

硬脂酸-钛酸酯偶联剂复合改性天然重晶石研究

朱福生¹, 冯晓琴^{1,2}, 王家奎¹, 杨振¹, 高峰¹, 符远翔^{1,2}, 黄宏升^{1,2}

1. 贵州理工学院 化学工程学院, 贵州 贵阳 550003;
2. 贵州省普通高等学校能源化学特色重点实验室, 贵州 贵阳 550003

中图分类号: TD985 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)04-0051-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.04.006

摘要 采用湿式机械力化学法,以硬脂酸和钛酸酯偶联剂为复合改性剂对贵州产天然重晶石进行改性。考察了球磨时间、球磨转速、球料质量比、复合改性剂用量及改性剂质量比对重晶石改性效果的影响。通过 FTIR、XRD、SEM、TEM、TG 对改性前后重晶石的物相结构、形貌特征和包覆情况进行了研究。结果表明,经过单因素试验得到最佳工艺条件为:球磨时间为 2 h、球磨转速为 800 r/min、球料质量比(介质球/重晶石)为 4:1、复合改性剂用量为 2%、改性剂质量配比(硬脂酸/钛酸酯偶联剂)为 2:1。改性后改性剂成功地化学键合在重晶石表面。与未改性重晶石相比,改性重晶石的平均粒径减小,分散性增强,晶体结构未发生明显的变化。改性后重晶石的接触角从 39.07°增大到 150.95°,固体表面自由能从 18.62 mJ/m²变化到 0.72 mJ/m²,改性后重晶石具有较好的超疏水性,可作为制备超疏水涂层材料的原料。

关键词 重晶石;硬脂酸;钛酸酯偶联剂;复合改性;湿式机械力化学法

引言

重晶石具有密度大、填充性好、无毒、光学性能好等优点^[1-3],且有助于提高复合材料的加工性能、物理性能、化学稳定性并降低其成本,被作为复合材料的填料广泛应用于涂料、橡胶、塑料、耐磨材料等行业^[4-7]。然而,重晶石表面呈亲水疏油性,与复合材料中有机物的分散性和相容性差、易团聚,从而影响复合材料的性能^[8],因此需要对重晶石进行表面改性,来增强复合材料性能并拓展其应用范围。

目前,粉体的表面改性方法主要有化学包覆改性法、化学沉积改性法、机械力化学改性法等。其中,化学包覆改性法包覆较均匀、改性效果较好,化学沉积改性法可利用无机表面改性剂提升活性位点并改善表面性能;然而,这两种方法存在一定的局限性,如对团聚

体的破碎力较弱,改性剂的分散性较差,物料混合度较低等^[9-10]。机械力化学改性法主要利用球磨介质之间碰撞、挤压产生的机械能使改性剂与样品发生化学反应达到改性的目的,该方法具有改性剂分散良好、粉体表面包覆均匀、颗粒微细化的优点,从而受到越来越多的研究与关注。其中以水、乙醇等相关溶剂为介质的湿式改性工艺优于以空气为介质的干式改性工艺,具有包覆率更高、质量更稳定、分散性更好的优点,成为机械力化学改性方法中最常用的方法^[11],且在重晶石表面改性中也取得了较好的效果^[12-13]。

用于重晶石表面改性的改性剂主要有偶联剂^[14-15]、硬脂酸^[9,16]、油酸钠^[17-18]等。研究表明,采用复合改性剂可以融合多种单一改性剂的优点,产生协同作用互相弥补性能上的缺陷以达到强化材料的综合性能。目前,利用复合表面改性剂对重晶石进行改性

收稿日期:2022-04-06

基金项目:贵州省教育厅高校自然科学研究项目(黔教合 KY 字[2017]009);贵州理工学院高层次人才科研启动项目(XJGC2019614);国家级大学生创新创业训练项目(202014440072)

作者简介:朱福生(1999—),男,四川资阳人,学士,主要从事重晶石变白及表面改性研究,E-mail:2437250390@qq.com。

通信作者:黄宏升(1982—),男,湖南怀化人,博士研究生,教授,主要从事无机功能材料研究,E-mail:36959784@qq.com。

研究的报道较少^[19],其改性效果还有待提升,且其改性工艺条件及相关机理需要进一步地深入研究。钛酸酯偶联剂和硬脂酸是重晶石的常用表面改性剂,具有成本低、效果好等优点,且其两者的复合改性剂在碳酸钙、氢氧化镁等材料改性中取得了较好的效果^[20-21],但是未有此复合改性剂应用于重晶石表面改性的研究报道。

贵州是我国重晶石资源大省,资源储量位居全国第一,但重晶石的开发利用程度仍较低,优化并提升其性能、进一步提高其附加值是实现资源高效利用的重要途径。本研究采用湿式机械力化学改性法,以硬脂酸-钛酸酯偶联剂作为复合改性剂对贵州产天然重晶石粉末进行改性,研究其工艺条件及复合改性剂对改性效果的影响,并探索分析了其改性机理,为贵州产重晶石产品性能优化与应用拓展提供科学支撑。

