

CaCO₃/硅灰石复合材料制备及其疏水性能研究

张俊¹,王余莲¹,谭瑞林¹,王琪浩¹,朱益斌¹,刘珈伊¹,时天骄¹,林永瑾¹,田伊笛¹,苏德生²,
袁志刚¹

1. 沈阳理工大学,材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110159;
2. 辽宁省超高功率石墨电极材料专业技术创新中心,辽宁 丹东 118000

中图分类号:TD985;TB332 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2022)04-0094-10
DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.04.011

摘要 以天然硅灰石为原料,采用一步碳化法制得 CaCO₃/硅灰石(W@C)复合材料,并对其表面进行有机改性。采用 BET、XRD、SEM、FT-IR 和 TG-DSC 等表征复合材料的比表面积以及改性前后产物的物相组成、形貌、基团和热稳定性。结果表明:当 CaO 添加量为 25%、碳化温度为 15 ℃、CO₂ 流速为 0.08 m³/h、聚乙二醇用量为 4.37 g/L 时,可制得比表面积为 15.28 m²/g 的 W@C 复合材料,其比表面积比天然硅灰石提高了 500%。W@C 复合材料未改性时,接触角为 19.37°,活化指数为 0;采用 1.5% 硬脂酸钠改性 W@C 复合材料,接触角和活化指数分别增大至 118.02°,99.9%,疏水性能显著提高。硬脂酸钠通过物理吸附包覆在 W@C 复合材料表面。

关键词 硅灰石;CaCO₃/硅灰石复合材料;一步碳化法;有机改性

硅灰石(CaSiO₃)是链状结构的硅酸盐,因其具有高白度、化学惰性、高耐磨性、低吸湿性和高吸油率等优点^[1-4],被广泛用于塑料、隔热材料、骨科材料和化工等领域^[5-8]。

将未改性的硅灰石直接填充至塑料中会使树脂基复合材料硬度增大,造成加工设备磨损^[9-11]。若将无机改性后的硅灰石颗粒填充至树脂基复合材料,既保留了硅灰石的强度,又使材料与聚合物结合界面得到调节,从而实现硅灰石矿产资源的高值利用^[12-14]。Wang 等^[15]以 Al₂SiO₅ 对硅灰石进行改性处理,填充至尼龙 6,尼龙 6 抗拉强度、弯曲强度可分别提高到 71.65 MPa、106.61 MPa。吴静晰等^[16]采用溶胶-凝胶法,将硅灰石包覆上纳米级 TiO₂,在较低填充量下尼龙的拉伸强度增加至 60 MPa;在 30% 填充量以内,尼龙的硬度增加至 73 HRC。陈婉婷等^[17]以机械化学法制备了具有互相穿插结构的 SiO₂-硅灰石复合材料,

但工艺流程较复杂。Wang 等^[18]利用非均匀形核法,将 Sb-SnO₂ 包覆在硅灰石表面,其白度由 91.7% 降低至 90.5%,比表面积由 1.41 m²/g 提高至 3.65 m²/g。侯小芳等^[19]以机械化学法制备了 TiO₂-硅灰石环保复合材料,其白度为 96.6%、遮盖力为 17.97 g/m²。

采用表面无机改性法改性硅灰石过程中,通过调控改性剂种类和条件,可增大其比表面积,但工艺繁琐,并且机械粉碎过程易使硅灰石棱角锐利,影响其作为填料的使用效果^[20]。

天然硅灰石属于无机物,直接加至有机物中,因二者界面性质差异,反而导致复合材料性能降低^[21]。若对硅灰石进行有机改性,有利于提高其与有机聚合物的亲合性、相容性^[22];增加与有机聚合物界面之间的结合力和机械性能。张文治等^[23]采用 DL-411-A 改性硅灰石,其在白油中的黏性降低至 0.2 Pa·s。付鹏等^[24]利用偶联剂改性硅灰石,并填充至尼龙 1212 中,

收稿日期:2022-07-19

基金项目:国家自然科学基金(51804200);沈阳理工大学创新创业训练计划项目(202110144113)

作者简介:张俊(1997—),男,硕士研究生,主要研究方向为矿物粉体表面改性研究,E-mail:zjw974977729@163.com。

作者简介:王余莲(1986—),女,博士,副教授,硕士生导师,主要研究方向为矿物材料制备及其应用基础研究,E-mail:ylwang0908@163.com。

其拉伸强度、弯曲强度提高了 11%、64%。冉霞等人^[25]将 KH-570 与硬脂酸作为复合改性剂用于改性硅灰石,当填充量为 45% 时,其弯曲强度为 30.42 MPa、弯曲模量 1 531.54 MPa。Sergey 等^[26]采用不同偶联剂(KH-550、Penta-1006、OTS)对硅灰石进行表面有机改性,改性后 UHMWPE 基复合材料的屈服强度提高了 1.3 倍,弹性模量提高了 1.8 倍。杨勇^[27]利用化学沉淀法制备 Sb₂O₃-硅灰石复合材料,并填充至 PA6 体系中,其抗拉强度、弯曲强度分别增加至 64.8 MPa、88 MPa,垂直燃烧达到 V-0 级。徐昊等^[28]利用 KH-570 对硅灰石进行表面有机改性,改性后其接触角为 109.18°,活化指数为 99.97%,但对改性剂预处理加入大量无水乙醇成本较高,不易于工业化生产。

综上所述,硅灰石复合材料的改性及应用研究较多^[29],但缺乏无机与有机表面改性相结合的系统研究。

本文采用一步碳化法制得 W@C 复合材料,采用硬脂酸钠进行干法改性,主要研究 CaO 用量(以硅灰石固体质量分数计)、碳化温度、CO₂ 流速和 PEG 用量对 W@C 复合材料比表面积影响,并对复合材料进行表面有机改性研究。

1 试验

1.1 原料

天然硅灰石(-15 μm, CaO 含量 48.3%、SiO₂ 含量 51.7%),辽宁省调兵山市;氧化钙(CaO, a/AR),天津市大茂化学试剂厂;聚乙二醇(PEG),国药集团化学试剂有限公司;硅烷偶联剂(KH-550、KH-570)、硬脂酸锌(C₃₆H₇₂O₄Zn, 简称 YZSX)、硬脂酸钠(C₁₇H₃₅COONa, 简称 YZSN),分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;二氧化碳(CO₂),抚顺嘉和气体有限公司;去离子水,自制。

