

## Span60 对电气石粉体的表面改性及表征

杨雪<sup>1,2</sup>, 胡应模<sup>1</sup>, 朱建华<sup>1</sup>, 刘洋<sup>1</sup>

(1. 中国地质大学材料科学与工程学院, 北京 100083;

2. 中国地质大学(北京)矿物材料国家专业实验室, 北京 100083)

**摘要:**本文以 Span60 为改性剂,对电气石粉体表面改性的工艺条件进行了探讨。通过对改性电气石的活化指数、接触角、吸油值等性能指标的评价,得出其最佳反应条件为:甲苯作溶剂,Span60 用量为电气石质量的 3%,反应温度 60℃,反应时间 1.0h,矿浆比(电气石质量与溶剂质量之比)为 15:50;并对改性电气石的结构进行了表征。

**关键词:**电气石; Span60; 活化指数; 接触角

**中图分类号:**TD985 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2011)01-0014-04

电气石是一种独特的自发电极性矿物,具有发射远红外和诱发负离子功能,广泛地应用于环保、建材等领域<sup>[1~4]</sup>。它被誉为 21 世纪改善环境、促进人体健康的全新材料<sup>[5]</sup>。但在许多应用领域中,电气石粉体与高分子聚合物表面性能差异较大,使之不易在聚合物中分散稳定,从而影响复合材料的综合性能。对电气石粉体进行表面有机化改性,提高其与高分子聚合物基体的相容稳定性,对开发电气石功能复合材料具有极其重要的作用。

本文以 Span60 作改性剂,用活化指数、接触角、吸油值作为评价指标,对电气石有机化改性条件进行了探讨,并对改性电气石的结构进行了表征。

### 1 试验部分

#### 1.1 原料及改性工艺

试验所用电气石粉为河北灵寿县燕新矿产加工厂提供,其中  $d_{50} = 1.75\mu\text{m}$ ,  $d_{97} = 5.23\mu\text{m}$ 。原料电气石的 XRD 谱图如图 1 所示,该电气石为铁电气石,杂质相含量较少。

本文利用湿法表面化学改性工艺对电气石进行改性。方法如下:电气石粉体中加入溶剂,超声处理 20min 后倒入三口烧瓶中,在电力搅拌下加热至反应温度,加入改性剂 Span60,恒温搅拌一定时间,离心,烘干,得到样品。

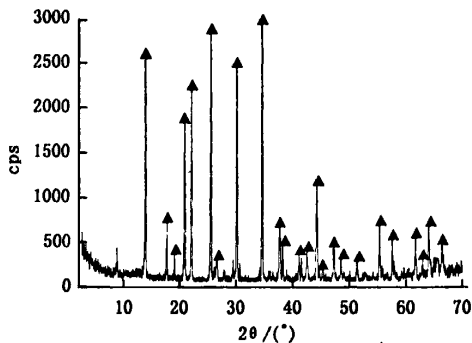


图1 电气石粉的 XRD 谱图

#### 1.2 电气石粉体改性效果评价

##### 1.2.1 表面接触角

表面润湿性的变化直接决定粉体在液体介质中的分散与聚团行为。改性粉体与水的接触角越大,说明改性效果越好<sup>[6]</sup>。因此,通过比较接触角,可对改性效果进行有效的评价。本文以水为介质,对改性前后电气石粉体压片,用上海中晨数字技术设备有限公司生产的 JC2000C 接触角测量仪测量其与水接触角的变化,从而评价改性效果的好坏。

##### 1.2.2 活化指数

称取 3.0g 样品,置于盛有 80mL 水的 100mL 烧杯中,玻璃棒不断搅拌 5min,静置 12h,除去上层不

收稿日期:2010-08-17

基金项目:国家自然科学基金资助(51072187); 矿物岩石材料开发应用国家专业实验室开放研究基金资助项目(519002310062)

作者简介:杨雪(1986-),女,应用化学硕士研究生,从事材料改性等领域的研究。

亲水部分,对烧杯底部的沉降部分进行过滤、干燥、称量。活化指数<sup>[7]</sup>计算如下:

活化指数 = (总质量 - 沉降部分的质量) / 总质量 × 100%

在完全相同的操作下,活化指数越大,表明粉体改性效果越好;反之则差。

### 1.2.3 吸油值

称取 1.0g 样品置于玻璃板上,用微量滴定管滴加磷酸三丁酯,同时用玻璃棒不断进行搅拌,至成团粘在玻璃棒上,板上不留余物时,即为终点,记录所耗磷酸三丁酯用量。按下式计算吸油值<sup>[8]</sup>:

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

V——磷酸三丁酯用量, mL; G——样品重量, g;  $\rho$ ——磷酸三丁酯密度, g/mL

在完全相同的操作下,吸油值越小,表明粉体改性效果越好;反之则差。

### 1.2.4 红外光谱

经 KBr 晶体压片,用玻金埃尔默仪器(上海)有限公司生产的 Spectrum100 系列傅立叶变换红外光谱仪,对改性前后的电气石粉进行红外光谱分析,扫描范围 4000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>。

### 1.2.5 扫描电镜观察

将改性和未改性的电气石粉分别分散于 DMF 中,制样,用日本日立公司生产的 S-450 型扫描电子显微镜观察其形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶剂筛选

为了考察极性和非极性溶剂对电气石表面改性的影响,选用蒸馏水和甲苯作溶剂,在其他条件不变的情况下,溶剂对改性效果的影响结果见表 1。试验结果表明,以甲苯作溶剂时所得改性电气石的接触角明显大于以蒸馏水作溶剂所得产物的接触角,说明 Span60 改性电气石的反应在甲苯中的效果更好,从活化指数、吸油值的数据中也得到同样的结论。

表 1 不同溶剂对改性效果的影响

| 溶剂  | 接触角/° | 活化指数/% | 吸油值/% |
|-----|-------|--------|-------|
| 蒸馏水 | 106.4 | 92.7   | 33.29 |
| 甲苯  | 124.8 | 97.3   | 28.39 |

### 2.2 改性剂用量对改性效果的影响

改性剂用量是影响改性效果的重要因素。改性

剂用量不足,会造成电气石的改性效果不理想;改性剂用量过大,会使其产生团聚现象。在其他条件不变的情况下,Span60 的用量对改性效果的影响结果见表 2。试验结果表明,当改性剂 Span60 用量为 3% 时,接触角、活化指数及吸油值均处于较好水平,改性效果最佳。

表 2 不同 Span60 用量对改性效果的影响

| Span60 用量/% | 接触角/° | 活化指数/% | 吸油值/% |
|-------------|-------|--------|-------|
| 0           | 0     | 0      | 41.1  |
| 0.5         | 96.6  | 89.7   | 33.29 |
| 1           | 109.7 | 91.7   | 31.33 |
| 2           | 112.7 | 97.7   | 29.37 |
| 3           | 124.8 | 98.3   | 28.39 |
| 4           | 120.5 | 99.0   | 28.39 |
| 5           | 118.2 | 99.8   | 27.41 |
| 6           | 114.7 | 95.7   | 31.33 |

### 2.3 反应时间对改性效果的影响

以甲苯作溶剂,改性剂 Span60 用量为 3%,保持其他条件不变,反应时间对改性效果的影响结果见表 3。试验结果表明,反应时间过短,改性剂不能彻底均匀地分散在电气石粉体中,使得电气石改性效果不好;反应时间过长会使改性剂产生分解、挥发损耗等现象<sup>[9]</sup>。当反应时间为 60min 时,接触角、活化指数及吸油值均处于较好水平,故确定反应时间为 60min。

表 3 不同反应时间对改性效果的影响

| 改性时间/min | 接触角/° | 活化指数/% | 吸油值/% |
|----------|-------|--------|-------|
| 8        | 102.6 | 81.7   | 29.37 |
| 15       | 112.0 | 91.6   | 30.35 |
| 30       | 113.0 | 93.0   | 29.37 |
| 60       | 124.8 | 98.3   | 28.39 |
| 90       | 113.6 | 95.0   | 25.45 |
| 120      | 112.5 | 95.3   | 29.37 |
| 180      | 117.1 | 81.0   | 27.41 |
| 300      | 111.9 | 74.0   | 29.37 |

