有机硅材料对矿物界面改性

荣 葵 一
(武汉工业大学资源与环境工程系)

摘 要 介绍了可用于矿物改性的有机硅材料,论述了改性机理,并介绍了改性方法及改性效果。

关键词 硅烷 硅油 偶联剂 矿物 改性

1 有机硅材料

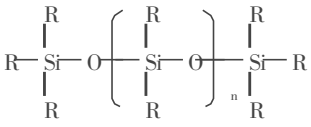
有机硅品种很多,按大类分为:有机硅单体、硅烷偶联剂、有机硅高聚物三类,有机硅高聚物又分硅油、硅橡胶、硅树脂三类。除硅橡胶及硅树脂外,其余几类中的很多品种都可用于对矿物材料改性。

有机硅单体是硅烷(SiH_4)的各种衍生物,当 SiH_4中的氢原子被不同的有机基(R)及可反应的官能基(X)一起取代后则形成相应的衍生物,通式为 R_nSiX_{4-n}。如二甲基硅烷 $(CH_3)_2SiH_2$、四甲基硅烷 $(CH_3)_4Si$、甲基三氯硅烷 CH_3SiCl_3、二甲基二乙氧基硅烷 $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$等。商品有机硅单体也是合成有机硅偶联剂或有机硅高聚物的中间体。

偶联剂是一类具有两性结构的物质,其分子的一端可与矿物表面的各种基团反应,形成共价健等化学键合,另一端基团可与高分子聚合物发生化学反应或物理缠绕,从而将本来不易粘结的矿物/聚合物界面形成牢固的粘结。偶联剂主要有四大类,硅烷偶联剂是主要的一种,其他还有机铬络合物、有机钛酸酯偶联剂、锆类偶联剂等。

硅烷偶联剂的通式为 Y—R—SiX_n。式中 Y是可与有机高分子聚合物反应的基团,如乙烯基、氨基、环氧基、巯基等;R是短链烷撑基,通过它把 Y与 Si原子相连接;X是可进行水解反应并生成 Si—OH的基团,如烷氧基、酰氧基及卤素等。n一般为 3,某些新型偶联剂 n= 2,这类偶联剂的水解速率较慢,便于使用过程中(含有水时)的短期存放与稳定。X和 Y是两类反应特性不同的活性基团。其中 X易与各种表面为极性的天然或人造矿物、金属或金属氧化物产生牢固的结合,Y基团则易与有机物(热固性或热塑性树脂、橡胶)有良好的粘结。

硅油是有机硅高聚物中的一类聚硅氧烷液体油状产品,其通式为:



在不考虑资金的时间价值,该方案的静态回收期为:

$$\text{回收期}=\frac{\text{投资}}{\text{年利润}}=\frac{200}{120.1}=1.6\text{年}$$

即从投资达到设计生产能力后,两年内就能回收全部投资,远小于固定资产折旧年限。投资效果系数 63.1% (计算式为 126.1÷200×100%),大于行业投资标准系数 20%。

由此可以得出结论,该工艺是可行的。

(收稿日期:1996-08-15)

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www

式中, R为有机基、H、OH等, n为聚合度。高聚合度使它在一定条件下具有比硅烷单体更优良的成膜性及交联弹性、疏水性。硅油具有一系列优良性能,如疏水、抗粘、脱模、消泡、匀泡、润滑、介电、电与热绝缘、弹性、耐高温及耐超低温、耐老化、耐辐照、耐紫外线、低挥发、透气性、无毒、无味以及很好的生理惰性等。两种硅烷单体(甲基三氯基硅烷和甲基三乙氧基硅烷)与有机硅聚合物(聚二甲基硅油 $(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$)对比如表 1。

表 1 硅烷单体与硅油性能比较

性 能	甲基三氯基硅烷	甲基三乙氧基硅烷	聚二甲基硅油
分子量	149	178	(3~116.6)×10^4
碳原子数	1~3	1~4	400~32000
聚合度	0	0	800~16000
粘度(St)	<0.02	<0.02	>2~20000
闪点(℃)	<180	<180	>420
生理惰性	有毒、有腐蚀性、易燃、易水解(含有机溶剂)	有异味、易燃、有毒、易水解(含有机溶剂)	无毒无味、无腐蚀性、无生理活性

