

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.11.009

PLA/PCL/MWCNTs/电气石功能复合材料的制备

刘少杰, 褚忠, 刘铁一

(上海应用技术大学智能技术学部, 上海 201418)

摘要: 以聚乳酸(PLA)/聚己内酯(PCL)(85/15, 质量比)为基体, 添加多壁碳纳米管(MWCNTs)与硅烷偶联剂KH-570改性电气石粉(MTM), 旨在制备同时具备导电与释放负离子双重功能的PLA/PCL基复合材料。使用正交试验设计, 系统研究MWCNTs (0%~3%)与MTM (3%~7%)质量分数对PLA/PCL复合材料拉伸性能、电导率及负离子释放量的影响。结果表明, 复合材料力学性能主要受MTM含量影响, 其质量分数从3%增至7%时, 平均拉伸强度下降27.7%, 平均断裂伸长率降低52.1%; 随MWCNTs质量分数从0增至3%, 复合材料平均电导率从 3.23×10^{-11} S/m增至0.81 S/m; 随MTM质量分数从3%增至7%, 平均负离子释放量从357个/cm³增至460个/cm³。优化配方MWCNTs质量分数为1%和MTM质量分数为5%时, 复合材料兼具良好综合性能, 拉伸强度为42.20 MPa、电导率为 6.25×10^{-5} S/m、负离子释放量为420个/cm³, 为3D打印医疗电子器件提供新材料选择。

关键词: 复合材料; 聚乳酸; 聚己内酯; 电气石; 多壁碳纳米管

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)11-0066-06

Preparation of PLA/PCL/MWCNTs/tourmaline functional composites

LIU Shaojie, CHU Zhong, LIU Tieyi

(Department of Intelligent Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418)

Abstract : A composite material with polylactic acid (PLA)/polycaprolactone (PCL) with the mass ratio of 85:15 as the matrix was developed by incorporating multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and tourmaline powder modified with the silane coupling agent KH-570 (MTM), which possessed both electrical conductivity and negative ion release capabilities. Using an orthogonal experimental design, the effects of the mass fraction of MWCNTs and MTM on the tensile properties, electrical conductivity, and negative ion release of the composites were systematically investigated. The results indicate that the mechanical properties of the composites are primarily influenced by the MTM content. When the MTM content increased from 3 wt% to 7 wt%, the average tensile strength decreased by 27.7%, and the average elongation at break reduced by 52.1%. As the MWCNTs content increases from 0 wt% to 3 wt%, the average electrical conductivity of the composites increases from 3.23×10^{-11} S/m to 0.81 S/m. With an increase in MTM content from 3 wt% to 7 wt%, the average negative ion release increases from 357 ions/cm³ to 460 ions/cm³. The optimized formulation, with 1 wt% MWCNTs and 5 wt% MTM, results in a composite with balanced comprehensive properties: a tensile strength of 42.20 MPa, an electrical conductivity of 6.25×10^{-5} S/m, and a negative ion release of 420 ions/cm³, and providing a new material option for applications in 3D printing and medical electronic devices.

Keywords : composite ; polylactic acid ; polycaprolactone ; tourmaline ; multi-walled carbon nanotube

随着3D打印技术在医疗、电子器件等领域的快速发展, 对高性能、多功能聚合物材料的需求日益增长。其中聚乳酸(PLA)和聚己内酯(PCL)等生物可降解高分子材料因其良好的生物相容性和环境友好性, 成为组织工程支架、可植入器件及个性

化医疗器械的理想选择^[1-2]。PLA具有较高的强度和模量, 但脆性较大、断裂伸长率低; PCL则韧性优良、降解速率较慢, 但强度偏低。研究表明, PLA和PCL共混可在一定程度上实现力学性能的互补, 改善材料的综合性能。其中PCL质量分数为10%~

通信作者: 褚忠, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事模具CAD/CAM、增材制造及高分子复合材料成型工艺研究

收稿日期: 2025-08-11

引用格式: 刘少杰, 褚忠, 刘铁一. PLA/PCL/MWCNTs/电气石功能复合材料的制备[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(11): 66-71.

LIU Shaojie, CHU Zhong, LIU Tieyi. Preparation of PLA/PCL/MWCNTs/tourmaline functional composites[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(11): 66-71.

20%时,PLA/PCL共混物综合力学性能较佳^[3];PCL质量分数为15%时,PLA/PCL共混物韧性较好^[4]。PLA与PCL质量比为85:15的PLA/PCL共混材料作为基体,能够在保持PLA较高强度的基础上,通过PCL的加入有效提升材料的韧性和加工性能,为后续功能化改性提供了适宜的力学性能基础。

为进一步拓展PLA/PCL在医疗电子和3D打印等领域的应用,在其中加入适量的纳米填料不仅可以改善PLA/PCL共混物的相容性,而且可以赋予聚合物相应的特殊功能^[5]。多壁碳纳米管(MWCNTs)作为一种典型的纳米碳材料,具有优异的导电性能和力学性能增强潜力,少量添加即可在聚合物基体中形成导电网络,广泛应用于抗静电、电磁屏蔽及传感器等领域^[6-9]。电气石作为一种天然极性矿物,因其独特的晶体结构而具备自发极化、释放负离子及辐射远红外线等功能,被广泛应用于环保、健康防护及生物医用材料中^[10-13]。Zhang等^[14]通过静电纺丝制备了电气石/壳聚糖/聚乙烯醇(PVA)纤维膜,显著提升了材料的止血与抗菌性能;吴潇等^[15]研究发现适量地加入电气石可提升PCL基复合材料的力学性能与负离子释放能力;陈杰等^[16]则通过表面改性电气石与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)共混,制备了兼具高力学性能与负离子释放功能的复合材料。

然而,关于将MWCNTs与电气石同时引入PLA/PCL体系后,两者对复合材料力学、导电及负离子释放性能的协同影响,尚缺乏系统研究。特别是在实现“导电-负离子释放”双功能一体化的过程中,如何平衡各组分的含量,避免功能相互制约,仍是当前PLA/PCL基复合材料研究的难点。基于此,笔者以PLA/PCL为基体,引入经硅烷偶联剂KH-570表面改性的电气石粉^[17](MTM)和MWCNTs,采用熔融共混法制备兼具良好力学性能、导电特性与负离子释放功能的PLA/PCL/MWCNTs/MTM复合材料。通过正交试验系统分析MWCNTs与MTM含量对复合材料综合性能的影响规律,明确最优配方,为该类多功能材料在3D打印柔性电子、可降解医疗器件等领域的应用提供理论依据与材料基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

电气石:8 000目,河北省灵寿县源聚矿产品加工厂;

硅烷偶联剂:KH-570,纯度大于98.5%,东莞市

山一塑化有限公司;

PCL:eMate,纯度大于99.9%,深圳市易生新材料有限公司;

PLA:PLA+,纯度大于99.9%,深圳市易生新材料有限公司;

MWCNTs:纯度大于99%,深圳市穗衡科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

鼓风干燥箱:DZF-6053,青岛名博环保科技有限公司;

双螺杆挤出机:TE-35,南京科亚科技发展有限公司;

单螺杆挤出机:SJ-20,张家港弗兰德机械有限公司;

万能材料试验机:Wance,深圳万测设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Quanta 200 F,荷兰FEI公司;

绝缘电阻测试仪:AR907A⁺,深圳希玛仪器仪表有限公司;

空气负离子测定仪:COM-3010PRO,日本COMSYS公司;

FDM 3D打印机:KP3SV1,深圳启庞智造科技有限公司。

1.3 复合材料制备

电气石粉容易发生团聚,为了提高电气石粉末在聚合物中的分散及分散稳定性和增强复合材料的综合性能,在制备复合材料之前需对电气石粉进行表面改性。

称取一定量电气石粉放入烧瓶中,加入一定量的硅烷偶联剂KH-570、无水乙醇和去离子水,其中硅烷偶联剂KH-570用量为0.12 mL/g,醇水体积比为1:5。将烧瓶放入油浴锅中加热,在90℃下充分搅拌并反应2 h后,抽滤,无水乙醇多次洗涤,干燥后研磨得到疏水性增强的MTM。

将质量比为85:15的PLA和PCL混合均匀并在鼓风干燥箱中50℃干燥6 h。将干燥后的PLA/PCL与MTM,MWCNTs按照配方比例混合均匀,置于双螺杆挤出机中挤出、造粒得到电气石功能复合材料母粒。其中双螺杆挤出机挤出温度区间为200~220℃,螺杆转速为195~205 r/min。将各个配方的复合材料母粒烘干后,置于单螺杆挤出机中挤

出成丝,收卷得到直径约为1.75 mm的电气石功能复合材料丝材。单螺杆挤出机挤出温度区间为150~170 °C,螺杆转速为650~700 r/min。复合材料配方比例见表1。

表1 PLA/PCL/MWCNTs/MTM复合材料各组分质量分数

Tab. 1 Mass fraction of components in PLA/PCL/MWCNTs/MTM composites

Samples	MWCNTs	MTM	PLA	PCL
1 [#]	0	3.0	82.45	14.55
2 [#]	0	5.0	80.75	14.25
3 [#]	0	7.0	79.05	13.95
4 [#]	1.0	3.0	81.60	14.40
5 [#]	1.0	5.0	79.90	14.10
6 [#]	1.0	7.0	78.20	13.80
7 [#]	3.0	3.0	79.90	14.10
8 [#]	3.0	5.0	78.20	13.80
9 [#]	3.0	7.0	76.50	13.50

利用FDM 3D打印机将复合材料丝材制备为拉伸测试样条。样条形状与尺寸参照GB/T 1040.1-2025中规定的I型样条进行设计,其具体尺寸为:总长≥150 mm,窄平行部分长度≥60 mm,宽度(10.0±0.2) mm,厚度(4.0±0.2) mm。每种配方打印5个有效样条。3D打印的工艺参数为:打印温度210 °C,热床温度60 °C,打印速度50 mm/s,首层层高0.25 mm,层高0.2 mm。

1.4 性能测试与结构表征

1.4.1 拉伸性能测试

依据GB/T 1040.1-2025,使用万能材料试验机进行拉伸性能测试。测试在(23±2) °C的环境下进行,拉伸速率设置为20 mm/min,直至样条断裂。记录拉伸强度和断裂伸长率,每种配方取5个样条测试结果的算术平均值。

1.4.2 SEM分析

将复合材料样品断面喷金处理,采用SEM观察MTM和MWCNTs在复合材料中的分散情况。

1.4.3 电导率测试

在试样两端涂上0.2 mm导电银浆,分别与电极相连,用绝缘电阻测试仪测试和计算材料的体积电阻率,评估复合材料的电导率,材料体积电阻率依照式(1)计算。

$$\rho = \frac{RS}{L} \quad (1)$$

式中: ρ 为样品的体积电阻率,单位 $\Omega \cdot \text{m}$; R 为电阻值,单位 Ω ; S 为样品横截面积,单位 m^2 ; L 为测

试电流通过的距离,单位m。

k 为样品的电导率,单位S/m,按式(2)计算。

$$k = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

1.4.4 负离子浓度测试

用空气负离子测定仪测量环境中的空气负离子浓度,然后在密闭空间测量样品的负离子浓度,共测量5次,测量结果取较大值。

2 结果与讨论

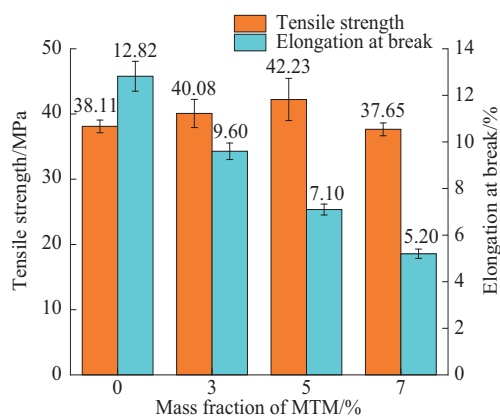
2.1 拉伸性能

不添加填料时,PLA/PCL基体的拉伸强度为38.11 MPa,断裂伸长率为12.82%。适量添加MTM和MWCNTs可在一定程度上改善复合材料的拉伸强度,但两种填料对力学性能的影响机制和主导程度存在显著差异。图1为MTM含量对复合材料力学性能的影响,显示了MWCNTs质量分数分别固定为0%,1%,3%时,复合材料的拉伸性能与MTM含量的关系。

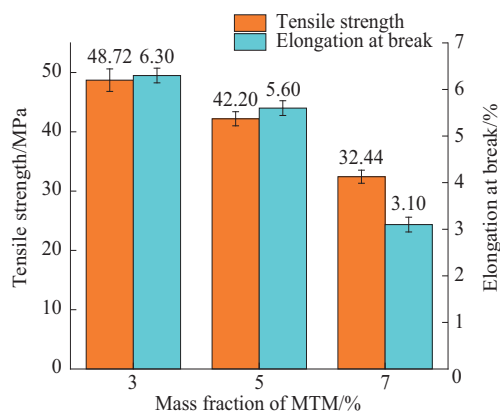
在配方范围内,MWCNTs质量分数为0%时,拉伸强度随MTM含量先增加后降低;MWCNTs质量分数分别固定为1%,3%时,拉伸强度随MTM含量增加而降低。而结合所有配方,电气石质量分数分别为3%,5%,7%时,复合材料的平均拉伸强度为44.76,41.83,32.36 MPa,整体下降了27.7%;而此时复合材料的平均断裂伸长率分别为7.30%,5.93%,3.50%,降幅达到52.1%。电气石作为刚性无机填料,与聚合物基体之间的界面相容性较差,尽管硅烷偶联剂KH-570改善了界面相容性,但过量MTM(>5%)仍易在基体中引发颗粒团聚,形成应力集中点,在受力时成为裂纹源,加速材料破坏,进一步削弱了材料的力学性能。

固定MTM含量观察MWCNTs的影响发现,MTM质量分数固定为3%时,随MWCNTs含量增加,拉伸强度先增加后降低;而MTM质量分数分别固定为5%,7%时,拉伸强度随MWCNTs含量增加而逐渐降低。断裂伸长率则随MWCNTs含量增加而整体降低,说明MWCNTs的引入在一定程度上牺牲了材料的韧性。填料较少时,适量的MWCNTs可在基体中形成局部增强网络,有效传递载荷,提升强度;但填料较多时,MWCNTs含量越多越易发生团聚,破坏基体连续性,导致性能下降。

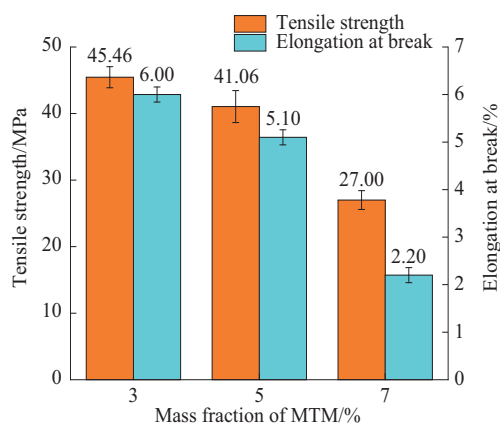
MTM的平均拉伸强度极差(12.39 MPa)远大于MWCNTs的极差(3.28 MPa),证实了该试验配方中



(a) Tensile properties of 0 wt% MWCNTs composites



(b) Tensile properties of 1 wt% MWCNTs composites



(c) Tensile properties of 3 wt% MWCNTs composites

图1 MTM含量对复合材料力学性能的影响

Fig. 1 Influences of MTM content on mechanical properties of composites

MTM是力学性能变化的主导因素,两种填料的添加均对复合材料的断裂伸长率有抑制作用,且添加量越大,脆性特征越明显。

2.2 导电性能

MWCNTs的含量是影响电导率的主要因素。如图2所示,当MWCNTs质量分数从0%增至3%时,复合材料的电导率呈现指数级增长。未添加

MWCNTs时,该复合材料为绝缘体,其平均电导率仅为 3.23×10^{-11} S/m;MWCNTs质量分数为1%时,平均电导率达到 5.87×10^{-5} S/m;MWCNTs质量分数达到3%时,平均电导率为0.81 S/m。这是因为随着MWCNTs含量的增加,复合材料内部开始形成导电网络并逐渐密集,电阻逐渐降低。对于改性电气石粉,其质量分数从3%增至7%时,在相同MWCNTs含量水平下,复合材料的电导率平均提升3.8倍,则可能是因为电气石因其自发极化性,释放了 H^+/OH^- 参与电荷传输促进电导率的增加。

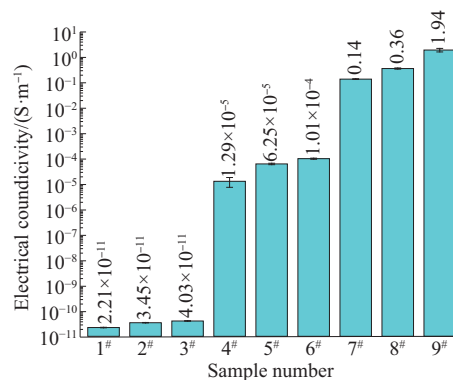


图2 不同配方PLA/PCL/MWCNTs/MTM功能复合材料电导率

Fig. 2 Electrical conductivity of different recipes PLA/PCL/MWCNTs/MTM functional composites with different recipes

2.3 SEM分析

根据配方试样性能不同,使用SEM观测4#,5#,8#,9#样品的断面形貌。如图3a和图3b所示,4#样品中MTM呈近球形颗粒在基体中分布相对均匀,无明显大规模团聚,这表明硅烷偶联剂KH-570起到了良好的表面改性效果;MWCNTs呈局部交织状态,但未形成连续导电网络。

如图3c和图3d所示,5#样品中MTM含量增加,在基体中呈局部富集趋势,存在少许团聚现象;颗粒的增多开始对MWCNTs的空间分布产生扰动,使其在局部区域更易相互搭接,形成不连续的导电通路,这使得5#样品的电导率高于4#样品。

如图3e和图3f所示,8#样品中MWCNTs质量分数达到3%,可以清晰地观察到复合材料内部的导电结构发生质变,复合材料中形成连续、密集的三维导电网络,这种网络结构为电子传输提供了高效路径,是导致同MWCNTs质量分数样品平均电导率大幅提升至0.81 S/m的直接原因。此时,电气石仍分散相对均匀。

如图3g和图3h所示,9#样品中MTM质量分数

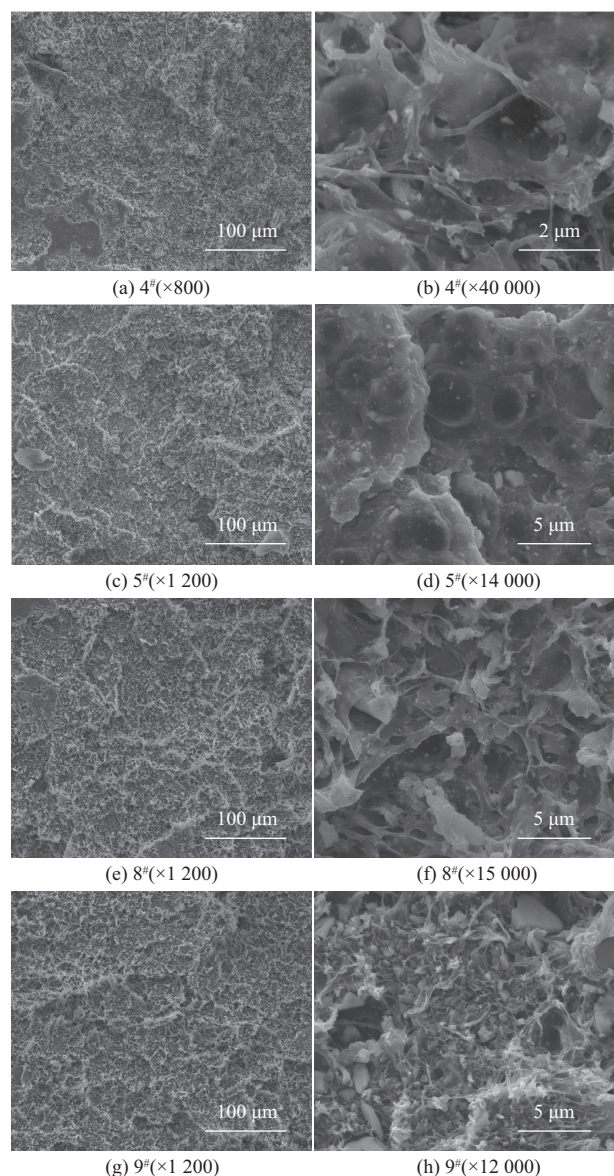


图3 不同配方样品的SEM断面照片

Fig. 3 SEM section photos of samples with different formulations

达到7%,电气石出现明显团聚,形成尺寸较大的无机颗粒簇。这不仅作为应力缺陷点导致了材料力学性能的显著劣化,而且使MWCNTs形成的高密度网络大量覆盖在电气石团聚体表面。这种物理覆盖可能屏蔽电气石的自发极化电场,阻碍其与空气中水分子的接触,从而抑制负离子的释放。

