



硅烷偶联剂改性绢云母及其在天然橡胶中的应用

郑奎^a, 张士秋^b, 刘伟军^b, 冯启明^b, 王维清^b

(西南科技大学 a. 分析测试中心; b. 环境与资源学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 为了提高绢云母改性效果及工业应用价值, 采用硅烷偶联剂 KH-550 对绢云母粉体进行改性, 并对工艺条件进行研究, 通过润湿接触角、水杨醛-乙醇显色、红外光谱、橡胶制品力学性能和扫描电镜等分析和表征 KH-550 对绢云母粉体的改性效果。结果表明, 改性绢云母最适宜条件为 KH-550 质量分数为 1.6%, 温度 100 ℃, 改性后, KH-550 以化学键合作用为主附着于绢云母表面, 以改性绢云母作橡胶填料, 能改善橡胶制品的力学性能, KH-550 改性绢云母因其片状晶形和特殊表面性质适合作硫化橡胶的补强填料。

关键词: 绢云母; 硅烷偶联剂; 表面改性; 硫化橡胶

中图分类号: P578.959; TQ33

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2016)03-0067-06

Surface modification of sericite by silane coupling agent and application in natural rubber

ZHENG Kui^a, ZHANG Shiqiu^b, LIU Weijun^b,
FENG Qiming^b, WANG Weiqing^b

(a. Analytical and Testing Center; b. College of Environmental Engineering and Resources, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: In order to improve the effect of modified sericite and industrial application value, the research of surface modification of sericite by silane coupling agent (KH-550) and the technological conditions were investigated. Wetting contact angle, salicylaldehyde-ethanol chromogenic reaction, FT-IR, the rubber mechanical properties and SEM were used to analyze and characterize modified sericite by KH-550. The results indicate that the most appropriate condition of KH-550 concentration is 1.6% (mass fraction), and the treatment temperature is 100 ℃, KH-550 is adsorbed on the sericite surface by chemical bond, and the mechanical properties of rubber is improved with the modified sericite as rubber filler. Therefore, the crystal shape and surface

properties of the surface modification of sericite by KH-550 is suitable for special vulcanized rubber reinforcing filler.

Keywords: sericite; silane coupling agent; surface modification; vulcanized rubber

近年来, 随着国民经济的迅速发展, 橡胶、塑料等高分子材料得以广泛应用。由于石化原材料价格和产品质量要求的不断提高, 因此采用无机非金属作为填料和增强剂成为主要研究方向^[1-2]。学者研究的无机非金属矿物填料主要有碳酸钙、绢云母、高岭土和硅灰石等, 其中绢云母作为无机填料被广泛应用于橡胶、塑料、涂料等领域^[3-5]。

绢云母是一种细小的鳞片状白云母, 化学式为 $KAl_2 [AlSi_3O_{10}](OH)_2$, 属于 2:1 型层状结构硅酸盐矿物, 具有耐磨、耐高温、耐酸碱等特性^[6]。绢云母作为无机填料, 不仅可以降低橡胶的生产成本, 而且因其特殊晶形可以提高产品的物理性能。天然绢云母表面为亲水性, 与橡胶相容性较差, 如直接添加将造成分散不均, 在橡胶中产生应力集中现象, 从而降低橡胶制品的力学性能^[7-8], 因此, 需对其进行表面改性, 以提高表面疏水性和亲有机性, 降低颗粒间内聚力, 改善特殊晶形矿物填料在橡胶中的分散性, 从而改善橡胶制品的力学性能。

目前, 硅烷偶联剂是应用较为广泛的表面改性剂, 适用于不同有机高分子和无机矿物填料复合体系^[9-11]。绢云母经表面改性后, 其表面可与有机物形成良好的相容性, 从而改善橡胶制品的性能。张敬阳等^[12]采用硅烷偶联剂对超细绢云母进行表面化学改性, 并利用红外光谱和扫描电镜比较不同改性方法的改性效果, 实验结果表明, 有机溶剂法的改性效果优于干法, 从而较大的改善了改性绢云母的性能。

