

CaCO₃/硅灰石复合材料制备及其疏水性能研究

张俊¹, 王余莲¹, 谭瑞林¹, 王琪浩¹, 朱益斌¹, 刘珈伊¹, 时天骄¹, 林永瑾¹, 田伊笛¹, 苏德生², 袁志刚¹

1. 沈阳理工大学, 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110159;
2. 辽宁省超高功率石墨电极材料专业技术创新中心, 辽宁 丹东 118000

中图分类号: TD985; TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)04-0094-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.04.011

摘要 以天然硅灰石为原料, 采用一步碳化法制得 CaCO₃/硅灰石(W@C)复合材料, 并对其表面进行有机改性。采用 BET、XRD、SEM、FT-IR 和 TG-DSC 等表征复合材料的比表面积以及改性前后产物的物相组成、形貌、基因和热稳定性。结果表明: 当 CaO 添加量为 25%、碳化温度为 15 °C、CO₂ 流速为 0.08 m³/h、聚乙二醇用量为 4.37 g/L 时, 可制得比表面积为 15.28 m²/g 的 W@C 复合材料, 其比表面积比天然硅灰石提高了 500%。W@C 复合材料未改性时, 接触角为 19.37°, 活化指数为 0; 采用 1.5% 硬脂酸钠改性 W@C 复合材料, 接触角和活化指数分别增大至 118.02°, 99.9%, 疏水性能显著提高。硬脂酸钠通过物理吸附包覆在 W@C 复合材料表面。

关键词 硅灰石; CaCO₃/硅灰石复合材料; 一步碳化法; 有机改性

硅灰石(CaSiO₃)是链状结构的硅酸盐, 因其具有高白度、化学惰性、高耐磨性、低吸湿性和高吸油率等优点^[1-4], 被广泛用于塑料、隔热材料、骨科材料和化工等领域^[5-8]。

将未改性的硅灰石直接填充至塑料中会使树脂基复合材料硬度增大, 造成加工设备磨损^[9-11]。若将无机改性后的硅灰石颗粒填充至树脂基复合材料, 既保留了硅灰石的强度, 又使材料与聚合物结合界面得到调节, 从而实现硅灰石矿产资源的高值利用^[12-14]。Wang 等^[15]以 Al₂SiO₅ 对硅灰石进行改性处理, 填充至尼龙 6, 尼龙 6 抗拉强度、弯曲强度可分别提高到 71.65 MPa、106.61 MPa。吴静晰等^[16]采用溶胶-凝胶法, 将硅灰石包覆上纳米级 TiO₂, 在较低填充量下尼龙的拉伸强度增加至 60 MPa; 在 30% 填充量以内, 尼龙的硬度增加至 73 HRC。陈婉婷等^[17]以机械化学法制备了具有互相穿插结构的 SiO₂-硅灰石复合材料,

但工艺流程较复杂。Wang 等^[18]利用非均匀形核法, 将 Sb-SnO₂ 包覆在硅灰石表面, 其白度由 91.7% 降低至 90.5%, 比表面积由 1.41 m²/g 提高至 3.65 m²/g。侯小芳等^[19]以机械化学法制备了 TiO₂-硅灰石环保复合材料, 其白度为 96.6%、遮盖力为 17.97 g/m²。

采用表面无机改性法改性硅灰石过程中, 通过调控改性剂种类和条件, 可增大其比表面积, 但工艺繁琐, 并且机械粉碎过程易使硅灰石棱角锐利, 影响其作为填料的使用效果^[20]。

天然硅灰石属于无机物, 直接加至有机物中, 因二者界面性质差异, 反而导致复合材料性能降低^[21]。若对硅灰石进行有机改性, 有利于提高其与有机聚合物的亲合性、相容性^[22]; 增加与有机聚合物界面之间的结合力和机械性能。张文治等^[23]采用 DL-411-A 改性硅灰石, 其在白油中的黏性降低至 0.2 Pa·s。付鹏等^[24]利用偶联剂改性硅灰石, 并填充至尼龙 1212 中,

收稿日期: 2022-07-19

基金项目: 国家自然科学基金(51804200); 沈阳理工大学创新创业训练计划项目(202110144113)

作者简介: 张俊(1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为矿物粉体表面改性研究, E-mail: zjw97497729@163.com。

作者简介: 王余莲(1986—), 女, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向为矿物材料制备及其应用基础研究, E-mail: ylwang0908@163.com。

其拉伸强度、弯曲强度提高了 11%、64%。冉霞等人^[25]将 KH-570 与硬脂酸作为复合改性剂用于改性硅灰石,当填充量为 45% 时,其弯曲强度为 30.42 MPa、弯曲模量 1 531.54 MPa。Sergey 等^[26]采用不同偶联剂(KH-550、Penta-1006、OTS)对硅灰石进行表面有机改性,改性后 UHMWPE 基复合材料的屈服强度提高了 1.3 倍,弹性模量提高了 1.8 倍。杨勇^[27]利用化学沉淀法制备 Sb₂O₃-硅灰石复合材料,并填充至 PA6 体系中,其抗拉强度、弯曲强度分别增加至 64.8 MPa、88 MPa,垂直燃烧达到 V-0 级。徐昊等^[28]利用 KH-570 对硅灰石进行表面有机改性,改性后其接触角为 109.18°,活化指数为 99.97%,但对改性剂预处理加入大量无水乙醇成本较高,不易于工业化生产。

综上所述,硅灰石复合材料的改性及应用研究较多^[29],但缺乏无机与有机表面改性相结合的系统研究。

本文采用一步碳化法制得 W@C 复合材料,采用硬脂酸钠进行干法改性,主要研究 CaO 用量(以硅灰石固体质量分数计)、碳化温度、CO₂ 流速和 PEG 用量对 W@C 复合材料比表面积影响,并对复合材料进行表面有机改性研究。

