

KH-171 对电气石的表面改性及其结构表征

崔奎, 胡应模, 庞宝宝, 武莎莎, 张震, 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: 这是一篇矿物材料领域的论文。以硅烷偶联剂 KH-171 为改性剂对电气石粉体进行改性, 依据改性电气石的接触角和在液体石蜡中的浊度为参数, 对改性电气石的工艺条件进行了优化。实验结果表明, 在体系 pH 值为 9, 改性剂 KH-171 用量为 2 mL, 醇水比为 1:5 的条件下 60 °C 反应 2 h 时, 所得改性电气石的接触角达到 133°, 显示了优良的疏水性能。利用 IR、SEM 和 XRD 分析对改性电气石的结构与形貌进行了表征, 结果表明, 电气石表面成功引入带有碳碳双键的有机官能团, 没有影响电气石原有晶体结构, 但有效降低了电气石的团聚现象, 展示了更好的分散性能。

关键词: 矿物材料; 电气石; KH-171; 表面改性; 硅烷偶联剂; 疏水性

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.03.015

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2024)03-0092-04

引用格式: 崔奎, 胡应模, 庞宝宝, 等. KH-171 对电气石的表面改性及其结构表征[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(3): 92-95.

CUI Kui, HU Yingmo, PANG Baobao, et al. Surface modification and structural characterization of tourmaline powder by KH-171[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(3): 92-95.

电气石是一种环状结构硅酸盐矿物^[1], 因其具有良好的热电效应和压电效应, 并且能够释放负离子及发射远红外线^[2], 被广泛应用于纺织业、建材、医疗保健、环境保护等诸多领域^[3]。

电气石表面具有较强的极性, 容易产生团聚, 且未改性的电气石与聚合物表面性能差异较大, 使电气石在聚合物中的分散稳定性较差, 为了得到性能优良的电气石/聚合物复合材料, 需对电气石表面进行有机化改性^[4]。为此, 胡应模等^[5-6]分别以甲基丙烯酰氯、烯丙基缩水甘油醚和月桂酰氯为改性剂, 对电气石进行表面改性探讨, 得到分散性良好的有机化改性电气石。

本研究以含碳碳双键的硅烷偶联剂乙烯基三甲氧基硅烷 ($\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 记为 KH-171) 为改性剂对电气石进行表面改性, 以期在电气石表面引入碳碳双键官能团, 制备可聚合的有机化改

性电气石, 为合成含电气石的功能聚合物提供基础保障。

1 实验

1.1 实验试剂及仪器

电气石, 3 μm , 纯度 98%; 硅烷偶联剂 KH-171, 纯度 98%; 无水乙醇, 分析纯; 液体石蜡, 分析纯; 蒸馏水, 自制。

Spectrum 100 傅立叶变换红外光谱仪; D/max-rA 12 kW X 射线衍射仪; JSM-7001F 冷场发射扫描电子显微镜; JC 2000C 光学接触角测量仪。

1.2 KH-171 改性电气石

称取 10 g 电气石置于三口烧瓶中, 加入一定量的无水乙醇和蒸馏水作为溶剂, 将三口烧瓶置于油浴锅中升至一定温度, 在不断搅拌下缓慢滴入 KH-171 的无水乙醇溶液, 反应一定时间后, 将

收稿日期: 2022-07-19

作者简介: 崔奎 (1997-), 男, 硕士, 主要从事矿物表面改性及其复合材料的研究。

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。

反应产物用乙醇洗涤, 过滤, 烘干, 得到改性电气石, 研磨备用。

1.3 浊度的测试

将1 g 改性电气石粉体放入装有50 mL 液体石蜡的烧杯中, 充分搅拌5 min 后静置12 h, 取上层清液用SGZ-2型浊度测试仪测量其浊度。

1.4 接触角的测量

将改性后的电气石粉体用压片机压成直径为1.3 cm 的薄片。用微型注射器在薄片上滴一滴蒸馏水, 在JC 2000C 光学接触角测量仪上测量水滴与薄片的接触角, 测量三次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 KH-171 改性电气石条件优化

为优化KH-171 改性电气石工艺条件, 以改性电气石的接触角及其在液体石蜡中的浊度为指标, 考查醇水比、pH 值、KH-171 用量、反应时间、反应温度等对电气石改性效果的影响。