1 试验部分

1.1 原料与仪器

原料:天然重晶石粉末(d_{50} 为 $1.90 \mu\text{m}$ 、 d_{90} 为 $3.62 \mu\text{m}$,贵州省某重晶石企业);单烷氧基焦磷酸酯型钛酸酯偶联剂(化学纯,南京创世化工助剂有限公司);硬脂酸(分析纯,成都金山化学试剂有限公司);无水乙醇(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司);蒸馏水,实验室自制。

仪器:FA2104M型电子天平,上海精其仪器有限公司;101-0A型电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;SH2-D型循环水式多用真空泵,巩义市科技仪器设备有限公司;DECO-PBW行星式球磨机,长沙市德科仪器设备有限公司。

1.2 重晶石的表面改性

重晶石湿式机械力化学改性流程如图1所示,称

取天然重晶石粉 15 g ,放入球磨罐中;然后按质量比称取一定量的硬脂酸、钛酸酯偶联剂先后加入到装有无水乙醇的烧杯中,分别搅拌 $2 \sim 4 \text{ min}$ 使其充分溶解,后将混合液倒入球磨罐中;再加入一定量的无水乙醇和去离子水的混合液,在行星式球磨机中对重晶石粉体进行机械力化学改性;最后分离球磨浆料并用真空泵抽滤,将滤饼放入干燥箱中于 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥,冷却至室温,经研磨得到改性产品。

1.3 产物表征

利用接触角测量仪(中国 XHS-CAZI 型)测量改性前后重晶石与水的界面接触角,其中固体表面自由能通过 Fowkes 方法计算;利用傅里叶红外分析仪(美国 Nicolet NEXUS 670,测试波数范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1})分析改性前后重晶石表面官能团的变化;利用 X 射线粉末衍射仪(日本 ULtima IV 型, Cu 靶 Ka 线,石墨片滤波,步长 $0.02(^\circ)/\text{s}$,扫描范围: $10^\circ \sim 70^\circ$)分析改性前后重晶石物相组成;利用热重差热分析仪(德国耐驰 TG209F3Tarsus,称量 200 mg 的样品,在 N_2 气氛中以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温,升温范围 $25 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$)分析改性前后重晶石的分解变化;利用扫描电镜(美国 Nova Nano SEM 450,电子流强度为 20 keV ,电子加速电压为 $0.5 \sim 30 \text{ kV}$,放大倍数为 $10000 \sim 50000$)及透射电镜(日本 JEOL JEM-F200,加速电压 200 kV)观察改性前后重晶石形貌及结构特征。

2 结果与讨论

接触角和固体表面自由能可以反映出重晶石表面改性的程度。其中,接触角越高,固体表面自由能越小,亲油疏水性更好,表面包覆效果越好。在其他工艺参数不变的条件下进行单因素试验,分别讨论球磨时间、球磨转速、球料质量比(介质球与重晶石质量比,下同)、复合改性剂用量及复合改性剂中两种改性剂质量配比(硬脂酸与钛酸酯偶联剂质量比,下同)对重晶石改性效果的影响。

2.1 球磨时间对改性效果的影响

固定复合表面改性剂的用量为 2% 、复合改性剂中改性剂质量配比为 $2:1$ 、球料质量比 $4:1$ 、球磨转速为 $800 \text{ r}/\text{min}$,改变球磨时间,考察球磨时间对改性效果的影响。图2为样品的接触角和固体表面自由能随球磨时间的变化趋势。从图2可以看出,随着球磨时间的延长,重晶石的接触角呈现先增后减的变化,而固体表面自由能呈现与之相反的结果,由图2观察到,

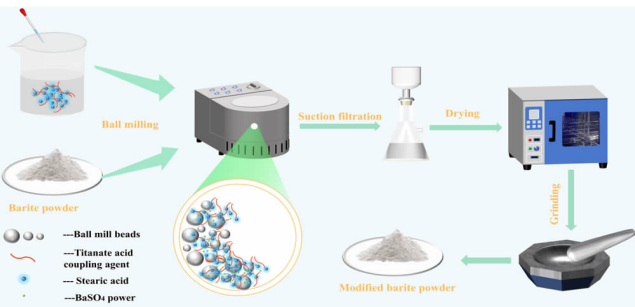


图1 湿式机械力化学改性天然重晶石流程

Fig. 1 Process of chemical modification of wet mechanical force of natural barite

球磨时间为 2 h 时其接触角最大 (150.95°), 与未改性重晶石的接触角 (39.07°) 相比明显提高; 与之对应的固体表面自由能达到最小 (0.72 mJ/m^2), 明显小于未改性重晶石的固体表面自由能 (18.62 mJ/m^2); 表明此时液体在其表面不容易被润湿, 疏水性最好。这可能是由于随着时间的增加, 重晶石开始粉碎, 粒径开始减小, 比表面积增大, 持续产生大量新鲜的重晶石表面, 其表面自由能与理化反应活性也不断提升^[22], 导致改性剂与其越易发生化学反应, 逐渐在其表面形成包覆, 使得重晶石的固体表面自由能减小; 继续延长长时间, 粉体粒径减小缓慢, 在外部机械能的作用下, 环境的总熵增大^[23], 改性剂与重晶石表面结合不牢的键小于机械力作用, 导致已包覆的改性剂逐渐脱落, 因而固体表面自由能增加。综合考虑, 试验选择最佳的球磨时间为 2 h。

