

C-CNF 表面改性电气石及其分散稳定性

庞宝宝, 胡应模, 张震, 崔奎, 武莎莎, 郭素芳

(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: 这是一篇矿物加工工程领域的论文。电气石具有自发极化效应、热释电性、远红外辐射和负离子释放等效应被广泛应用。为了增加其在水性涂料中的分散稳定性, 改善其在水性涂料中的使用性能, 本实验采用羧基化纳米纤维素(C-CNF)对电气石进行表面接枝改性, 并对实验条件进行了优化。实验结果表明, 当C-CNF的添加量为2 g、反应温度为50 °C、反应时间为2 h、固液比为1:5时, 改性电气石的性能达到较佳值, 其浊度达到1361 ntu, 接触角达到了53°。通过对改性电气石的结构进行表征, 发现C-CNF成功接枝到了电气石表面, 改性电气石在水性介质中的分散性得到较大的提升。

关键词: 矿物加工工程; 电气石; 表面改性; 羧基化纳米纤维素; 分散稳定性

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.02.016

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2024)02-0100-05

引用格式: 庞宝宝, 胡应模, 张震, 等. C-CNF 表面改性电气石及其分散稳定性[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(2): 100-104.

PANG Baobao, HU Yingmo, ZHANG Zhen, et al. C-CNF surface modified tourmaline and its dispersion stability[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(2): 100-104.

电气石, 一种物理化学性质极为稳定的硼硅酸盐矿物, 其晶体结构属于三方晶系。电气石的分类主要是根据所富含元素的不同分为镁电气石、铁电气石和锂电气石等^[1]。由于电气石矿物^[2-3]晶体内部的物质和结构特点使其具有压电效应、热释电效应^[4]、自发极化效应^[5]、释放负离子^[6]和远红外辐射效应^[7]等。电气石具有的多种特殊的性能使其在不同的领域具有广泛的应用。对于电气石在复合材料中的应用, 胡应模、安文峰等^[8-9]通过利用KH570对电气石表面进行改性, 改善电气石粉末在聚合物中的团聚现象, 制备了含有电气石的功能纤维, 这种矿物复合纤维具有优良的力学性能、远红外辐射性和负离子释放功能。上述电气石的改性大部分是基于其粉末^[10]在聚合物中易发生团聚导致分散不均的特点进行表面疏水改性, 因电气石具有良好的保健功能, 目前在建筑

内装饰等水性涂料中的应用日益受到人们的关注, 而电气石粉体在水性涂料中的分散稳定性成为影响功能涂料综合性能的重要因素^[11]。

本文采用具有多羟基的C-CNF对电气石进行表面改性探讨, 并对改性条件进行了优化, 结果表明, C-CNF被引入到了电气石表面, 有效改善了电气石在水性涂料中的分散性稳定性能。

1 实验

1.1 试剂与仪器

电气石粉(1.3 μm, 纯度98%); 羧基化纳米纤维素(C-CNF, 长度1~3 μm); 去离子水(自制); JC2000C型接触角测试仪; SGZ-2数显浊度仪; 傅里叶变换红外光谱仪Spectrum100; D8 AdvanceX射线衍射仪; 扫描电子显微镜JSM-IT300。

收稿日期: 2022-08-01

作者简介: 庞宝宝(1996-), 女, 硕士, 主要从事矿物表面改性及其复合应用的研究

通信作者: 胡应模(1964-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事矿物复合材料的研究。

1.2 C-CNF 表面改性电气石制备

取 10 g 电气石粉和 50 mL 的纯水加入到 100 mL 的烧杯中进行超声 10 min 使其分散均匀，然后将其倒入 250 mL 三口烧瓶中，将三口烧瓶放置于恒温油浴锅中进行预热至 60 °C，打开冷凝水并开启搅拌器进行机械搅拌。称取 2 g C-CNF 分散液缓慢滴加到该反应体系中进行反应，持续恒温反应 2 h。反应结束后进行真空抽滤，放入干燥箱烘干即得到改性电气石。

1.3 测试和表征

1.3.1 悬浮液浊度测试

浊度^[12]是指水中的悬浮物对光线透过时的阻碍程度。将不同反应条件下制备的改性电气石分散在水中，静置一段时间后，取上层悬浮液测试浊度，能够反映不同制备条件下的电气石在水中的分散和悬浮情况。浊度越高表明电气石粉末的分散性和悬浮稳定性越好，反之则相反。通过对比浊度的不同，可以根据浊度优化反应条件，从而得到较佳的反应条件。

1.3.2 粉体表面接触角测试

接触角^[13]能够反映粉体和液体之间的润湿性能。根据液体和固体表面的角度判断固体粉末的亲疏水性能。本实验是改善电气石的亲水性，选择用石蜡测试改性电气石粉末的疏油性能对其进行表征。用压片机将制备烘干的样品压制制成 $d=1.3$ cm 的薄片，用 JC2000C 光学接触角测量仪测试薄片与油性液滴的接触角大小，分别测试三次，取其平均值并记录。

1.3.3 FT-IR 测试

红外测试主要是基于不同化学键对红外光的吸收频率不同从而得到化学键的信息。测试过程首先将电气石粉末和溴化钾压成薄片，然后放入傅里叶变换红外光谱仪 Spectrum100 进行红外扫描，得到改性前后电气石的红外光谱图进行分析。

1.3.4 SEM 测试

SEM 测试能够对样品的表面形貌进行表征从而获得被测样品本身具备的物理化学信息。本实验主要是通过观察改性电气石表面的形貌来分析改性后样品的分散情况。测试首先将被测样品用棉棒沾取少量到载物台上，对样品进行喷金处理后放入扫描电子显微镜 JSM-IT300 中进行拍照分析。通过对比电气石改性前后的状态得到前后分

散性的差异。

1.3.5 分散稳定性测试

分散稳定性测试主要是对改性前后电气石在水性液体中的稳定性进行一个量化的测量。本实验是将改性前后电气石粉体以相同质量和相同浓度放置在 10 mL 的量筒中进行静置，每隔 10 mL 记录数据，得到改性前后电气石粉体沉降速率曲线，最后对比得到改性效果的结论。

2 结果和讨论

2.1 C-CNF 改性电气石条件优化

2.1.1 C-CNF 用量对电气石改性效果影响

改性剂 C-CNF 的用量对电气石改性效果的影响见图 1。

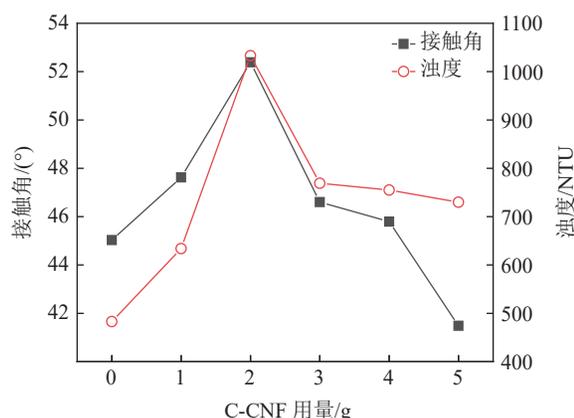


图 1 C-CNF 用量对电气石改性效果的影响

Fig.1 Effect of C-CNF dosage on the modification effect of tourmaline

图 1 表明，随着 C-CNF 的用量增加，所得改性电气石的浊度和接触角呈现先上升后下降的趋势，当 C-CNF 的用量为 2 g 时达到了较大值，其接触角达到 52°，浊度达到 1033 ntu。这是因为 C-CNF 在溶液中呈纤维分散状态，当其与电气石发生反应时，纤维状的 C-CNF 能够在电气石之间产生一定空间位阻，从而使得电气石粉体能够在水溶液中分散均匀。随着添加量的增加，纤维状的 C-CNF 可能会在水溶液中产生缠绕，不能有效地与电气石作用，导致改性电气石的接触角和其水溶液浊度呈下降趋势。

2.1.2 反应温度对电气石改性效果影响

反应温度对电气石改性效果的影响见图 2。

由图 2 可以看到反应温度对电气石的改性效果会有一定影响。随着温度的升高，改性电气石

的接触角和浊度整体趋势都呈上升趋势，当上升至 50 °C 时，其接触角达到 53°，浊度达到 1361 ntu。之后随着温度的升高，其性能呈明显的下降趋势。随着温度的升高，C-CNF 的溶解性能有较好的改善，且有利于 C-CNF 与电气石的接枝反应，所以改性效果明显改善。但温度过高则可能会导致 C-CNF 电气石接枝产物的不稳定性，导致电气石的改性效果降低，所以确定 50 °C 为电气石的改性的较佳温度。

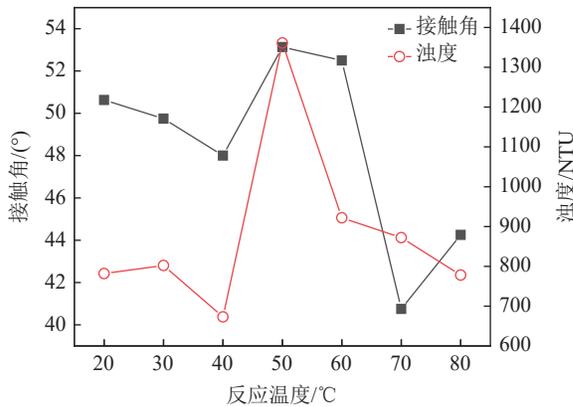


图 2 反应温度对电气石改性效果的影响

Fig.2 Effect of the reaction temperature on the modification effect of the tourmaline

2.1.3 反应时间对电气石改性效果影响

反应时间对电气石改性效果的影响见图 3。

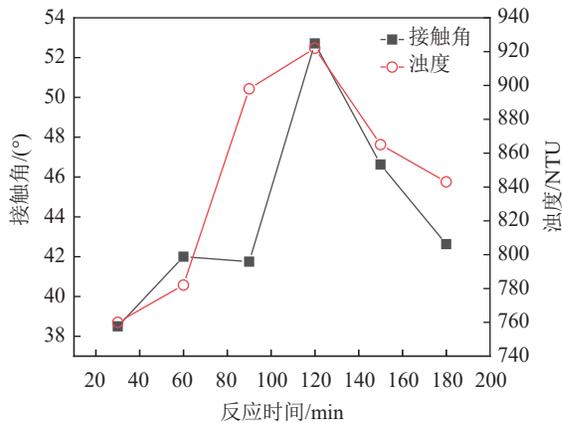


图 3 反应时间对电气石改性效果的影响

Fig.3 Effect of the reaction time on the modification effect of the tourmaline

图 3 显示了反应时间对 C-CNF 改性电气石效果的影响。反应时间对 C-CNF 改性效果的影响比较明显。当反应时间低于 120 min 时，随着反应时间的增加，测得改性电气石的浊度和接触角一直呈上升的趋势，改性效果持续增加。当反应时间

为 120 min 时，改性效果达到较佳值，其接触角达到 52°，浊度为 922 ntu。随着反应时间的继续增加，所测得的改性效果降低。这是因为反应时间过短会导致反应不完全，改性效果不佳。反应时间过长时，一方面 C-CNF 改性电气石的反应为可逆反应，反应时间延长可能导致其逆反应增加，另一方面长时间搅拌也可能导致接枝产物的不稳定，所以改性效果随之而降低。

2.2 改性电气石的结构和形貌表征

2.2.1 FTIR 谱图分析

改性前后电气石的 FTIR 光谱见图 4。

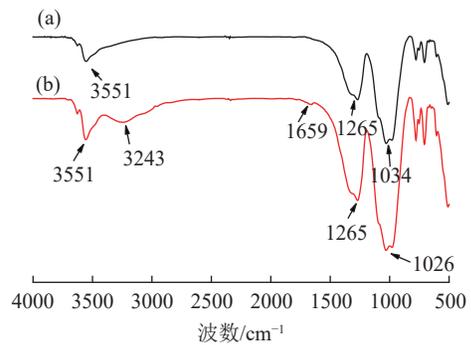


图 4 改性前后电气石的红外光谱

Fig.4 Infrared spectroscopy of unmodified and modified tourmaline

从图 4 可以看出，在改性前后 3551、1265 和 1034 cm^{-1} 分别是羟基 (-OH)、硼氧基 (B-O) 和硅氧基 (Si-O) 的特征吸收峰，这些都是电气石典型的特征吸收峰^[14]。在改性之后在 1659 cm^{-1} 出现了 C-CNF 中的羰基 (C=O) 的特征吸收峰，3243 cm^{-1} 处出现了 -OH 的伸缩振动吸收峰且羟基的吸收峰面积明显变大，说明电气石表面的羟基含量增多，综合前面的分析表明，C-CNF 通过和电气石表面进行化学反应接枝在了电气石的表面上。

2.2.2 XRD 测试分析

改性前后电气石的 XRD 见图 5。

图 5 为改性前后电气石的 XRD，图 5a 为未改性电气石的，其主要峰位位于 13.9°、17.9°、19.4°、21.0°、22.1°、25.6°、26.8°、30.3°、34.7°、37.7°、44.5°、47.3°。通过比较可以得出 C-CNF 改性前后电气石主要衍射峰的峰位和强度基本保持一致，说明电气石在改性前后其晶体结构并未发生改变，电气石的晶体结构决定了它的固有性质，因此表面改性处理对电气石本身具有的物理特性不会产生影

2.2.3 Zeta 电位分析

经过改性后电气石表面 Zeta 电位值由-19.4 下降到-20.8 mV，这主要是因为 C-CNF 为阴离子改性剂，当 Na^+ 与电气石进行阳离子交换时，阴离子会附着在电气石表面从而使得电气石表面的 Zeta 电位值下降。在一定范围内，Zeta 电位的绝对值（正或负）越大，体系越趋于稳定。从一定程度上也能反映经过 C-CNF 改性后的电气石在水溶液中的稳定性得到提高。

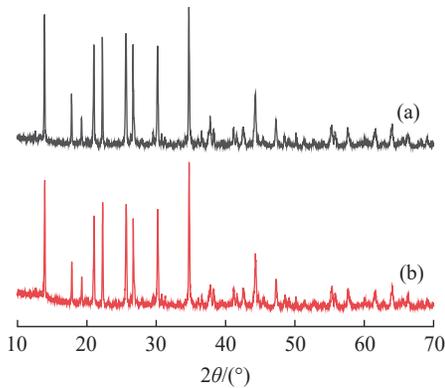


图 5 电气石改性前后 XRD (a) 改性前; (b) 改性后
Fig.5 XRD spectrum of unmodified (a) and modified tourmaline (b)

2.2.4 SEM 微观形貌分析

改性前后电气石的 SEM 见图 6。

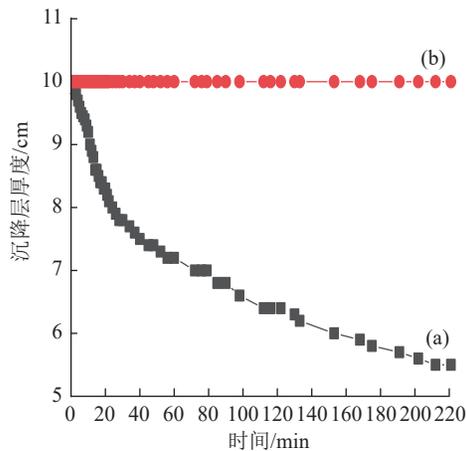


图 7 静置 3.5 h 电气石改性前后沉降实验对比 (a) 改性前; (b) 改性后
Fig.7 3.5 h settlement experiment unmodified (a) and modified (b) tourmaline

将相同量的改性电气石与未改性电气石分散在水溶液中，倒入 10 mL 量筒静置，含电气石液层高度随时间的变化见图 7，图 7 表明改性电气石溶液基本不发生沉降，而未改性电气石在水中随着时间的增加发生明显沉降，静置 3.5 h 后见图 7 右图。说明电气石经改性后表面引入了含羟基的

图 6 显示了改性前后电气石的 SEM 对比图，通过比较可以看出，在 C-CNF 改性之前，由于电气石表面极性较大，增加了电气石的聚集状态，从而使得电气石粒子呈团聚状态，分散性差。经过 C-CNF 改性后，电气石表面引入了有机分子链，一方面增加了电气石粒子之间的空间位阻效应，增加电气石粒子的分散性，另一方面是增加了电气石表面的负电离子，使得粒子表面的电荷量增加，离子之间的 Zeta 电位增加。根据双电层排斥理论，粒子表面会产生电荷之间的排斥，从而提高了电气石粉末分散稳定性。

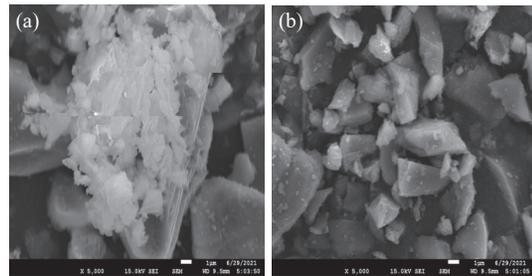
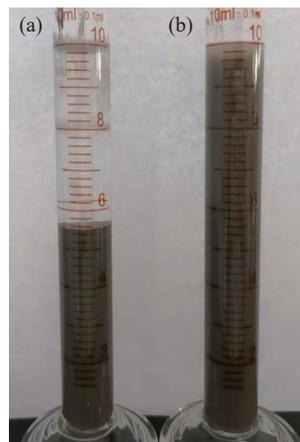


图 6 电气石改性前后 SEM (a) 改性前; (b) 改性后
Fig.6 SEM of unmodified tourmaline (a) and modified tourmaline (b)

2.3 改性电气石在水溶液中分散稳定性

改性前后电气石在水溶液中的分散稳定性见图 7。



C-CNF 有机组分，有效增加了电气石在水中的分散稳定性。

2.4 C-CNF 表面接枝电气石反应机理

C-CNF 表面改性电气石的主要反应机理为 C-CNF 表面存在羧基基团与电气石表面的羟基发生酯交换反应，通过化学反应和电气石表面产生

交联点从而接枝在电气石表面。有机分子链引入电气石表面能够增加电气石粒子之间的空间位阻效应,增加了粒子间的间隙从而提高电气石的分散性。

3 结 论

(1) 当 C-CNF 的添加量为 2 g、反应温度为 50 ℃、反应时间为 2 h、固液比为 1:5 时, C-CNF 对电气石具有较佳的改性效果,其浊度达到 1361 ntu,接触角达到了 53°。

(2) 红外测试分析证明, C-CNF 被引入到了电气石表面,说明对电气石进行了表面接枝改性。XRD 测试表明改性前后电气石衍射峰的峰位和强度基本保持一致,说明 C-CNF 改性只对电气石表面进行了改性,并没有改变电气石的晶体结构,所以其自身的物理特性没有变化。

(3) Zeta 测试分析表明,经过改性后在中性测试条件下,电气石表面的负电荷增加,电气石粒子之间的电荷增加能够使粒子更加分散,从而使体系趋于稳定。

(4) 对改性前后的电气石进行 SEM 测试发现,改性前的电气石大部分呈团聚状态,改性后的电气石团聚的现象大大降低,体系较为均匀,其分散性/稳定性得到了很大的提升。

参考文献:

- [1] Fuat Yavuz. TOURMAL: software package for tourmaline, tourmaline-rich rocks and related ore deposits[J]. *Computers and Geosciences*, 1997, 23(9):947-959.
- [2] 杨进忠,毛益林,陈晓青,等.某尾矿资源化处置与综合利用[J]. *矿产综合利用*, 2019(6):117-122.
- YANG J Z, MAO Y L, CHEN X Q, et al. Study on resource disposal and comprehensive utilization of tailings[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6):117-122.
- [3] 邱明华,李强,念保义,等.白炭黑表面改性研究现状及进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):40-47.
- QIU M H, LI Q, NIAN B Y, et al. Research status and development of precipitated silica surface modification[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):40-47.
- [4] Kairen Chen, Xinghui Gai, Guojun Zhou, et al. Study on a new type of pyroelectric materials with structure of tourmaline[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(8):10684-10690.
- [5] Liang Yafeng, Tang Xuejiao, Zhu Qing, et al. A review: Application of tourmaline in environmental fields[J]. *Chemosphere*, 2021, 281(11):130780.
- [6] Xiaorui Zhang, Xingxing Zhou, Xinquan Xu, et al. Enhancing the functional and environmental properties of asphalt binders and asphalt mixtures using tourmaline anion powder modification[J]. *Coatings*, 2021, 11(5):550.
- [7] Xiaoyu Han, Junping Meng, Jie Liu, et al. Enhanced far infrared radiation properties of functional ceramics derived from iron ore tailings incorporating tourmaline particles[J]. *Ceramics International*, 2020, 46:247.
- [8] 胡应模,安文峰,张丹丹,等.含电气石的功能聚合物的合成及其功能纤维试制[J]. *功能材料*, 2021, 52(2):2034-2038.
- HU Y M, AN W F, ZHANG D D, et al. Synthesis of functional polymers containing tourmaline and trial production of their functional fibers[J]. *Functional Materials*, 2021, 52(2):2034-2038.
- [9] 安文峰,胡应模,张丹丹,等.硅烷偶联剂 KH570 对电气石表面改性条件优化与表征[J]. *矿产综合利用*, 2021(1):193-198.
- AN W F, HU Y M, ZHANG D D, et al. Optimization and characterization of surface modification of tourmaline by silane coupling agent KH570[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(1):193-198.
- [10] 崔瑞,王旭,魏骞,等.湖北某重晶石-萤石型矿综合利用研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(2):70-74.
- CUI R, WANG X, WEI Q, et al. Study on comprehensive utilization of a barite-fluorite ore in Hubei province[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(2):70-74.
- [11] 张峰,王怀法.乳化捕收剂稳定性的探索及应用[J]. *矿产综合利用*, 2019(6):55-59.
- ZHANG F, WANG H F. Research and application of stability of emulsifying collector[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6):55-59.
- [12] 纪莹蕾.智能浊度传感器的研究与设计[D].合肥:中国科学技术大学,2014.
- JI Y L. Research and design of intelligent turbidity sensor [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014.
- [13] 李贤勇.接触角的测试方法及其在烟用接装纸原纸上的应用[J]. *中华纸业*, 2019, 40(22):26-29.
- LI X Y. Test method for contact angle and its application to cigarette splicing paper base paper[J]. *China Paper*, 2019, 40(22):26-29.
- [14] 李雯雯,吴瑞华,董颖.电气石红外光谱和红外辐射特性的研究[J]. *高校地质学报*, 2008(3):426-432.
- LI W W, WU R H, DONG Y. Study on infrared spectra and infrared radiation properties of tourmaline[J]. *Journal of College Geology*, 2008(3):426-432.