2.1.1 醇水比对改性效果的影响

醇水比对电气石的改性效果的影响见图1。

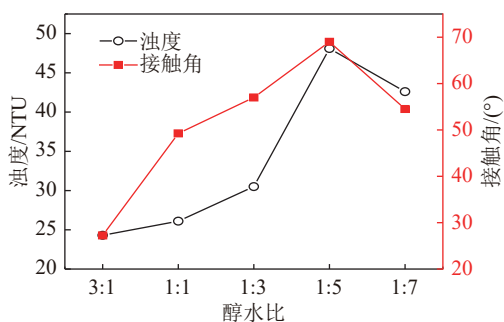


图1 醇水比对电气石改性效果的影响

Fig.1 Effect of alcohol water ratio on tourmaline modification

图1表明, 改性后电气石粉体表面的接触角和在液体石蜡中的浊度随着体系中水的比例的增加呈现出先增大后减小的趋势, 这是因为当乙醇含量增加时, 水的含量就相应减少, 导致KH-171的水解受到影响, 而当乙醇含量过低时, 不能很好地改善两相之间的界面张力^[7], 在醇水比为1:5时浊度和接触角均达到极大值, 故体系最佳的醇水比为1:5。

2.1.2 pH 值对改性效果的影响

pH 值对电气石的改性效果的影响见图2。

图2表明, 改性后的电气石粉体的浊度和接

触角在pH 值=9之前随着pH 值的增大而逐渐增大, 在pH 值=9时浊度和接触角达到极大值, 分别为102 ntu 和97°, 在pH 值=9之后呈现出下降的趋势, 所以该反应的较佳pH 值为9。

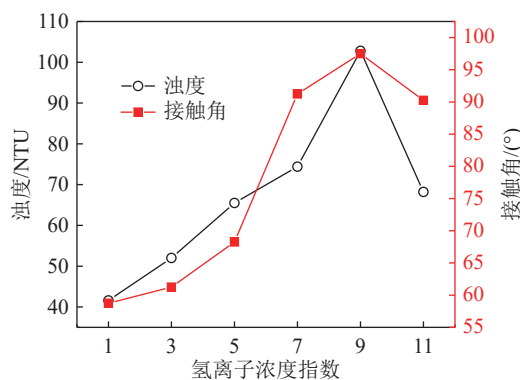


图2 pH 值对电气石改性效果的影响

Fig.2 Effect of pH value on modification of tourmaline

2.1.3 KH-171 的用量对改性效果的影响

KH-171 用量对电气石改性效果影响见图3。

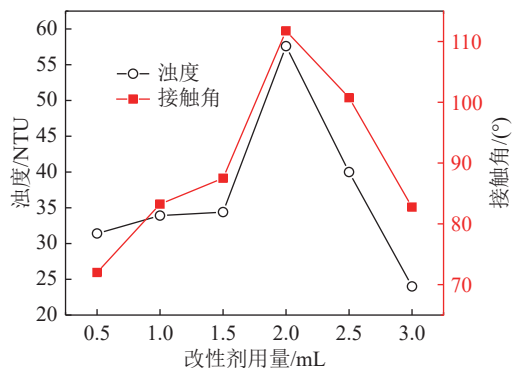


图3 KH-171 用量对电气石改性效果的影响

Fig.3 Effect of KH-171 dosage on tourmaline modification

图3表明, 改性后电气石粉的浊度和接触角随着KH-171 用量增加而先增大后减小, 这是因为当改性剂的用量不足时, 电气石不能充分地与其进行反应^[8]; 而当改性剂的用量过多时, 会影响其与电气石的反应速率^[9], 在改性剂KH-171 用量为2 mL 时浊度达到极大值57 ntu, 此时的接触角为111°。故改性剂KH-171 的较佳用量为2 mL。

2.1.4 反应时间对改性效果的影响

反应时间对电气石的改性效果的影响见图4。

图4表明, 改性后的电气石粉的浊度和接触角随着时间的增加均呈现出先增大后减小的趋势, 这是因为改性时间不到2 h 时, 改性剂与电气石粉体不能够充分混合接触, 反应不完全; 当反应时间超过2 h 后, 副反应增加, 得到产物的性能