1 试验

1.1 原料

天然硅灰石(-15 μm, CaO 含量 48.3%、SiO₂ 含量 51.7%),辽宁省调兵山市;氧化钙(CaO, a/AR),天津市大茂化学试剂厂;聚乙二醇(PEG),国药集团化学试剂有限公司;硅烷偶联剂(KH-550、KH-570)、硬脂酸锌(C₃₆H₇₂O₄Zn, 简称 YZSX)、硬脂酸钠(C₁₇H₃₅COONa, 简称 YZSN),分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;二氧化碳(CO₂),抚顺嘉和气体有限公司;去离子水,自制。

1.2 CaCO₃/硅灰石复合材料的制备

将不同用量 CaO 与 80 °C 去离子水混合,消化 1 h,制得石灰乳液。将上述石灰乳液与 200 mL 去离子水混合,并加入 50 g 硅灰石,不同温度下搅拌,通入不同流速的 CO₂ 气体至混合溶液中,进行碳化反应。碳化反应初期,加入不同用量聚乙二醇作为分散剂。当碳化溶液 pH 值为 7 ± 0.5 时,反应结束,经抽滤、干燥,制得产物。

1.3 CaCO₃/硅灰石复合材料的改性

取 10 g W@C 复合材料置于 100 mL 烧杯中,密封

后放于 80 °C 水浴锅中。取一定量不同种类改性剂(硬脂酸钠、硬脂酸钠、KH-550、KH-570)置于烧杯中,加入适量无水乙醇,搅拌使其溶解,得到不同改性剂溶液。将 W@C 复合材料加入至上述溶液,恒温搅拌 40 min。反应结束,将产物置于 110 °C 烘箱中干燥 6 h。

1.4 CaCO₃/硅灰石复合材料的表征

取 2 g(精确至 ± 0.001 g)改性 W@C 复合材料,研磨均匀,置于盛有 100 mL 去离子水的烧杯中,超声震荡 5 min,搅拌 2 min,在同温度下放置 30 min。观察烧杯中出现分层后刮去水溶液表面的粉体,将沉入烧杯底部的粉体过滤,移入恒温箱,105 °C 干燥,当质量不再发生变化,对其称量,计算活化指数。公式如下:

$$H = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \quad (1)$$

式中:H 为活化指数,%;m₁ 为投入物料质量,g;m₂ 为沉入烧杯底的物料质量,g。

1.5 测试与表征

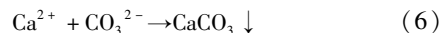
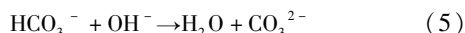
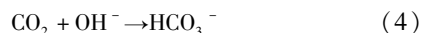
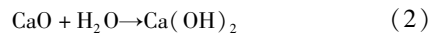
采用美国康塔 NOVA 1000e 型分析仪(BET)测定比表面积;利用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD),检测物相结构,Cu-Kα 辐射(λ = 0.15 nm);借助日立 SN-3400N 型扫描电子显微镜(SEM),观察产物形貌、粒径;采用德国耐驰科学仪器 STA 449 F3 型同步热分析仪(TG-DSC)测定样品的热重-差扫描量热分析曲线;利用美国 PerkinElmer 公司的 Spectrum One 型仪器(FT-IR)检测表面基团,波长范围:透射为 680 ~ 4 800 nm,反射为 700 ~ 2 500 nm;借助北京哈科试验仪器厂 HARKE-SPCA 型接触角测试仪测得接触角。

2 结果与讨论

2.1 CaCO₃/硅灰石复合材料制备过程研究

2.1.1 CaO 用量的影响

CaCO₃/硅灰石复合材料制备过程是以 Ca(OH)₂ 悬浮液作为钙源,空气和 CO₂ 作为气源。Ca(OH)₂-H₂O-CO₂ 体系中,主要化学反应如下:



固定碳化温度 15 °C、CO₂ 流速 0.08 m³/h, 探究 CaO 用量对 W@C 复合材料制备的影响, 结果如图 1 所示。

图 1 为 CaO 用量(以硅灰石固体质量分数记)对 W@C 复合材料比表面积的影响曲线。由图 1 可知, CaO 用量为 0 ~ 25% 时, W@C 复合材料比表面积增速较快, 由 2.74 m²/g 增加至 12.80 m²/g。这是由于在碳化反应中, 随着 CaO 用量增加, Ca(OH)₂ 悬浮液浓度增大, 其过饱和度增大, 有利于增加晶体成核和生长速率; 同时也有利于 CaCO₃ 包覆硅灰石, 获得比表面积更大的复合粒子。CaO 用量为 25% ~ 40% 时, W@C 复合材料的比表面积增速明显减缓。这可能是由于 CaO 用量过高, Ca(OH)₂ 悬浮液黏度过大, 使 CO₂、OH⁻、Ca²⁺ 等离子的传质速率降低, 且硅灰石颗粒表面在高浓度体系下易形成纳米级 CaCO₃ 膜^[30], 比表面积不易于增加。故适宜的 CaO 用量为 25%。

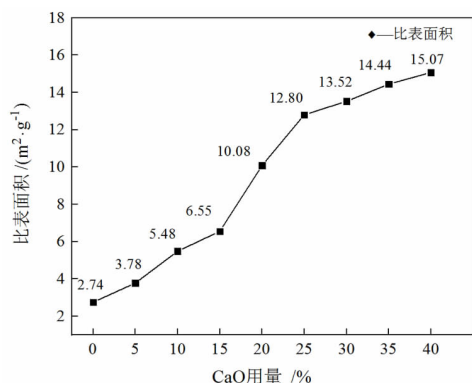
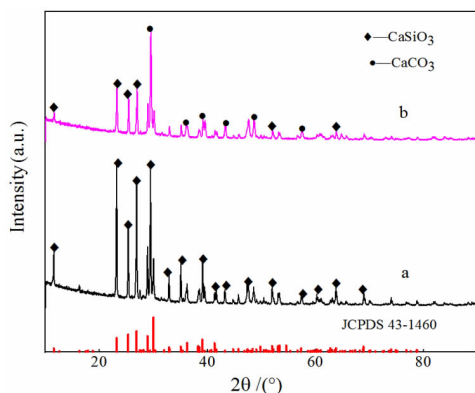


