

负离子粉表面改性方法与聚合物包覆性能研究

邓爱民^a, 穆锐^b, 苏昭玮^b

(沈阳理工大学 a.材料科学与工程学院 b.环境与化学工程学院, 沈阳 110159)

摘要: **目的** 比较三种不同改性方法对负离子粉表面改性的效果。**方法** 以 KH-570 为改性剂, 分别采用球磨法、溶剂回流法和干研磨法对超细负离子粉进行表面有机化改性。将改性后的负离子粉分散到丙烯酸酯单体中, 通过悬浮聚合在负离子粉表面生成聚合物包覆层, 并制备成包含负离子粉的聚合物微球体。通过 7230G 分光光度计对比粉体在甲基丙烯酸甲酯单体中的悬浮性能。采用扫描电镜观察粉体的形貌特征以及聚合物包覆后粉体表面与聚合物的结合状况。分离出未被聚合物包覆的负离子粉, 计算负离子粉的有效包覆率。采用 COM-3010PRO 负离子测试仪测试聚合物包覆前后负离子的释放性能。通过综合对比和分析, 判断改性方法的优劣。**结果** 三种改性方法都可以实现对负离子粉表面的有机化改性。负离子粉表面有机化改性后, 平均粒径减小, 在甲基丙烯酸甲酯中分散悬浮稳定性明显增加。通过悬浮聚合可以得到聚合物包覆的负离子粉体微球, 负离子粉在聚合物中分布均匀、结合牢固, 聚合物有效包覆率最高可达 79.2%。从改性后负离子粉的悬浮稳定性、聚合物包覆率、在聚合物中的分布状态以及负离子释放性能等方面, 均体现出球磨法最优, 溶剂回流法次之, 干研磨法最差的规律。**结论** 球磨法是最佳的处理方法, 负离子粉在聚合物中分布均匀, 聚合物有效包覆率高, 负离子释放大。

关键词: 表面改性; 负离子粉; 聚合物包覆; 聚合物微球; 悬浮聚合

中图分类号: TQ316.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)03-0232-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.03.023

Study on Surface Modification of Negative Ion Powder and the Polymer Coating Performance

DENG Ai-min^a, MU Rui^b, SU Zhao-wei^b

(a.School of Material Sciences and Engineering, b.School of Environment and Chemical Engineering,
Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

ABSTRACT: This paper aims to probe the impact of different methods upon the surface modification of the negative ion powder. Using KH-570 as the modifier, the surface organic modification of the ultrafine negative ion powder is conducted by three methods, including ball milling, solvent reflux and dry milling. The coating of PMMA on the surface of the pre-treated

收稿日期: 2019-12-28; 修订日期: 2020-05-08

Received: 2019-12-28; Revised: 2020-05-08

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目 (201102185)

Fund: Supported by Liaoning Provincial Natural Science Foundation (201102185)

作者简介: 邓爱民 (1964—), 女, 硕士, 教授, 主要研究方向为高分子材料合成。

Biography: DENG Ai-min (1964—), Female, Master, Professor, Research focus: polymer materials synthesis.

通讯作者: 穆锐 (1963—), 男, 硕士, 教授, 主要研究方向为高分子聚合物微粒子制备与应用。邮箱: muruisy@163.com

Corresponding author: MU Rui (1963—), Male, Master, Professor, Research focus: preparation and application of polymer particles. E-mail: muruisy@163.com

引文格式: 邓爱民, 穆锐, 苏昭玮. 负离子粉表面改性方法与聚合物包覆性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 232-238.

DENG Ai-min, MU Rui, SU Zhao-wei. Study on surface modification of negative ion powder and the polymer coating performance[J]. Surface technology, 2021, 50(3): 232-238.

negative ion powder is carried out through suspension polymerization, by dispersing the negative ion powder in MMA monomer, yielding the negative ion powder containing polymeric microsphere. The suspension performance of the powder in MMA monomer is compared using 7230G spectrophotometer; The morphology of the powder and the binding of the powder and the polymer are characterized by SEM; The effective coating rate is calculated by isolating the negative ion powder that is not coated; The release performance before and after polymer coating is tested through COM-3010PRO negative ion detector. The three modification methods are then compared after comprehensive comparison and analysis. The surface organic modification of the negative ion powder can be successfully carried out by all the above three methods; The average particle size of the negative ion powder decreases upon surface modification, which enhances the dispersion stability of the negative ion powder in MMA. The polymer coated negative ion powder can be yielded through suspension polymerization. The negative ion powder can homogeneously distribute in polymer and bind firmly with the polymer. The effective coating rate of the polymer can reach up to 79.2%. After comparing the dispersion stability, polymer coating rate, distribution status and the negative ion powder release performance of the negative ion powder, it concludes that the three modification methods follow the trend: ball milling, solvent reflux, dry milling. The most effective modification method is ball milling. It ensures the homogeneous dispersion of the negative ion powder in the polymer, the high polymer coating rate and high negative ion release amount.