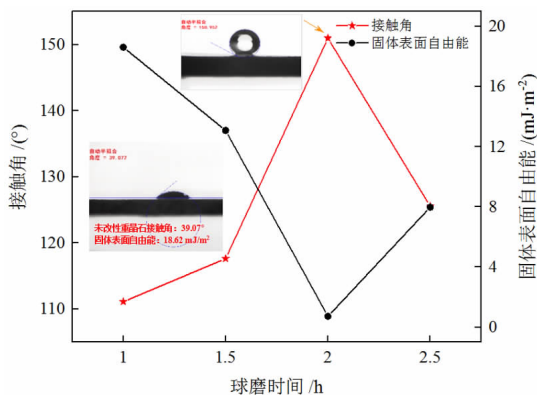


图2 球磨时间对改性效果的影响

Fig. 2 Influence of ball grinding time on the modification

2.2 球料质量比对改性效果的影响

固定球磨时间 2 h、球磨转速 800 r/min、复合表面改性剂用量 2%、复合改性中改性剂质量配比为 2 : 1, 改变球料质量比, 考察球料质量比对改性效果的影响。图 3 为样品的接触角和固体表面自由能随球料质量比的变化趋势。从图 3 可以看出, 改性后重晶石粉末的接触角随球料质量比的增加呈先增后降的趋势, 固体表面自由能与之相反。在球料比为 3 : 1 时, 接触角为 126.92° , 已明显高于未改性的 39.07° 。随着球料质量比增加到 4 : 1 时, 接触角达到最高, 固体表面自由能最低。这可能是由于当质量比较小时, 球磨介质与粉体挤压、冲击、剪切、摩擦的效果不明显, 产生的机械能较小, 对重晶石的粉碎效果差, 粒径较大, 理化反应活性较弱, 导致改性剂与重晶石表面相互作用较弱, 改性剂包覆在重晶石表面较少, 因而重晶石粉末的固体的表面自由能较大, 疏水效果差。随着球料质量比的增大, 粒径减小, 重晶石与改性剂的包覆效果增强, 使得

重晶石的固体表面自由能变小, 不容易被润湿, 疏水效果变好。当球料质量比继续增大, 改性剂脱落降低包覆效果, 使得其固体表面自由能增大。综合考虑, 试验选择最佳的球料质量比为 4 : 1。

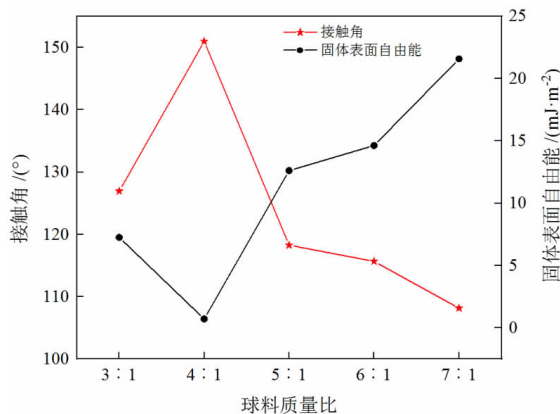


图3 球料质量比对改性效果的影响

Fig. 3 Influence of the mass ratio of ball to material on the modification effect

2.3 球磨转速对改性效果的影响

固定球磨时间 2 h、球料质量比 4 : 1、复合表面改性剂的用量 2%、复合改性剂中改性剂质量配比为 2 : 1, 改变球磨转速, 考察球磨转速对改性效果的影响。图 4 为样品的接触角和固体表面自由能随球磨转速的变化趋势。从图 4 可以看出, 改性后重晶石粉末的接触角随球磨转速的增加呈先增后降的趋势, 固体表面自由能与之相反, 重晶石的疏水性先增大后减小。在球磨转速为 800 r/min 时, 接触角达到最高, 与球磨转速 500 r/min 相比, 接触角增大了 31.08° , 这可能是当球磨转速比较低的时候, 重晶石粉末与改性剂混合

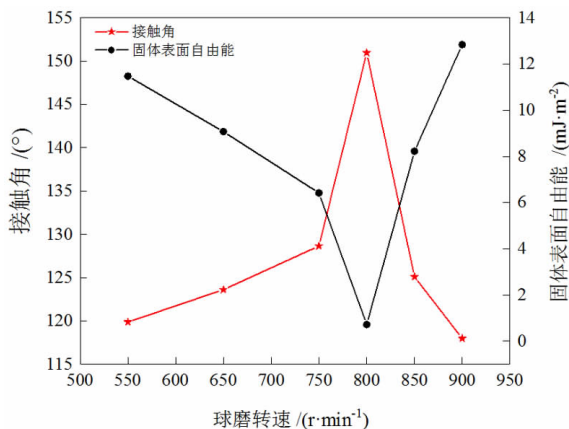


图4 球磨转速对改性效果的影响

Fig. 4 Influence of ball grinding speed on the modification effect

不均匀,导致包覆效果差;当球磨转速增大,提高了重晶石粉末与改性剂及球磨介质碰撞的几率,增大了摩擦力与作用力,有助于减小颗粒的尺寸和增大表面自由能,从而一定程度上促进了改性剂在重晶石表面的包覆,使固体表面自由能降低。然而,当球磨转速大于 800 r/min 时,不仅增加了能耗,也会导致包覆在重晶石表面的改性剂脱落,从而影响改性效果^[24]。综合考虑,试验选择最佳的球磨转速为 800 r/min。