1.2 CaCO₃/硅灰石复合材料的制备

将不同用量 CaO 与 80 ℃ 去离子水混合,消化 1 h,制得石灰乳液。将上述石灰乳液与 200 mL 去离子水混合,并加入 50 g 硅灰石,不同温度下搅拌,通入不同流速的 CO₂ 气体至混合溶液中,进行碳化反应。碳化反应初期,加入不同用量聚乙二醇作为分散剂。当碳化溶液 pH 值为 7±0.5 时,反应结束,经抽滤、干燥,制得产物。

1.3 CaCO₃/硅灰石复合材料的改性

取 10 g W@C 复合材料置于 100 mL 烧杯中,密封

后放于 80 ℃ 水浴锅中。取一定量不同种类改性剂(硬脂酸钠、硬脂酸钠、KH-550、KH-570)置于烧杯中,加入适量无水乙醇,搅拌使其溶解,得到不同改性剂溶液。将 W@C 复合材料加入至上述溶液,恒温搅拌 40 min。反应结束,将产物置于 110 ℃ 烘箱中干燥 6 h。

1.4 CaCO₃/硅灰石复合材料的表征

取 2 g(精确至 ±0.001 g)改性 W@C 复合材料,研磨均匀,置于盛有 100 mL 去离子水的烧杯中,超声震荡 5 min,搅拌 2 min,在同温度下放置 30 min。观察烧杯中出现分层后刮去水溶液表面的粉体,将沉入烧杯底部的粉体过滤,移入恒温箱,105 ℃ 干燥,当质量不再发生变化,对其称量,计算活化指数。公式如下:

$$H = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \quad (1)$$

式中: H 为活化指数,%; m_1 为投入物料质量, g; m_2 为沉入烧杯底的物料质量, g。

1.5 测试与表征

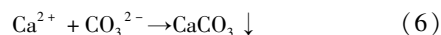
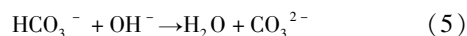
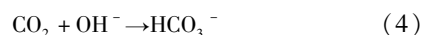
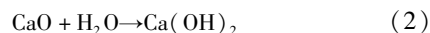
采用美国康塔 NOVA 1000e 型分析仪(BET)测定比表面积;利用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD),检测物相结构, Cu-Kα 辐射($\lambda = 0.15 \text{ nm}$);借助日立 SN-3400N 型扫描电子显微镜(SEM),观察产物形貌、粒径;采用德国耐驰科学仪器 STA 449 F3 型同步热分析仪(TG-DSC)测定样品的热重-差扫描量热分析曲线;利用美国 PerkinElmer 公司的 Spectrum One 型仪器(FT-IR)检测表面基团,波长范围:透射为 680~4 800 nm,反射为 700~2 500 nm;借助北京哈科试验仪器厂 HARKE-SPCA 型接触角测试仪测得接触角。

2 结果与讨论

2.1 CaCO₃/硅灰石复合材料制备过程研究

2.1.1 CaO 用量的影响

CaCO₃/硅灰石复合材料制备过程是以 Ca(OH)₂ 悬浮液作为钙源,空气和 CO₂ 作为气源。Ca(OH)₂-H₂O-CO₂ 体系中,主要化学反应如下:



固定碳化温度 15 ℃、 CO_2 流速 0.08 m^3/h , 探究 CaO 用量对 W@C 复合材料制备的影响, 结果如图 1 所示。

图 1 为 CaO 用量(以硅灰石固体质量分数记)对 W@C 复合材料比表面积的影响曲线。由图 1 可知, CaO 用量为 0 ~ 25% 时, W@C 复合材料比表面积增速较快, 由 2.74 m^2/g 增加至 12.80 m^2/g 。这是由于在碳化反应中, 随着 CaO 用量增加, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液浓度增大, 其过饱和度增大, 有利于增加晶体成核和生长速率; 同时也有利于 CaCO_3 包覆硅灰石, 获得比表面积更大的复合粒子。 CaO 用量为 25% ~ 40% 时, W@C 复合材料的比表面积增速明显减缓。这可能是由于 CaO 用量过高, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液黏度过大, 使 CO_2 、 OH^- 、 Ca^{2+} 等离子的传质速率降低, 且硅灰石颗粒表面在高浓度体系下易形成纳米级 CaCO_3 膜^[30], 比表面积不易于增加。故适宜的 CaO 用量为 25%。

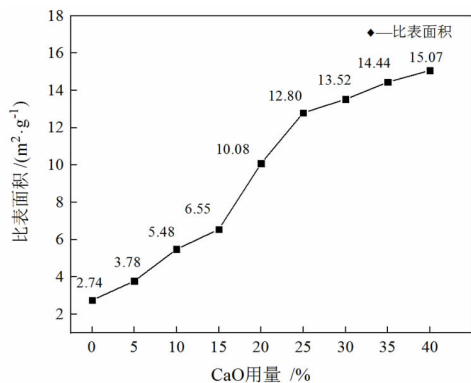
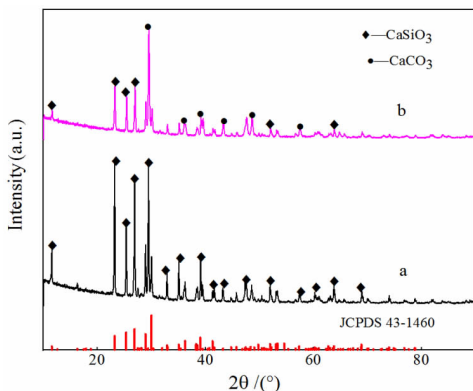


图 1 CaO 用量对 CaCO_3 /硅灰石复合材料比表面积影响的曲线

Fig. 1 Influence curve of CaO dosage on specific surface area of CaCO_3 /wollastonite composites



(a) natural wollastonite; (b) CaCO_3 /wollastonite composite

图 2 天然硅灰石与 CaCO_3 /硅灰石复合材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Wollastonite and CaCO_3 /wollastonite composites