graphite tailings: ZL202011467108 3[P]. 2021.03. 19.

[40] 王哲飞, 潘卫, 于阳辉, 等. 一种石墨尾矿基微波介质陶瓷材料及其制备方法: ZL202110436475. 5[P]. 2021.07. 16

WANG Z F, PAN W, YU Y H, et al. A graphite tailings based microwave dielectric ceramic material and its preparation method: ZL202110436475 5[P]. 2021.07. 16.

[41] 海韵. 黑龙江萝北石墨尾矿的工艺矿物学研究及其在导

电橡胶中的应用[D]. 北京: 中国地质大学, 2015.

HAI Y. Study on process mineralogy of graphite tailings from Luobei, Heilongjiang Province and its application in conductive rubber [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2015.

[42] Fu Y, Jin Y, Ma J, et al. Lithium-ion transfer strengthened by graphite tailings and coking coal for high-rate performance anode[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 22(5):136-145.

Research Status of Resource Utilization of Graphite Tailings

WANG Tao, HAN Shibin, JU Cheng

(School of Materials Science and Engineering, Jiamusi University, Jiamusi 154007, Heilongjiang, China)

Abstract: This is an article in the field of mining engineering. Graphite is an inorganic nonmetallic material widely used in China, and it also plays an important role in chemical industry, electrical industry, national defense and high-tech fields. Graphite mining will produce a large number of tailings, it not only occupies a lot of land but also causes serious pollution to the ecological environment. By consulting a large number of documents, the current research status of graphite tailings resource utilization is summarized in this paper, and the problem of massive accumulation of graphite tailings is discussed, and some suggestions are put forward to help its resource utilization.

Keywords: Mining engineering; Graphite tailings; Resource utilization; Research status

////////////////////////////////////
(上接第 104 页)

C-CNF Surface Modified Tourmaline and its Dispersion Stability

PANG Baobao, HU Yingmo, ZHANG Zhen, CUI Kui, WU Shasha, GUO Sufang

(School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Wastes, National Laboratory of Mineral Materials, Beijing 100083, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral processing engineering. Tourmaline has been widely used for its spontaneous polarity, pyroelectric effect, far-infrared radiation and negative-ion release effect. In order to increase its stability in water-based coatings and improve its performance in water-based coatings, in this work, the surface modification of tourmaline with carboxylated nanocellulose (C-CNF) was studied and optimized. The test results show that the performance of modified tourmaline was optimal while the addition of C-CNF was 2 g, solid-to-liquid ratio 1:5, and reacted 2h at 50 °C, its turbidity reached 1361 ntu, contact angle to 53°. It was found that C-CNF was successfully grafted to the tourmaline surface by means of characterization of the modified tourmaline, and the dispersion of the modified tourmaline in the aqueous medium was better improved.

Keywords: Mineral processing engineering; Tourmaline; Surface modification; Carboxylated nanoflulose; Dispersing stability