### 2.4 反应温度对改性效果的影响

反应温度对改性效果的影响结果见表 4。试验结果表明,温度偏低,反应进行得不彻底,改性效果不好;温度偏高,会造成部分改性剂分解,使改性剂的有效用量减少,所以 Span60 对电气石粉体改性的最佳温度为 60℃。

表 4 不同反应温度对改性效果的影响

| 改性温度/℃ | 接触角/° | 活化指数/% | 吸油值/% |
|--------|-------|--------|-------|
| 25     | 112.4 | 92.3   | 30.35 |
| 40     | 117.0 | 93.0   | 29.37 |
| 60     | 122.0 | 99.0   | 27.41 |
| 80     | 124.8 | 98.3   | 28.39 |
| 90     | 25.0  | 0      | 42.10 |

### 2.5 矿浆比对改性效果的影响

不同矿浆比(电气石质量与溶剂质量之比)对电气石粉体表面改性效果的影响结果见表 5。试验结果表明,当矿浆比过高时,浆体的流动性变差,不利于改性剂的充分分散,因此改性效果较差,综合考虑,矿浆比的最佳值为 15:50。

表 5 不同矿浆比对改性效果的影响

| 矿浆比   | 接触角/° | 活化指数/% | 吸油值/% |
|-------|-------|--------|-------|
| 5:50  | 102.5 | 91.6   | 29.37 |
| 10:50 | 122.0 | 99.0   | 27.41 |
| 15:50 | 122.9 | 99.3   | 27.41 |
| 20:50 | 112.8 | 97.7   | 30.35 |

## 3 红外光谱分析

Span60 改性前后电气石粉的红外光谱图如图 2 所示。图 2(a) 为未改性电气石的红外光谱图<sup>[10]</sup>, 其中  $3556\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为羟基的吸收峰,  $1276\text{cm}^{-1}$  为  $\text{BO}_3$  振动吸收峰,  $983\text{cm}^{-1}$  为  $\text{Si}-\text{O}$  振动吸收峰;图 2(b) 为 Span60 改性电气石的红外光谱图,与图 2(a) 相比,图 2(b) 除了在  $2921\text{cm}^{-1}$ 、 $2854\text{cm}^{-1}$  处新增加了 Span60 所带有的甲基和亚甲基的  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动吸收峰外,  $\text{B}-\text{O}$  键和  $\text{Si}-\text{O}$  键的振动吸收均向低波数偏移,且振动频率宽度有所增加,说明 Span60 和电气石粉体之间发生了化学键合作用。

## 4 SEM 分析

为评价此表面改性效果,采用了 SEM 观察改性前后电气石粉在 DMF 中分散性。图 3 为未改性电气石粉(a)和 Span60 改性电气石粉(b)的扫描电镜

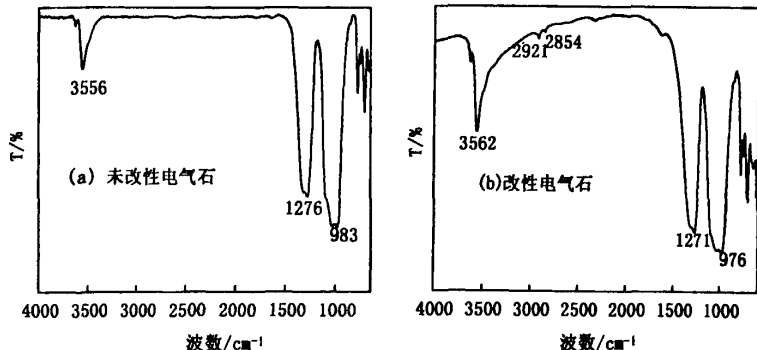


图 2 改性前后电气石红外光谱图

照片。

从图 3 可以看出,经 Span60 改性后电气石粉体团聚现象明显;因为未改性电气石粉表面呈亲水性,Span60 改性后电气石粉表面呈疏水性;所以未改性电气石粉易在极性溶剂 DMF 中均匀分散见图 3(a),改性后电气石粉在极性溶剂 DMF 中容易发生团聚见图 3(b);这种团聚现象说明 Span60 改性后电气石粉与有机溶剂相容性得到大幅度提高,与前面的试验结果一致。