2.4 复合改性剂用量对改性效果的影响

固定球磨时间 2 h、球料质量比 4 : 1、球磨转速 800 r/min、复合改性中改性剂质量配比为 2 : 1,改变复合改性剂用量,考察复合改性剂用量对改性效果的影响。图 5 为样品的接触角和固体表面自由能随复合改性剂用量的变化趋势。从图 5 可以看出,改性后重晶石粉末的接触角随复合改性剂用量的增加呈先增后降的趋势,固体表面自由能与之相反。这可能是由于随着复合改性剂用量的增加,越来越多的重晶石表面的亲水基团(-OH)与表面改性剂开始发生反应,重晶石粉末的固体表面自由能减小,水滴不能很好地润湿表面。当复合改性剂用量为 2% 时,接触角最大,其原因可能是复合改性剂与重晶石表面的亲水基团(-OH)完全反应,刚好形成单分子吸附层,此时复合改性剂的所有疏水基团都向外,水不易湿润重晶石表面,从而使得重晶石的接触角最大,改性效果最好^[25]。随着复合改性剂用量的继续增加可能会导致重晶石粉末的团聚和黏连,形成双吸附层,导致改性剂的亲水基团向外,改性效果变差^[25]。综合考虑,试验选择最佳的改性剂用量为 2%。

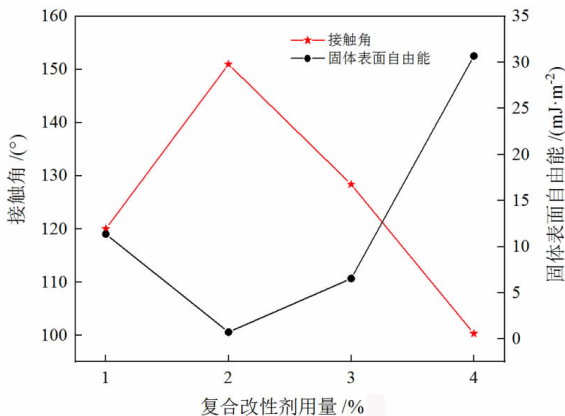


图 5 复合改性剂用量对改性效果的影响

Fig. 5 Influence of compound modifier dosage on modification effect

2.5 改性剂质量比对改性效果的影响

固定球磨时间 2 h、球料质量比 4 : 1、球磨转速 800 r/min、复合表面改性剂的用量 2%,改变复合改性剂中改性剂质量配比,考察复合改性中改性剂质量比对改性效果的影响。图 6 为改性剂总用量固定的情况下样品的接触角和固体表面自由能随改性剂质量配比的变化趋势。当仅有硬脂酸改性时其接触角比仅有钛酸酯偶联剂改性时大,这表明硬脂酸较钛酸酯偶联剂有更好的改性效果。当两者复合使用时,其接触角明显高于单一使用钛酸酯偶联剂时,且随着硬脂酸比例的增加,改性效果总体上呈先增强后减小的趋势,当两者质量配比为 2 : 1 时,接触角达到最高,这表明此时两者的协同作用最好。当两者配比为 1 : 1 时,接触角反常降低,改性效果变弱,这可能是因为在此时两者存在一定的相互抵消作用。综合考虑,试验选择适宜的复合表面改性剂质量配比为 2 : 1。

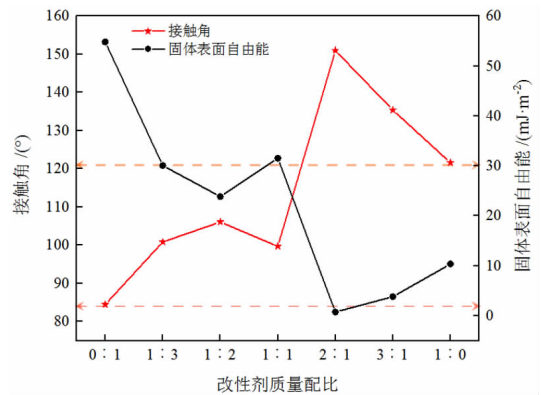


图 6 硬脂酸和钛酸酯偶联剂的配比对改性效果的影响

Fig. 6 Influence of the ratio of stearic acid and titanate coupling agent on the modification effect

3 改性机理分析

3.1 FTIR 分析

硬脂酸、钛酸酯偶联剂、改性前后重晶石粉的 FT-IR 光谱如图 7 所示。结合参考文献^[26],未改性重晶石特征峰归属如下:1 182 ~ 1 179 cm⁻¹、1 123 ~ 1 120 cm⁻¹、1 083 ~ 1 082 cm⁻¹处的三个吸收峰和 982 cm⁻¹处吸收峰分别对应于 SO₄²⁻非对称伸缩振动和对称伸缩振动,637 ~ 636 cm⁻¹、611 cm⁻¹处吸收峰对应于 SO₄²⁻弯曲振动,而 3 440 cm⁻¹处的吸收峰对应于 O-H 键的对称伸缩振动和不对称伸缩振动,推测为重晶石表面存在羟基和吸附水。与未改性的重晶石相比,在 2 800 ~ 3 000 cm⁻¹的范围内有两个吸收峰,并在