四川冕宁县绢云母矿石资源丰富, 但处于变卖原矿石的初始阶段, 尚未进行深加工开发利用, 造成了资源的浪费。本文中拟采用硅烷偶联剂 KH-550 作为改性剂, 对其进行改性工艺条件实验, 达到综合利用绢云母和实现工业应用价值的目的。

硅烷偶联剂改性绢云母的研究已经开展了大量

收稿日期: 2015-07-31, 修回日期: 2016-05-19。

基金项目: 西南科技大学实验技术研究项目 编号: 13syjs-06。

第一作者简介: 郑奎 (1979—) 男, 硕士研究生, 研究方向为矿物分选、矿物材料及二次资源综合利用。E-mail: zhengkui@swust.edu.cn。

工作,但是绢云母改性后测试方法及理论研究有限,本文中探索改性剂用量和温度对绢云母改性效果的影响,并采用润湿接触角、水杨醛-乙醇显色、红外光谱、橡胶制品力学性能和扫描电镜等多种测试方法测试改性效果。

1 实验

1.1 原料试剂与设备

原料:绢云母原矿(采自四川冕宁县);天然橡胶(NR,惠州市杨氏橡胶制品厂)。

试剂: γ -氨基丙基三乙氧基硅烷偶联剂(KH-550,南京曙光化工集团有限公司);无水乙醇、冰乙酸(分析纯,成都科龙化工试剂厂);氧化锌(分析纯,科密欧化学试剂公司);硫磺(分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司);抗老化剂RD(工业级,石家庄市百胜化工有限责任公司);促进剂CZ(工业级,石家庄市百胜化工有限责任公司)。

设备:101A-2 电热干燥箱(上海市试验仪器厂);QM-WX4 卧式行星球磨机(南京大学仪器厂);S440 扫描电子显微镜(Leica Cambridge LTD);DSA30 接触角测定仪(德国克吕士);UV-3150 紫外、可见-近红外分光光度计(日本岛津公司);Spectrum One (Version BM)型红外吸收光谱仪(美国PE 仪器公司);160×320 炼胶机(广东省湛江机械厂);QLB-400×400 平板硫化机(上海第一橡机厂);UT-2060 橡胶拉力试验机(台湾优肯科技股份有限公司);LX-A 邵氏 A 硬度计(上海六菱仪器厂);MH-74 阿克隆磨耗试验机(上海非金属试验机厂)。

1.2 绢云母粉体及改性样品制备

经反复提纯获得实验矿样。将所获得的矿样置行星球磨机研磨,至粒径小于 0.038 mm,最终得到绢云母粉体。为了确定矿样的矿物组成,进行 X 射线衍射(XRD)分析。

样品制备:分别量取蒸馏水 40 mL,采用冰乙酸调节 pH=4,加入 100 mg KH-550,常温搅拌水解 1 h 后,按 KH-550 用量为绢云母粉体质量的 1.0%、1.2%、1.4%、1.6%、2.0%,分别加入粒径小于 0.038 mm 的绢云母粉体,搅拌 30 min,低温干燥后,再分别于 80、100、120 °C 恒温干燥箱中恒温处理 30 min,得到不同温度、不同 KH-550 用量的改性绢云母样品。

1.3 润湿接触角测试

将改性绢云母用压片机压制成试样薄片,在薄片上滴加水滴,用接触角测定仪测定试样薄片对水的润湿接触角大小。

1.4 绢云母表面吸附量

KH-550 在绢云母表面吸附量采用水杨醛-乙醇

显色实验测定。分别称取 0.5 g 经硅烷偶联剂改性的改性绢云母,置于不同编号的锥形瓶中,分别静置于振荡器上常温振荡 30 min 后取出离心分离,加入 0.1% 水杨醛-乙醇溶液 5 mL,再常温振荡 30 min 后离心分离,取上层清液 0.5 mL,用乙醇稀释至 5 mL,在分光光度计上测定稀释液在 404 nm 处的吸光度。