KEY WORDS: surface modification; negative ion powder; polymer coating; polymer microsphere; suspension polymerization

众多研究结果都证明了负离子对人体具有多种有益的作用^[1-4], 市场上也相继出现了多种负离子产品, 如保健内衣、负离子塑料、功能涂料等, 上述产品均是以可持续释放负离子的负离子粉为基础, 与纤维、塑料及涂料树脂等高分子基体复合加工而成^[5-10]。负离子粉是一种含有多种元素的超细矿石粉末, 其表面为强极性, 易团聚, 与聚合物的界面亲和能力很差, 不易分散, 实际应用时必须对其表面改性。综合国内外已有的报道, 具有代表性的改性方法主要有以下几类: 1) 通过表面活性剂类物质在负离子粉表面的物理吸附作用, 达到降低负离子粉表面张力, 改善其与聚合物界面的相容性的目的^[11]。这种改性方法操作简单, 但由于表面活性剂仅仅是靠分子间作用力吸附在负离子粉表面, 结合力很弱, 在一些强极性介质或者高温、高剪切条件下, 很容易脱附而失去对表面的改性作用。2) 负离子粉表面包覆金属或者金属氧化物^[12-15], 尽管包覆层依然没有与负离子粉表面形成化学键, 但由于形成的是固体包覆层, 具有一定的强度, 包覆层比较牢固。根据包覆层的性质, 还能赋予粒子导电、抗菌等特性, 可广泛应用于特种塑料、橡胶、涂料的制备过程, 缺点是操作条件要求比严格, 成本高。3) 通过化学反应对负离子粉表面进行有机化改性, 包覆层与聚合物亲和性良好, 甚至可以和聚合物形成化学交联的过渡层, 是目前最为高效实用的改性方法。如利用有机酸(酐)改性微粉或电气石粉末表面^[16-19]; 利用有机酰氯对电气石粉末表面进行有机化改性^[20-21]; 利用偶联剂与粉末表面形成牢固的结合层^[22-27]。

改性的目的都是要降低负离子粉表面的表面能, 解决负离子粉易团聚以及在非极性基体或介质中的分散问题, 增加负离子粉与聚合物基体材料的粘接力。从操作工艺的复杂程度、产品的稳定性、成本、工业化实施的难易程度以及最终的效果等各方面综合对比

分析, 通过化学反应来实现负离子粉表面改性是最有优势的方法, 尤其是采用各种偶联剂进行改性处理。

使用偶联剂对微粉末表面进行改性, 常利用乙醇或者甲苯为分散介质, 通过研磨或者搅拌, 并在一定的反应温度下使偶联剂充分包覆到微粉末表面。优点是反应充分, 包覆效果好, 包覆层牢固; 缺点是溶剂需要回收, 增加设备投资并有一定的环境污染问题, 同时, 处理后的负离子粉在干燥过程中会形成疏松的凝聚团, 需要进一步研磨粉碎, 长期放置受潮后也会再次凝聚, 难长期贮存。为了探究更好的处理方法, 本文在大量实验的基础上, 优选了硅烷偶联剂 KH-570 (γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷) 为改性剂, 分别采用回流法、球磨法和干研磨法对负离子粉进行表面改性。然后将表面改性后的负离子粉加入甲基丙烯酸甲酯单体中, 在引发剂作用下进行原位悬浮聚合。KH-570 一端的硅氧烷基与负离子粉表面的吸附水等含羟基的基团反应, 结合牢固, 另一端的双键可接枝聚合到聚合物中, 通过原位悬浮聚合, 在负离子粉表面生成牢固、稳定的聚合物包覆层, 达到长期稳定贮存。通过对比三种改性方法下的负离子粉在甲基丙烯酸甲酯中的分散稳定性、聚合物包覆状况、负离子释放能力等性能, 对负离子粉表面的改性效果进行综合对比和分析, 确定合理的改性方案。

球磨法, 可采用甲基丙烯酸甲酯代替常用的乙醇或者甲苯作为分散介质, 加入偶联剂和负离子粉进行球磨处理后, 无需分离, 直接通过聚合在粉末表面生成聚合物包覆层, 是最适合工业化生产的一种方法^[28]。