605 ~ 640 cm^{-1} 的范围出现的吸收峰有所增强,但与硬脂酸、钛酸酯偶联剂的吸收峰的位置有所偏移,这可能是硬脂酸和钛酸酯偶联剂的特征峰耦合的结果,这表明硬脂酸和钛酸酯偶联剂成功地包覆在重晶石表面^[27-28]。重晶石可能的改性机制如图 8 所示,重晶石表面存在的羟基可分别与钛酸酯偶联剂的烷氧基和硬脂酸的羧基发生化学键合作用,从而使改性剂包覆在重晶石表面,改善了重晶石的疏水性。

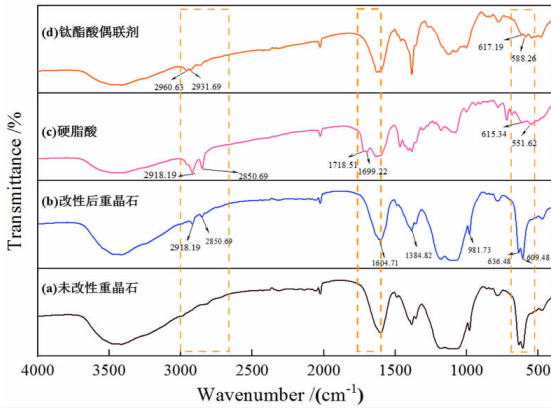


图 7 样品的 FTIR 谱图:(a) 未改性的天然重晶石;(b) 硬脂酸和钛酸酯偶联剂复合改性后的天然重晶石;(c) 硬脂酸;(d) 钛酸酯偶联剂

Fig. 7 FTIR spectrum of the sample: (a) unmodified natural barite; (b) natural barite modified by stearic acid and titanate coupling agent; (c) stearic acid; (d) titanate coupling agent

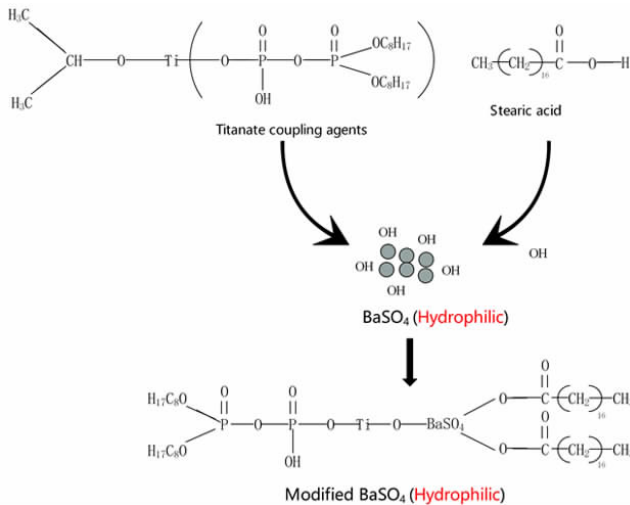


图 8 硬脂酸和钛酸酯偶联剂复合改性重晶石机理
Fig. 8 Mechanism diagram of compound modified barite with stearic acid and titanate coupling agent

3.2 XRD 分析、选区电子衍射花样图与高分辨图

图 9(a) 和(b) 分别为改性前后重晶石的 XRD 图,

由图可见,改性前后的天然重晶石粉末的衍射峰的位置基本一致,样品在 $2\theta = 22.90^\circ$ 、 25.98° 、 26.96° 、 28.86° 、 31.70° 、 42.70° 、 42.88° 位置分别出现明显的衍射峰,与重晶石的标准谱图(JCPDS76-0213)基本一致,其中在 $2\theta = 26.96^\circ$ 处观察到最高强度特征峰。硬脂酸和钛酸酯偶联剂的复合表面改性并未引起重晶石样品衍射峰的显著变化,表明其衍射峰在改性过程中没有被抑制^[29]。

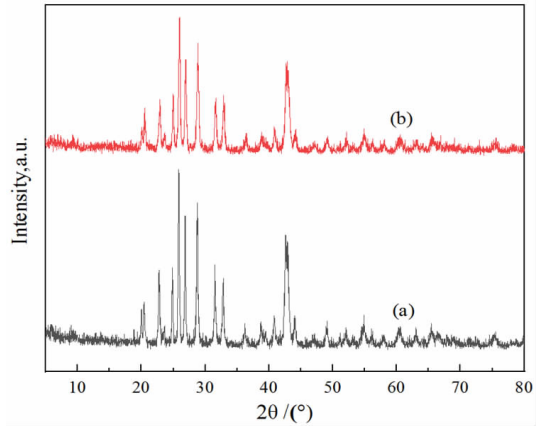


图 9 样品的 XRD 图:(a) 未改性的天然重晶石;(b) 硬脂酸和钛酸酯偶联剂复合改性后的天然重晶石

Fig. 9 XRD diagram of the sample: (a) unmodified natural barite; (b) natural barite modified by stearic acid and titanate coupling agent

图 10(a) 和(b) 分别为改性前后重晶石的高分辨图,由图可见,与未改性的重晶石有序的晶格条纹相比,改性后出现了局部无序结构,说明在改性过程经过球磨的碰撞、挤压作用重晶石内部的局部区域发生了位错^[22],这种现象说明经过球磨处理后重晶石粉末的内能增加,材料的反应活性也会相应提升,从而有益于促进重晶石与表面改性剂之间的化学包覆作用^[30-31]。