图 2 为天然硅灰石与 W@C 复合材料的 XRD 图谱, 由图 2(a) 可知, CaO 用量为 25% 时, 分别在 $2\theta = 11.47^\circ$ 、 23.09° 、 25.24° 、 26.78° 、 29.35° 、 28.81° 、 32.79° 、 34.97° 、 38.99° 、 47.26° 处出现衍射峰, 与 CaSiO_3 标准峰 (JCPDS 43 - 1460) 一致, 表明原矿为 CaSiO_3 。由图 2(b) 可知, $2\theta = 29.48^\circ$ 、 36.04° 、 39.49° 、 43.23° 、 47.56° 、 48.54° 、 57.47° 的特征峰对应 CaCO_3 标准峰 (JCPDS 88 - 1807), 表明所得产物为 CaCO_3 /硅灰石复合材料。

2.1.2 碳化温度的影响

碳化反应中, 碳化温度对包覆效果影响较大, 固定 CaO 用量 25%、 CO_2 流速 0.08 m^3/h , 探究碳化温度对 W@C 复合材料制备的影响, 结果如图 3 所示。

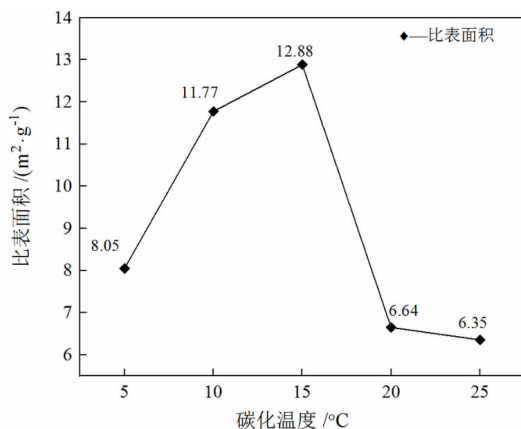


图 3 碳化温度对 CaCO_3 /硅灰石复合材料比表面积影响的曲线

Fig. 3 Influence curve of carbonization temperature on specific surface area of CaCO_3 /wollastonite composites

从图 3 可以得出, 碳化温度为 5 ~ 15 ℃ 时, W@C 复合材料比表面积随温度升高逐渐增大。15 ℃ 时, W@C 复合材料比表面积达到最大值 12.88 m^2/g 。碳化温度为 15 ~ 25 ℃ 时, W@C 复合材料比表面积随温度升高呈逐渐下降趋势。5 ~ 15 ℃ 时随着温度升高, 包覆效率提高, 比表面积增大。15 ~ 25 ℃ 时随着温度升高, 氢氧化钙溶解度降低, 导致钙源减少, 硅灰石表面 CaCO_3 也相应减少, 比表面积减小。因此, 选择适宜的碳化温度为 15 ℃。

2.1.3 CO_2 流速的影响

固定 CaO 用量 25%、碳化温度 15 ℃, 探究 CO_2 流速对 W@C 复合材料制备的影响, 结果见图 4 所示。

观察图 4 可知, 当 CO_2 流速由 0.02 m^3/h 增加至

0.08 m³/h, W@C 复合材料比表面积也随之增大。在一定范围内, CO₂ 流速加快, 其在体系的传质速率提高, 反应速率加快, 导致悬浮液中产生大量 CaCO₃ 晶核, 有利于硅灰石粒子表面包覆更多纳米 CaCO₃ 粒子。CO₂ 流速为 0.08 ~ 0.14 m³/h 时, W@C 复合材料比表面积随流速增加呈缓慢下降趋势。由于 CO₂ 流速过快, 导致部分硅灰石表面 CaCO₃ 脱落, 比表面积略有减小^[31]。因此, 适宜 CO₂ 流速为 0.08 m³/h。

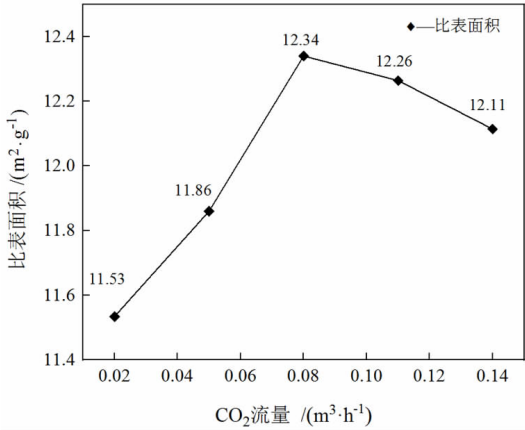


图 4 CO₂ 流速对 CaCO₃/硅灰石复合材料比表面积影响的曲线
Fig. 4 Influence curve of CO₂ flow rate on the specific surface area of CaCO₃/wollastonite composites

2.1.4 PEG 用量的影响

固定 CaO 用量 25%、碳化温度 15 °C、CO₂ 流速 0.08 m³/h, 研究 PEG 用量对 W@C 复合材料制备的影响, 结果如图 5 所示。

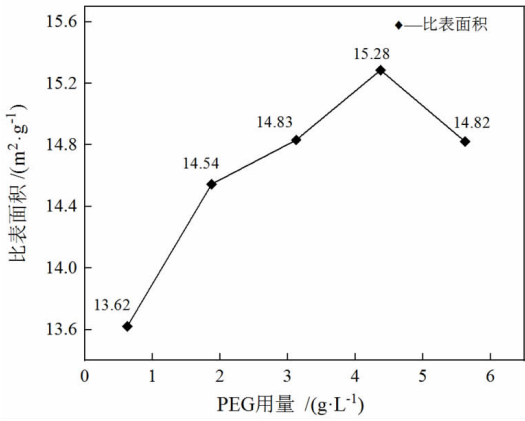


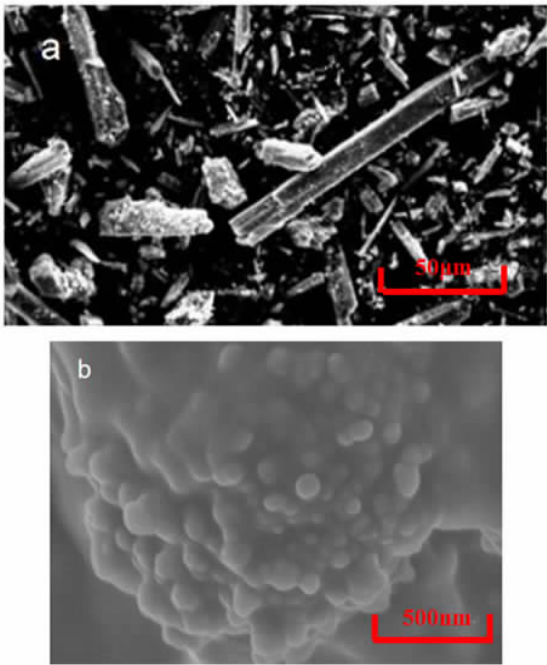
图 5 PEG 对 CaCO₃/硅灰石复合材料比表面积影响的曲线
Fig. 5 Influence curve of PEG on the specific surface area of CaCO₃/wollastonite composites