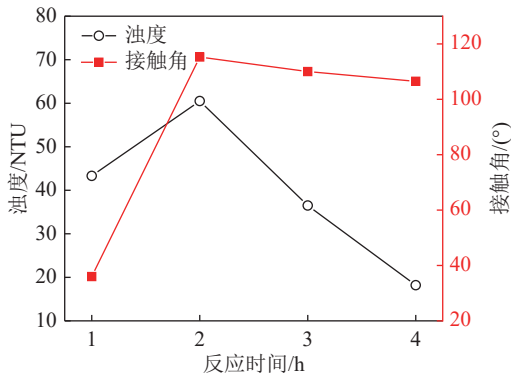


图 4 反应时间对电气石改性效果的影响

Fig.4 Effect of reaction time on tourmaline modification

不佳^[7], 反应时间为 2 h 时改性电气石的浊度和接触角均达到极大值, 故较佳反应时间为 2 h。

2.1.5 反应温度对改性效果的影响

反应温度对电气石的改性效果的影响见图 5。

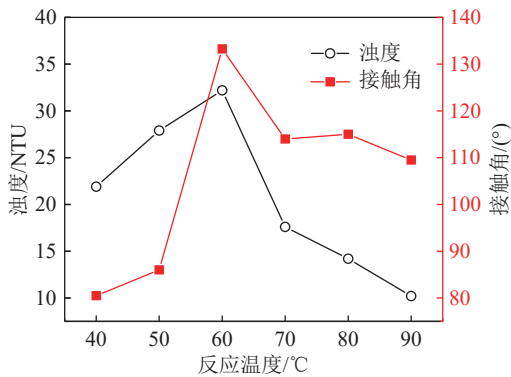


图 5 反应温度对电气石改性效果的影响

Fig.5 Effect of reaction temperature on tourmaline modification

图 5 表明, 改性后电气石的接触角在 60 °C 之前急剧增加, 随后呈现缓慢下降趋势, 这是因为反应温度不到 60 °C 时, KH-171 水解生成的羟基与电气石表面的羟基反应属于放热反应, 温度的升高有利于反应速率的增加, 而 60 °C 之后乙醇的气化加剧, 导致反应程度不足^[10], 在 60 °C 达到极大值 133°, 故较佳的反应温度为 60 °C。

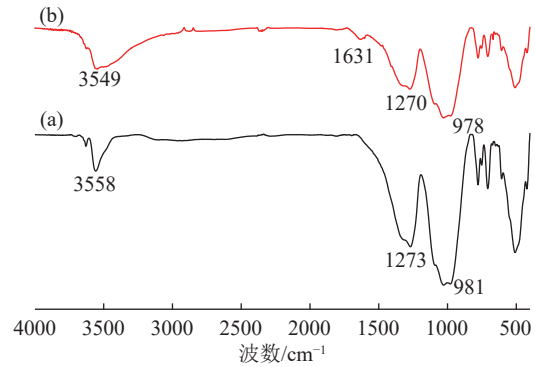
2.2 结构和形貌表征

2.2.1 IR 分析

改性前后电气石的 IR 光谱见图 6。

电气石改性前后红外光谱见图 6, 未改性电气石红外光谱 3558 cm⁻¹为电气石表面的 -OH 吸收峰, 1273 cm⁻¹为 B-O 吸收峰, 981 cm⁻¹为 Si-O 吸收峰; 改性后的电气石红外光谱 1631 cm⁻¹出现了碳碳双键的吸收峰, 除此之外, 电气石的特

征吸收峰都出现在相应的位置, 但均向长波长位移了几个波数, 这是因为电气石表面引入的碳碳双键有机能团的电子效应所致。由此可见, 硅烷偶联剂 KH-171 中的碳碳双键被成功地引入到电气石表面, 得到了可聚合的有机化改性电气石。



(a) 改性前, (b) 改性后

图 6 电气石改性前后红外光谱

Fig.6 Infrared spectrum of tourmaline before and after modification

2.2.2 XRD 分析

改性前后电气石的 XRD 谱图见图 7。

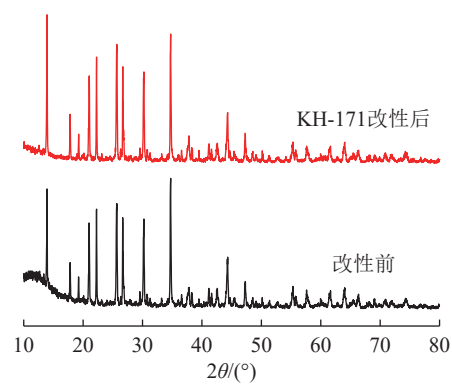


图 7 电气石改性前后的 XRD

Fig.7 XRD spectrum of tourmaline before and after modification

电气石改性前后的 XRD 曲线见图 7, 由图 7 可见, 改性前后电气石的衍射峰的峰型及强度几乎未发生改变, 这表明电气石表面引入的有机官能团没有影响电气石的晶体结构, 从而不会改变电气石原有的物理性能^[11]。