1 实验

1.1 材料

实验选用的材料包括超细负离子粉, 河北岩之源

纳米新材料科技有限公司, 细度 1500 目, 纯度 98%; 偶联剂 KH-570, 东莞市山一塑化有限公司, 有效含量 $\geq 98.5\%$; 聚乙烯醇, PVAL088-20-1788, 山西三维集团股份有限公司, 平均聚合度 1750, 水解度 88%; 热塑性聚氨酯, 山东优素化工科技有限公司, 聚酯型, T_g 为 $108.9\text{ }^{\circ}\text{C}$; 甲基丙烯酸甲酯、过氧化苯甲酰、甲苯、无水乙醇, 国药集团沈阳化学试剂有限公司, 均为化学纯。

1.2 负离子粉末的表面改性

1.2.1 球磨法

用洁净的烧杯称取 280 g 甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、4.8 g KH-570、120 g 干燥后的负离子粉, 倒入研磨罐中, 放入研磨球, 密封好罐体, 装到球磨机上研磨 2 h。

1.2.2 溶剂回流法

将 120 g 超细负离子粉末和 4.8 g KH-570 置于三口烧瓶中, 加入 240 g 甲苯作溶剂, 加热搅拌下回流 3 h, 取出后过滤、烘干、细化 (研磨), 制得表面处理后的粉末。

1.2.3 干研磨法

称取 200 g 负离子粉加入研磨罐中, 加入由 8 g KH-570 和 20 g 无水乙醇组成的混合液, 将罐体密封后装到球磨机上, 研磨 2 h, 取出, 经烘干、研磨细化即可。

1.3 负离子粉的聚合物包覆

在 60 g MMA 中加入 30 g 经表面改性后的负离子粉 (或者直接用 90 g 球磨法制备好的料浆), 加入 3 g 热塑性聚氨酯, 搅拌至完全溶解后, 超声分散 20 min, 再加入 0.48 g 过氧化苯甲酰 (BPO), 搅拌溶解后备用。

在反应瓶中加入 222 g 水、18 g 10% 的聚乙烯醇 (PVA) 水溶液, 充 N_2 并搅拌均匀, 细流状加入已配好备用的负离子粉单体料浆, 调转速搅拌, 使分散液滴的最大直径达到 $50\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 降低转速到 $150\sim 200\text{ r/min}$, 升温到 $68\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 30 min, 升温到 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 聚合 3 h (引发聚合时反应迅速, 放热量较大, 注意控制温升) 后, 再升温到 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 3 h, 降温、抽滤并温水洗涤三次, 烘干即得到微球状的聚合物包覆负离子粉产品。

1.4 性能分析测试

1.4.1 负离子粉表面改性状况的检测对比分析

将表面改性后的负离子粉分散在 MMA 中 (研磨料浆可按比例直接用 MMA 稀释), 超声波震荡处理 30 min, 摇匀后, 立刻用 7230G 型可见光分光光度计在波长 600 nm 条件下测定吸光度随时间的变化。当

一束光通过分散有负离子粉的 MMA 时, 吸光度随负离子粉浓度呈现规律性变化, 随放置时间延长, 未得到充分改性的较大颗粒负离子粉将不断从 MMA 中沉淀下来, 引起吸光度的下降。即: 同一时刻, 吸光度越大, 说明负离子粉表面改性的效果越好。

1.4.2 负离子粉有效包覆率及包覆量的测定

受负离子粉表面处理效果的影响, 有部分负离子粉不能被聚合物所包覆。通过实验发现, 选择密度为 2.0 g/cm^3 的 ZnCl_2 水溶液为分散介质, 将质量为 m 的待测产品加入分散介质中, 搅拌均匀并静置 24 h, 聚合物包覆的负离子粉漂浮在液面上, 未得到有效包覆的负离子粉会全部沉淀出来。分离出沉淀物, 经水洗、烘干, 准确称量并记为 m_1 , 依据聚合前的投料量可计算出质量为 m 的待测产品中的负离子粉总质量为 m_2 , 则负离子粉的有效包覆率 (η) 为:

$$\eta = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \times 100\%$$

聚合物中实际的负离子粉包覆量 (q) 为

$$q = \frac{m_2 - m_1}{m - m_1} \times 100\%$$

1.4.3 负离子粉包覆状态的扫描电镜分析

将聚合物包覆的负离子粉微球用环氧树脂固定住再切开, 用 S-3400N 扫描电子显微镜观察聚合物对负离子粉的包覆情况。

1.4.4 负离子释放性能检测

称取 100 g 待测样品装入培养皿中, 采用 COM-3010PRO 负离子测试仪测试其负离子释放量。测试条件为室温, 样品的表面与测试头的垂直距离保持在 20 mm。每组样品测量三次, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 负离子粉表面改性效果的对比分析