2 改性机理

有机硅对矿物界面改性是使矿物界面吸附有机硅分子并形成交联薄膜的过程。有湿法、半干法及干法三类工艺。湿法及半干法是首先使有机硅发生水解,再被矿物吸附聚合;干法是通过热解气化,再被矿物吸附聚合。但干法加工时也要求有一定水分,主要是利用矿物的吸附水及部分易分解的结构水(高温处理时),必要时也可外加少量水来补充。

2.1 低级烷基硅烷的反应

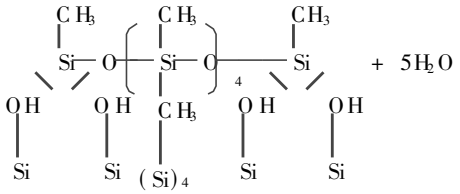
以甲基三氯基硅烷为例,其反应分以下几步:

(1)热解

$$CH_3SiCl_3 + 3H_2O \xrightarrow{170\sim180℃} CH_3Si(OH)_3 + 3HCl$$

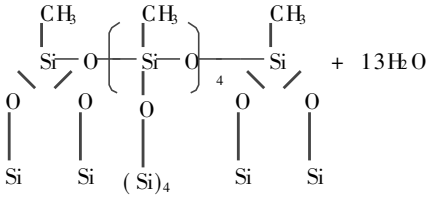
(2)与矿物界面理想的氢键缔合粘结

$$6CH_3Si(OH)_3 + \text{矿物} \xrightarrow[\text{(催化剂)}]{>180℃}$$



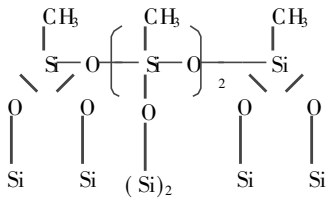
(3)与矿物界面理想的化学键合粘结

$$6CH_3Si(OH)_3 + \text{矿物} \xrightarrow[\text{(催化剂)}]{>180℃}$$



甲基三甲氧基硅烷的易分解基团为—O—CH_3,加热热解后与矿物的理想化学键合反应为:

$$4CH_3Si(OCH_3)_3 + \text{矿物} \xrightarrow[\text{(催化剂)}]{>180℃}$$



$$+ CO + 8CH_4 + 4H_2O$$

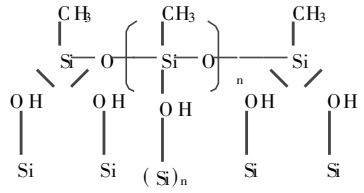
2.2 硅油的反应

聚甲基硅油是耐高温、高闪点的高聚物,要在更高温度下热解,热解时部分—CH_3分解生成自由基,与矿物中的—OH基形成氢键缔合,或在更高温度下形成 Si—O—Si 键化学键合,其理想的反应如下(不使用催化剂):

(1)氢键缔合的粘结

$$(CH_3)_3O[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3 + (n+4)H_2O + \text{矿物}$$

$$\xrightarrow{>320℃}$$

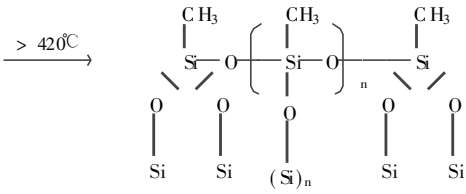


$$+ (n+4)CH_4$$

(2)化学键合的粘结

$$(CH_3)_3O[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3 + (n+4)H_2O + \text{矿物}$$

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www



在实际改性操作中,低级硅烷或硅油与矿物的粘结不仅是化学键合及氢键缔合,而且可能有物理吸附沉积形式,高质量的处理应尽可能以前两种形式为主,这不仅取决于硅烷类型,更主要还决定于处理工艺、温度、处理剂用量、炉内气氛条件及设备性能等。

若拟采用湿法工艺,则不能直接使用上述硅烷材料,简单的乳化也是无效的,必须使用硅烷改性后的水溶性乳液,例如二甲基羟基硅油乳液、甲基含氢硅油(乳液)等,八甲基环四硅氧烷(有机硅最基本的原料之一)经改性加工后也可直接作为矿物疏水处理剂。此外,有机硅合成工业的废液中回收的甲基硅酮钠等也可在低质量(如建材水泥制品)生产中使用。湿法加工的原理、工艺与硅烷偶联剂相似。