1.5 红外光谱(FT-IR)分析

取少量改性绢云母于玛瑙研钵中,加入适量 KBr 粉末研磨并混合均匀,用压片机压制成试样薄片,在 4 000~400 cm^{-1} 波长范围内进行测试;绢云母粉体样品以同样的方法处理,取适量 KBr 粉末于玛瑙研钵中研磨,用压片机压制成 KBr 空白片,将 KH-550 均匀涂到空白片上,然后在 4 000~400 cm^{-1} 波长范围内进行测试。采用红外吸收光谱仪测定红外光谱。

1.6 扫描电镜(SEM)分析

绢云母样品分散于无水乙醇中,将悬浮液滴于载玻片,低温烘干后将其粘附于导电胶上即为待测试样;KH-550 改性绢云母样品以同样的方法处理,分别取一小块以绢云母粉体为填料的硫化橡胶和以 KH-550 改性绢云母为填料的硫化橡胶制品,将其粘附于导电胶上即为待测试样。采用扫描电镜进行显微形貌观察。

1.7 硫化橡胶制备

在 $\Phi 160 \times 320$ 型开炼机中首先加入 SCR10# 生胶并塑炼,依次加入 ZnO、抗老化剂 RD、促进剂 CZ 等助剂,然后左右分别割刀 6 次、薄通 4 次,使助剂分散均匀,再按一定比例分别加入改性绢云母粉体,最后左右分别割刀 4 次、薄通 4 次,使改性绢云母分散均匀,即完成混炼胶的制备。

平板硫化机硫化,温度为 150 °C,时间为 10 min,压力为 12 MPa。硫化胶停放 24 h 后,即制得以改性绢云母为填料的硫化橡胶。

硫化橡胶、以绢云母粉体为填料的硫化橡胶、以 KH-550 改性绢云母为填料的硫化橡胶的力学性能按国家标准《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》(GB/T 528—2009)、《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》(GB/T 531.1—2008)、《硫化橡胶或热塑性橡胶密度测定》(GB/T 533—2008)、《硫化橡胶 耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗试验机)》(GB/T 1689—2014)中规定方法进行测试。

2 结果与讨论

矿样 XRD 图谱见图 1。矿样中主要矿物为绢云母,含量约在 90% 以上,另含有少量石英和长石。该矿样的多元素化学分析结果(质量分数)为 SiO_2 ,

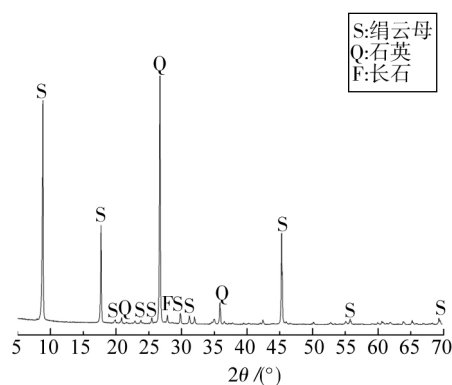


图 1 绢云母的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of sericite

55.73% ; Al_2O_3 27.64% ; K_2O 13.12% ; Fe_2O_3 2.73% ; Na_2O 0.11% ; 烧失物 1.34%。

2.1 润湿接触角

不同温度、不同 KH-550 用量的改性绢云母表面润湿接触角测试结果见表 1。

表 1 KH-550 改性绢云母润湿接触角

Tab. 1 Wetting contact angle of sericite modified by KH-550

KH-550 质量分数/%	接触角/(°)		
	80 °C	100 °C	120 °C
1.0	108	115	94
1.2	112	119	99
1.4	115	122	102
1.6	119	127	105
2.0	121	128	106

由表可以看出,当温度相同时,随着 KH-550 用量的增加,改性绢云母表面润湿接触角逐渐增大,改性绢云母对水的接触角越大,说明试样表面的疏水性越强,改性效果越好^[13]。从经济效益及改性效果综合考虑,KH-550 质量分数以 1.6%为宜。

当 KH-550 用量相同时,温度从 80 °C 升高到 100 °C,润湿接触角逐渐增大,说明偶联效果增强,当温度继续升至 120 °C 时,润湿接触角减小,可能是由于 KH-550 挥发所致,从而减弱了改性效果,因此用 KH-550 对绢云母进行改性时,以 KH-550 质量分数 1.6%、温度 100 °C 为宜。