负离子粉具有高的表面能, 直接加入到有机单体 MMA 中会迅速沉淀。KH-570 是常用的含有双键的硅烷偶联剂, 对负离子粉表面进行有机化处理时, 一端的硅氧烷基团可与负离子粉表面的羟基形成化学键而牢固地结合, 迅速降低表面能, 明显提高负离子粉在有机相中的分散性。同时, 另一端的双键还可以参与自由基聚合反应, 提高后续聚合物包覆的结合牢度。KH-570 的活性非常高, 在微量水的存在下, 可与多种化学基团反应, 且易水解自聚, 因此在对负离子粉表面的处理过程中, 处理方法不同、条件不同, 表面改性效果也有所区别。

本文采用三种不同的处理方法, 在相同的组成条件下用 KH-570 对负离子粉进行了表面处理, 结果如图 1 所示。由图 1 的实验结果可以看出, 随测试时间延长, 干研磨法样品吸光度下降的速度最快, 说明改

性负离子粉在 MMA 中沉淀较快,表明干研磨法不能将 KH-570 均匀地包覆到所有负离子粉表面,改性效果差。而球磨法与回流法得到的改性负离子粉分散稳定性接近,后者在前 10 min 的吸光度略大,但在 10 min 后,吸光度的下降速度略快于球磨法样品,说明回流法所得改性负离子粉中仍存在一定数量粒径稍大于球磨法样品的负离子粉,这部分颗粒在 10 min 后沉降了出来。

通过扫描电镜对球磨法和回流法得到的负离子粉进一步观察分析,如图 2 所示。两者的分散状态基

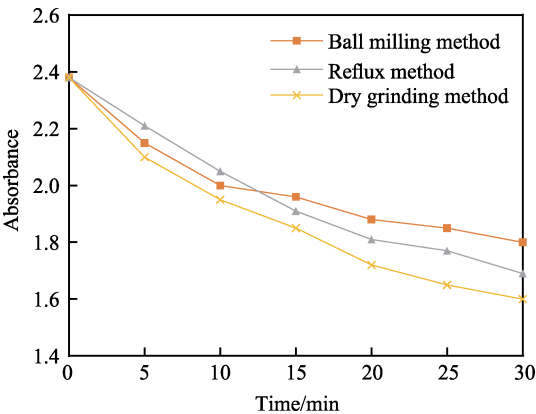


图 1 改性方法及在 MMA 中的停放时间对吸光度的影响 (KH-570/负离子粉/MMA=0.6/3/96.4)
Fig.1 The effect of modification method and stand time in MMA on absorbance (KH-570/negative ion powder/MMA=0.6/3/96.4)

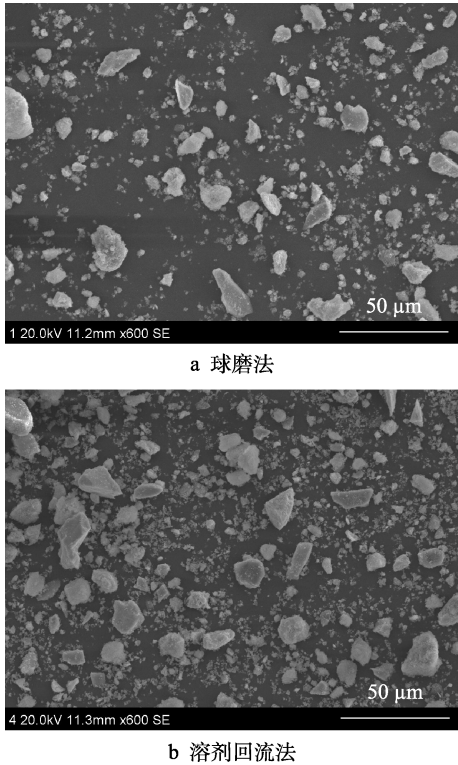


图 2 负离子粉的 SEM 照片
Fig.2 SEM photo of anion powder: a) ball milling b) solvent reflux method

本相同,但粒径稍有差距。球磨法制得的负离子粉中,较大粒径的颗粒明显较少,说明球磨过程中,部分大粒径的负离子粉在机械力作用下发生了破碎和断裂,使粒子得到了细化。球磨法体现出了比较好的表面改性效果。

