

硅烷偶联剂 KH 570 对电气石表面改性条件优化与表征

安文峰, 胡应模, 张丹丹, 李苗苗

(中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 非金属矿物和固废资源材料化利用北京市重点实验室, 岩石矿物材料国家专业实验室, 北京 100083)

摘要:以 KH 570 为改性剂, 采用湿法改性的方法, 在中性条件下对电气石进行表面改性, 以改性产物的接触角和吸油值为参数, 对改性的工艺条件进行了优化。结果表明, 在改性剂 KH 570 用量为 0.12 mL/g、醇水比为 1:5 时, 在 90℃ 下与 10 g 电气石反应 2 h 得到具有优良疏水性能的改性电气石, 其接触角为 93°。采用 IR、XRD、SEM 对改性电气石的结构与形貌进行了表征, 结果表明, 电气石经过改性后, 表面成功地接入了含有双键的有机链, 改性前后电气石的晶体结构没有发生变化, 而改性后电气石的团聚现象大大降低, 分散性增加。

关键词:电气石; KH570; 表面改性; 可聚合有机化电气石

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.01.032

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 01-0193-06

电气石是非金属矿物领域中较为重要的一类非可再生硅酸盐类矿物^[1]。它广泛分布于沉积岩、变质岩、火成岩、伟晶岩发育地区及气成高温热液矿床中, 与绿柱石、黄玉、云母等矿物共生^[2], 因其所处环境的差异, 其内部化学组成与结构差异也较大, 一般来说, 除硼元素外, 还含有钠、镁、铝等其他金属元素^[3]。电气石晶体内部的物质及结构特征使其具有压电性、热释电性^[4]、自发极化效应^[5-6]和远红外辐射及释放负离子等特性。因为这些特性使电气石在电子行业、环保领域、保健领域、高级化妆品等方面具有非常广泛的用途^[7-9]。然而, 由于电气石表面存在羟基, 使电气石表现为极强的亲水性, 极易团聚, 这不利于电气石在聚合物中分散, 所以应先对电气石进行表面改性处理, 降低电气石表面的亲水性^[10], 胡应模、等^[11-15]选用了铝酸酯、钛酸酯、硬脂酸钠等多种改性剂对电气

石进行了表面改性, 均得到了具有良好疏水性能的改性电气石, 且没有破坏电气石原有的晶体结构。李云华等^[16]将含有双键的十一烯基引入到电气石的表面, 通过十一碳酰氯对电气石进行表面改性合成了可聚合的有机电气石十一碳烯酸酯(TUC); 然后将 TUC 与丙烯酸丁酯(BA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚, 得到含电气石的官能共聚物 p(TUC/BA/MMA), 其显示出优异的储存稳定性。胡应模等^[17]用含有双键的乙烯基三乙氧基硅烷改性电气石制备了可聚合的有机乙烯基硅氧基电气石(VST), 然后与甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(BA)共聚制备了含电气石的功能共聚物 p(VST/MMA/BA)。最后得到了具有优异的储存稳定性, 高远红外辐射和负离子释放性能, 以及良好的机械性能的功能共聚物。

本文采用含有双键的 KH570 为改性剂, 对电

收稿日期: 2019-08-27; 改回日期: 2019-09-24

基金项目: 国家自然科学基金资助(51372233)

作者简介: 安文峰(1995-), 男, 在读硕士, 研究方向为矿物表面改性及其功能聚合物的合成。

通讯作者: 胡应模(1964-), 男, 教授, 博导, 研究方向为矿物材料的改性及其功能复合材料。

电气石进行表面改性。前期本课题组曾对此进行过初步探讨^[18],但改性效果不理想,这里对 KH570 表面改性电气石的条件进行了全面的优化。通过 IR、XRD、SEM 等手段对改性电气石的结构及形貌进行了表征,表明双键被引入到了电气石表面,得到了可聚合的有机化电气石,为下一步合成含电气石的新型功能聚合物提供了保障。

1 实验

1.1 试剂与仪器

电气石粉(粒径:1.3 μm),纯度为 98%;硅烷偶联剂 KH-570,纯度大于 98%;无水乙醇,分析纯;磷酸三丁酯 分析纯;去离子水,自制。

JC 2000C 型接触角测试仪;Spectrum 100 型傅里叶变换红外光谱仪;扫描电镜;X 射线粉末衍射仪。

1.2 电气石的表面改性

将 10 g 电气石粉末和 50 mL 水加入 250 mL 三口烧瓶中,超声搅拌 10 min,使电气石粉末在水中充分分散,然后将三口烧瓶置于油浴锅中,打开冷凝水并搅拌预热到反应温度。将 1.2 mL 改性剂 KH 570 溶于 10 mL 无水乙醇中,然后缓慢滴入上述三口烧瓶中,搅拌反应两小时后结束反应。为了除去吸附在电气石表面的未反应的改性剂及副产物,使用无水乙醇洗涤样品至少三次,然后干燥得到改性电气石。

1.3 测试表征

1.3.1 接触角测试

粉体与液体间的润湿能力通过表面接触角来反映,若润湿接触角较大则说明粉体与液滴间极性相差较大,反之若润湿接触角较小则说明粉体与液滴之间的极性相差较小。所以可以通过测量水对电气石粉体的接触角来表征电气石的改性效果。使用压片机将改性电气石粉末压成直径 1.3 cm 的薄片,然后用 JC 2000C 光学接触角测量仪测试其表面与水的接触角。测量三次,取平均值。

1.3.2 吸油值测试

电气石粉末经过改性后,分散性变好,比表

面积增加,且表面接上了有机分子链,所以吸油值会增大。可以通过测量改性样品的吸油值来表征改性效果的好坏,吸油值越高,改性效果越好,反之则越差。称取 0.5 g 改性电气石样品放于玻璃板上,并用微量滴定管向粉体中缓慢滴加磷酸三丁酯,用玻璃棒持续搅拌粉体,直至所有粉末完全浸湿并成团。将所消耗的磷酸三丁酯用量记录下来,并重复进行三次测试,取测试平均值。粉体的吸油值(X)按照下列公式来计算^[19]:

$$X = (\rho \times V) / G$$

ρ -磷酸三丁酯密度(g/mL);V-磷酸三丁酯用量(mL);G-样品重量(g)。

2 结果和讨论

2.1 KH5 70 对电气石表面改性条件优化

为了探索出 KH 570 对电气石表面改性的较佳条件,详细考察了反应温度、反应时间、改性剂 KH 570 用量、醇水比等因素对电气石表面改性效果的影响。

2.1.1 温度对改性效果的影响

反应温度对改性效果的影响见图 1。

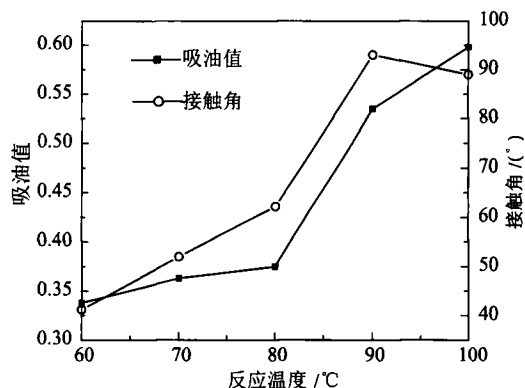


图 1 反应温度对电气石改性效果的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on the modification of tourmaline

从图 1 可以看出,吸油值随着反应温度升高而升高,80℃之前较缓慢地升高,80℃之后较快速地升高,90℃较之后又有所放缓。而接触角随着反应温度增加先增加后降低,在反应温度为 90℃接时达到最大值。升高温度一方面可以提高反应速

度, 另一方面, KH 570 与电气石发生的反应是 KH 570 水解后生成的羟基与电气石表面的羟基发生反应, 属于醚化反应, 是放热反应, 升高温度也有利于提高反应程度, 所以吸油值和接触角开始都随着反应温度的升高而升高。温度高于 90°C 之后, 乙醇气化增多, 降低了反应体系的醇水比, 导致反应程度的降低, 所以 90°C 为较佳的反应温度。

2.1.2 反应时间对改性效果的影响

反应时间对改性效果的影响见图 2。

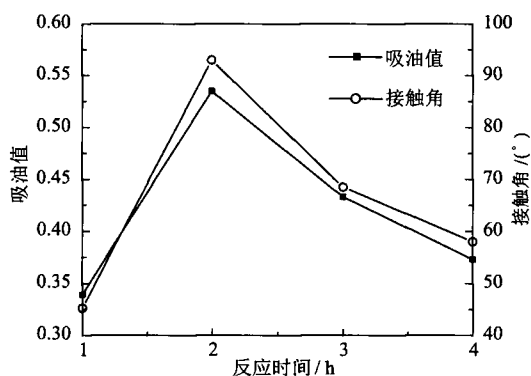


图 2 反应时间对电气石改性效果的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on the modification of tourmaline

图 2 表明, 吸油值与接触角的运动趋势基本一致, 都随着反应时间的延长, 先增加再降低, 且都在反应时间为 2 h 的时候达到最大值。反应时间较短, 不足 2 h 时, 反应程度也不够, 改性效果不佳, 反应时间较长, 超过 2 h 后, 副反应程度也会随之升高, 影响改性效果, 所以较佳的反应时间为 2 h。

2.1.3 改性剂 KH 570 用量对改性效果的影响

改性剂 KH 570 用量对改性效果的影响见图 3。

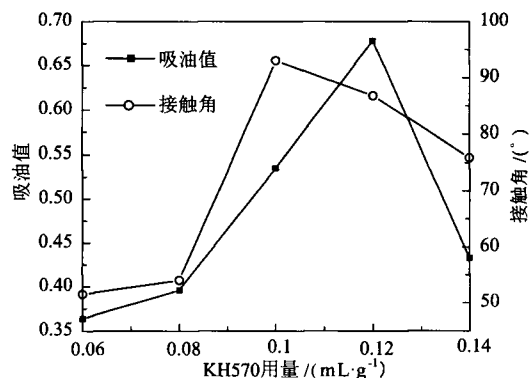


图 3 改性剂 KH570 用量对电气石改性效果的影响

Fig. 3 Effect of the amount of modifier KH570 on the modification of tourmaline

图 3 显示出, 随着改性剂 KH 570 用量的增加, 吸油值和接触角的变化趋势是相同的, 都是随着改性剂 KH 570 用量的增加, 先增加, 后降低。不同的是, 接触角在改性剂 KH 570 用量为 0.1 mL/g 时达到峰值 93° , 而吸油值在改性剂 KH 570 用量为 0.12 mL/g 时达到较大值 0.678。这是由于吸油值与接触角的影响因素不完全相同, 接触角只与样品的亲油亲水性能有关, 而吸油值还与样品颗粒间的空隙、粒子的表面性能及粉体的比表面积有关, 这就造成了吸油值与接触角峰值不同的情况。改性剂 KH 570 用量较少时, 改性剂浓度低, 反应速度及与电气石表面的羟基的反应程度都会相应的减少, 当改性剂 KH 570 用量超过 0.12 mL/g 后, 改性剂浓度升高, 改性剂自身的自聚程度也会升高, 同样会影响改性效果, 综合考虑 0.12 mL/g 为改性剂 KH 570 的较佳用量。

2.1.4 醇水比 (体积比) 对改性效果的影响

醇水比对改性效果的影响见图 4。

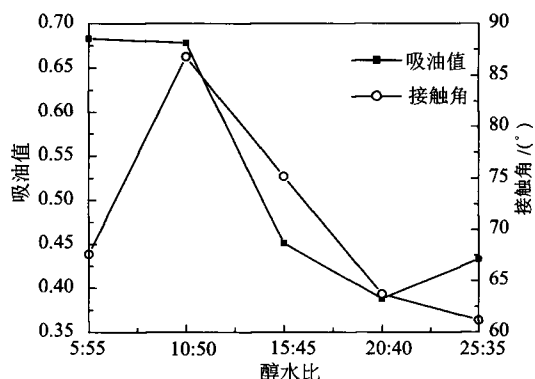


图 4 醇水比对电气石改性效果的影响

Fig. 4 Effect of alcohol to water ratio on the modification of tourmaline

加入乙醇后可以改善反应两相的界面张力, 增大反应两相的接触面积, 从而提升改性效果。从图中可以看出, 随着溶剂中乙醇含量的增加, 吸油值一直都在下降, 在醇水比在 5:55 和 10:50 时均有较大的值。这是因为醇水比越低, 改性样品颗粒之间的空隙越大, 吸油值也就越大; 而接触角随着溶剂中乙醇含量的上升, 先是增加, 然后

下降,且在醇水比为 10:50 时达到较大值。这是由于乙醇含量很低时,没有起到改善两相界面张力的作用,所以醇水比为 5:55 时改性效果不好,而乙醇含量太多时,水的含量也就相应的减少了,这就影响了改性剂 KH570 的水解,所以醇水比超过 10:50 后,改性效果随着醇水比的升高而降低,所以较佳醇水比为 10:50。

2.2 结构与形貌表征

2.2.1 IR 测试分析

图 5 为电气石改性前后的红外光谱图。

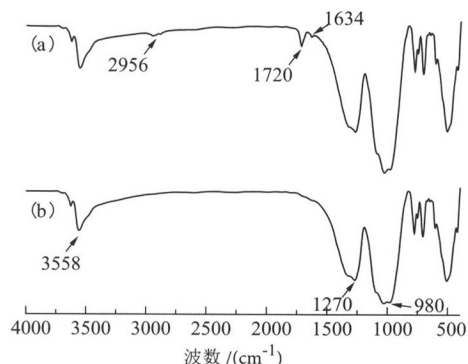


图 5 改性前后电气石红外谱

Fig. 5 Infrared spectrum of tourmaline before and after modification

图 5a 为改性电气石的红外光谱,图 5b 为未改性电气石的红外光谱。在图 5b 中,波数为 3558cm^{-1} 、 1270cm^{-1} 、 980cm^{-1} 处的峰为电气石的特征吸收峰,分别为羟基吸收峰、 $-\text{BO}_3$ 吸收峰和 Si-O 基团的特征吸收峰。在图 5a 中,除了电气石原有的特征吸收峰外,还有在 1720cm^{-1} 处的羰基特征吸收峰、在 1634cm^{-1} 处的碳碳双键特征吸收峰以及在 2956cm^{-1} 处的甲基及亚甲基的 C-H 伸缩振动峰,表明改性剂 KH 570 被引入到了电气石表面。这是因为在 KH 570 改性电气石的过程中,与电气石表面的羟基发生了反应,含有碳碳双键的有机分子链引入到了电气石表面,得到了可聚合的有机化改性电气石。

2.2.2 XRD 测试分析

KH570 改性电气石前后的 XRD 见图 6。

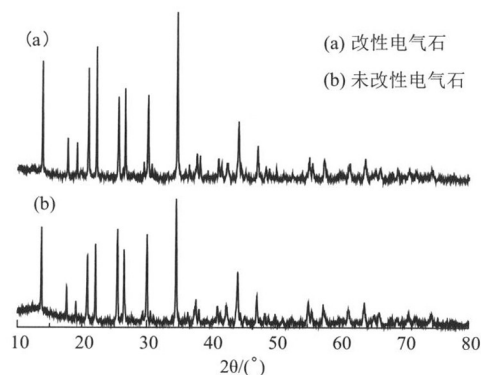


图 6 改性前后电气石的 XRD

Fig. 6 XRD of tourmaline before and after modification

图 6 表明,改性前后电气石的 XRD 衍射峰的峰型及强度几乎完全一致,说明电气石经表面改性后,并没有改变电气石的晶体结构,而电气石的性质由其晶体结构决定,所以表面改性不会影响电气石原有的物理特性。

2.2.3 SEM 测试分析

KH570 改性电气石前后的 SEM 照片见图 7。

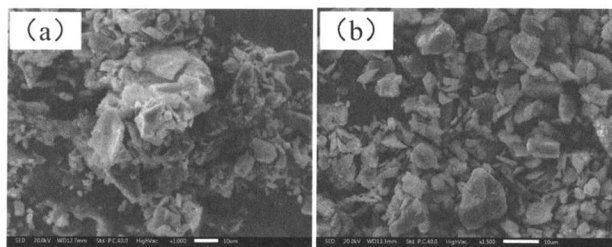


图 7 改性前后电气石 SEM

Fig. 7 SEM of tourmaline before and after modification

其中 (a) 为未改性电气石, (b) 为改性电气石。从图 7 (a) 可以看出,电气石因其本身表面极性有很严重的团聚现象,颗粒都聚集在一起,而由图 7 (b) 可以看出,经 KH570 改性后的电气石团聚现象明显减少,颗粒之间分散比较均匀,显示出了较好的分散性,这是由于改性后在电气石表面引入了有机基团,使其表面极性降低,从而表现出良好的分散性。

3 结 论

本文以 KH 570 为改性剂,采用湿法改性的方法,在中性条件下对电气石进行表面改性,以改性

产物的接触角和吸油值为参数,对改性的工艺条件进行了探讨。试验表明,1.2 mL 改性剂 KH 570 在 60 mL 醇水比为 1:5 的溶液中、90℃ 下与 10 g 电气石反应 2 h 即可得到具有优良疏水性能的有机化改性电气石,接触角为 93℃。红外分析结果表明,电气石经过改性后,表面成功的引入了含有双键的有机链,得到了可聚合有机化改性电气石;XRD 测试结果表明,改性前后电气石的晶体结构没有发生变化,说明改性不改变电气石的晶体结构;SEM 图片显示,经过改性后,电气石的团聚现象大大降低,其分散性得到了很好的改善。

参考文献:

- [1] Jiang S Y, Palmer M R, Yeats C J. Chemical and boron isotopic compositions of tourmaline from the Archean Big Bell and Mount Gibson gold deposits, Murchison Province, Yilgarn Craton, Western Australia[J]. *Chemical Geology*, 2002, 188(3):229-247.
- [2] Jiang S Y, Palmer M R, Yeats C J. Chemical and boron isotopic compositions of tourmaline from the Archean Big Bell and Mount Gibson gold deposits, Murchison Province, Yilgarn Craton, Western Australia[J]. *Chemical Geology*, 2002, 188(3):229-247.
- [3] Bosi F, Andreozzi G B, Skogby H, et al. Fluor-elbaite, $\text{Na}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$, a new mineral species of the tourmaline supergroup[J]. *American Mineralogist*, 2013, 98(2-3):297-303.
- [4] Setkova T V, Shapovalov Y B, Balitskii V S. Experimental growth and structural-morphological characteristics of co-tourmaline[J]. *Doklady Earth Sciences*, 2009, 424(1):82-85.
- [5] Berryman E J, Wunder B, Ertl A, et al. Influence of the X-site composition on tourmaline's crystal structure: investigation of synthetic K-dravite, dravite, oxy-uuvite, and magnesio-foitite using SREF and Raman spectroscopy[J]. *Physics & Chemistry of Minerals*, 2015, 43(2):1-20.
- [6] Drivenes K, Larsen R B, Müller A, et al. Late-magmatic immiscibility during batholith formation: assessment of B isotopes and trace elements in tourmaline from the Land's End granite, SW England[J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 2015, 169(6):56.
- [7] 黄云龙, 郑水林, 李杨, 等. 电气石的加工应用现状及发展前景[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2003(4):18-21.
- HUANG Y L, ZHENG S L, LI Y, et al. Processing and application of tourmaline and its development prospects [J]. *China Non-metallic Minerals Industry Guide*, 2003(4):18-21.
- [8] 关有俊, 何唯平, 谭亮. 电气石在内墙涂料中的应用研究进展[J]. *应用化工*, 2006, 35(2):81-83.
- GUAN Y J, HE W P, TAN L. Application of tourmaline in interior wall Coatings [J]. *Applied Chemical Engineering*, 2006, 35(2):81-83.
- [9] 李璐, 传秀云. 电气石的结构、性能和应用开发 [C]// 中国硅酸盐学会非金属矿分会非金属矿产资源高效利用学术研讨会论文集. 2009.
- LI L, CHUAN X Y. Structure, properties, application and development of tourmaline [C]// *Symposium on Efficient Utilization of Nonmetallic Mineral Resources, Non-metallic Mineral Branch, China Silicate Society*. 2009.
- [10] Zheng Y, Wang A. Removal of heavy metals using polyvinyl alcohol semi-IPN poly(acrylic acid)/tourmaline composite optimized with response surface methodology[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(1):186-193.
- [11] 杨雪, 胡应模, 刘洋, 等. 电气石等粉体表面改性的研究进展[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2010(6):18-21.
- YANG X, HU Y M, LIU Y, et al. Research progress of surface modification of tourmaline powder [J]. *China Non-Metallic Mineral Industry Guide*, 2010(6):18-21.
- [12] 胡应模, 熊佩, 杨雪, 等. 铝酸酯对电气石的表面改性及其表征[J]. *矿床地质*, 2010, 17(s1):447-451.
- HU Y M, XIONG P, YANG X, et al. Surface modification and characterization of tourmaline by aluminate [J]. *Geology of Mineral Deposits*, 2010, 17(S1):447-451.
- [13] 胡应模, 于梦兰. 硬脂酸钠对电气石的表面改性及其结构表征[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2013(1):27-29.
- HU Y M, YU M L. Surface modification and structural characterization of tourmaline by sodium stearate [J]. *China Non-Metallic Minerals Industry Guide*, 2013(1):27-29.
- [14] 胡应模, 杨雪, 王清岭, 等. 钛酸酯对电气石粉体的表面改性及表征[J]. *矿产综合利用*, 2013(1):69-72.
- HU Y M, YANG X, WANG Q L, et al. Surface modification and characterization of tourmaline powder by titanate [J]. *Comprehensive Utilization of Minerals*, 2013(1):69-72.
- [15] 边静, 胡应模, 杨雪, 等. 月桂酰氯对电气石的表面改性及其结构表征[J]. *硅酸盐通报*, 2011, 30(5):1142-1146.
- BIAN J, HU Y M, YANG X, et al. Surface modification and structural characterization of tourmaline by lauroyl chloride [J]. *Chinese Journal of Silicate*, 2011, 30(5):1142-1146.
- [16] Li Y, Hu Y, Liu Y, et al. Preparation of Tourmaline-containing Functional Copolymer p(TUC/BA/MMA) and Its Performances[J]. *Soft Materials*, 2016, 14(2):57-63.

[17] Yingmo H, Yunhua L, Mengcan L, et al. The Preparation and Characterization of Tourmaline-Containing Functional Copolymer p (VST/MMA/BA)[J]. Journal of Spectroscopy, 2018, 2018:1-7.

[18] 王雪, 胡应模. KH-570 对电气石的表面改性 with 结构表征 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2017(1):14-16.

WANG X, HU Y M. Surface modification and structural

characterization of Tourmaline KH-570 [J]. China Non-metallic Minerals Industry Guide, 2017(1):14-16.

[19] 雷芸. 绢云母表面改性及机理研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2003.

LEI Y. Surface modification and mechanism of sericite [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2003.

Optimization and Characterization of Surface Modification of Tourmaline by Silane Coupling Agent KH 570

An Wenfeng, Hu Yingmo, Zhang Dandan, Li Miaomiao

(Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Wastes, National Laboratory of Mineral Materials, School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing, China)

Abstract: The surface modification of tourmaline was carried out under neutral wet modification by KH570 as a modifier. The modifying process conditions were optimized with parameters of the contact angle and oil absorption value of the modified product. As a result, when 0.12 mL/g KH 570 reacted with 10 g tourmaline at 90 °C for 2 h at the ratio of alcohol to water of 1:5, the modified tourmaline had excellent hydrophobic properties, and the contact angle was 93°. The structure and morphology of the modified tourmaline were characterized by IR, XRD and SEM. The results showed that the organic chain containing double bonds was successfully connected to the surface of tourmaline, the crystal structure of the tourmaline did not change after modification, and the agglomeration of tourmaline particles was greatly reduced and the dispersion increased.

Keywords: Tourmaline; KH570; Surface modification; Polymerizable organic tourmaline

////////////////////////////////////
(上接 143 页)

Research on Process Condition on the Preparation of Hemihydrate Desulfurization Gypsum with Hydrothermal Method under Atmospheric Pressure

Yang Houwen¹, Liu Feng², Jiang Jun¹, Zhang Xianfu², Zhang Dongwei

(1. Jiangsu Sunpower Heat Exchanger & Pressure Vessel Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu, China;

2. Technology Research Institute for Energy Saving of Jiangsu Province, Nanjing, Jiangsu, China)

Abstract: Alpha-hemihydrate gypsum was prepared with hydrothermal method under atmospheric pressure using the desulfurization gypsum as raw materials. The influences of salt solution concentration, reaction temperature, solid-liquid ratio and pH value on the morphology and transformation rate of the hemihydrate gypsum were studied. The sensitivity analysis of each factor was carried on. The results show that the concentration of salt solution was the most important factor. The sensitivity of each factor was: concentration > pH value > temperature > solid-liquid ratio.

Keywords: Desulfurization gypsum; Hemihydrate gypsum; Hydrothermal method under atmospheric pressure; Orthogonal experiment