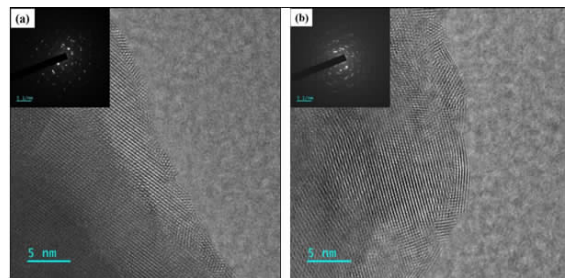


图 10 样品的选区电子衍射花样与高分辨图:(a) 未改性的天然重晶石;(b) 硬脂酸和钛酸酯偶联剂复合改性后的天然重晶石

Fig. 10 Area electron diffraction pattern and high-resolution: (a) unmodified natural barite; (b) natural barite modified by stearic acid and titanate coupling agent

同时,由图 10(a)和(b)左上角的电子衍射图可见,改性前后的重晶石选区电子衍射图是由一系列不同半径的同心圆组成,表明材料依然保持较好的晶型结构。

3.3 SEM 与 TEM 分析

图 11(a)和(b)分别为改性前后的重晶石粉体的 SEM 图,由图可见,样品的形貌均为不规则的块状结构,但改性后分散性及粒径分布均匀性提升,其平均粒径降低,其粒径约为(0.6~2 μm)。从高倍数图中可以看出,改性后的样品表面更加光滑,这可能是硬脂酸和钛酸酯偶联剂包覆在重晶石表面的结果。

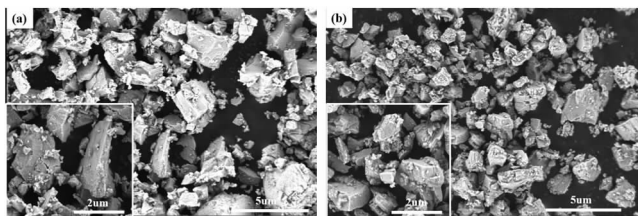


图 11 样品的 SEM 图:(a)未改性的天然重晶石;(b)硬脂酸和钛酸酯偶联剂复合改性后的天然重晶石

Fig. 11 SEM diagram of the sample: (a) unmodified natural barite; (b) natural barite modified by stearic acid and titanate coupling agent

图 12(a)和(b)分别为改性前后重晶石的 TEM 图,由图可见,与未改性的重晶石相比,改性之后的重晶石表面出现了轻薄的薄层,这表明是硬脂酸和钛酸酯偶联剂成功包覆在重晶石的表面。

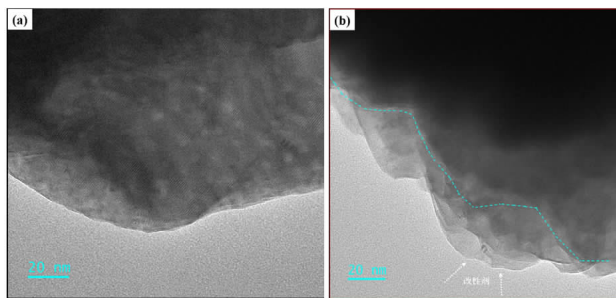


图 12 样品的 TEM 图:(a)未改性的天然重晶石;(b)硬脂酸和钛酸酯偶联剂复合改性后的天然重晶石

Fig. 12 TEM diagram of the sample: (a) unmodified natural barite; (b) natural barite modified by stearic acid and titanate coupling agent

3.4 TG 分析

图 13(a)和(b)分别为改性前后重晶石的热重图,由图可见在 50~800 °C 温度区间内,未改性的重晶石有一个较小的失重段,失重率为 0.04%,这可能是天

然重晶石粉末中含有少量的吸附水和有机物杂质^[14];改性后重晶石在此温度区间的总失重率为 1.51%,这可能是由于表面包覆的硬脂酸和钛酸酯偶联剂在此阶段逐步分解^[14,32],表明重晶石成功包覆在重晶石表面,其包覆量为 1.47%。

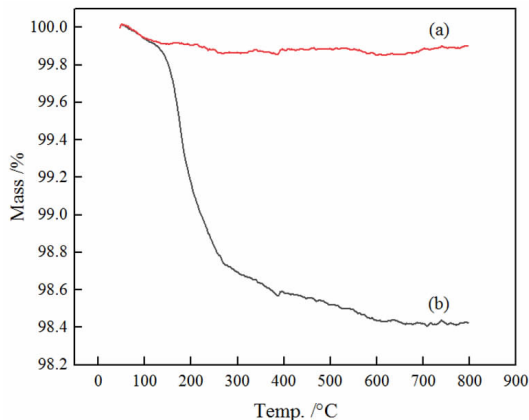


图 13 样品的 TG 图:(a)未改性的天然重晶石;(b)硬脂酸和钛酸酯偶联剂复合改性后的天然重晶石

Fig. 13 TG diagram of the sample: (a) unmodified natural barite; (b) natural barite modified by stearic acid and titanate coupling agent