2.3　硅烷偶联剂的改性

硅烷偶联剂改性大都采用湿法工艺,也可使用半干法工艺。因为其先决条件是先从 X基的水解反应开始,形成可供与矿物基料作用的 Si– OH基团:

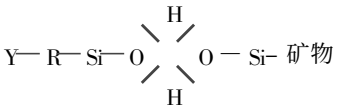
$$Y–R–SiX_3+3H_2O \xrightarrow{H^+ 或\ OH^-} Y–R–Si(OH)_3+3HX$$

酸、碱或加热可加快上述反应,生成的 Y– R – Si(OH)$_3$ 一方面可发生自身的缩聚反应,如:

$$2Y–R–Si(OH)_3 \longrightarrow Y–R–Si(OH)_2–O–Si(OH)_2–RY+H_2O$$

从而生成分子量不等的聚硅氧烷,另一方面又可与被处理矿物表面的可反应基团(如 Si—OH)反应,通过氢键键合或发生缩合反应,如:

$$Y–R–Si(OH)_3+HO–Si–矿物 \longrightarrow$$



$$nY–R–Si(OH)_3+(HO–Si)_n–矿物 \longrightarrow (Y–R–Si–O–Si)_n–矿物+nH_2O$$

对 X基团的要求主要是考虑它的水解速率,它并不进入复合材料中。常见 X基团水解速率按下列顺序递减: 卤素(氯)> 乙酰氧基> 甲氧基> 乙氧基> 甲基纤维素。

Y基团只有当它和有机聚合物有适宜的反应活性时才能获得最佳偶联效果。例如: 不饱和聚酯要求使用甲基丙烯酰氧基、乙烯基及环氧基硅烷偶联剂;环氧树脂宜选用环氧或氨基型;酚醛树脂宜选用氨基或脲基型;三聚氰酰胺树脂宜选用氨基型;乙烯 – 丙烯 – 二烯共聚物宜选用乙烯基;硫化橡胶宜选用巯基硅烷型偶联剂。

R基是易与有机聚合物结合的基团,如乙烯基三乙氧基硅烷的 R基($CH_2=CH–$)易与树脂结合,而其 X基($C_2H_5O–$,乙氧基)易与矿物反应,从而在树脂与矿物表面架桥,R基与树脂的结合主要是化学键合的作用。硅氧键的数目愈多,结合愈牢固,又随分子中 R的增加而减弱,其顺序是 $R_3SiX < R_2SiX_2 < RSiX_3$。

过氧化物类硅烷偶联剂不含水解基团(– X),例如乙烯基三过氧叔丁基硅烷 $CH_2=CHSi(OOC_4H_9)_3$,它是在加热作用下过氧叔丁基($–OOC_4H_9$)分解产生自由基,使惰性树脂产生反应作用点,进而形成共价键粘接,特别适合于不具反应活性基团的有机聚合(如聚烯烃)和矿物的粘结。

硅烷偶联剂与矿物的结合主要有两种形式: 形成硅氧键的粘结以及缩聚产物形成硅氧键的粘结。

3　有机硅改性工艺

3.1　气相沉积法(干法)改性

适宜于硅油或硅烷单体类改性剂。在密

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www

闭容器中使硅烷材料热解挥发成气态,再与相近温度的矿物材料接触渗透,实现吸附与聚合。气化温度要达到或接近硅烷闪点,因此时易分解出大量低分子的可燃气体(CH4、CO等),在这种高温条件下如遇到足够的氧(空气)则易产生自燃或爆炸,所以炉体密封或保持正压是必要条件。因气态硅烷在吸附沉淀于矿物材料时会产生负压,易吸入空气,因此当炉内压力不足时也可添加少量补加水来保持正压并排除炉内空气。

此法适合于处理成型的矿物材料(制品),粉体材料也常使用,用于粉体矿物时应在搅拌的动态条件下进行,其特点是不需要后继脱水干燥作业。干法工艺已成熟地应用于煅烧高岭土改性、弹性防水泡沫石棉中,其他矿物材料也可推广应用。