图 1 CaO 用量对 CaCO₃/硅灰石复合材料比表面积影响的曲线

Fig. 1 Influence curve of CaO dosage on specific surface area of CaCO₃/wollastonite composites



(a) natural wollastonite; (b) CaCO₃/wollastonite composite

图 2 天然硅灰石与 CaCO₃/硅灰石复合材料的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of Wollastonite and CaCO₃/wollastonite composites

图 2 为天然硅灰石与 W@C 复合材料的 XRD 图谱, 由图 2(a) 可知, CaO 用量为 25% 时, 分别在 2θ = 11.47°、23.09°、25.24°、26.78°、29.35°、28.81°、32.79°、34.97°、38.99°、47.26° 处出现衍射峰, 与 CaSiO₃ 标准峰 (JCPDS 43 - 1460) 一致, 表明原矿为 CaSiO₃。由图 2(b) 可知, 2θ = 29.48°、36.04°、39.49°、43.23°、47.56°、48.54°、57.47° 的特征峰对应 CaCO₃ 标准峰 (JCPDS 88 - 1807), 表明所得产物为 CaCO₃/硅灰石复合材料。

2.1.2 碳化温度的影响

碳化反应中, 碳化温度对包覆效果影响较大, 固定 CaO 用量 25%、CO₂ 流速 0.08 m³/h, 探究碳化温度对 W@C 复合材料制备的影响, 结果如图 3 所示。

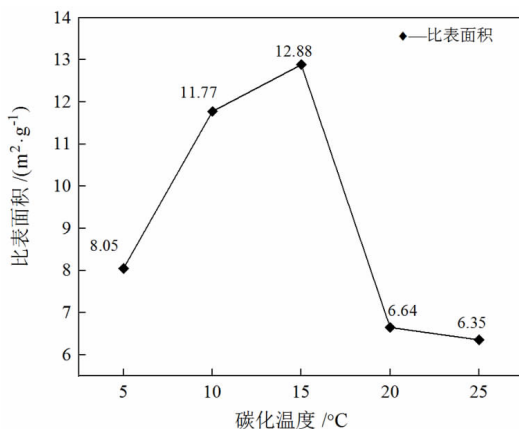


图 3 碳化温度对 CaCO₃/硅灰石复合材料比表面积影响的曲线

Fig. 3 Influence curve of carbonization temperature on specific surface area of CaCO₃/wollastonite composites

从图 3 可以得出, 碳化温度为 5 ~ 15 °C 时, W@C 复合材料比表面积随温度升高逐渐增大。15 °C 时, W@C 复合材料比表面积达到最大值 12.88 m²/g。碳化温度为 15 ~ 25 °C 时, W@C 复合材料比表面积随温度升高呈逐渐下降趋势。5 ~ 15 °C 时随着温度升高, 包覆效率提高, 比表面积增大。15 ~ 25 °C 时随着温度升高, 氢氧化钙溶解度降低, 导致钙源减少, 硅灰石表面 CaCO₃ 也相应减少, 比表面积减小。因此, 选择适宜的碳化温度为 15 °C。

2.1.3 CO₂ 流速的影响

固定 CaO 用量 25%、碳化温度 15 °C, 探究 CO₂ 流速对 W@C 复合材料制备的影响, 结果见图 4 所示。

观察图 4 可知, 当 CO₂ 流速由 0.02 m³/h 增加至

0.08 m³/h, W@C 复合材料比表面积也随之增大。在一定范围内, CO₂ 流速加快, 其在体系的传质速率提高, 反应速率加快, 导致悬浮液中产生大量 CaCO₃ 晶核, 有利于硅灰石粒子表面包覆更多纳米 CaCO₃ 粒子。CO₂ 流速为 0.08 ~ 0.14 m³/h 时, W@C 复合材料比表面积随流速增加呈缓慢下降趋势。由于 CO₂ 流速过快, 导致部分硅灰石表面 CaCO₃ 脱落, 比表面积略有减小^[31]。因此, 适宜 CO₂ 流速为 0.08 m³/h。

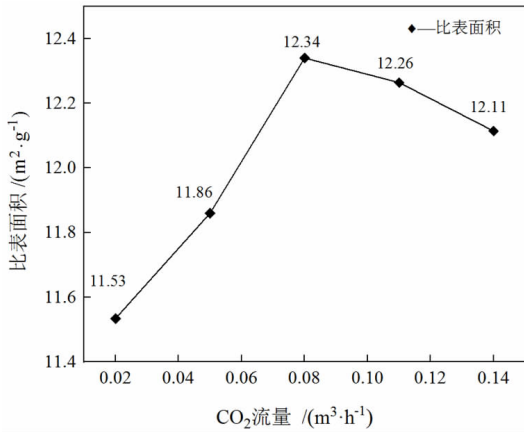


图4 CO₂ 流速对 CaCO₃/硅灰石复合材料比表面积影响的曲线

Fig. 4 Influence curve of CO₂ flow rate on the specific surface area of CaCO₃/wollastonite composites