4 结论

本试验采用湿式机械力化学法,以硬脂酸-钛酸酯偶联剂为复合改性剂对贵州产天然重晶石粉体进行了表面改性。研究了球磨时间、球磨转速、球料质量比、复合改性剂用量及改性剂质量比对样品改性效果的影响。经过单因素试验得到优化改性工艺条件:球磨时间 2 h、球磨转速为 800 r/min、球料质量比(介质球/重晶石)为 4:1、复合改性剂用量为 2%、改性剂质量配比(硬脂酸/钛酸酯偶联剂)为 2:1。在最优工艺条件下改性后的重晶石粉体的接触角为 150.95°,固体表面自由能为 0.72 mJ/m²,改性效果明显。

利用 FTIR、XRD、SEM、TEM、TG 等手段对改性前后的重晶石进行了表征,结果表明,在改性过程中,重晶石平均粒径减小,内部晶体局部发生晶格位错,其内能增高,增加了反应活性,使其与复合改性剂发生了化学键合,在其表面包覆了改性剂,其包覆量为 1.47%,包覆效果良好,最终导致重晶石固体表面自由能降低,接触角增大。

超疏水涂层材料在防冰、减阻、自清洁、油水分离等领域具有巨大的潜在应用价值,本文制备的改性天然重晶石接触角大于 150°,可作为 TiO₂、SiO₂、Al₂O₃ 等超疏水涂层制备原材料的廉价替代品用于涂层表面形

成微米-纳米的粗糙结构并降低其表面能,这将为天然重晶石的资源化利用提供新的途径。

参考文献:

- [1] CELEN Y Y, EVCIN A, AKKURT I, et al. Evaluation of boron waste and barite against radiation [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 16(9): 5267-5274.
- [2] BAHL S, LOCHAB S P, PANDEY A, et al. Characterization and luminescence studies of Eu doped barite nanophosphor [J]. *Journal of Luminescence*, 2014, 149: 176-184.
- [3] 王洋,黄聪,李珍.重晶石资源现状及材料化应用[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(6): 26-32.
WANG Y, HUANG C, LI Z. Status quo and materialized application of barite resources [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(6): 26-32.
- [4] ELKAWASH H, TIRKES S, HACIOGLU F, et al. Physical and mechanical performance of bentonite and barite loaded low density polyethylene composites: influence of surface silanization of minerals [J]. *Journal of Composite Materials*, 2020, 54(28): 4359-4368.
- [5] GE C H, DING P, SHI L Y, et al. Isothermal crystallization kinetics and melting behavior of poly(ethylene terephthalate)/barite nanocomposites [J]. *Journal of Polymer Science (Part B. Polymer Physics)*, 2009, 47(7): 655-668.
- [6] 陈有双,王继虎,唐忠锋,等.改性重晶石补强天然橡胶的研究 [J]. *非金属矿*, 2010, 33(3): 59-61.
CHEN Y S, WANG H, TANG Z F, et al. Study on reinforcement of natural rubber with modified barite [J]. *Non-Metallic Mines*, 2010, 33(3): 59-61.
- [7] 陈思雨,刘四清,陈章鸿.我国重晶石选矿与提纯研究现状及展望 [J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(6): 33-40.
CHEN S Y, LIU S Q, CHEN Z H, et al. Present situation and outlook of barite flotation and purification in china [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(6): 33-40.
- [8] HUANG R Z, ZHANG X, ZHOU C J. Mechanical, flammable, and thermal performances of co-extruded wood polymer composites with core-shell structure containing barite-filled shells [J]. *Wood Science and Technology*, 2020, 54(5): 1299-1318.
- [9] 王威,欧阳兆辉.重晶石矿粉表面改性研究与应用 [J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2005(6): 37-39.
WANG W, OUYANG Z H. Study and application on surface modification of barite powder [J]. *China Non-metallic Mining Industry Herald*, 2005(6): 37-39.
- [10] 肖琴,满瑞林,杨萍,等.十二烷基硫酸钠改性重晶石的研究 [J]. *非金属矿*, 2013, 36(2): 5-7+47.
XIAO Q, MAN R L, YANG P, et al. Surface modification of barite using sodium dedocyl sulfate [J]. *Non-Metallic Mines*, 2013, 36(2): 5-7+47.
- [11] DING H, ZHOU H, ZHENG Y X, et al. Effect of sodium stearate on grinding behaviour of calcium carbonate in wet stirred mill [J]. *Materials Research Innovations*, 2013, 17(sup1): 292-296.
- [12] 杭建忠.纳米天然重晶石制备及其在卷材涂料中应用研究 [D]. 上海:上海大学, 2008.
HANG J Z. The preparation of nanometer nature barite and its application research in coil coating [D]. Shanghai: Shanghai University, 2008.
- [13] 黄向阳,彭国煌.一种高分散重晶石的制备方法: CN111362291A [P]. 2020-07-03.
HUANG X Y, PENG G H. A method for the preparation of a highly dispersed barite: CN111362291A [P]. 2020-07-03.
- [14] LEI T T, XU Y, WANG L T, et al. Surface modification of barite powder by coupling agent and characterization [J]. *Open Journal of Nature Science*, 2015, 3(4): 113-120.
- [15] 陈焕章,孙朝利,张洁.硅烷偶联剂对超细硫酸钡的改性研究 [J]. *现代化工*, 2020, 40(5): 181-185+189.
CHEN H Z, SUN C L, ZHANG J. Study on modification of ultrafine barium sulfate by silane coupling agent [J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(5): 181-185+189.
- [16] 陈有双,王继虎,唐忠锋,等.重晶石/橡胶复合材料的力学性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2010, 38(12): 108-110.
CHEN Y S, WANG J H, TANG Z F, et al. Mechanical properties of natural rubber/barite composite materials [J]. *New Chemical Materials*, 2010, 38(12): 108-110.
- [17] 王健,丁浩,周红.重晶石表面改性工艺 [J]. *中国粉体技术*, 2017, 23(2): 62-64+98.
WANG J, DING H, ZHOU H. Study on surface modification of barite [J]. *China Powder Science and Technology*, 2017, 23(2): 62-64+98.
- [18] 周红,丁浩,沈凯.重晶石表面疏水改性对表面能与颗粒分散性的影响 [J]. *化工矿物与加工*, 2015, 44(5): 11-12+40.
ZHOU H, DING H, SHEN K. Impacts of hydrophobic modification of barite surface on surface energy and particle dispersion [J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2015, 44(5): 11-12+40.
- [19] ZHAO G Z, SHI L Y, ZHANG D S, et al. Synergistic effect of nanobarite and carbon black fillers in natural rubber matrix [J]. *Materials & Design*, 2012, 35: 847-853.
- [20] 王友,曾一文,覃康玉,等.硬脂酸-钛酸酯偶联剂改性重质碳酸钙粉体研究 [J]. *无机盐工业*, 2016, 48(6): 38-40.
WANG Y, ZENG Y W, QIN K Y, et al. Study on modification of ground calcium carbonate by stearic acid and titanate coupling agent [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2016, 48(6): 38-40.
- [21] ZHU Y M, WANG Y, SHA L, et al. Design of antibacterial polyethylene terephthalate masterbatch functionalized by modified nano-Mg(OH)₂ [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135: 46755.
- [22] 刘春琦,马天,李钊,等.天然矿物的机械力化学活化改性研究进展 [J]. *金属矿山*, 2021(10): 75-81.
LIU C Q, MA T, LI Z, et al. Research progress in the mechanochemical activation and modification of natural minerals [J]. *Metal Mine*, 2021(10): 75-81.