2.2.3 SEM 分析

改性前后电气石的 SEM 图见图 8。

电气石改性前后 SEM 对比见图 8, 可以看出, 电气石在改性前由于表面的强极性, 呈现明显的团聚现象, 而经过改性后团聚现象明显缓

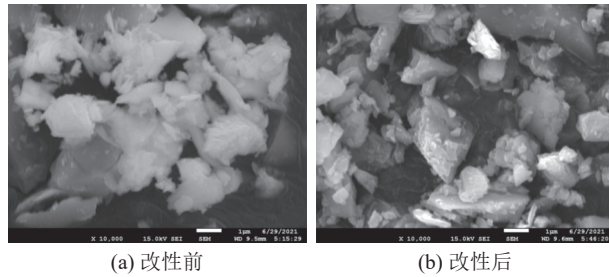


图8 电气石改性前后 SEM

Fig.8 SEM of tourmaline before and after modification

解, 电气石表面极性降低, 表面能减小^[12], 有效改善了电气石粉体的团聚现象, 表现出良好的分散性能。

3 结论

(1) KH-171 改性电气石较佳改性条件为 pH 值 9, 改性剂用量 2 mL, 醇水比 1:5, 反应温度 60 °C, 反应时间 2 h, 所得改性电气石的接触角达到 133°, 显示了优良的疏水性能。

(2) 通过对改性电气石的结构和形貌进行分析表明, 在电气石表面成功接入含有碳碳双键的有机链, 可聚合的有机化改性电气石; 表面引入的有机官能团没有影响电气石的晶体结构, 但团聚现象得以明显改善。为下一步制备含电气石的功能聚合物及功能纤维提供了基础保障。

参考文献:

[1] 胡应模, 李梦灿, 安文峰, 等. 新型高分子改性剂的合成及含电气石功能聚合物的制备[J]. 现代地质, 2019, 33(1):246-250.
HU Y M, LI M C, AN W F, et al. Synthesis of new polymer modifier and preparation of tourmaline-containing functional polymer[J]. Geoscience, 2019, 33(1):246-250.
[2] 胡应模, 陈旭波, 汤明茹. 电气石功能复合材料研究进展及前景展望[J]. 地学前缘, 2014, 21(5):331-337.
HU Y M, CHEN X B, TANG M R. Research development and prospects of functional tourmaline composites[J]. Earth Science Frontiers, 2014, 21(5):331-337.
[3] 蔡力锋, 黄宗耀, 黄梨平, 等. 电气石表面接枝聚季铵盐及其协同抗菌行为研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(11):85-88+93.
CAI L F, HUANG Z Y, HUANG L P, et al. Graft of PDMC on surface of tourmaline and its synergistic antibacterial behavior[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(11):85-88+93.
[4] 陈旭波, 胡应模, 汤明茹, 等. 电气石粉体表面改性及其应用研究进展[J]. 无机盐工业, 2013, 45(5):5-8.