2.1.4 PEG 用量的影响

固定 CaO 用量 25%、碳化温度 15 °C、CO₂ 流速 0.08 m³/h, 研究 PEG 用量对 W@C 复合材料制备的影响, 结果如图 5 所示。

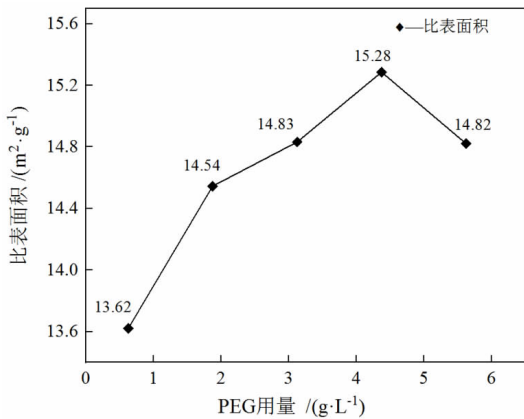


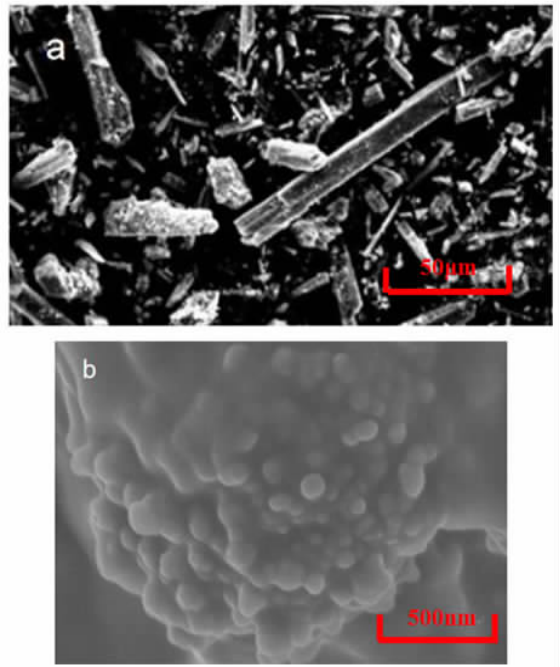
图5 PEG 对 CaCO₃/硅灰石复合材料比表面积影响的曲线
Fig. 5 Influence curve of PEG on the specific surface area of CaCO₃/wollastonite composites

观察图 5 可知, PEG 用量为 0.62 ~ 4.37 g/L 时, W@C 复合材料比表面积随 PEG 用量增加逐渐提高。PEG 用量为 4.37 ~ 5.62 g/L 时, PEG 用量增加 W@C 复合材料比表面积有所减小。由于碳化反应中加入 PEG, 会阻隔离子迁移与吸附, 抑制纳米 CaCO₃ 晶体生长^[32]。因此, 适宜 PEG 用量为 4.37 g/L。

综上, 当 CaO 用量 25%、碳化温度 15 °C、CO₂ 流速 0.08 m³/h、PEG 用量 4.37 g/L 时, 所得 W@C 复合材料的比表面积为 15.28 m²/g。

2.1.5 CaCO₃/硅灰石复合材料 SEM 分析

对适宜条件下所得 W@C 复合材料进行 SEM 分析, 结果如图 6 所示。



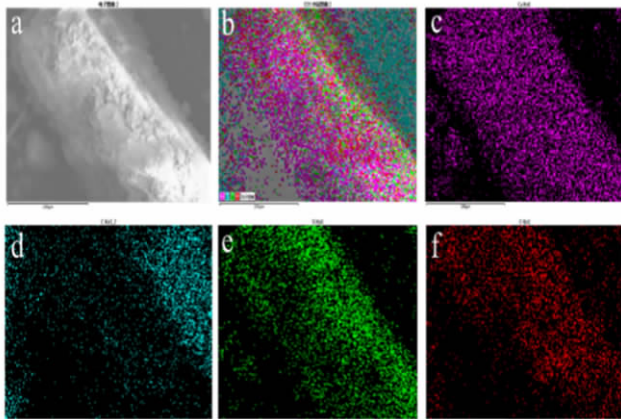
(a) Wollastonite before coating; (b) CaCO₃/wollastonite composite particles after coating

图6 CaCO₃/硅灰石复合材料包覆前后的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of CaCO₃/wollastonite composites before and after coating

从图 6(a) 可以看出, 硅灰石呈长柱状, 颗粒大小存在差异, 大量晶体边缘棱角突出。由图 6(b) 可知, 硅灰石表面明显包覆类球形纳米级 CaCO₃ 粒子。

从图 7 可观察到, Ca、C、O 等元素在硅灰石粒子表面分布较均匀, 这说明了纳米级 CaCO₃ 粒子较均匀地包覆在硅灰石粒子表面上。



(a) (b) Surface scanning area map and scanning area element distribution map of $\text{CaCO}_3/\text{wollastonite}$ composite; particle surface scanning area (c), (d), (e), (f) the element distribution map of Ca, O, C and Si, respectively

图7 $\text{CaCO}_3/\text{硅灰石}$ 复合材料表面扫描区域及元素分布

Fig. 7 Surface scanning area and element distribution of $\text{CaCO}_3/\text{wollastonite}$ composites

对图8中W@C复合材料进行EDS点扫描分析,结果如表1所示,质量分数(%)分别为:C 17.47, O 52.37, Si 2.65, Ca 27.51;原子百分比(%):C 26.40, O 59.42, Si 1.71, Ca 12.46。包覆后W@C复合材料点扫描区域中Si元素含量较低, Ca元素含量降低, O、C元素含量较多,说明点扫描区域内 CaSiO_3 含量较少且 CaCO_3 含量较多,表明纳米 CaCO_3 将硅灰石包覆较完全。

电子图像 3

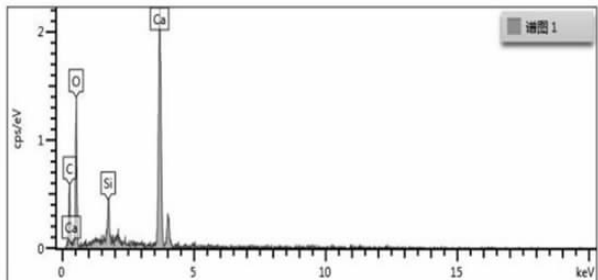
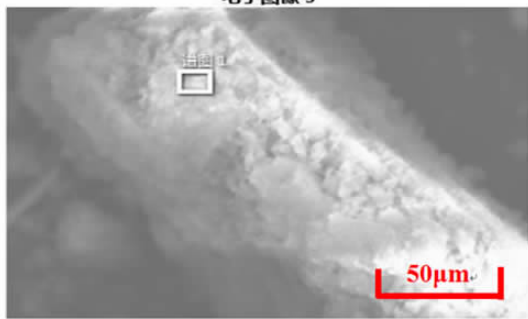