3.2 湿法改性工艺

对成型的制品或矿物纤维纺织制品可采用浸渍法处理,粉体矿物则用悬浮分散法处理。先决条件是制备硅烷水溶性(水分散相)材料,例如硅烷偶联剂要先用有机溶剂(如甲醇、乙醇、甲苯、二甲苯、丙酮等)溶解,再用水稀释搅拌分散,创造水解条件,然后再使用,配水后不能长期存放,以防水解后自身缩聚失效。

pH值直接影响偶联剂中有机官能团的稳定性,一般宜在偏酸性(pH= 3.5~5)条件下使用。如果必须在碱性条件下使用,加热也许是有效的,添加阳离子表面活性剂、阴离子润滑剂也常有效,也可两类偶联剂混合使用。

3.3 半干法改性工艺

是指对干性矿物材料采用捏合方法改性的方式。有机硅材料仍要用溶剂及水解必需的水(一般水解最少水量为硅烷重量的20%~30%)作预处理,再加入捏合设备中,在高浓度下挤压捏合。适用于制备矿物-聚合物复合材料,可同时添加树脂或橡胶粘结剂,一次性完成偶联剂改性及矿物—聚合物预制料(如压塑料)的制备。

无论哪种改性方法及改性硅烷材料,其用量应控制在能以单分子层覆盖矿物材料表面为宜,因此,其用量取决于矿物材料的比表面积大小以及改性药剂的分子量大小。如若在不知道这些数据时,对一般非超微粒材料处理的用量可在矿物重量的0.8%~1%范围内试验确定。

4 有机硅材料改性效果

有机硅对矿物材料改性的最基本内容是使亲水性材料变为疏水性材料。但它与常规使用的表面活性剂(如脂肪酸钠、阳离子表面活性剂等)最大的区别是安全无毒(有毒性的低级硅烷处理后也已排毒)、耐高温(+

表2 硅烷、硅油对石棉保温材料的改性效果

性 能	普通泡沫石棉	改性泡沫石棉
容重(kg/m³)	20~30	18~26
导热系数方程*	3860+22tp	3000+16tp
防水性	遇水疏解成糊	疏水性很好
压缩回弹率(%)	50~60,基本无弹性	>96
防火性	可燃,有异味	不燃,无烟气
使用温度(℃)	0~500	-190~550

* 导热系数单位为 10^{-5}W/(m·K)。

表3 有机硅油对煅烧高岭土改性效果

性 能	改性前	改性后
白度	>83	>85
浊度(疏水性)	100(不疏水)	<15
20℃体积电阻率(10^{14}Ω·m)	1~10	420
105℃体积电阻率(10^{8}Ω·m)	-	>1.3
相对拉伸力*(%)	100	>160
相对冲击强度*(%)	100	>140

* 对充填矿物量为40%的尼龙66

表4 粘土和云母有机硅偶联剂改性后填充聚丙烯效果

性 能	聚丙烯	改性粘土聚丙烯	聚丙烯	改性云母聚丙烯
抗张强度(Mpa)	23	30.5	30.8	50.6
弯曲强度(Mpa)	44.4	58.2	50.9	90.1
冲击强度(J/cm²)	0.02	0.044	0.049	0.044
热变形温度(℃)	69.4	75.0	105.0	127.2
强性模量(Mpa)	1810	2254	4084	4437

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www

沸石的结构和性能及应用展望

胡宏杰 金 梅
(地矿部郑州矿产综合利用研究所)

摘 要 根据晶体结构理论,阐述了沸石分子筛的结构特征及各种特异性能,介绍了分子筛在各种工业领域中的应用前景。

关键词 沸石 结构 性能 应用

1 概 述

1756年,瑞典矿物学家 Cronsted最早发现自然界中沸石的存在,沸石的字面意思是"沸腾的石头"或"发泡的物体"。尽管人们在很早就意识到沸石的特异性能,但是直到 50~ 60年代,以美国 UCC公司为代表研究成功沸石晶体的水热合成工艺之后,才开始广泛利用这种矿物。如今,沸石作为一种微孔材料,其优良的离子交换、吸附和催化性能已被充分研究开发,在各种工业领域显示出巨大的应用潜力。