2.2 水杨醛-乙醇显色

KH-550 在绢云母表面吸附量采用水杨醛-乙醇显色实验测定,结果见表 2。

由表可以看出,当温度相同时,随着 KH-550 用量增加,水杨醛-乙醇显色实验吸光度一直增大,说明

表 2 水杨醛-乙醇显色实验吸光度

Tab. 2 Absorbance of salicylaldehyde-ethanol coloration

KH-550 质量分数/%	吸光度		
	80 °C	100 °C	120 °C
1.0	0.148	0.136	0.115
1.2	0.186	0.154	0.140
1.4	0.252	0.201	0.188
1.6	0.260	0.223	0.212
2.0	0.263	0.251	0.230

绢云母中以游离态存在的 KH-550 也在增加,从而吸光度逐渐增大。

当 KH-550 质量分数相同时,温度从 80 °C 升到 120 °C,吸光度逐渐变小,说明 KH-550 与绢云母表面产生的偶联作用逐渐增强,被乙醇液萃取出的偶联剂逐渐减少,但也可能是由高温时硅烷偶联剂有所挥发所致。

结合表 1 和表 2 的分析结果可知,用 KH-550 对绢云母进行改性时,KH-550 质量分数以 1.6%、偶联温度为 100 °C 为宜。

2.3 硅烷偶联剂对绢云母表面的作用机理

绢云母晶体结构是由 2 个硅氧四面体层和 1 个铝氧八面体层组成的结构单元层,八面体位于 2 个四面体之间。位于八面体中的 Al^{3+} 均与硅氧四面体层中的 2 个 O^{2-} 以及位于六边形中心的 1 个 OH 相配位,形成 $\text{Al}-\text{O}_4(\text{OH})_2$ (硅氧铝石层)。

粉碎后的绢云母粉体因 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 断裂,在表面显露出 $\text{Si}-\text{O}-$ 基团,在水的作用下形成 $\text{Si}-\text{OH}$,并暴露出 $\text{Al}-\text{OH}$ 等活性基团^[14]。绢云母表面基团见图 2。

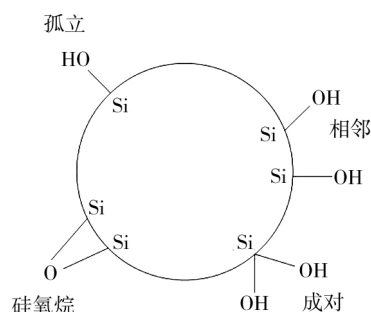


图 2 绢云母表面基团

Fig. 2 Sericite surface reactions

硅烷偶联剂的化学结构可用通式 YRSiX_3 来表示,其中 X 为可水解性基团,通常为烷氧基、卤素及酰氧基等,能与无机材料发生化学反应,或吸附在材料的表面,从而提高与无机材料的亲和性。Y 代表可与

聚合物进行反应的有机官能团,如乙烯基、氨基、环氧基、甲基丙烯酸基等^[15]。硅烷偶联剂经水解和脱水缩合形成硅烷低聚物,并通过加热易与绢云母表面的 Si—OH、Al—OH 等活性基团发生脱水反应,最终吸附在绢云母表面。图 3 为硅烷低聚物与绢云母表面键合基

本过程。

2.4 红外光谱分析

绢云母粉体、KH-550 和 KH-550 改性绢云母的 FT-IR 图谱见图 4,其中 A 为绢云母粉体、B 为 KH-550、C 为 KH-550 改性绢云母。