图8 $\text{CaCO}_3/\text{硅灰石}$ 复合材料的SEM-EDS图

Fig. 8 SEM-EDS diagram of $\text{CaCO}_3/\text{wollastonite}$ composites

表1 $\text{CaCO}_3/\text{硅灰石}$ 复合材料点扫描区域的元素含量

Table 1 Elemental contents in point scanning region of $\text{CaCO}_3/\text{wollastonite}$ composites

Element	Quality score/%	Atomic ratio/%
C	17.47	26.40
O	52.37	59.42
Si	2.65	1.71
Ca	27.51	12.46

2.2 $\text{CaCO}_3/\text{硅灰石}$ 复合材料表面改性研究

2.2.1 改性剂种类对改性效果的影响

固定改性剂用量1.5%、改性温度80℃、改性时间40 min,探究改性剂种类对W@C复合材料表面改性效果的影响,结果如表2所示。

由表2可知,经KH-570、KH-550改性后W@C复合材料活化指数趋近于0,表明疏水性能较差,表面改性效果不理想。相较于硬脂酸锌、KH-570、KH-550,经硬脂酸钠改性后其接触角和活化指数均最大,分别为118.02°和99.9%,表明改性后W@C复合材料疏水性能提高,表面改性效果较好。综上所述,选择改性剂为硬脂酸钠。

表2 改性剂种类对改性后 $\text{CaCO}_3/\text{硅灰石}$ 复合材料接触角及活化指数的影响

Table 2 Effects of modifier types on contact angle and activation index of modified $\text{CaCO}_3/\text{wollastonite}$ composites

Types of modifiers	Contact angle/(°)	Activation index/%
--	19.37	0
KH-550	23.28	0
KH-570	31.17	0.21
YZSX	112.76	99.70
YZSN	118.02	99.90

2.2.2 硬脂酸钠用量对改性效果的影响

固定改性温度80℃、改性时间40 min,探究硬脂酸钠用量对W@C复合材料表面改性效果的影响,结果如图9所示。

从图9可以看出,改性前W@C复合材料接触角为19.37°,疏水性能较差。

由图10可以得出,硬脂酸钠用量0.5%~1.5%时,改性后W@C复合材料的接触角与活化指数随改性剂用量增加而增大,由于硬脂酸钠用量过少不能将

W@C 复合材料完全包覆,导致 W@C 复合材料改性不完全。根据课题组前期研究成果可知^[33],硬脂酸钠用量 1.5% ~ 3.0% 时,由于亲固基和疏水基的差异,W@C 复合材料表面的硬脂酸钠改性作用不明显,因此接触角与活化指数变化不大。

综上所述,经用量为 1.5% 的硬脂酸钠改性后 W@C 复合材料的接触角为 118.02°,疏水性能提高,表明表面改性效果好。因此,选择硬脂酸钠用量为 1.5%。

未改变其物相结构。

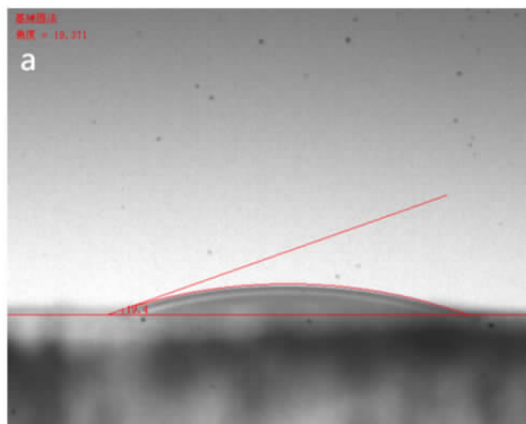


图9 改性前 CaCO₃/硅灰石复合材料的接触角
Fig. 9 Contact angle of CaCO₃/wollastonite composites before modification

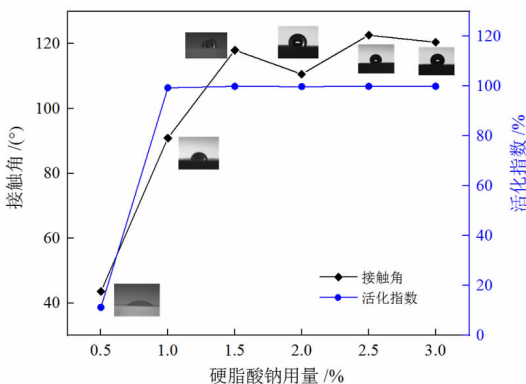


图10 硬脂酸钠用量对改性后 CaCO₃/硅灰石复合材料接触角及活化指数的影响曲线
Fig. 10 Effect of Sodium stearate dosage on contact angle and activation index of modified CaCO₃/wollastonite composites