2.2 负离子粉的聚合物包覆状况分析

将经过 KH570 表面改性的负离子粉分散到 MMA 单体中,经原位悬浮聚合,期望在负离子粉表面形成聚合物包覆层。理想的状态是每一个负离子粉表面均形成聚合物包覆层,但由于负离子粉表面的羟基与 KH-570 硅氧烷基团发生反应需要一定的条件,有些未能发生反应,甚至还有一些团聚状的负离子粉末未能破碎,造成部分负离子粉表面未得到有效改性,在聚合过程中,未得到改性的负离子粉不能被聚合物包覆而沉淀出来,未破碎的团聚状负离子粉也会形成凝胶状沉淀。表 1 为三种改性方法下负离子粉的包覆量及有效包覆率的测量数据。可以看出,球磨法的负离子粉包覆量及有效包覆率最高,效果最好,其次为回流法,干研磨法的包覆效果最差。原因是,球磨法与其他两种方法相比,更有利于将团聚状的负离子粉凝聚团在机械力的作用下进一步破碎,增加负离子粉表面与 KH-570 的界面反应机会,同时,含有 KH-570 的 MMA 液体介质对粉末表面有很好的浸润作用,也促进了界面反应。结合图 1 的实验数据综合分析,进一步说明表面改性效果越好,负离子粉越容易被包覆。有效包覆率最高只有 79.2%,还有相当数量的负离子粉未能得到有效包覆,在聚合物生成阶段,单独或呈团聚状分离到了水相中。这与负离子粉表面改性的状况以及包覆聚合过程中配方的组成、反应条件等各种因素都有一定的关系^[16]。

表 1 三种改性方法下负离子粉的包覆情况
Tab.1 Coating of anion powder under three modification methods

Modification method	Negative ion powder effective coverage/%	Negative ion powder content in polymer/%
Ball milling	79.20	23.76
Solvent reflux method	69.10	20.73
Dry grinding	61.80	18.54

2.3 负离子粉在聚合物中分布状态的 SEM 分析

图 3 是负离子粉被聚合物包覆后的形态,呈现大小不一的微球体形状,表面不平滑,粒径多在 40 μm 以下,最大粒径为 60 μm,可见少量凝聚团及细小颗粒的粘附现象。负离子粉的大小一般都在 10 μm 以下,每一个微球体中包含了多个负离子粉。微球体的大小不同,所包含的负离子粉的数量也有所区别。根

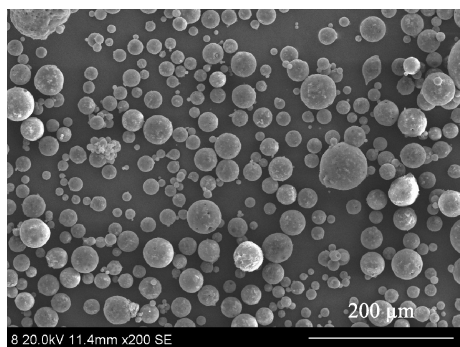
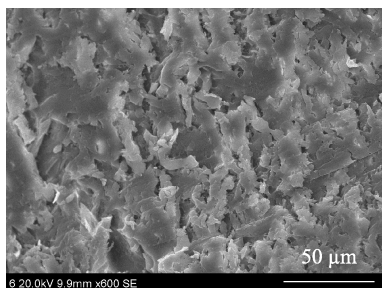
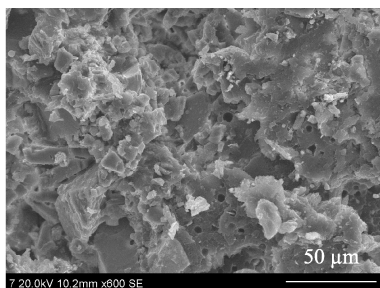


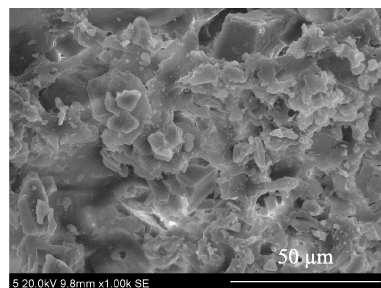
图 3 聚合物包覆负离子粉的形貌
Fig.3 Morphology of polymer coated anion powder



a 球磨法



b 溶剂回流法



c 干研磨法

图 4 不同处理方法下负离子粉在聚合物中的分布状况

Fig.4 Distribution of anion powder in polymer species under different treatment methods: a) ball milling; b) solvent reflux method; c) dry grinding

2.4 负离子释放性能分析

负离子粉末表面被聚合物包覆后,是否会对其负离子释放性能产生重大影响,在实际应用中是非常重要的。对三种表面改性方法得到的聚合物包覆负离子粉的负离子释放性能进行了测试,并与包覆前的纯负离子粉进行了对比,结果见表 2。由表 2 可以看出,包覆后的负离子粉的负离子释放能力明显下降,说明负离子粉末的聚合物包覆层影响了负离子的形成。在三种表面改性方法处理后的产品中,负离子释放能力也出现了较大差距。由于测试样品的负离子粉总量相同,只是负离子粉表面包覆的聚合物数量不同,因此推测,负离子粉表面包覆的聚合物以及包覆量,是造成负离子释放能力下降的主要原因。

