, Žigon M, Ivanković M. Comparison of the properties of clay polymer nanocomposites prepared by montmorillonite modified by silane and by quaternary ammonium salts[J]. *Applied clay science*, 2013, 85:109–115.
- [10] Piscitelli F, Posocco P, Toth R, et al. Sodium montmorillonite silylation: unexpected effect of the aminosilane chain length [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2010, 351(1): 108–115.
- [11] Takahashi N, Kuroda K. Materials design of layered silicates through covalent modification of interlayer surfaces[J]. *Journal of materials chemistry*, 2011, 21(38):14336–14353.
- [12] 杨淑勤, 袁鹏, 何宏平, 等. γ – 氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES)与高岭石层间表面羟基的嫁接反应机理[J]. *矿物学报*, 2012, 32(4):468–474.
- [13] Khosravi H, Eslami – Farsani R. Enhanced mechanical properties of unidirectional basalt fiber/epoxy composites using silane – modified Na^+ – montmorillonite nanoclay[J]. *Polymer testing*, 2016, 55:135–142.
- [14] 李金梅, 黄晓玲, 苏海全. γ – 氨丙基二甲基乙氧基硅烷修饰蒙脱土及硅烷化蒙脱土的性能[J]. *化工进展*, 2014, 33(1):178–252.
- [15] He H, Tao Q, Zhu J, et al. Silylation of clay mineral surfaces [J]. *Applied Clay Science*. 2013, 71(71):15–20.
- [16] Tao Q, Fang Y, Li T, et al. Silylation of saponite with 3 – aminopropyltriethoxysilane[J]. *Applied clay science*, 2016, 132–133:133–139.
- [17] Yuan P, Southon PD, Liu Z, et al. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with γ – aminopropyltriethoxysilane[J]. *Journal of physical chemistry C*, 2008, 112(40): 15742–15751.
- [18] Park A – Y, Kwon H, Woo AJ, et al. Layered double hydroxide surface modified with (3 – aminopropyl) triethoxysilane by covalent bonding[J]. *Advanced materials*, 2005, 17(1):106–109.
- [19] Ruiz – Hitzky E, Fripiatt JJ. Organomineral derivatives obtained by reacting organochlorosilanes with the surface of silicates in organic solvents[J]. *Clays and clay minerals*, 1976, 24(1):25–30.
- [20] Shanmugaraj AM, Rhee KY, Ryu SH. Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2006, 298(2):854–859.
- [21] Voort PVD, Vansant EF. Silylation of the silica surface a review[J]. *Journal of liquid chromatography & related technologies*, 1996, 19(17–18):2723–2752.
- [22] He H, Duchet J, Galy J, et al. Grafting of swelling clay materials with 3 – aminopropyltriethoxysilane[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2005, 288(1):171–176.
- [23] Shen W, He H, Zhu J, et al. Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2007, 313(1): 268–273.
- [24] Herrera NN, Letoffe J – M, Putaux J – L, et al. Aqueous dispersions of silane – functionalized laponite clay platelets. a first step toward the elaboration of water – based polymer/clay nanocomposites[J]. *Langmuir*, 2004, 20(5):1564–1571.
- [25] Herrera NN, Letoffe J – M, Reymond J – P, et al. Silylation of laponite clay particles with monofunctional and trifunctional vinyl alkoxysilanes[J]. *Journal of materials chemistry*, 2005, 15(8):863–871.
- [26] Park M, Shim I – K, Jung E – Y, et al. Modification of external surface of laponite by silane grafting[J]. *Journal of physics and chemistry of solids*, 2004, 65(2–3):499–501.
- [27] Nik OG, Nohair B, Kaliaguine S. Aminosilanes grafting on FAU/EMT zeolite: effect on CO_2 adsorptive properties [J]. *Microporous and mesoporous materials*, 2011, 143(1):221–229.
- [28] 覃宗华, 袁鹏, 何宏平, 等. 热处理蒙脱石的 γ – 氨丙基三乙氧基硅烷改性研究[J]. *矿物学报*, 2012, 32:14–21.
- [29] 沈伟, 何宏平, 朱建喜, 等. 氨丙基三乙氧基硅烷嫁接蒙脱石的制备与表征[J]. *科学通报*, 2008, 53(21):2624–2629.
- [30] Qin Z, Yuan P, Zhu J, et al. Influences of thermal pretreatment temperature and solvent on the organosilane modification of Al13 – intercalated/Al – pillared montmorillonite [J]. *Applied clay science*, 2010, 50(4):546–553.
- [31] Sepehri S, Rafizadeh M, Hemmati M, et al. Study of the modification of montmorillonite with monofunctional and trifunctional vinyl chlorosilane[J]. *Applied clay science*, 2014, 97–98(4):235–240.
- [32] Su L, Tao Q, He H, et al. Locking effect: A novel insight in

the silylation of montmorillonite surfaces[J]. Materials chemistry and physics, 2012, 136(2-3):292-295.