2.3 改性前后 CaCO₃/硅灰石复合材料性能表征

2.3.1 XRD 分析

由图 11(a)、(b) 改性前后对比可知,改性后 W@C 复合材料的 XRD 图谱无明显变化,且未出现新的衍射峰,表明硬脂酸钠在改性 W@C 复合材料过程中并

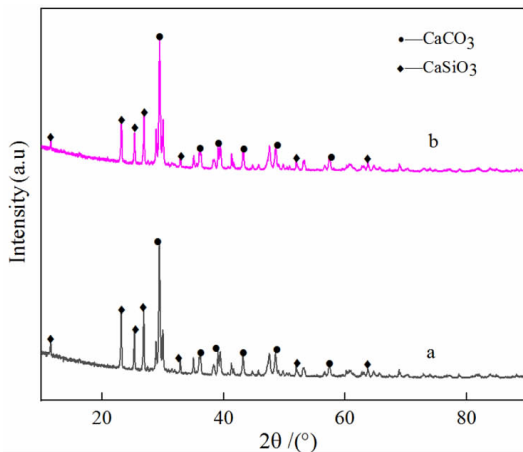


图11 改性前后 CaCO₃/硅灰石复合材料的 XRD 谱
Fig. 11 XRD patterns of CaCO₃/wollastonite composites before and after modification

2.3.2 红外光谱分析

改性前后红外光谱分析如图 12(a)、(b) 所示,曲线 b 具有典型 W@C 复合材料的红外光谱特征。872 cm⁻¹、1 410 cm⁻¹ 处对应 W@C 复合材料的碳酸根 (CO₃²⁻) 的吸收特征峰;2 920 cm⁻¹ 处对应 C-H 键不对称伸缩振动吸收峰,且吸收峰强度明显增大,这是硬脂酸钠吸附在 W@C 复合材料表面所致。再对改性后 W@C 复合材料进行脱附处理,经脱附处理的样品没有 C-H 键吸收峰,表明硬脂酸钠是以物理吸附的方式包覆在 W@C 复合材料表面,与 XRD 分析结果相符。

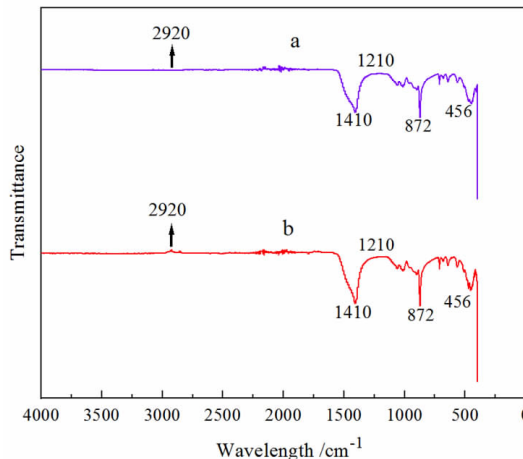
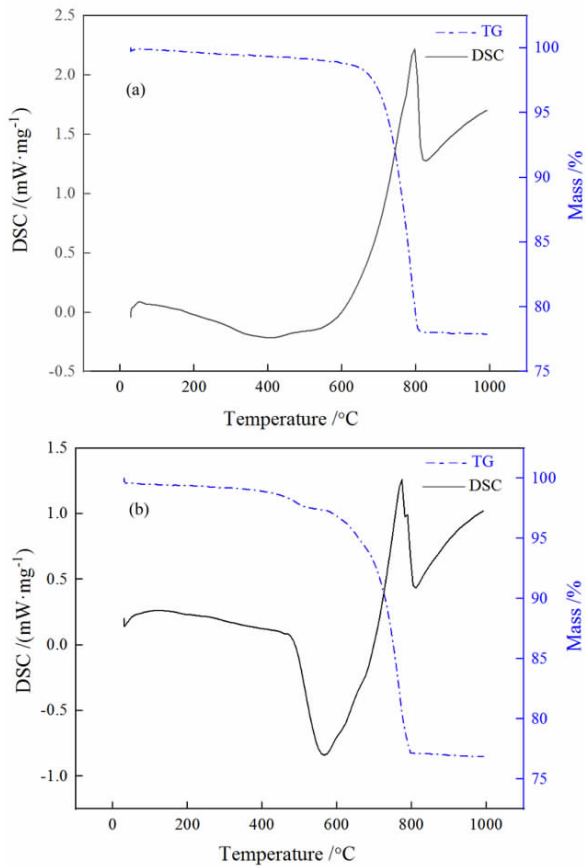


图12 改性前后 CaCO₃/硅灰石复合材料的红外光谱
Fig. 12 Infrared spectra of CaCO₃/wollastonite composites before and after modification

2.3.3 热分析

由图 13(a)可知,改性前 W@C 复合材料 TG 曲线在 590 ~ 820 °C 温度区间内出现失重台阶,失重率约为 20%。DSC 曲线在 590 ~ 820 °C 温度区间出现较强的放热峰,由包覆在硅灰石表面 CaCO₃ 粒子受热分解所致。观察图 13(b)可知,改性后 W@C 复合材料的 TG 曲线在 400 ~ 530 °C 存在失重台阶,这是吸附在 W@C 复合材料表面的硬脂酸钠发生脱附所致。

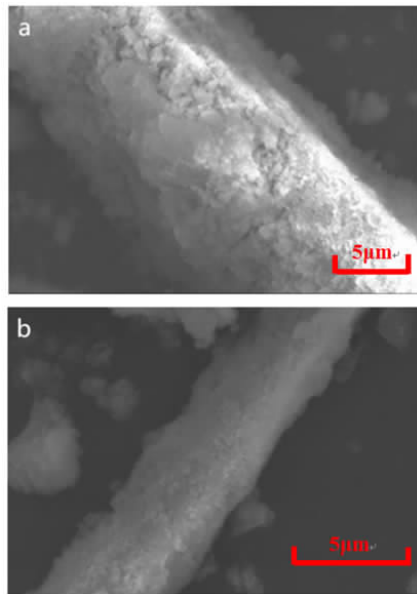


(a) Before modification; (b) After modification

图 13 改性前后 CaCO₃/硅灰石复合材料的 TG - DSC 曲线
Fig. 13 TG - DSC curves of CaCO₃/wollastonite composites before and after modification