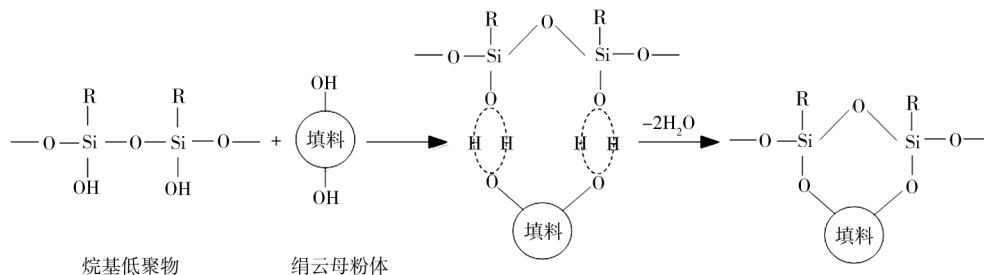


图 3 硅烷低聚物与绢云母表面键合示意图

Fig. 3 Schematic diagram of silane low polymer and sericite face bonding

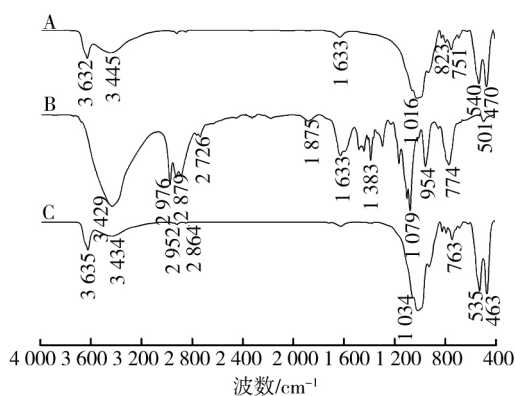


图 4 绢云母改性前后的 FT-IR 图谱

Fig. 4 FTIR spectra of sericite before and after modification

由绢云母粉体的 FT-IR 图谱可知,470 cm^{-1} 处为绢云母 Si—O—Si 的弯曲振动吸收峰,823、1 016 cm^{-1} 处为绢云母 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰,922、3 632 cm^{-1} 处为绢云母 Si—OH 的伸缩振动吸收峰^[16]。

由 KH-550 的 FT-IR 图谱可知 2 976、2 879 cm^{-1} 处分别为甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰,1 633 cm^{-1} 、1 383 cm^{-1} 处分别为甲基和亚甲基的对称吸收峰^[17]。

经 KH-550 改性绢云母 FT-IR 图谱中,在 2 952 cm^{-1} 、2 864 cm^{-1} 处出现 KH-550 甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰,表明 KH-550 已附着于绢云母表面,在 3 635 cm^{-1} 处羟基吸收峰增强,表明 KH-550 与绢云母发生了化学结合;在 1 034 cm^{-1} 处 Si—O—Si 的伸缩振动强吸收区变宽,表明 KH-550 在绢云母表面吸附牢固,硅烷与绢云母表面的 Si 形成 R—Si—O—Si (R 为 KH-550 的氨基),与绢云母内的 Si—O—Si 的伸展振动吸收带重合,即形成化学吸附^[17]。

2.5 硫化橡胶力学性能测试

硫化橡胶、以绢云母粉体为填料的硫化橡胶、以

KH-550 改性绢云母为填料的硫化橡胶的力学性能测试结果见表 3。

表 3 硫化橡胶力学性能测试

Tab. 3 Mechanical property test of vulcanized rubber

测试项目	无填料	绢云母粉体为填料	KH-550 改性绢云母为填料
断裂拉伸强度/MPa	25.00	22.60	25.20
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	150.00	145.00	151.00
扯断伸长率/%	645.00	469.00	611.00
扯断永久变形/%	23.00	41.00	29.00
邵氏 A 硬度/度	45.00	61.00	59.00
300%定伸应力/MPa	2.80	5.90	3.50
磨耗量/($1.61^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{km}^{-1}$)	1.19	0.94	0.81

由表可以看出:硫化橡胶在添加绢云母粉体或 KH-550 改性绢云母后,其断裂拉伸强度、撕裂强度无明显变化,扯断永久变形、邵氏 A 硬度和 300%定伸应力有所增大,扯断伸长率和磨耗量则显著减小。综合硫化橡胶力学性能变化可看出,随着绢云母粉体或 KH-550 改性绢云母的加入,硫化橡胶的力学性能得到了改善,绢云母粉体或 KH-550 改性绢云母在硫化橡胶中起到了良好的补强作用。以绢云母粉体为填料的硫化橡胶,300%定伸应力、扯断伸长率、扯断永久变形较以改性绢云母为填料的硫化橡胶要大,说明绢云母粉体在硫化橡胶中难于分散并与硫化橡胶结合,未分散的绢云母粉体大颗粒成为硫化橡胶的应力集中点,而改性绢云母由于其特殊的表面性质而利于其均匀分散于硫化橡胶体系中,同时由于其特殊晶形而能在硫化橡胶中起到减少天然橡胶用量、改善橡胶制品力学性能的作用,即改性绢云母适用于硫化橡胶填料。