2 沸石的结构和性能

2.1 沸石的结构特征

沸石属硅酸盐矿物,其基本结构是 SiO_4 四面体。四面体之间通过共用氧原子形成各种各样如岛状、链状、片状或空间网络结构。若 SiO_4 四面体的每个氧原子都与其它四面体共享则形成电价饱和的化合物如 SiO_2。当 AlO_4 GaO_4 或 GeO_4 等四面体取代化合物中的部分 SiO_4 四面体时,则形成铝硅酸盐、锗硅酸盐或镓硅酸盐化合物。这些盐类和晶体 SiO_2 一样都具有空间网络结构,但这些取代作用在四面体中引起电价不平衡,必须有阳离子存在以维持晶体结构的电平衡。在大多数沸石晶体中除了含有阳离子外,还具有能够容纳某些盐类离子、水和其它分子的"空穴"以及这些空穴相互连通形成的孔道。

各种常见沸石分子筛的晶体结构特征及化学组成见表 1。

TO_4(T是 Al或 Si)四面体只是沸石的基本结构单元,实际应用中的沸石结构复杂,种类繁多。为了更系统地分类,Meier在 1967年提出了由四面体群体组成的具有一定特征的次级结构单元(SBU)(图 1),利用最大数目的 SBU,可以建立起所有沸石的拓扑结构。

400℃)、耐超低温(-196℃)、耐老化、具有弹性、更高的化学稳定性以及优良的热、电绝缘性等特性,因此是更有前途的矿物改性材料。这方面的例子见表 2、3、4。

5 结 论

有机硅材料是一类新型矿物材料表面疏水改性剂,其改性机理主要是有机硅活性基团与矿物表面 Si-O(OH)基以氢键或化学键的结合,改性后的矿物材料具有高疏水性、无毒、化学与热性能稳定、电与热绝缘优良等一系列优点,并能与聚合物有良好的粘结,具有广泛的推广应用前景。

(收稿日期: 1996-09-21)

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www

英文摘要

ENGLISH ABSTRACT

On the Supervision and Management to the "Three Rates" of Mines under the Market Economy

Liu Qinggao

According to the condition of our country and comparing with the foreign laws, the author expounded the necessity and feasibility of supervision and management to the "theree rates" of mines by administrative department. Seven pieces of advice are put forward.

On Administration of "Mining Right" over Private Mines

Liu Zhonghong

Based on expounding development situation and exsisting problems in private mines, Hebei province, the author puts forward that administration of "mining right" over private mines should be strengthened, and suggests that the laws and regulations concerned should be consummated.

On Illegal Mining of State- owned Mine's Resources

Dong Canghai

State- ownship mineral resources experienced seriously illegal mining. This paper discussed and listed typical cases. Such illegal random mining accompanied with waste of resources is forbides but often out of control. The autor suggested several countermeasures.

Utilization of Nonmetallic Minerals in Anqiu County

Zhang Xiuying et. al

The resources´ feature, development and utilization situation, and development trend of nonmetallic minerals in Anqiu County are introduced in this paper.

Phosphate Industry and its Development in Yunnan Province

Huang Zhongquan

Yunnan Province is rich in phosphate resources potential, basis of development and process industry promises a good fufure. At present, improving transportation conditions, adjusting products´ types, and develping deep- processing are important for more economic profits.

Experimental Research on Producing Activated Clay from Bentonite

Cai Shuxia et. al

Activated clay with fine index including decolorizing capability, decolorizing rate, activity number and particle size can be produced from a bentonite ore in Xinjiang by sulfuric acid activation. The processing technology has notable economic profit.

Organosilicon Materials Modify Mineral Surface

Rong kuiyi

In this paper, organosilicon materials which can be used to modify minerals were introduced. The modification mechanism, methods and effect was also explained.

Zeolites Structure, Property and Utilization

Hu Hongjie et. al

The authors expounded the structure and performance of zeolite molecule sieve according to crystal structure theory, and discussed its application in industrial fiedds.

A Study on Mechanism of Dextrin Interaction with Metal Hydroxyl Compound Adsorbed on Cassiterite Surface

Li Ye et. al

It is found that the maximum adsorp-

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www