2.3.4 扫描电镜分析

从图 14(a)可以看出,复合材料表面有了一层连续膜,使得其边缘圆润化,尖锐的棱角钝化。由图 14(b)可知,经有机改性后复合材料表面明显有连续的包覆膜。在无机和有机双重包覆膜的作用下,原硅灰石晶体已观察不到原柱面上清晰、细密、连续的解理纹。说明无机 - 有机改性包覆效果良好^[32]。



(a) Before modification; (b) After modification

图 14 硬脂酸钠改性 CaCO₃/硅灰石复合材料前后的 SEM 图像

Fig. 14 SEM images of sodium stearate before and after modification of CaCO₃/wollastonite composites

3 结论

(1) 当 CaO 添加量为 25%、碳化温度为 15 °C、CO₂ 流速为 0.08 m³/h、PEG 用量为 4.37 g/L 时,获得比表面积为 15.28 m²/g 的 W@C 复合材料,与天然硅灰石相比,其比表面积提高了 500%。

(2) 采用硬脂酸钠作为改性剂且其用量为 1.5% 时,改性后的 W@C 复合材料接触角为 118.02°,活化指数为 99.9%。

(3) 硬脂酸钠通过物理吸附包覆在 W@C 复合材料表面。

参考文献:

[1] 陶勇. 硅灰石表面改性研究现状与应用进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2008(6): 9 - 12 + 18.
TAO Y. Current status of the surface modification of wollastonite and its application progress [J]. Chinese Journal of nonmetallic Minerals Industry, 2008(6): 9 - 12 + 18.

[2] 王泽红, 周鸭羊, 宁国栋, 等. 高长径比硅灰石制备及机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2015(1): 49 - 53.
WANG Z H, ZHOU Y Y, NING G D. Study on the preparation of high aspect ratio wollastonite and its mechanism [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2015(1): 49 - 53.

[3] 苑金生. 硅灰石的开发利用及其市场动向[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2007(6): 56 - 57.
YUAN J S. Development and utilization of wollastonite and its market trends [J]. China Non - Metallic Mineral Industry Guide, 2007(6):

- 56-57.
- [4] 欧阳友和. 我国硅灰石矿产资源及勘查开发现状和发展建议[J]. 山东国土资源, 2020, 36(12): 26-31.
OUYANG Y H. Exploration and development condition and development suggestions of wollastonite mineral resources in China [J]. Shandong Land and Resources, 2020, 36(12): 26-31.
- [5] 汪先三. 硅灰石开发利用及发展趋势[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2016(1): 13-15.
WANG X S. Study on exploitation and development trend of wollastonite [J]. Guide to China's non-metallic mining industry, 2016(1): 13-15.
- [6] 李忠水. 吉林省重要非金属矿产资源地质特征及勘查新进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2018(4): 31-34+60.
LI Z S. Geological characteristics and new advances in prospecting of important non-metallic mineral resources in Jilin Province [J]. Guide to China's non-metallic mining industry, 2018(4): 31-34+60.
- [7] 董全, 张文军. 硅灰石的特性与开发应用[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2005(S2): 33-35.
DONG Q, ZHANG W J. Properties and developing applications of wollastonite [J]. Journal of Liaoning Technical University, 2005(S2): 33-35.
- [8] 宋世坤, 彭鹤松, 李永安, 等. 硅烷改性剂对硅灰石填充 ABS 复合材料的性能影响[J]. 山东工业技术, 2017(21): 244-245.
SONG S K, PENG H S, LI Y A, et al. Effect of silane modifier on the properties of wollastonite filled ABS composites [J]. Shandong Industrial Technology, 2017(21): 244-245.
- [9] 王鉴, 马震, 孟庆明, 等. 硅灰石的表面改性及应用[J]. 当代化工, 2016, 45(10): 2296-2298.
WANG J, MA Z, MENG Q M, et al. Research on modification and application of wollastonite [J]. Contemporary Chemical Industry, 2016, 45(10): 2296-2298.
- [10] 田海山, 刘立新, 孙志明, 等. 西藏班戈湖水菱镁的矿热分解特性[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(2): 317-322.
TIAN H S, LIU L X, SUN Z M, et al. Thermal decomposition characteristics of hydromagnesite from Bangor Lake in Tibet [J]. J. Chin. Ceram. Soc, 2017, 45(2): 317-322.
- [11] 毋伟, 陈建峰, 屈一新, 等. 硅烷偶联剂的种类与结构对二氧化硅表面聚合物接枝改性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2004(5): 570-575.
WU W, CHEN J F, QU Y X, et al. Influence of the kinds and structure of silane coupling agent on polyme grafting modification of the ultra-fine silicon dioxide surface [J]. J. Chin. Ceram. Soc, 2004(5): 570-575.
- [12] 崔嵬, 任天宇, 陈婉婷, 等. 机械研磨制备硅灰石-SiO₂复合颗粒及其表征[J]. 非金属矿, 2016, 39(5): 14-16+48.
CUI W, REN T Y, CHEN W T, et al. Preparation and characterization of wollastonite-SiO₂ composite particles by mechanical grinding method [J]. Non-metallic Minerals, 2016, 39(5): 14-16+48.
- [13] 林浩, 管俊芳, 杨文, 等. 硅灰石资源及加工应用现状分析[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2009(2): 24-26+45.
LIN H, GUAN J F, YANG W, et al. Analysis of wollastonite production application [J]. China Nonmetallic Mining Industry Guide, 2009(2): 24-26+45.
- [14] 李醇. 硅灰石的研究与应用进展[J]. 化工矿物与加工, 2004(4): 1-4.
LI Y. Development in utilization and research of wollastonite [J]. Industrial Minerals and Processing, 2004(4): 1-4.
- [15] WANG C, ZHENG S, WANG H. Evaluation of mechanical properties of polyamide 6 (PA6) filled with wollastonite and inorganic modified wollastonite [J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 217-219: 522-525.
- [16] 吴静娴, 梁化强, 欧雪梅, 等. TiO₂ 包覆硅灰石及其填充 PA1010 复合材料的性能研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2012, 35(11): 1519-1522.
WU J X, LIANG H Q, OU X M, et al. Study on the property of TiO₂ coated wollastonite and PA1010 composite filled by it [J]. Journal of Hefei University of Technology, 2012, 35(11): 1519-1522.
- [17] 陈婉婷. 硅灰石表面包覆二氧化硅复合颗粒制备与表征[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2015.
CHEN W T. Preparation of amorphous silica/wollastonite composite particles and its representation [D]. Anshan: Liaoning University of Science and Technology, 2015.
- [18] WANG C, WANG D, YANG R, et al. Preparation and electrical properties of wollastonite coated with antimony-doped tin oxide nanoparticles [J]. Powder Technology, 2019, 342: 397-403.
- [19] 侯小芳, 张永华, 丁华, 等. 机械化学法制备的环保型硅灰石@TiO₂复合颗粒[J]. 颗粒学, 2017(40): 105-112.
HOU X F, ZHANG Y H, DING H, et al. Environmentally friendly wollastonite@TiO₂ composite particles prepared by a mechano-chemical method [J]. Particology, 2017(40): 105-112.
- [20] 赵宇龙, 沈上越, 苏芳, 等. 硬脂酸改性硅灰石机理的红外光谱研究[J]. 矿产保护与利用, 2003(2): 17-20.
ZHAO Y L, SHEN S Y, SU FANG, et al. The infrared spectrum study on modified mechanism by stearic acid for wollastonite [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2003(2): 17-20.
- [21] 杜高翔, 郑水林, 李杨, 等. 超细水镁石的硅烷偶联剂表面改性[J]. 硅酸盐学报, 2005(5): 659-664.
DU G X, ZHENG S L, LI Y, et al. Surface modification of ultra-fine brucite powder by silane coupling agent [J]. J. Chin. Ceram. Soc, 2005(5): 659-664.
- [22] MEHIEDDINE BOUATROUS, FERHAT BOUZERARA, ARVIND K. BHAKTA, et al. A modified wet chemical synthesis of wollastonite ceramic nanopowders and their characterizations [J]. Ceramics International, 2020, 46(8): 12618-12625.
- [23] 张文治, 章文贡, 汤永艳, 等. 硅灰石的偶联活化改性研究[J]. 塑料, 2005(1): 69-72+5.
ZHANG W Y, ZHANG W G, TANG Y Y, et al. Coupling activation modification of wollastonite powder [J]. Plastics, 2005(1): 69-72+5.
- [24] 付鹏, 崔喆, 于艺博, 等. 硅灰石填充改性尼龙 1212 复合材料的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(4): 154-157.
FU P, CUI Z, YU Y B, et al. Preparation of nylon 1212/wollastonite composites [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(4): 154-157.
- [25] 冉霞, 刘黎, 何勤军, 等. KH-570/硬脂酸复合改性硅灰石及填充聚丙烯研究[J]. 非金属矿, 2021, 44(2): 34-37.
RAN X, LIU C, HE Q J, et al. Study on KH-570/stearic acid composite modification wollastonite and filled polypropylene [J]. Nonmetallic minerals, 2021, 44(2): 34-37.