CHEN X B, HU Y M, TANG M R, et al. Research progress in surface modification of tourmaline powder and its application[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013, 45(5):5-8.
[5] 胡应模, 李云华, 李梦灿, 等. 甲基丙烯酰氯对电气石的表面改性与其结构表征[J]. 矿产综合利用, 2018(2):147-151.
HU Y M, LI Y H, LI M C, et al. Surface modification and characterization of tourmaline powder with methacryloyl chloride[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(2):147-151.
[6] 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. Structure characterization and surface modification of tourmaline powder with lauroyl chloride[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2011, 30(5):1142-1146.
[7] 安文峰, 胡应模, 张丹丹, 等. 硅烷偶联剂 KH 570 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 KH 570[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1):193-198.
[8] 王晓丽, 印万忠, 韩跃新, 等. 硫酸钙晶须表面湿法改性研究[J]. 矿冶, 2006(3):30-37.
WANG X L, YIN W Z, HAN Y X, et al. Research on surface modification of calcium sulphate whiskers[J]. Mining and Metallurgy, 2006(3):30-37.
[9] 许新权, 李杭乐, 纪小平, 等. 电气石负离子粉改性沥青的制备及性能研究[J]. 新型建筑材料, 2019, 46(6):139-143.
XUX Q, LI H L, JI X P, et al. Preparation and properties of tourmaline anion powder modified asphalt[J]. New Building Materials, 2019, 46(6):139-143.
[10] 任飞, 韩跃新, 印万忠, 等. 电气石的表面改性研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2005(2):17-19.
REN F, HAN Y X, YIN W Z, et al. Study on surface modification of tourmaline[J]. China Non-metallic Minerals Industry, 2005(2):17-19.
[11] 李梦灿, 胡应模, 候春燕, 等. 十四碳烯琥珀酸酐改性电气石制备及其表征[J]. 矿产综合利用, 2018(4):133-136.
LI M C, HU Y M, HOU C Y, et al. Synthesis and characterization of tetradeceny succinic anhydride modified tourmaline[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(4):133-136.
[12] 胡应模, 李云华, 李梦灿, 等. 甲基丙烯酰氯改性电气石功能聚合物的制备与性能表征[J]. 功能材料, 2017, 48(6):6023-6028.
HU Y M, LI Y H, LI M C, et al. Preparation and characterization of functional copolymer with tourmaline modified by methacryloyl chloride[J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(6):6023-6028.

(下转第 120 页)

ore[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2007(5):17-20.

[57] 曲思思, 刘新聪, 范耀芬, 等. 某难选氧化铜矿的浮选药剂试验[J]. *世界有色金属*, 2021(15):116-117.

QU S S, LIU X C, FAN Y F, et al. Flotation reagent test of a refractory oxidized copper ore[J]. *World Nonferrous Metals*, 2021(15):116-117.

[58] 刘子龙, 杨洪英, 佟琳琳, 等. 高海拔环境下氧化铜矿浮选优化试验研究[J]. *黄金科学技术*, 2019(4):589-597.

LIU Z L, YANG H Y, TONG L L, et al. Experimental study on flotation optimization of copper oxide ore in high altitude Environment[J]. *Gold Science and Technology*, 2019(4):589-597.

[59] 刘述忠, 李晓阳, 杨新华, 等. 氧化铜矿浮选的新起泡剂[J]. *金属矿山*, 2004(4):41-43.

LIU S Z, LI X Y, YANG X H, et al. New frother for oxide copper ore flotation[J]. *Metal Mine*, 2004(4):41-43.

Research Status and Prospects of Flotation Methods and Reagents for Oxidized Copper Ore

LIN Yuemeng, HAN Baisui, JIANG Lishuai, LI Xiaoyu, XU Wentao, XIE Haoyu
(School of Mining Engineering, Liaoning University of Science and Technology, Anshan 110451, Liaoning, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral processing engineering. Copper is an important non-ferrous metal resource. With the increasing reduction of easily processed copper sulfide, the development and utilization of copper oxide is an important content of research in the mining field. Flotation is the main method to treat copper oxide. This paper summarizes the relevant research progress of copper oxide flotation in recent years, details the development status of direct flotation, sulfide flotation and other flotation methods, analyzes the flotation reagents, and discusses the future development direction of copper oxide flotation, aiming to provide an important theoretical basis for efficient separation of copper oxide.

Keywords: Mineral processing engineering; Copper oxide; Flotation method; Research progress; Flotation reagent; Development direction

////////////////////////////////////
(上接第 95 页)

Surface Modification and Structural Characterization of Tourmaline Powder by KH-171

CUI Kui, HU Yingmo, PANG Baobao, WU Shasha, ZHANG Zhen, 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 materials. The tourmaline powder was modified with silane coupling agent KH-171, and the process conditions were optimized with the parameters of contact angle and turbidity of the modified product in liquid paraffin. The test results showed that the contact angle of the resulting modified tourmaline reached 133 °C when reacted at 60 °C for 2 h at a system pH value of 9, a dosage of modifier KH-171 of 2 mL, and an alcohol-to-water ratio of 1:5, showing excellent hydrophobic properties. The modified tourmaline was characterized by IR, SEM and XRD. The results showed that the organic functional groups with carbon-carbon double bonds were successfully connected to the surface of tourmaline without changing the original crystal structure, but the agglomeration of tourmaline reduced effectively and showed better dispersion performance.

Keywords: Mineral materials; Tourmaline; KH-171; Surface modification; Silane coupling agent; Hydrophobicity