- [33] Su L, Tao Q, He H, et al. Silylation of montmorillonite surfaces: dependence on solvent nature[J]. Journal of colloid and interface science, 2013, 391:16-20.
- [34] Burgentzlé D, Duchet J, Gérard JF, et al. Solvent - based nanocomposite coatings: I. dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents[J]. Journal of colloid and interface science, 2004, 278(1):26-39.
- [35] Song K, Sandi G. Characterization of montmorillonite surfaces after modification by organosilane[J]. Clays and clay minerals, 2001, 49(2):119-125.
- [36] Yan Z, Fu L, Yang H, et al. Amino - functionalized hierarchical porous SiO_2 - AlOOH composite nanosheets with enhanced adsorption performance[J]. Journal of hazardous materials, 2018, 344:1090-1100.
- [37] Zhang Q, Yan Z, Ouyang J, et al. Chemically modified kaolinite nanolayers for the removal of organic pollutants[J]. Applied clay science, 2018, 157:283-290.
- [38] 纪阳, 刘钦甫, 杜妍娜, 等. 高岭石 - 氨基硅烷插层复合物的制备与表征[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(4):511-518.
- [39] BERGAYA F, LAGALY G. Handbook of clay science: first edition [M]. Amsterdam: elsevier, 2013: 707-719.
- [40] Johansson U, Holmgren A, Forsling W, et al. Adsorption of silane coupling agents onto kaolinite surfaces[J]. Clay minerals, 1999, 34(2):239-246.
- [41] Frost RL, Kristof J, Horvath E, et al. Effect of water on the formamide - intercalation of kaolinite[J]. Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy, 2000, 56(9):1711-1729.
- [42] Murakami J, Itagaki T, Kuroda K. Synthesis of kaolinite - organic nanohybrids with butanediols[J]. Solid state ionics, 2004, 172(1-4):279-282.
- [43] Tunney JJ, Detellier C. Interlamellar covalent grafting of organic units on kaolinite[J]. Chemistry of materials, 1993, 5(6):747-748.
- [44] Avila LR, Faria EHD, Ciuf KJ, et al. New synthesis strategies for effective functionalization of kaolinite and saponite with silylating agents[J]. Journal of colloid and interface science, 2010, 341(1):186-193.
- [45] Tonlé IK, Diaco T, Ngameni E, et al. Nanohybrid kaolinite - based materials obtained from the interlayer grafting of 3 - aminopropyltriethoxysilane and their potential use as electrochemical sensors[J]. Chemistry of materials, 2007, 19(26):6629-6636.
- [46] Yang S, Yuan P, He H, et al. Effect of reaction temperature on grafting of γ - aminopropyl triethoxysilane (APTES) onto kaolinite[J]. Applied clay science, 2012, 62-63:8-4.
- [47] Al - Harahsheh M, Shawabkeh R, Al - Harahsheh A, et al. Surface modification and characterization of Jordanian kaolinite: application for lead removal from aqueous solutions[J]. Applied surface science, 2009, 255(18):8098-8103.
- [48] 佟景贵, 何宏平, 陶奇. 分步升温法制备有机硅烷嫁接高岭石[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(11):1571-1576.
- [49] Kobayashi H, Matsunaga T. Amino - silane modified superparamagnetic particles with surface - immobilized enzyme[J]. Journal of colloid & interface science, 1991, 141(2):505-511.
- [50] Tong J, He H, Tao Q. Grafting γ - aminopropyltriethoxysilane onto the inner surface of kaolinite via 3 - step thermal treatment[J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2013, 41(11):1571-1576.
- [51] 苏琳娜, 陶奇, 何宏平, 等. 高岭石有机硅烷嫁接及其在环氧树脂中的应用[J]. 高校地质学报, 2013, 19:49-50.
- [52] 张乾, 张白梅, 张玉德, 等. 机械力化学法制备硅烷嫁接高岭石的研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(3):942-946.
- [53] Tao Q, Su L, Frost RL, et al. Silylation of mechanically ground kaolinite[J]. Clay minerals, 2014, 49(4):559-568.

引用格式: 苏琳娜. 黏土矿物有机硅烷改性研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(1):124-130.

SU Linna. Research progress in organosilane modification of clay minerals[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(1):124-130.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn

(上接第 123 页)

- [30] 宋翔宇, 李翠芬, 李莹, 等. 一种新型浸金剂的应用试验研究[J]. 黄金, 2014, 35(4):62-66.
- [31] 吕超飞, 贾佳林, 张新岗, 等. 环保型浸金试剂 Sandioss 在陕西某金精矿中的应用研究[J]. 矿冶工程, 2015, 35(1):92-96.

引用格式: 印万忠, 缪彦. 金矿石的新型环保浸出剂研究现状与应用进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(1):118-123, 130.

YIN Wanzhong, MIAO Yan. Research status and application progress of environment - friendly leaching agents for gold ores[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(1):118-123, 130.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn