

电气石类负离子释放材料的研究进展

刘 权 胡应模* 侯春燕 李梦灿 王 雪

(中国地质大学(北京)材料科学与工程学院,矿物材料国家专业实验室,
非金属矿物和固废资源材料化利用北京市重点实验室,北京 10083)

摘 要 电气石是一种可天然释放负离子的矿物材料,受到广泛的关注。简要介绍了电气石的成分、结构及其释放负离子的机理,综述了电气石新型功能材料在汽车内饰、建筑、纺丝和塑料等领域的应用现状及应用。

关键词 负离子,电气石,矿物材料,功能材料

Research progress of tourmaline negative ion release material

Liu Quan Hu Yingmo Hou Chunyan Li Mengcan Wang Xue

(School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences (Beijing),
Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Wastes,
National Laboratory of Mineral Materials, Beijing 100083)

Abstract As a natural releasing negative ions and environmentally friendly mineral, tourmaline materials had attracted wide attention. The composition and structure of tourmaline and the mechanism of negative ion releasing were briefly introduced. The research status and application of novel functional materials of tourmaline in automobile interiors, construction, spinning, plastics were reviewed.

Key words negative ion, tourmaline, mineral material, functional material

负离子是存在于大气层中一类带负电的离子或离子团,它对人类身体健康、生活环境质量有很大的益处。因此空气负离子也被称作“空气维生素”,成为衡量空气好坏程度的重要指标之一^[1]。

电气石是一种含有硼、铝、钠、铁和锂的环状硅酸盐矿物^[2],广泛分布于世界各地。电气石具有较好的热电和压电效应,上世纪 80 年代日本科学家 Kubo^[3]首次发现电气石具有永久自发极化效应,自此,全世界很多专家的眼球被电气石吸引。近年来,研究人员通过探索,发现电气石还具有释放负离子、辐射远红外线等功能^[4],负离子能起到活化细胞的作用,调节人体离子平衡、抑制菌类感染、提高人体的自愈能力;电气石也能与空气中的杂质微粒聚集成球下沉,起到净化空气的作用^[5]。因此,电气石已经作为一种健康、环保的负离子释放材料被广泛应用于诸多领域。

1 负离子的产生与功能

随着我国经济的快速发展,森林面积在不断减

少,环境污染问题也日益严重,导致空气中的负离子越来越少,影响了人们的健康^[6]。

1.1 负离子的产生

在自然界,负离子产生的机制主要有:(1)大气受到自然因素如宇宙射线、紫外线、反射物质、风暴和雷雨等影响而发生电离,产生负离子;(2)水在重力作用下高速流动,如细浪推卷、瀑布冲击和暴雨跌落等过程中,水分子裂解而产生负离子;(3)绿色植物的光合作用及森林中树木的叶枝尖端放电形成光电效应,电离空气从而产生负离子;(4)天然矿物如电气石、六环石和蛋白石等产生微弱的电极能,电解空气中的水分子而产生负离子^[7-8]。

1.2 负离子的功能

负离子对环境主要体现在三个方面的作用:(1)净化空气,悬浮在空气中的负离子能够与空气中的粉尘、汽车尾气等颗粒聚合沉积,达到净化空气的目的;(2)净化水质,水中的负离子与水体中的重金属离子发生反应,形成沉淀;(3)杀菌,负离子能够与细菌结合,破坏菌体的细胞膜和酶的活性,导致菌体

基金项目:国家自然科学基金项目(51372233)

作者简介:刘权(1992-),男,硕士,主要从事矿物表面改性及其复合材料的研究。

联系人:胡应模(1961-),男,博士,教授,主要从事高分子矿物复合材料制备的研究。

死亡,达到杀菌的效果。

负离子对人体的保健作用主要有^[9]:(1)呼吸保健,负离子悬浮在空气中,被人体呼吸进体内后,会大大的提高人体肺部氧气的吸收率和二氧化碳的排出率,研究表明当环境中负离子浓度越高时,人体活动时感到精力更加充沛;(2)促进血液循环,负离子悬浮在空气中,多数能够与氧气结合,因而当负离子浓度越高时,人体血液中的氧含量也相对越高,有利于促进血液循环;(3)调节人体离子平衡,负离子进入人体后,可以与体内的阳离子中和,达到活化细胞的效果,从而增强体质;(4)抑制菌类感染,负离子能够抑制细菌感染,防止人体细菌感染类疾病,提高人体自愈能力。

2 电气石

2.1 电气石的结构及性能特点

电气石是结构和成分复杂的环状含硼硅酸盐矿物^[10-12]。

2.2 电气石释放负离子的机理

电气石对水的电解作用。由于电气石具有永久自发极化效应,周围空气中的水分子被电气石产生的电极能微弱的电解,从而使其分解为氢氧根离子和氢离子;氢离子与电气石电极之间弱电流提供的电子结合形成氢气;氢氧根离子与水分子或其他大分子结合形成负离子团,扩散到空气中形成了空气负离子^[13-16]。

3 电气石类释放负离子功能材料的应用研究现状

3.1 在汽车内饰中的应用

利用电气石粉体制成负离子整理剂^[17],将其与红麻和低熔点聚酯混合均匀,熔融共混,制备出可释放负离子汽车内饰材料,研究结果表明,制得的负离子汽车内饰材料的负离子释放量为 1480~1690 个/cm³,远远超过了空气中负离子的释放量。

邢铁玲等^[18]先制备纳米负离子整理液,将汽车内饰面料浸渍在负离子整理液中,经预烘,然后烘焙,即制得纳米负离子汽车内饰织物,通过扫描电子显微镜可以看到电气石粉末分散于织物表面,制得的汽车内饰织物的负离子释放量能够达到 4500 个/cm³ 以上,大大提高了负离子汽车内饰面料的应用价值。穆锐等^[19]采用核壳微乳液聚合方法合成了纳米聚合物微乳液,然后与含有电气石的料浆混合均匀,将其涂覆于汽车地毯中,具有较好的负离

子释放性能。

3.2 在建筑行业的应用

Se-kyu^[20]在建筑材料中添加电气石,如隔热板、砖等,制得的建筑材料的负离子释放量达到 1000 个/cm³,而且能有效抑制水泥导致的各种皮肤病。中国特地陶瓷有限公司将陶瓷与电气石按一定的比例混合,在高温烧制成负离子釉面砖。测试其负离子释放量,结果表明,12h 后,在采用负离子釉面砖的空间内,空气中负离子量平均增加了 500 个/cm³。

在蒸馏水中加入适量的润湿剂、分散剂和消泡剂,在适当的 pH 条件下,边搅拌边加入纳米二氧化硅(TiO₂)和电气石粉体,然后高速搅拌,再进行预分散。将一定量的包覆剂硅酸钠(Na₂SiO₃)溶液加入分散液,在恒温搅拌条件下滴加硫酸(H₂SO₄)溶液缓慢中和陈化后,然后用碳酸铵[(NH₄)₂CO₃]溶液反复洗涤、离心分离、沉淀,在 110℃ 下干燥 3h 后研磨制得负离子复合粉体^[21]。将电气石负离子粉体、水性乳胶漆和助剂按合适的配合比混合均匀,制备出负离子乳胶漆。然后进行负离子浓度检测,发现乳胶漆负离子释放的浓度随着电气石粉体质量的增加而逐渐升高^[22]。福州大学的陈春云等^[23]采用溶胶-凝胶法制备出负离子复合粉体,然后将其添加在成品涂料中,搅拌均匀,制得负离子涂料,研究结果表明制得的负离子粉体能够稳定高效产生负离子。

3.3 在纺丝中的应用

将一定比例的尼龙 6 与经球磨处理后的电气石粉体混合,进行熔融纺丝^[24],测试其负离子释放量,结果表明当电气石粉体的添加量仅为 5%(wt,质量分数,下同)时,制得的负离子释放型纤维材料的负离子释放量达到 1460 个/cm³。用偶联剂对超细电气石粉体表面进行改性,然后与聚酯纤维复合,制得负离子功能聚酯纤维^[25]。研究结果表明:在改性剂钛酸酯偶联剂用量为 5%时,超细电气石粉末的表面改性效果最佳。经测试,制得的功能聚酯纤维的机械性能优异,负离子释放量达到 4500 个/cm³。李青山等^[26]将纳米电气石材料与丙纶混合,然后进行纺丝,制得负离子功能丙纶,当纳米电气石的添加量为 5%时,其负离子释放量达到 2500 个/cm³ 以上,这种负离子丙纶在家用纺织品、服装、车用及医疗领域具有较好的应用价值。王连军等^[27]先对电气石粉体进行表面有机改性,然后与聚酯在高速混合机中混匀,经挤出造粒,然后将制得的聚酯与母粒按照一定配合比再纺丝。测试表明,当电气石含量

仅为2%时,制得的功能聚酯的负离子释放量可达到460个/cm³,这比公园空气中负离子含量的两倍还多。杜冰等^[28]将适量的聚乙烯醇(PVA)加入去离子水中,制备PVA溶液,将适量的海藻酸钠(SA)加入去离子水中,常温搅拌制备SA溶液,然后将两种溶液混合并加入二甲基亚砷(DMSO)搅拌,制得SA/PVA电纺液;在电纺液中加入纳米电气石粉体,搅拌均匀,制得负离子功能型纤维,经测试其负离子释放量能够达到2345个/cm³,红外表征表明电气石与聚乙烯醇、海藻酸钠之间存在一定的分子力。

3.4 在塑料领域的应用

Hu等^[29]先用失水山梨醇单硬脂酸酯(Span60)改性电气石,将改性电气石与聚丙烯(PP)复合,测试结果表明,改性电气石在PP基体中分散性良好,且改性电气石/PP复合材料具备较优异的负离子释放性。任飞等^[30]将高密度聚乙烯(HDPE)与表面有机改性过的电气石复合,并对制得的HDPE/电气石复合材料进行了测试,结果表明,加入改性电气石后,复合材料的冲击强度等得到了提升,负离子释放量可达 1.6×10^5 个/cm³。郭彬等^[31]先用硅烷偶联剂处理电气石,将其与聚对苯二甲酸丁二醇酯(PET)复合均匀,在密炼机中密炼均匀,取出复合物待其冷却,在平板硫化机中压制成薄片,测试其负离子释放量,结果显示当添加8%的电气石时,复合材料的负离子释放量达到1458个/cm³。

钟湖^[32]在超声条件下,用丙烯酸改性电气石(TL/AA),以苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸(AA)为原料,用硫酸铵作为引发剂,合成聚丙烯酸酯乳液(PA),制备了改性电气石聚丙烯酸酯复合材料TL/PA。通过扫描电子显微镜可以观察到电气石在聚合物中分散良好;对其进行负离子浓度测试,结果表明TL/PA的负离子释放浓度比改性前增加了2~3倍。Yeh等^[33-34]以电气石和竹炭为填料,分别添加到聚丙烯或乙烯-丙烯-丁二烯三元共聚物中进行复合,测试其负离子释放量,结果表明与竹炭相比,电气石的负离子释放量远高于竹炭,且电气石在聚合物中的分散也比竹炭更加均匀,并增大了复合材料的拉伸强度和断裂伸长率,制得具有负离子释放性能且机械性能优良的复合膜材料。

4 负离子功能材料的前景展望

以电气石为主体的负离子功能材料已广泛用于

汽车内饰、建筑、纺织和塑料等行业,能够改善城市,特别是住房内部的空气质量,为人们的日常生活提供全方位的保护,在市场竞争中具有超然的地位,市场前景广阔。然而,负离子功能材料的研究及运用仍有巨大的开发空间,许多技术尚需探究。

参考文献

- [1] Fletcher L A, Gaunt L F, Beggs C B, et al. Bactericidal action of positive and negative ions in air[J]. BMC Microbiology, 2007, 7(1): 32-41.
- [2] Henry D J, Novák M, Hawthorne F C, et al. Nomenclature of the tourmaline-super group minerals[J]. American Mineralogist, 2011, 96(5/6): 895-913.
- [3] Kubo T. Interface activity of water given rise by tourmaline[J]. Solid State Physics, 1989, 24(12): 121-123.
- [4] Li Y, Hu Y, Liu Y, et al. Preparation of tourmaline-containing functional copolymer p(TUC/BA/MMA) and its performances[J]. Soft Materials, 2015, 14(2): 57-63.
- [5] 邵海荣, 贺庆棠. 森林与空气负离子[J]. 世界林业研究, 2000, 13(5): 19-22.
- [6] 展杰, 郝霄鹏, 刘宏. 天然矿物功能晶体材料电气石的研究进展[J]. 功能材料, 2006, 37(4): 524-527.
- [7] 杨如增, 杨满珍, 廖宗廷. 天然黑色电气石红外辐射特性研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2002, 30(2): 183-188.
- [8] 展杰, 郝霄鹏, 刘宏. 天然矿物功能晶体材料电气石的研究进展[J]. 功能材料, 2006, 37(4): 524-527.
- [9] 康文杰. 电气石释放负离子材料的制备及性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2013.
- [10] 马鸿文. 工业矿物与岩石[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011, 18-22.
- [11] 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.
- [12] Setkova T V, Shapovalov Y B, Balitskii V S. Experimental growth and structural-morphological characteristics of Co-tourmaline[J]. Doklady Earth Sciences, 2009, 424(1): 82-85.
- [15] Nakamura T, Kubo T. Tourmaline group crystal reaction with water[J]. Ferroelectrics, 1992, 137: 13-31.
- [16] 吴瑞华, 汤云晖, 张晓晖. 电气石的电场效应及其在环境领域中的应用前景[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 474-476.
- [17] 何婷婷, 郑来久. 基于释放负离子红麻纤维汽车内饰材料研究[J]. 中国麻业科学, 2011, 33(3): 122-127.
- [18] 邢铁玲, 徐霞, 盛家铺, 等. 纳米负离子汽车内装饰面料的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2012, 33(3): 78-82.
- [19] 穆锐, 代丽丽, 朱凤凤. 负离子汽车地毯背衬胶黏剂的研究[J]. 化学与黏合, 2011, 33(1): 33-35.
- [20] Se-kyu I M. Material composition using mainly yellow soil for civil engineering and construction; US, 7556686[P]. 2009-07-07.
- [21] Van Dyk A C, Heyns A M. Dispersion stability and photo-activity of rutile powders[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 206(2): 381-391.

(下转第15页)