## 5 结 论

在一定条件下用 Span60 对电气石粉体进行了表面处理,通过对所得改性电气石的活化指数、接触角、吸油值等性能的检测,得出 Span60 改性电气石粉的最佳条件为:甲苯为溶剂,Span60 用量为电气石粉的 3%,矿浆比为 15:50,60℃下反应 1.0h。

结构分析表明,Span60 与电气石粉体表面发生了化学键合作用,从而有效地改善了电气石粉体表面的疏水性。

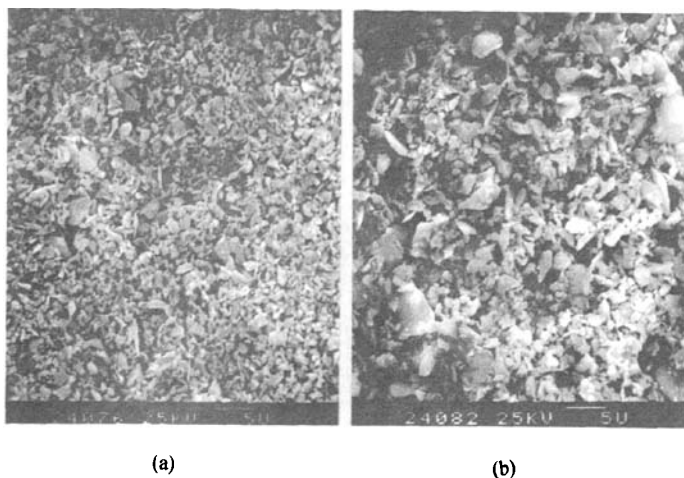


图3 改性前后电气石粉体 SEM 图

## 参考文献:

- [1]王光华, 董发勤. 电气石的功能属性及应用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2007, (5): 9 - 11.
- [2]张志湘, 余丽秀, 刘新海. 电气石深加工与应用技术研究现状[J]. 中国建材科技, 2007, (5): 41 - 45.
- [3]何登良, 董发勤. 电气石的环境功能属性及应用研究动态[J]. 中国非金属工业导刊, 2006, (1): 10 - 14.
- [4]魏健, 刘渝燕, 张开永. 电气石应用专属性研究[J]. 非金属矿, 2003, 26, (1): 34 - 36.
- [5]董发勤, 何登良, 袁昌来. 电气石的环境功能属性及应用[J]. 功能材料, 2005, 36, (10): 1485 - 1488.
- [6]张凌燕. 硅灰石针状粉制备及机械力化学改性研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2003.
- [7]丁浩, 卢寿慈, 张克仁, 张银年. 矿物表面改性研究的现状与前景展望(III)[J]. 矿产保护与利用, 1997, (1): 21 - 26.
- [8]雷芸. 绢云母表面改性及机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2003.
- [9]欧阳兆辉, 伍林, 曹淑超, 易德莲, 王艳, 连兰. 重晶石矿粉表面改性研究[J]. 矿产保护与利用, 2005, (5): 17 - 20.
- [10]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, 14, (3): 426 - 432.

## Surface Modification and Characterization of Tourmaline Powder by Span60

YANG Xue<sup>1,2</sup>, HU Ying-mo<sup>1</sup>, ZHU Jian-hua<sup>1</sup>, LIU Yang<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing, China;

2. National Laboratory of Mineral Materials, China University of Geosciences, Beijing, China)

**Abstract:** The technological conditions for the surface modification of tourmaline powder by using Span60 as modifying agents was discussed in this article. Through the assessment of such performance indexes as activation index, contact angle, oil absorption content and so on, the optimal reactive conditions were obtained as follows: toluene acts as solvent, the dosage of Span60 is 3% of the quality of tourmaline powder, the reaction temperature is 60℃, the reaction time is 1h and the weight ration of tourmaline powder to solvent is 15:50. Meanwhile, the structure of modified tourmaline powder was also characterized in this article.

**Key words:** Tourmaline; Span60; Activation index; Contact angle