SEM分析直观地揭示了填料含量与分散状态对复合材料性能的影响机制。MTM含量增加主要导致团聚,损害力学性能并可能影响负离子释放;而MWCNTs含量增加则主导导电网络的形成,决定电导率水平,但其网络对电气石表面的覆盖会产生功能间的制约效应。

2.4 负离子释放量

将试样置于负离子测试仪中,在20℃的真空条件下,进行负离子释放量测试,共测量5次,测量结果取较大值,结果见表2。

表2 负离子释放量

Tab. 2 Anion release amount

Samples	Anion release amount/(ions·cm ⁻³)
Air	150
MTM	630
1 [#]	370
2 [#]	430
3 [#]	480
4 [#]	355
5 [#]	420
6 [#]	460
7 [#]	345
8 [#]	400
9 [#]	440

MTM含量是影响复合材料负离子释放量的主要因素,在基体材料中加入MTM能使其具备释放负离子的性能。随MTM质量分数从3%增至7%,平均负离子释放量从357个/cm³显著提升至460个/cm³,增幅达28.8%;但与从3%增至5%的阶段相比,MTM质量分数从5%进一步提高至7%时,负离子释放量增长幅度放缓。在复合材料中加入导电填料MWCNTs后,随着MWCNTs质量分数从0%增至3%,复合材料的负离子释放量减少,平均下降7.4%。

复合材料中填充体含量越多,负离子释放量越不易增加,一种原因是复合材料中填充体含量增加导致MTM分散性下降,容易发生团聚或被其他填充体包裹,电气石微粒的比表面积降低,不易释放负离子导致复合材料的负离子释放量增加缓慢或释放减少;另一种则可能是因为碳纳米管形成的导电网络耗散电气石表面静电场,削弱空气分子电离效率从而降低了负离子释放量。

值得注意的是,对于5[#]样品即PLA质量分数为79.9%,PCL质量分数为14.1%,MWCNTs质量分数为1%,MTM质量分数为5%时,该样品实现了力学性能、导电性与负离子释放功能的协同优化。其拉伸强度达42.20 MPa保证了良好的力学承载能力,电导率为6.25×10⁻⁵ S/m,兼具抗静电特性,同时负离子释放量保持在420个/cm³的优异水平,展现出最佳的综合性能与应用前景。

3 结论

(1)综合力学性能和导电、负离子释放量,PLA/PCL/MWCNTs/MTM功能复合材料最佳配方如下:PLA质量分数为79.9%,PCL质量分数为14.1%,MWCNTs质量分数为1%,MTM质量分数为5%。

(2)PLA/PCL/MWCNTs/MTM功能复合材料综合性能为拉伸强度达到42.20 MPa,电导率为 6.25×10^{-5} S/m,负离子释放量为420个/cm³,适用于对性能有多重要求的3D打印医疗电子器件。

参考文献

- [1] KUMAR R, SINGH R, RANJAN N, et al. On 3D printed PCL-PLA nanofibers-based porous scaffolds for tissue engineering applications[J]. National Academy Science Letters, 2025. DOI: 10.1007/s40009-025-01744-w.
- [2] LIU C Y, HONG Y C, MA W, et al. Biofunctionalized 3D-Printed PLA/PCL scaffolds with velvet antler peptides for enhanced bone regeneration[J]. Materials Letters, 2025, 399. DOI: 10.1016/J.MATLET.2025.138998.
- [3] 苗剑飞,何雪涛,李飞,等. 3D打印PLA/PCL复合材料的力学性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(2):12-15.
MIAO Jianfei, HE Xuetao, LI Fei, et al. Mechanical properties of 3D printing PLA/PCL composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2):12-15.
- [4] 李冲,张煜升,吴雨霞,等. PLA/PCL共混物的制备及性能分析[J]. 塑料, 2018, 47(6):38-42.
LI Chong, ZHANG Yusheng, WU Yuxia, et al. Preparation and properties of PLA/PCL blends[J]. Plastics, 2018, 47(6):38-42.
- [5] 王博文,郭选政,王亚明. PLA/PCL纳米复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(4):150-158.
WANG Bowen, GUO Xuanzheng, WANG Yaming. Research progress on PLA/PCL nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(4):150-158.
- [6] WEI X P, LUO Y L, XU F, et al. Sensitive conductive polymer composites based on polylactic acid filled with multiwalled carbon nanotubes for chemical vapor sensing[J]. Synthetic Metals, 2016, 215:216-222.
- [7] COBOS C M, FERRANDIZ S, GARZÓN L, et al. Exploring the mechanical response of PLA/MWCNT and PLA/HNT composites obtained by additive manufacturing[J]. Rapid Prototyping Journal, 2025, 31(11):179-188.
- [8] MOHAMMADI M, NOFAR M, CARREAU P J. Properties of blends of amorphous and semicrystalline PLAs containing multiwalled carbon nanotubes[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2025, 103(4):1 711-1 722.
- [9] 曹乐,贾仕奎,张向阳,等. 退火对MWCNT/PLA复合材料结晶与导电性能的影响[J]. 塑料工业, 2021, 49(4):42-47.
CAO Le, JIA Shikui, ZHANG Xiangyang, et al. Influence of annealing on crystallization and conductivity of MWCNTs/PLA composites[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(4):42-47.
- [10] 刘兆勋,李祥瑞,秦泽秀,等. 超细电气石复合材料的制备及应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2024, 52(5):45-51.
LIU Zhaoxun, LI Xiangrui, QIN Zexiu, et al. Progress in preparation and application of ultrafine tourmaline composites[J]. New Chemical Materials, 2024, 52(5):45-51.
- [11] HASSAN H J, HASHIM S, ABU HANIFAH N Z H, et al. Use of tourmaline-based healthcare products and associated radiation risks[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2022, 200. DOI: 10.1016/J.RADPHYSICHEM.2022.110276.
- [12] LI D Y, DU H C, GUO W M, et al. Crosslinking of a polycaprolactone/tourmaline scaffold by sodium stearate with improved mechanical strength and bioactivity[J]. RSC Advances, 2023, 13(35):24 519-24 535.
- [13] ZHOU P F, HAN X Y, WU L X, et al. Facile construction of novel BiOBr/black-TiO₂/tourmaline composites for the synergistic degradation of tetracycline in aqueous[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 362. DOI: 10.1016/J.SEPPUR.2025.131976.
- [14] ZHANG H, WEN X Y, XU Y N, et al. Tourmaline nanoparticles applying in chitosan/polyvinyl alcohol fibrous membrane for hemostatic and antibacterial wound dressing[J]. Materials Today Communications, 2024, 41 DOI: 10.1016/J.MTCOMM.2024.111040.
- [15] 吴潇,谭晶,刘晓军,等. 3D打印聚己内酯/电气石复合材料性能的研究[J]. 中国塑料, 2018, 32(10):27-31.
WU Xiao, TAN Jing, LIU Xiaojun, et al. Experimental study on performance of 3D-printing polycaprolactone/tourmaline composites[J]. China Plastics, 2018, 32(10):27-31.
- [16] 陈杰,王孝鹏,崔弘妍. 电气石/ABS复合材料的制备及性能[J]. 塑料, 2021, 50(2):19-22.
CHEN Jie, WANG Xiaopeng, CUI Hongyan. Preparation and properties of tourmaline/ABS composite[J]. Plastics, 2021, 50(2):19-22.
- [17] 安文峰,胡应模,张丹丹,等. 硅烷偶联剂KH 570对电气石表面改性条件优化与表征[J]. 矿产综合利用, 2021(1):193-198.
AN Wenfeng, HU Yingmo, ZHANG Dandan, et al. Optimization and characterization of surface modification of tourmaline by silane coupling agent KH 570[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(1):193-198.