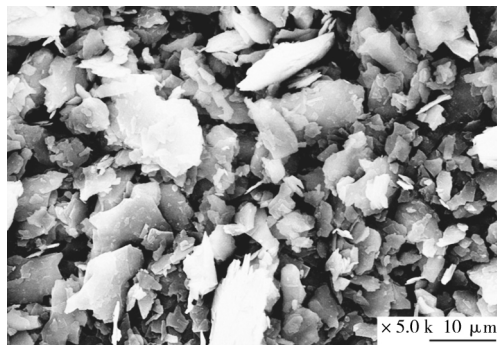
2.6 绢云母在橡胶中的微观形貌

绢云母粉体、KH-550 改性绢云母、以绢云母粉体为填料的硫化橡胶、以 KH-550 改性绢云母为填料的硫化橡胶 SEM 微观形貌见图 5。

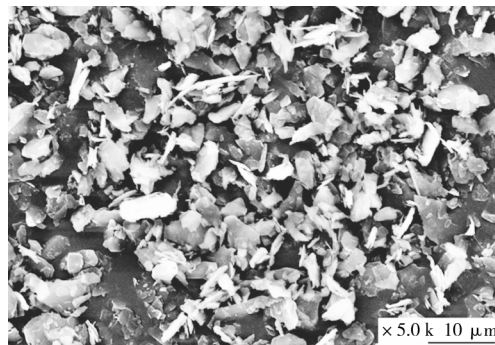
对比图 5a 和图 5b, KH-550 改性绢云母较绢云母粉体粒径要细小, 且片层状结构更为清晰, KH-550 改性绢云母的这种微观结构将有利于其用作橡

胶填料。

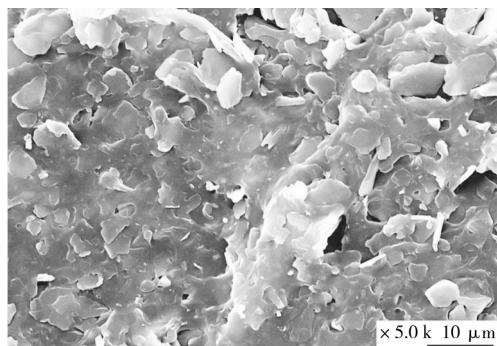
对比图 5c 和图 5d, 绢云母粉体用作填料时, 在橡胶中的分散度不高, 而 KH-550 改性绢云母表面与天然橡胶的结合较好, 两者界面变得更加模糊, 表明 KH-550 改性绢云母与天然橡胶的相容性得到改善, 这也和力学性能分析结果相一致, 因此, 绢云母经 KH-550 改性后十分适合于用作橡胶填料。