- [23] 徐波,王树林,李来强,等. 固体颗粒的结构演化与机械力化学效应[J]. 物理学报,2012,61(9):1-5.
XU B, WANG S L, LI L Q, et al. Structure evolution of solid particles and mechano-chemical effect[J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(9): 1-5.
- [24] 方伟,屠宇迪,严俊,等. 机械力化学法超疏水改性叶蜡石的研究[J]. 非金属矿,2011,34(4):23-25.
FANG W, TU Y D, YAN J, et al. Study on ultra-hydrophobic modification of pyrophyllite by mechanochemical method[J]. Non-Metallic Mines, 2011, 34(4): 23-25.
- [25] LI L L, HANG J Z, SHI L Y. Surface modification of barite nanoparticles using stearate[J]. Journal of Shanghai University (English Edition), 2009, 13(4): 296-300.
- [26] 武靖轩,李解,林嘉威,等. 红外拟合光谱分析微波对重晶石浮选的影响机理[J]. 光谱学与光谱分析,2021,41(10):3083-3091.
WU J X, LI X, LIN J W, et al. Influence mechanism of microwave on barite flotation based on infrared fitting spectrum analysis[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(10): 3083-3091.
- [27] YING W, YEH J T, YUE T J, et al. Surface modification of superfine tourmaline powder with titanate coupling agent[J]. Colloid and Polymer Science, 2006, 284(12): 1465-1470.
- [28] 胡春艳,周志明,刘兴隆. 硬脂酸系列对天然重晶石粉末的表面改性[J]. 应用化工,2010,39(2):237-239.
HU C Y, ZHOU Z M, LIU X L. Series of stearic acid surface-modified natural barite powder[J]. Applied Chemical Industry, 2010, 39(2): 237-239.
- [29] ACAR I, ACISLI O. Mechano-chemical surface modification of calcite by wet-stirred ball milling[J]. Applied Surface Science, 2018, 457: 208-213.
- [30] 邓丽荣,王晓刚,华小虎,等. 机械粉碎法制备 β -SiC纳米粉体及其特性分析[J]. 中国粉体技术,2022,28(1):62-67.
DENG L R, WANG X G, HUA X H, et al. Preparation and characterization of β -SiC nano-powders by mechanical crushing method[J]. China Powder Science and Technology, 2022, 28(1): 62-67.
- [31] XU J L, REN S B, KANG C H, et al. Study on the ball milling modification of attapulgite[J]. Materials Research Express, 2020, 7(11): 115006.
- [32] 谢安建,朱雪梅,沈玉华,等. 硬脂酸修饰的纳米硫酸钡的制备[J]. 安徽大学学报(自然科学版),2006,30(4):70-74.
XIE A J, ZHU X M, SHEN Y H, et al. The preparation of nanosized BaSO₄ particles modified with stearic acid[J]. Journal of Anhui University (Natural Science Edition), 2006, 30(4): 70-74.