表 2 负离子粉及其表面包覆物的负离子释放量
Tab.2 Negative ion release of anion powder and its surface coating

Surface modification method	Test sample weight/g	Negative ion powder content/g	Negative ion powder release (no./cc)
Pure negative ion powder	11.88	11.88	15 099
Ball milling method	50	11.88	10 430
Solvent reflux method	57.31	11.88	9381
Dry grinding method	64.08	11.88	8520

据用途,通过控制聚合过程中的搅拌速度和分散剂聚乙烯醇的添加量,在一定范围内,可以得到不同尺寸的微球体。

将较大微球剖开,并观察内部负离子粉的分布及包覆情况,图 4 分别是三种改性方法下所制产品的剖面图,可以清晰地观察到负离子粉的存在。球磨法所得产品中,负离子粉的分布比较均匀,粉末尺寸相对较小,与聚合物结合比较紧密。其他两种改性方法所制产品中,负离子粉的尺寸相对稍大,与聚合物结合不够紧密,尤其是干研磨法中产品(图 4c),左下方可见到相对较大的片状负离子粉凝聚块。

为此,又进行了一组验证实验。以球磨法改性的负离子粉为研究对象,通过改变其中 MMA 所占的比例,制备了一组聚合物包覆量不同的产品,并对其负离子释放性能进行了测试。表 3 的结果证明了这个判断,随着聚合物包覆量减少,负离子释放能力不断上升。为了进一步提高负离子的释放能力,在负离子粉的聚合物包覆过程中,应在一定范围内减少单体的用量,并缩小微球体的尺寸,降低负离子粉表面所形成的聚合物包覆层厚度。在保持负离子粉不再发生凝聚的前提下,甚至可以考虑将聚合物的用量减少到只对负离子粉表面形成局部包覆的程度。

表 3 聚合物中负离子粉含量与负离子释放量的关系
Tab.3 Relationship between anion powder content and negative ion release in the polymer

Negative ion powder content in polymer/%	Negative ion release (no./cc)
9.86	6032
14.39	8028
19.28	9413
23.76	10 430
28.05	12 693

3 结论

1) 通过对比分析吸光度,证明了球磨法改性后

的负离子粉在 MMA 中的分散效果优于溶剂回流法和干研磨法改性负离子粉。

2) 通过扫描电镜观察了改性负离子粉在 MMA 中的分散状态, 发现球磨法更有利于粉末凝聚团的破碎和细化。

3) 通过球磨法改性后的负离子粉, 聚合物的包覆效果最好, 最大有效包覆率为 79.2%。

4) SEM 显示, 球磨法改性的负离子粉与聚合物结合更加紧密, 粒度分布更均匀。

5) 聚合物包覆后, 明显降低了负离子粉的负离子释放性能, 且包覆层越厚, 影响越大。

参考文献:

- [1] BRINKER C J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure[J]. *Non-crystalline solids*, 1988(100): 31-50.
- [2] 王继梅. 空气负离子及负离子材料的评价与应用研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究院, 2004.
WANG Ji-mei. Studies on negative ion of air and materials and its application[D]. Beijing: China Academy of Building Materials Science, 2004.
- [3] QIU S, MA F, YUAN W, et al. Study on the biological effect of tourmaline on the cell membrane of *E. coli*[J]. *Surface and interface analysis*, 2011, 43(7): 1069-1073.
- [4] QIU S, XU H, XU S, et al. The effect of tourmaline on cell membrane of *nitrosomonas europaea* and biodegradation of micropollutant[J]. *Surface and interface analysis*, 2014, 46(8): 564-569.
- [5] 王立华, 郑晓冬. 一种可释放空气负离子的内墙乳胶漆[J]. *山东建材*, 2007, 28(5): 43-45.
WANG Li-hua, ZHENG Xiao-dong. A kind of interior wall emulsion paint which can release air anion[J]. *Shandong building materials*, 2007, 28(5): 43-45.
- [6] 王连军, 刘方. PET 负离子纤维的制备及其性能研究[J]. *合成纤维工业*, 2006, 29(6): 12-14.
WANG Lian-jun, LIU Fang. Preparation and properties of negative ion PET fiber[J]. *China synthetic fiber industry*, 2006, 29(6): 12-14.
- [7] 胡敖, 曾斌, 张堃, 等. 一种新型释放负离子的聚丙烯塑料的结晶动力学[J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(1): 206-209.
HU Ao, ZENG Bin, ZHANG Kun, et al. Crystallization kinetics analysis of a kind of new minus ion generation PP composite[J]. *Polymer materials science and engineering*, 2005, 21(1): 206-209.
- [8] TOKUMURA M, ZNAD H T, KAWASE Y. Modeling of an external light irradiation slurry photoreactor: UV light or sunlight-photoassisted fenton discoloration of azo-dye orange II with natural mineral tourmaline powder[J]. *Chemical engineering science*, 2006, 61(19): 6361-6371.
- [9] CHEN Qian, WANG Chao-hui, WEN Peng-hui, et al. Performance evaluation of tourmaline modified asphalt mixture based on grey target decision method[J]. *Construction and building materials*, 2019, 205: 137-147.
- [10] GUO Bin. Effect of oxygen storage/transport capacity of nano-Ce_{1-x}Zr_xO₂ on far-infrared emission property of natural tourmaline[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 785: 1121-1125.
- [11] 胡应模, 卞江, 吴正明. 阳离子表面活性剂对电气石表面改性效果的探讨[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2017, 125(1): 14-16.
HU Ying-mo, BIAN Jiang, WU Zheng-ming. Studies on surface modification of tourmaline powder with cationic surfactants[J]. *China non-metallic mining industry herald*, 2017, 125(1): 14-16.
- [12] 何登良, 刘来宝, 黄春梅, 等. 银离子包覆电气石复合粉体的抗菌性能及机理研究[J]. *矿物岩石*, 2016, 36(1): 115-119.
HE Deng-liang, LIU Lai-bao, HUANG Chun-mei, et al. Study on the antibacterial performance and mechanism of Ag/tourmaline composite powders[J]. *Journal of mineralogy and petrology*, 2016, 36(1): 115-119.
- [13] 张晓辉, 吴瑞华, 马鸿文. 亚微米级 ZnO/电气石粉体表面包覆研究[J]. *非金属矿*, 2006, 29(3): 652-655.
ZHANG Xiao-hui, WU Rui-hua, MA Hong-wen. Research on preparation & coating process of sub-micron-scale zinc oxide/tourmaline powders[J]. *Non-metallic mines*, 2006, 29(3): 652-655.
- [14] 何登良, 曾明静, 刘庚. 水合肼还原化学镀法镍包覆电气石复合粉体的制备与表征[J]. *矿物岩石*, 2017, 37(1): 1-6.
HE Deng-liang, ZENG Ming-jing, LIU Gen. Preparation and characterization of Ni coated tourmaline composite powder by electroless plating with hydrazine hydrate[J]. *Journal of mineralogy and petrology*, 2017, 37(1): 1-6.
- [15] CESAR D A, MORALES A B, NAVARRO-PARDO F, et al. Mechanical and rheological properties of polypropylene/bentonite composites with stearic acid as an interface modifier[J]. *Journal of applied polymer science*, 2015, 132(30): 42264.
- [16] MIHAJLOVIC S R, VUCINIC D R, SEKULIC Z T, et al. Mechanism of stearic acid adsorption to calcite[J]. *Powder technology*, 2013, 245: 208-216.
- [17] 李梦灿. 酸酐对电气石的表面改性及功能聚合物的制备[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017.
LI Meng-can. Modification of tourmaline by carbene anhydride and preparation of functional polymer[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2017.
- [18] 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, 101(1): 27-29.
HU Ying-mo, YU Meng-lan. Surface modification of tourmaline powder with sodium stearate and characterization[J]. *China non-metallic mining industry herald*, 2013, 101(1): 27-29.