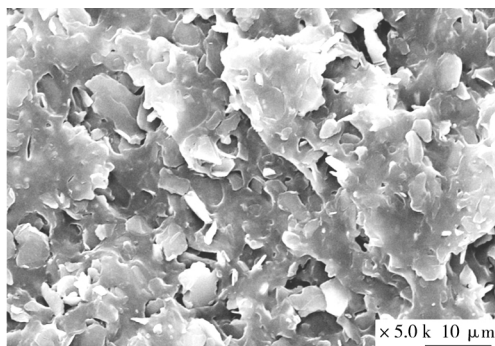
a 绢云母粉体



b KH-550 改性绢云母



c 绢云母粉体为填料的硫化橡胶



d KH-550 改性绢云母为填料的硫化橡胶

图 5 不同产品 SEM 形貌

Fig. 5 SEM images of different products

3 结论

1) 以 KH-550 对绢云母进行改性时, 最适宜条件为 KH-550 质量分数为 1.6%, 反应温度为 100 ℃。

2) 绢云母经 KH-550 改性后, KH-550 以化学键合作用为主附着于绢云母粉体表面。

3) 以绢云母粉体及 KH-550 改性绢云母为填料, 能改善硫化橡胶的力学性能。未改性绢云母在硫化橡胶中难于分散并与硫化橡胶结合, 未分散的粒径大的绢云母粉体颗粒成为硫化橡胶的应力集中点, 而改性绢云母与天然橡胶的结合较好, 两者界面变得更加模糊, 即由于其片状晶形和特殊的表面性质适于作为硫化橡胶的补强填料。

参考文献(References):

[1] 丁浩, 邹蔚蔚. 中国绢云母资源综合利用的现状与前景 [J]. 中国矿业, 1996, 5(4): 14-18.

- [2] 陈更新, 周宇. 非金属矿物填料在塑料工业中的应用现状与发展趋势[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006(6): 3-6, 15.
- [3] 吴美升, 盖国胜, 黄佳木, 等. 无机非金属矿物填料的研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2003, 32(4): 1-5.
- [4] 王巧玲. 尾矿中回收绢云母的改性及其在橡胶中的应用 [J]. 有色金属, 2008, 60(2): 135-138.
- [5] 朱阳阳, 赵东林, 何青, 等. 含中间相炭微球的水性钢结构防火涂料的制备及其性能[J]. 功能材料, 2014, 3(45): 3145-3148.
- [6] 雷芸, 袁继祖, 高惠明. 绢云母的开发利用 [J]. 武汉化工学院学报, 2004, 26(1): 56-58.
- [7] 张军, 王庭慰, 李立洪. 绢云母表面改性及其在天然橡胶中应用研究[J]. 非金属矿, 2003, 26(2): 22-24.
- [8] 林海, 康维刚, 黄曼, 等. 绢云母质二维纳米薄片材料机械力化学改性及应用研究[J]. 北京科技大学学报, 2004, 26(6): 627-630.
- [9] 冯启明, 张宝述, 彭同江, 等. 几种非金属矿粉体的硅烷偶联剂表面改性研究[J]. 非金属矿, 1999, 22(增刊): 68-69.
- [10] ERIKA FEKETE, BELA PUKANSZKY, ANDRAS TOTH, et al.

Surface modification and characterization of particulate mineral fillers

(下转第 77 页)

3)该分析方法简洁,试剂普通易配制,条件简单易操作。对于雾霾天气,该方法应用价值高,可推广使用,对大气颗粒物中铬的形态分析和环境保护具有重要参考价值。

参考文献(References):

- [1] 刘梦,石书柳,吕国诚,等. 离子液体改性沸石吸附水溶液中 Cr(VI)的研究[J]. 中国粉体技术, 2015, 21(1): 46–51.
- [2] 龙腾发. 还原 Cr(VI)的特异功能菌的选育及其解毒铬的初步研究[D]. 湖南:中南大学, 2005.
- [3] 胡小龙,孙青,徐春宏,等. TiO_2 -沸石光催化材料对水中 Cr(VI)和甲醛的共降解研究[J]. 中国粉体技术, 2015, 21(5): 69–71.
- [4] 田英,罗平,张辉. 有机改性膨润土吸附污水中 Cr^{6+} 的研究[J]. 中国粉体技术, 2013, 19(2): 56–59.
- [5] LIU B, LI J, ZENG Y, et al. Toxicity assessment and geochemical model of chromium leaching from AOD slag [J]. Chemosphere, 2015, 144: 2052–2057.
- [6] SOUZA F B D, BRANDAO H D L, HACKBARTH F V, et al. Marine macro-alga sargassum cymosum as electron donor for hexavalent chromium reduction to trivalent state in aqueous solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2015: 903–910.
- [7] MAO L, GAO B, DENG N, et al. Oxidation behavior of Cr(III) during thermal treatment of chromium hydroxide in the presence of alkali and alkaline earth metal chlorides [J]. Chemosphere, 2016, 145(3):1–9.
- [8] STERGIOUDI F, KAPRARAA E, SIMEONIDIS K, et al. Copper foams in water treatment technology: removal of hexavalent chromium [J]. Materials & Design, 2015, 87:287–294.
- [9] NEMECEK J, POKORNY P, LACINOVA L, et al. Combined abiotic and biotic insitu reduction of hexavalent chromium in groundwater using nZVI and whey: a remedial pilot test [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 300: 670–679.
- [10] KIM J H, KANG J C. Oxidative stress, neurotoxicity, and metallothionein (MT) gene expression in juvenile rock fish *Sebastes schlegelii* under the different levels of dietary chromium (Cr (6+)) exposure [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2015, 125: 78–84.
- [11] VIDAL L, SILVA S G, CANALS A, et al. Tungsten coil atomic emission spectrometry combined with dispersive liquid-liquid