观察图 5 可知, PEG 用量为 0.62 ~ 4.37 g/L 时, W@C 复合材料比表面积随 PEG 用量增加逐渐提高。PEG 用量为 4.37 ~ 5.62 g/L 时, PEG 用量增加 W@C 复合材料比表面积有所减小。由于碳化反应中加入 PEG, 会阻离子迁移与吸附, 抑制纳米 CaCO₃ 晶体生长^[32]。因此, 适宜 PEG 用量为 4.37 g/L。

综上, 当 CaO 用量 25%、碳化温度 15 °C、CO₂ 流速 0.08 m³/h、PEG 用量 4.37 g/L 时, 所得 W@C 复合材料的比表面积为 15.28 m²/g。

2.1.5 CaCO₃/硅灰石复合材料 SEM 分析

对适宜条件下所得 W@C 复合材料进行 SEM 分析, 结果如图 6 所示。

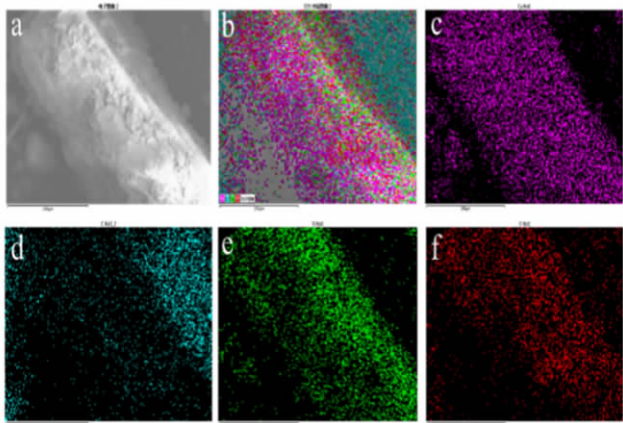


(a) Wollastonite before coating; (b) CaCO₃/wollastonite composite particles after coating

图 6 CaCO₃/硅灰石复合材料包覆前后的 SEM 图
Fig. 6 SEM images of CaCO₃/wollastonite composites before and after coating

从图 6(a) 可以看出, 硅灰石呈长柱状, 颗粒大小存在差异, 大量晶体边缘棱角突出。由图 6(b) 可知, 硅灰石表面明显包覆类球形纳米级 CaCO₃ 粒子。

从图 7 可观察到, Ca、C、O 等元素在硅灰石粒子表面分布较均匀, 这说明了纳米级 CaCO₃ 粒子较均匀地包覆在硅灰石粒子表面上。



(a) (b) Surface scanning area map and scanning area element distribution map of $\text{CaCO}_3/\text{wollastonite}$ composite; particle surface scanning area (c), (d), (e), (f) the element distribution map of Ca, O, C and Si, respectively

图 7 $\text{CaCO}_3/\text{硅灰石}$ 复合材料面扫描区域及元素分布
Fig. 7 Surface scanning area and element distribution of $\text{CaCO}_3/\text{wollastonite}$ composites

对图 8 中 W@C 复合材料进行 EDS 点扫描分析, 结果如表 1 所示, 质量分数 (%) 分别为: C 17.47, O 52.37, Si 2.65, Ca 27.51; 原子百分比 (%) : C 26.40, O 59.42, Si 1.71, Ca 12.46。包覆后 W@C 复合材料点扫描区域中 Si 元素含量较低, Ca 元素含量降低, O、C 元素含量较多, 说明点扫描区域内 CaSiO_3 含量较少且 CaCO_3 含量较多, 表明纳米 CaCO_3 将硅灰石包覆较完全。

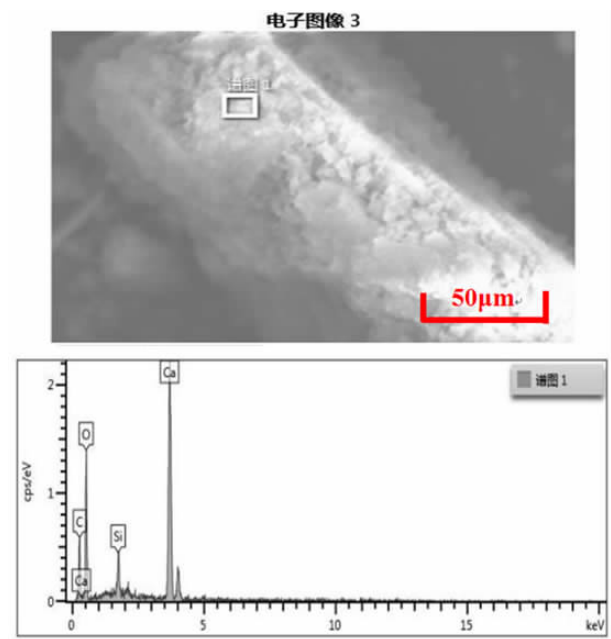


图 8 $\text{CaCO}_3/\text{硅灰石}$ 复合材料的 SEM-EDS 图
Fig. 8 SEM-EDS diagram of $\text{CaCO}_3/\text{wollastonite}$ composites

表 1 $\text{CaCO}_3/\text{硅灰石}$ 复合材料点扫描区域的元素含量
Table 1 Elemental contents in point scanning region of $\text{CaCO}_3/\text{wollastonite}$ composites

Element	Quality score/%	Atomic ratio/%
C	17.47	26.40
O	52.37	59.42
Si	2.65	1.71
Ca	27.51	12.46

2.2 $\text{CaCO}_3/\text{硅灰石}$ 复合材料表面改性研究

2.2.1 改性剂种类对改性效果的影响

固定改性剂用量 1.5%、改性温度 80 ℃、改性时间 40 min, 探究改性剂种类对 W@C 复合材料表面改性效果的影响, 结果如表 2 所示。

由表 2 可知, 经 KH-570、KH-550 改性后 W@C 复合材料活化指数趋近于 0, 表明疏水性能较差, 表面改性效果不理想。相较于硬脂酸锌、KH-570、KH-550, 经硬脂酸钠改性后其接触角和活化指数均最大, 分别为 118.02°和 99.9%, 表明改性后 W@C 复合材料疏水性能提高, 表面改性效果较好。综上所述, 选择改性剂为硬脂酸钠。

表 2 改性剂种类对改性后 $\text{CaCO}_3/\text{硅灰石}$ 复合材料接触角及活化指数的影响
Table 2 Effects of modifier types on contact angle and activation index of modified $\text{CaCO}_3/\text{wollastonite}$ composites

Types of modifiers	Contact angle/(°)	Activation index/%
--	19.37	0
KH-550	23.28	0
KH-570	31.17	0.21
YZSX	112.76	99.70
YZSN	118.02	99.90

2.2.2 硬脂酸钠用量对改性效果的影响

固定改性温度 80 ℃、改性时间 40 min, 探究硬脂酸钠用量对 W@C 复合材料表面改性效果的影响, 结果如图 9 所示。

从图 9 可以看出, 改性前 W@C 复合材料接触角为 19.37°, 疏水性能较差。

由图 10 可以得出, 硬脂酸钠用量 0.5% ~ 1.5% 时, 改性后 W@C 复合材料的接触角与活化指数随改性剂用量增加而增大, 由于硬脂酸钠用量过少不能将

W@C 复合材料完全包覆,导致 W@C 复合材料改性不完全。根据课题组前期研究成果可知^[33],硬脂酸钠用量 1.5%~3.0% 时,由于亲固基和疏水基的差异,W@C 复合材料表面的硬脂酸钠改性作用不明显,因此接触角与活化指数变化不大。

综上所述,经用量为 1.5% 的硬脂酸钠改性后 W@C 复合材料的接触角为 118.02°,疏水性能提高,表明表面改性效果好。因此,选择硬脂酸钠用量为 1.5%。

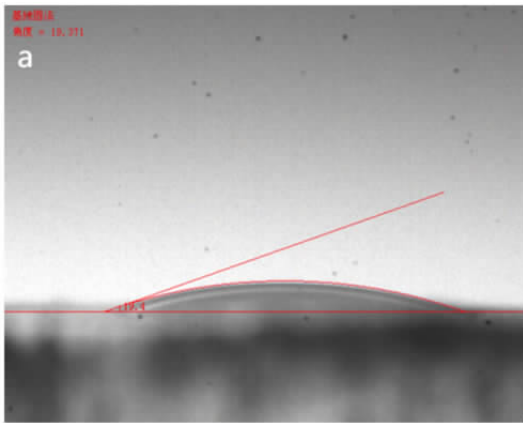


图 9 改性前 CaCO₃/硅灰石复合材料的接触角
Fig. 9 Contact angle of CaCO₃/wollastonite composites before modification

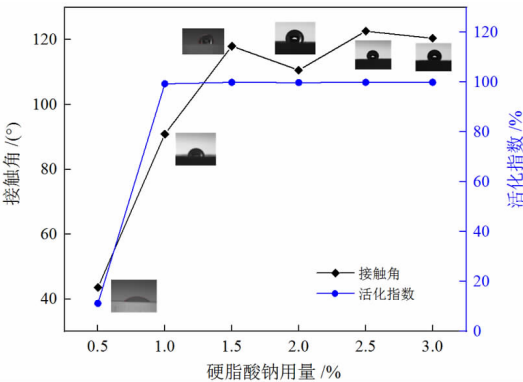


图 10 硬脂酸钠用量对改性后 CaCO₃/硅灰石复合材料接触角及活化指数的影响曲线
Fig. 10 Effect of Sodium stearate dosage on contact angle and activation index of modified CaCO₃/wollastonite composites

2.3 改性前后 CaCO₃/硅灰石复合材料性能表征

2.3.1 XRD 分析

由图 11(a)、(b)改性前后对比可知,改性后 W@C 复合材料的 XRD 图谱无明显变化,且未出现新的衍射峰,表明硬脂酸钠在改性 W@C 复合材料过程中并

未改变其物相结构。

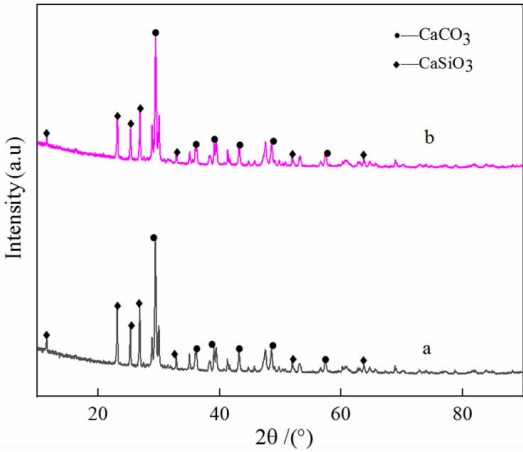


图 11 改性前后 CaCO₃/硅灰石复合材料的 XRD 谱
Fig. 11 XRD patterns of CaCO₃/wollastonite composites before and after modification

2.3.2 红外光谱分析

改性前后红外光谱分析如图 12(a)、(b)所示,曲线 b 具有典型 W@C 复合材料的红外光谱特征。872 cm⁻¹、1 410 cm⁻¹ 处对应 W@C 复合材料的碳酸根 (CO₃²⁻) 的吸收特征峰;2 920 cm⁻¹ 处对应 C-H 键不对称伸缩振动吸收峰,且吸收峰强度明显增大,这是硬脂酸钠吸附在 W@C 复合材料表面所致。再对改性后 W@C 复合材料进行脱附处理,经脱附处理的样品没有 C-H 键吸收峰,表明硬脂酸钠是以物理吸附的方式包覆在 W@C 复合材料表面,与 XRD 分析结果相符。

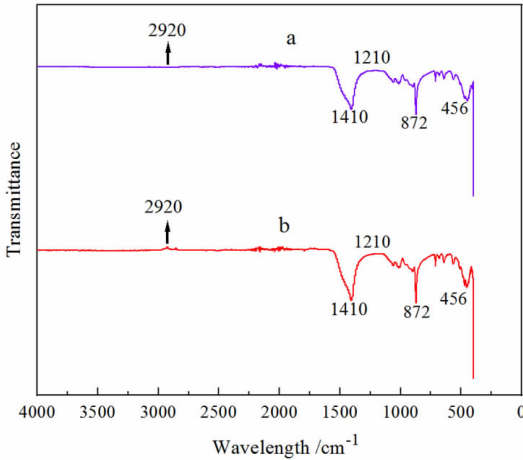
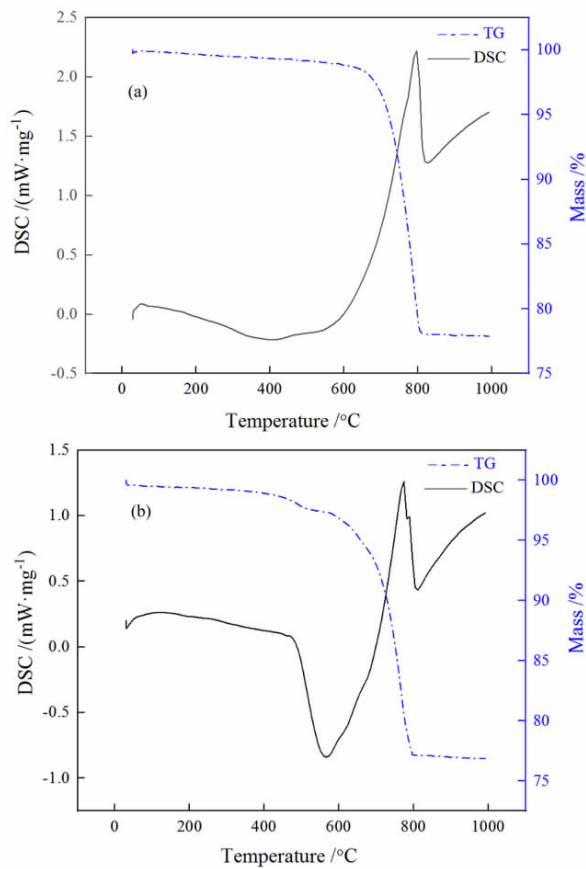


图 12 改性前后 CaCO₃/硅灰石复合材料的红外光谱
Fig. 12 Infrared spectra of CaCO₃/wollastonite composites before and after modification

2.3.3 热分析

由图 13(a)可知,改性前 W@C 复合材料 TG 曲线在 590 ~ 820 °C 温度区间内出现失重台阶,失重率约为 20%。DSC 曲线在 590 ~ 820 °C 温度区间出现较强的放热峰,由包覆在硅灰石表面 CaCO_3 粒子受热分解所致。观察图 13(b)可知,改性后 W@C 复合材料的 TG 曲线在 400 ~ 530 °C 存在失重台阶,这是吸附在 W@C 复合材料表面的硬脂酸钠发生脱附所致。

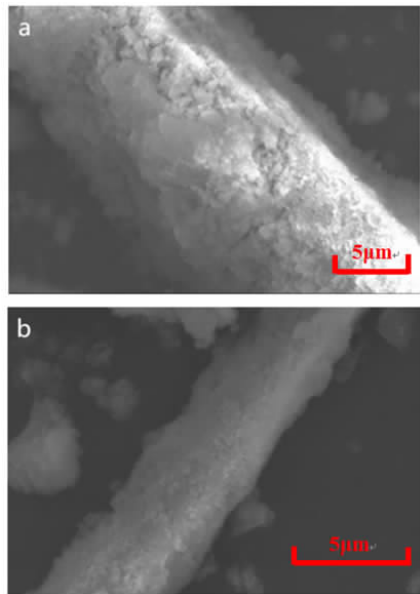


(a) Before modification; (b) After modification

图 13 改性前后 CaCO_3 /硅灰石复合材料的 TG-DSC 曲线
Fig. 13 TG-DSC curves of CaCO_3 /wollastonite composites before and after modification

2.3.4 扫描电镜分析

从图 14(a)可以看出,复合材料表面有了一层连续膜,使得其边缘圆润化,尖锐的棱角钝化。由图 14(b)可知,经有机改性后复合材料表面明显有连续的包覆膜。在无机和有机双重包覆膜的作用下,原硅灰石晶体已观察不到原柱面上清晰、细密、连续的解理纹。说明无机-有机改性包覆效果良好^[32]。



(a) Before modification; (b) After modification

图 14 硬脂酸钠改性 CaCO_3 /硅灰石复合材料前后的 SEM 图像

Fig. 14 SEM images of sodium stearate before and after modification of CaCO_3 /wollastonite composites

3 结论

(1) 当 CaO 添加量为 25%、碳化温度为 15 °C、 CO_2 流速为 0.08 m^3/h 、PEG 用量为 4.37 g/L 时,获得比表面积为 15.28 m^2/g 的 W@C 复合材料,与天然硅灰石相比,其比表面积提高了 500%。

(2) 采用硬脂酸钠作为改性剂且其用量为 1.5% 时,改性后的 W@C 复合材料接触角为 118.02°,活化指数为 99.9%。

(3) 硬脂酸钠通过物理吸附包覆在 W@C 复合材料表面。

参考文献:

- [1] 陶勇. 硅灰石表面改性研究现状与应用进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2008(6): 9-12+18.
TAO Y. Current status of the surface modification of wollastonite and its application progress [J]. Chinese Journal of nonmetallic Minerals Industry, 2008(6): 9-12+18.
- [2] 王泽红, 周鸭羊, 宁国栋, 等. 高长径比硅灰石制备及机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2015(1): 49-53.
WANG Z H, ZHOU Y Y, NING G D. Study on the preparation of high aspect ratio wollastonite and its mechanism [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2015(1): 49-53.
- [3] 苑金生. 硅灰石的开发利用及其市场动向[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2007(6): 56-57.
YUAN J S. Development and utilization of wollastonite and its market trends [J]. China Non-Metallic Mineral Industry Guide, 2007(6):

- 56–57.
- [4] 欧阳友和. 我国硅灰石矿产资源及勘查开发现状和发展建议[J]. 山东国土资源, 2020, 36(12): 26–31.
- OUYANG Y H. Exploration and development condition and development suggestions of wollastonite mineral resources in China [J]. Shandong Land and Resources, 2020, 36(12): 26–31.
- [5] 汪先三. 硅灰石开发利用及发展趋势[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2016(1): 13–15.
- WANG X S. Study on exploitation and development trend of wollastonite [J]. Guide to China's non-metallic mining industry, 2016(1): 13–15.
- [6] 李忠水. 吉林省重要非金属矿产资源地质特征及勘查新进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2018(4): 31–34+60.
- LI Z S. Geological characteristics and new advances in prospecting of important non-metallic mineral resources in Jilin Province [J]. Guide to China's non-metallic mining industry, 2018(4): 31–34+60.
- [7] 董全, 张文军. 硅灰石的特性与开发应用[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2005(S2): 33–35.
- DONG Q, ZHANG W J. Properties and developing applications of wollastonite [J]. Journal of Liaoning Technical University, 2005(S2): 33–35.
- [8] 宋世坤, 彭鹤松, 李永安, 等. 硅烷改性剂对硅灰石填充 ABS 复合材料的性能影响[J]. 山东工业技术, 2017(21): 244–245.
- SONG S K, PENG H S, LI Y A, et al. Effect of silane modifier on the properties of wollastonite filled ABS composites [J]. Shandong Industrial Technology, 2017(21): 244–245.
- [9] 王鉴, 马震, 孟庆明, 等. 硅灰石的表面改性及应用[J]. 当代化工, 2016, 45(10): 2296–2298.
- WANG J, MA Z, MENG Q M, et al. Research on modification and application of wollastonite [J]. Contemporary Chemical Industry, 2016, 45(10): 2296–2298.
- [10] 田海山, 刘立新, 孙志明, 等. 西藏班戈湖水菱镁的矿热分解特性[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(2): 317–322.
- TIAN H S, LIU L X, SUN Z M, et al. Thermal decomposition characteristics of hydromagnesite from Bangor Lake in Tibet [J]. J. Chin. Ceram. Soc, 2017, 45(2): 317–322.
- [11] 毋伟, 陈建峰, 屈一新, 等. 硅烷偶联剂的种类与结构对二氧化硅表面聚合物接枝改性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2004(5): 570–575.
- WU W, CHEN J F, QU Y X, et al. Influence of the kinds and structure of silane coupling agent on polymeric grafting modification of the ultra-fine silicon dioxide surface [J]. J. Chin. Ceram. Soc, 2004(5): 570–575.
- [12] 崔嵬, 任天宇, 陈婉婷, 等. 机械研磨制备硅灰石-SiO₂ 复合颗粒及其表征[J]. 非金属矿, 2016, 39(5): 14–16+48.
- CUI W, REN T Y, CHEN W T, et al. Preparation and characterization of wollastonite-SiO₂ composite particles by mechanical grinding method [J]. Non-metallic Minerals, 2016, 39(5): 14–16+48.
- [13] 林浩, 管俊芳, 杨文, 等. 硅灰石资源及加工应用现状分析[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2009(2): 24–26+45.
- LIN H, GUAN J F, YANG W, et al. Analysis of wollastonite production application [J]. China Nonmetallic Mining Industry Guide, 2009(2): 24–26+45.
- [14] 李酃. 硅灰石的研究与应用进展[J]. 化工矿物与加工, 2004(4): 1–4.
- LI Y. Development in utilization and research of wollastonite [J]. Industrial Minerals and Processing, 2004(4): 1–4.
- [15] WANG C, ZHENG S, WANG H. Evaluation of mechanical properties of polyamide 6 (PA6) filled with wollastonite and inorganic modified wollastonite [J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 217–219: 522–525.
- [16] 吴静潮, 梁化强, 欧雪梅, 等. TiO₂ 包覆硅灰石及其填充 PA1010 复合材料的性能研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2012, 35(11): 1519–1522.
- WU J X, LIANG H Q, OU X M, et al. Study on the property of TiO₂ coated wollastonite and PA1010 composite filled by it [J]. Journal of Hefei University of Technology, 2012, 35(11): 1519–1522.
- [17] 陈婉婷. 硅灰石表面包覆二氧化硅复合颗粒制备与表征[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2015.
- CHEN W T. Preparation of amorphous silica/wollastonite composite particles and its representation [D]. Anshan: Liaoning University of Science and Technology, 2015.
- [18] WANG C, WANG D, YANG R, et al. Preparation and electrical properties of wollastonite coated with antimony-doped tin oxide nanoparticles [J]. Powder Technology, 2019, 342: 397–403.
- [19] 侯小芳, 张永华, 丁华, 等. 机械化学法制备的环保型硅灰石@TiO₂ 复合颗粒[J]. 颗粒学, 2017(40): 105–112.
- HOU X F, ZHANG Y H, DING H, et al. Environmentally friendly wollastonite@TiO₂ composite particles prepared by a mechano-chemical method [J]. Particology, 2017(40): 105–112.
- [20] 赵宇龙, 沈上越, 苏芳, 等. 硬脂酸改性硅灰石机理的红外光谱研究[J]. 矿产保护与利用, 2003(2): 17–20.
- ZHAO Y L, SHEN S Y, SU FANG, et al. The infrared spectrum study on modified mechanism by stearic acid for wollastonite [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2003(2): 17–20.
- [21] 杜高翔, 郑水林, 李杨, 等. 超细水镁石的硅烷偶联剂表面改性[J]. 硅酸盐学报, 2005(5): 659–664.
- DU G X, ZHENG S L, LI Y, et al. Surface modification of ultra-fine brucite powder by silane coupling agent [J]. J. Chin. Ceram. Soc, 2005(5): 659–664.
- [22] MEHIEDDINE BOUATROUS, FERHAT BOUZERARA, ARVIND K. BHAKTA, et al. A modified wet chemical synthesis of wollastonite ceramic nanopowders and their characterizations [J]. Ceramics International, 2020, 46(8): 12618–12625.
- [23] 张文治, 章文贡, 汤永艳, 等. 硅灰石的偶联活化改性研究[J]. 塑料, 2005(1): 69–72+5.
- ZHANG W Y, ZHANG W G, TANG Y Y, et al. Coupling activation modification of wollastonite powder [J]. Plastics, 2005(1): 69–72+5.
- [24] 付鹏, 崔喆, 于艺博, 等. 硅灰石填充改性尼龙 1212 复合材料的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(4): 154–157.
- FU P, CUI Z, YU Y B, et al. Preparation of nylon 1212/wollastonite composites [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(4): 154–157.
- [25] 冉霞, 刘黎, 何勤军, 等. KH-570/硬脂酸复合改性硅灰石及填充聚丙烯研究[J]. 非金属矿, 2021, 44(2): 34–37.
- RAN X, LIU C, HE Q J, et al. Study on KH-570/stearic acid composite modification wollastonite and filled polypropylene [J]. Nonmetallic minerals, 2021, 44(2): 34–37.

- [26] SERGEY V, PANIN, HUANG Q T, VLADISLAV O ALEXNKO, et al. Design of wear – resistant UHMWPE – based composites loaded with wollastonite microfibers treated with Various Silane Coupling Agents [J]. Applied Sciences, 2020, 10(13).
- [27] 杨勇,王奥兰,毋伟,等. 硅灰石 – 三氧化二锑复合颗粒的制备及在 PA6 中的应用研究[J]. 高校化学工程学报, 2014, 28(6): 1302 – 1308.
- YANG Y, WANG A L, WU W et al. The preparation of wollastonite – antimony trioxide composite particles and its application in PA6 [J]. Journal of Chemical Engineering in Colleges and Universities, 2014, 28(6): 1302 – 1308.
- [28] 徐昊,杨云川,王余莲,等. 硅灰石表面有机改性及性能表征[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(4): 117 – 123.
- XU H, YANG Y C, WANG YL, et al. Surface organic modification and characterization of wollastonite [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(4): 117 – 123.
- [29] 陈晓龙,于福家,丛国龙,等. 硅灰石表面改性及其在天然橡胶中的应用[J]. 非金属矿, 2020, 43(5): 8 – 10.
- CHEN X L, YU F J, CONG G L, et al. Wollastonite surface modification and its application in natural rubber [J]. Nonmetallic Minerals, 2020, 43(5): 8 – 10.
- [30] 郝增恒. 纳米碳酸钙包覆微米硅灰石复合材料的研究及其在聚丙烯中的应用[D]. 重庆:重庆大学, 2004: 17 – 47.
- HAO Z H. Study of the composite particle of wollastonite coated by nano – CaCO_3 and application of it in PP [D]. Chongqing: Chongqing University, 2004: 17 – 47.
- [31] 郝增恒,卢健,盖国胜,等. 纳米碳酸钙包覆微米硅灰石复合矿物颗粒研究[J]. 非金属矿, 2003(6): 19 – 20.
- HAO Z H, LU J, GAI G S, et al. Study of the composite particle of micron wollastonite composite mineral particle coated by nano – CaCO_3 [J]. Nonmetallic Minerals, 2003(6): 19 – 20.
- [32] 单传省. 纳米 SiO_2 /硅灰石复合粒子的制备及其在聚丙烯(PP)中的应用研究[D]. 成都:成都理工大学, 2012.
- SHAN C S. Preparation of nano – SiO_2 /wollastonite composite particles and application in polypropylene (PP) [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2012.
- [33] 王余莲,印万忠,李闯,等. 碱式碳酸镁的表面有机改性及性能表征[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(1): 120 – 127.
- WANG Y L, YIN W Z, LI C, et al. Surface organic modification and characterization of hydromagnesite [J]. J. Chin. Ceram. Soc, 2020, 48(1): 120 – 127.

Preparation and Hydrophobic Properties of CaCO₃/Wollastonite Composites

ZHANG Jun¹, WANG Yulian¹, TAN Ruilin¹, WANG Qihao¹, ZHU Yibin¹, LIU Jiayi¹, SHI Tianjiao¹, LIN Yongjin¹, TIAN Yidi¹, SU Sesheng², YUAN Zhigang¹

- 1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China;
- 2. Liaoning Province Ultra – high Power Graphite Electrode Material Professional Technology Innovation Center, Shenyang 110004, China

Abstract: CaCO₃/wollastonite (W@C) composites were prepared from natural wollastonite through one – step carbonization method, and the surface was organically modified. BET、XRD、SEM、FT – IR and TG – DSC were used to characterize the specific surface area of the composites and the phase composition morphology, group and thermal stability of the products before and after modification. The results showed that the W@C composites with a specific surface area of 15.28 m²/g was obtained when the amount of CaO added was 25%, the carbonization temperature was 15℃, the CO₂ flow rate was 0.08 m³/h, and the amount of polyethylene glycol (PEG) content was 4.37 g/L. The specific surface area of the obtained product was 500% higher than that of natural wollastonite. When the W@C composite was not modified, the contact angle was 19.37° and the activation index was 0. When the W@C composite was modified with 1.5% sodium stearate, the contact angle and activation index increased to 118.02° and 99.9%, respectively, and the hydrophobicity was significantly improved. Sodium stearate was coated on the surface of the W@C composites by physical adsorption.

Keywords: wollastonite; CaCO₃/wollastonite composites; one – step carbonization; organically modified

引用格式:张俊,王余莲,谭瑞林,王琪浩,朱益斌,刘珈伊,时天骄,林永瑾,田伊笛,苏德生,袁志刚. CaCO₃/硅灰石复合材料制备及其疏水性能研究[J]. 矿产保护与利用,2022,42(4):94 – 103.

ZHANG Jun, WANG Yulian, TAN Ruilin, WANG Qihao, ZHU Yibin, LIU Jiayi, SHI Tianjiao, LIN Yongjin, TIAN Yidi, SU Dsheng, YUAN Zhigang. Preparation and hydrophobic properties of CaCO₃/wollastonite composites[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(4): 94 – 103.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net> E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn



通信作者简介:
王余莲(1986—),女,博士,沈阳理工大学四级教授,硕士生导师,辽宁省“百千万人才工程”千人层次,省一流本科专业负责人,辽宁省颗粒学会理事;主要从事矿物材料制备与应用基础研究;主持国家级、省部级项目5项,千万元、百万元级别企业合作项目3项;发表学术论文40余篇;获国家授权发明专利4项,出版著作3部;获省级教学成果奖1项。