- [19] 李云华. 碳烯酰氯对电气石的改性及功能聚合物的制备[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016.
LI Yun-hua. Modification of tourmaline by carbene chloride and preparation of functional polymer[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2016.
- [20] 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): 06023-06028.
HU Ying-mo, LI Yun-hua, LI Meng-can, et al. Preparation and characterization of functional copolymer with tourmaline modified by methacryloyl chloride[J]. Journal of functional materials, 2017, 48(6): 06023-06028.
- [21] WANG Y, YE H J T, YUE T, et al. Surface modification of superfine tourmaline powder with titanate coupling agent [J]. Colloid & polymer science, 2006, 284(12): 1465-1470.
- [22] 王雪, 胡应模. KH-570 对电气石的表面改性与其结构表征[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2014, 108(1): 26-28.
WANG Xue, HU Ying-mo. The surface modification and characterization of tourmaline with KH-570[J]. China non-metallic mining industry herald, 2014, 108(1): 26-28.
- [23] 杨雪. 电气石粉体表面有机化改性与其表征[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2011.
YANG Xue. Studies on surface organic modification of tourmaline powder and characterization[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2011.
- [24] GONZALEZ J, ALBANO C, ICHAZO M, et al. Effects of coupling agents on mechanical and morphological behavior of the PP/HDPE blend with two different CaCO_3 [J]. European polymer journal, 2002, 38(12): 2465-2475.
- [25] GONZALEZ J, ALBANO C, ICHAZO M, et al. Analysis of the thermogravimetric data of blends of polyolefins with calcium carbonate treated with Lica 12[J]. Polymer degradation and stability, 2001, 73(2): 211-224.
- [26] 崔弘妍. 电气石/(ABS、LLDPE、PP)复合材料制备及性能研究[D]. 吉林: 吉林化工学院, 2019.
CUI Hong-yan. Study on the preparation and properties of tourmaline/(ABS, LLDPE, PP) composite materials[D]. Jilin: Jilin Institute of Chemical Technology, 2019.
- [27] 陈小燕. 常温固化水性化钢结构重防腐涂料[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2018.
CHEN Xiao-yan. Normal temperature curing waterborne steel structure heavy anticorrosive coating[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2018.
- [28] 邓爱民, 穆锐, 王猛. 负离子聚合物微球的制备研究[J]. 功能材料, 2013, 44(9): 1301-1304.
DENG Ai-min, MU Rui, WANG Meng. Research on preparation of the anionic polymer microspheres[J]. Journal of functional materials, 2013, 44(9): 1301-1304.
- (上接第 211 页)
- [22] GANVIR A, CURRY N, BJÖRKLUND S, et al. Characterization of microstructure and thermal properties of YSZ coatings obtained by axial suspension plasma spraying (ASPS)[J]. Journal of thermal spray technology, 2015, 24(7): 1195-1204.
- [23] KIRIHARA S, ITAKURA Y, TASAKI S. Development of thermal spraying and coating techniques by using thixotropic slurries including metals and ceramics particles[J]. Journal of physics: Conference series, 2013, 419: 012039.
- [24] 谢红佳, 张祥林, 熊妮, 等. 分散剂用量和 pH 值对纳米氧化锆水基浆料稳定性的影响[J]. 中国陶瓷, 2015, 51(4): 30-33.
XIE H J, ZHANG X L, XIONG N, et al. Effect of dispersant content and pH value on stability of nano- ZrO_2 aqueous-based slurry[J]. China ceramics, 2015, 51(4): 30-33.
- [25] WALDBILLIG D, KESLER O. The effect of solids and dispersant loadings on the suspension viscosities and deposition rates of suspension plasma sprayed YSZ coatings[J]. Surface and coatings technology, 2009, 203(15): 2098-2101.
- [26] 陈金媛, 李娜, 方金凤. 表面活性剂对纳米 TiO_2 在水中分散与沉降性能的影响[J]. 浙江工业大学学报, 2012, 40(6): 595-598.
CHEN J Y, LI N, FANG J F. Dispersion and deposition of the aqueous suspensions of TiO_2 nanoparticles in the presence of surfactant[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2012, 40(6): 595-598.
- [27] 李小东, 孙红燕, 杨玥, 等. 喷雾干燥前驱体纳米 Al 悬浮液的制备及分散稳定性[J]. 含能材料, 2020, 28(8): 773-778.
LI X D, SUN H Y, YANG Y, et al. Preparation and dispersion stability of spray-drying precursor nano-Al suspension[J]. Chinese journal of energetic materials, 2020, 28(8): 773-778.
- [28] 贾莉斯. 分散剂对纳米悬浮液导热和凝固性能的影响[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
JIA L S. Effect of surfactant on thermal conductivity and solidification properties of nanoparticle suspension[D]. Chongqing: Chongqing University, 2014.
- [29] 赵光好, 周新木, 徐招弟, 等. 纳米二氧化锆悬浮液分散稳定性研究[J]. 无机盐工业, 2006(1): 23-25.
ZHAO G H, ZHOU X M, XU Z D, et al. The study on the dispersion and stability of ZrO_2 nanoparticles suspension[J]. Inorganic chemicals industry, 2006(1): 23-25.
- [30] 唐兵华, 罗庆平, 黄云. 氧化铝粉体在水悬浮液中的分散特性研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(6): 1271-1275.
TANG B H, LUO Q P, HUANG Y. Study on the dispersed characters of alumina powders in aqueous suspension[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2009, 28(6): 1271-1275.
- [31] 何文龙, 余阳, 和丞. 纳米 Al_2O_3 的制备及在陶瓷超滤膜制备上的应用研究[J]. 中国陶瓷, 2019, 55(7): 1-8.
HE W L, YU Y, HE C. Preparation of nano-alumina and its application in preparation of ceramic ultrafiltration membrane[J]. China ceramics, 2019, 55(7): 1-8.