microextraction: a synergistic association for chromium determination in water samples[J]. Talanta, 2015, 148: 602–608.

- [12] EZODDIN M, SHEMIRANI F, KHANI R. Application of mixed-micelle cloud point extraction for speciation analysis of chromium in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. Desalination, 2010, 262(1/2/3): 183–187.
- [13] WU Y W, ZHANG J, LIU J F, et al. $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{ZrO}_2$, nanoparticles magnetic solid phase extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry for chromium (III) speciation in environmental and biological samples [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(18): 6772–6776.
- [14] CARVALHO M C, WANG Y, SOUZA J A S, et al. Characterization of phases and defects in chromium carbide overlays deposited by SAW process[J]. Engineering Failure Analysis, 2015, 60: 374–382.
- [15] JIA X, GONG D, XU B, et al. Development of a novel, fast, sensitive method for chromium speciation in wastewater based on an organic polymer as solid phase extraction material combined with HPLC-ICP-MS[J]. Talanta, 2015, 147:155–161.
- [16] JEONG M G, KIM D H, LEE S K, et al. Decoration of the internal structure of mesoporous chromium terephthalate MIL-101 with NiO using atomic layer deposition [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2016, 221:101–107.
- [17] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7):844–851.
- [18] WANG M, DENG Y Q, DONG F Q, et al. Speciation analysis of cadmium in dust fall about northern China towns [J]. Asian Journal of Chemistry, 2013, 13: 7522–7526.
- [19] ROSADO D, USERO J, MORILLO J. Ability of 3 extraction methods (BCR, Tessier and protease K) to estimate bioavailable metals in sediments from Huelva estuary (Southwestern Spain) [J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 102(1):65–71.
- [20] HUANG Z Y, LI J, CAO Y L, et al. Behaviors of exogenous Pb in P-based amended soil investigated with isotopic labeling method coupled with Tessier approach[J]. Geoderma, 2016, 264:126–131.
- [21] BOUZIDI A, ARAREM A, IMESSAOUDENE D, et al. Sequential extraction of Cs and Sr from Ain Oussera soils around Es-Salam research reactor facility[J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 36(10):163–172.

(上接第 71 页)

- [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1990, 135(1) 200–208.
- [11] 张凡,赵东林,张磊,等. 水性膨胀型钢结构防火涂料耐火性能研究[J]. 功能材料, 2012, 19(43) 2694–2697.
- [12] 张敬阳,吴季怀,赵煌,等. 绢云母表面改性的实验研究 [J]. 矿物学报, 2004, 24(4) 351–354.
- [13] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京:中国建材工业出版社, 1995 :19–25.
- [14] 云母综合利用编写组. 云母综合利用[M]. 北京:中国建筑工业出版社,

社, 1983 200–203.

- [15] 李全红,魏丽乔,董波. 硅烷偶联剂 KH-550 湿法球磨改性膨胀型阻燃剂[J]. 中国粉体技术, 2013, 19(6) 28–31.
- [16] ZALKIND O A, GERSHENKOP A S. IR spectral determination of mica in multicomponent system[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2006, 61(7) 644–646.
- [17] 薛茹君,吴玉程. 硅烷偶联剂修饰改性的机理及改性绢云母的性能[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(3) 373–376.