- [26] SERGEY V, PANIN, HUANG Q T, VLADISLAV O ALEXNKO, et al. Design of wear - resistant UHMWPE - based composites loaded with wollastonite microfibers treated with Various Silane Coupling Agents [J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(13).
- [27] 杨勇,王奥兰,毋伟,等. 硅灰石 - 三氧化二锑复合颗粒的制备及在 PA6 中的应用研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2014, 28(6): 1302 - 1308.
YANG Y, WANG A L, WU W et al. The preparation of wollastonite - antimony trioxide composite particles and its application in PA6 [J]. *Journal of Chemical Engineering in Colleges and Universities*, 2014, 28(6): 1302 - 1308.
- [28] 徐昊,杨云川,王余莲,等. 硅灰石表面有机改性及性能表征 [J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(4): 117 - 123.
XU H, YANG Y C, WANG YL, et al. Surface organic modification and characterization of wollastonite [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(4): 117 - 123.
- [29] 陈晓龙,于福家,丛国龙,等. 硅灰石表面改性及其在天然橡胶中的应用 [J]. *非金属矿*, 2020, 43(5): 8 - 10.
CHEN X L, YU F J, CONG G L, et al. Wollastonite surface modification and its application in natural rubber [J]. *Nonmetallic Minerals*, 2020, 43(5): 8 - 10.
- [30] 郝增恒. 纳米碳酸钙包覆微米硅灰石复合材料的研究及其在聚丙烯中的应用 [D]. 重庆:重庆大学, 2004: 17 - 47.
HAO Z H. Study of the composite particle of wollastonite coated by nano - CaCO_3 and application of it in PP [D]. Chongqing: Chongqing University, 2004: 17 - 47.
- [31] 郝增恒,卢健,盖国胜,等. 纳米碳酸钙包覆微米硅灰石复合矿物颗粒研究 [J]. *非金属矿*, 2003(6): 19 - 20.
HAO Z H, LU J, GAI G S, et al. Study of the composite particle of micron wollastonite composite mineral particle coated by nano - CaCO_3 [J]. *Nonmetallic Minerals*, 2003(6): 19 - 20.
- [32] 单传省. 纳米 SiO_2 /硅灰石复合粒子的制备及其在聚丙烯 (PP) 中的应用研究 [D]. 成都:成都理工大学, 2012.
SHAN C S. Preparation of nano - SiO_2 /wollastonite composite particles and application in polypropylene (PP) [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2012.
- [33] 王余莲,印万忠,李闯,等. 碱式碳酸镁的表面有机改性及性能表征 [J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(1): 120 - 127.
WANG Y L, YIN W Z, LI C, et al. Surface organic modification and characterization of hydromagnesite [J]. *J. Chin. Ceram. Soc*, 2020, 48(1): 120 - 127.