

简 报

硅烷表面处理对粉体悬浮液流变性的影响

王雨松, 戴干策

(华东理工大学聚合物加工研究室, 上海 200237)

摘 要: 以液体石蜡为溶剂, 研究了有机硅烷偶联剂表面处理对于悬浮体系(云母/石蜡)流变特性的影响。以粘度为衡量指标, 定量预先评价粉体表面处理的效果。实验发现: 粉体经过表面处理, 其粉体悬浮液流变性产生显著的变化, 但悬浮液的剪切稀化特性在有机改性后仍然存在, 不受温度的影响; 悬浮体系的流变曲线采用 Casson 模型进行拟合, 优于 Bingham, Herschel-Bulkley 模型。粉体表面处理效果与偶联剂用量, 偶联剂溶液浓度、溶液溶剂、搅拌反应温度等处理工艺条件有关, 而与搅拌反应时间关系不大。

关键词: 硅烷表面处理; 偶联剂; 云母; 石蜡; 悬浮液; 流变性

中图分类号: O375 **文献标识码:** A **文章编号:** 0454-5648(2005)05-0644-06

EFFECT OF SILANE SURFACE TREATMENT ON RHEOLOGY OF POWDER SUSPENSION

WANG Yusong, DAI Gance

(Laboratory of Polymer Processing, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The rheological behaviors of the suspension composed of unmodified or modified mica with paraffin were determined, and the effect of surface treatment is evaluated through viscosity measurement of the suspension system. The results show that the viscosity of modified suspension appear a significant change from the unmodified system, but the viscosity of the suspending system decrease with the rising of its shear rate, even after the mica powder is modified or the environmental temperature is changed. Meanwhile, the experimental results can be satisfactorily correlated with Casson model rather than Bingham and Herschel-Bulkley model. In addition, the effect of surface treatment on powder (mica) depends on many factors, such as the concentration of coupling agent solution, dosage of coupling agent, solvent of coupling agent solution, and reaction temperature, while showing little relationship with reaction time.

Key words: silane surface treatment; coupling agent; mica; paraffinum; suspension; rheology

在制备聚合物基无机填料复合材料时, 使用偶联剂对粉体表面进行改性处理, 其基本作用在于改善填料与基体的结合, 提高复合材料的力学性能。同时, 偶联剂还可抑制无机粉体之间的团聚, 促使无机粉体在基体中均匀分散, 增强填料/树脂兼容性, 改善复合材料的流变特性, 方便加工^[1]。

评价粉体填料表面处理效果, 可采取应用效果评价和预先评价法。通过应用性能进行评价, 结论可靠, 但这种方法有周期长、费用大和影响评价因素多等缺点。粘度测量法是一种预先评价法, 也是常见的评价悬浮液分散性的方法, 因为最低的粘度总是意味着最佳的分散^[1,2]。Plueddemann 等在粘

收稿日期: 2004-08-18。修改稿收到日期: 2004-12-26。

第一作者: 王雨松(1979~), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 戴干策(1934~), 男, 教授, 博士研究生导师。

Received date: 2004-08-18. Approved date: 2004-12-26.

First author: WANG Yusong (1979-), male, graduate student for master degree.

Correspondent author: DAI Gance (1934-), male, professor.

E-mail: wyseagle@sohu.com

度评价方面进行过一些研究^[3~8],但是,系统研究表面处理对于改性粉体悬浮体系流变特性的影响,特别是采用粘度为衡量指标,定量地预先评价氨基硅烷处理云母粉的改性效果,筛选表面处理工艺参数,鲜有报道。

采用粉体填料在液体石蜡中的分散性模拟粉体填料在高聚物中的分散效果,研究了表面处理对于云母/石蜡悬浮体系流变特性的影响,并讨论了硅烷表面处理粉体的工艺。

1 实验

1.1 原料和仪器

云母粉,粒度小于 $47\ \mu\text{m}$,上海沪美化工有限公司;有机硅烷偶联剂, KH-550(一氨丙基三乙氧基硅烷),上海耀华化工厂;液体石蜡(20 测试,其粘度为 $30\ \text{mPa}\cdot\text{s}$),上海菲达工贸有限公司和桥分公司。

高速混合机,牌号 GH-10DY(经适当改造),北京塑料机械厂;高剪切混合乳化机, BME-100LX,上海威宇机械电子有限公司;三色牌 L-90 流变仪,同济大学机电厂生产;Brabender Rheotron 流变仪;Nicolet Magna-550 型红外光谱仪。

1.2 方法

云母粉首先在 $110\ ^\circ\text{C}$ 下,预热 2 h 烘干。然后,将其置入高速混合机中待用。将硅烷偶联剂 KH-550 与去离子水配成溶液,在高剪切混合乳化机中,于常温下混合水解 20 min 左右,至溶液变清。将高速混合机加热,达到所需的温度之后,将水解的偶联剂溶液,在 5 min 之内喷雾加入搅拌中的高速混合机,继续搅拌一定的时间,出料。前面涉及到的偶联剂的水解及使用,在 1 h 之内完成^[9]。最后,将处理好的物料置于鼓风烘箱中,于 $120\ ^\circ\text{C}$ 下烘干 2 h,冷却出料。

将表面处理后的云母粉全部通过孔径为 $165\ \mu\text{m}$ 的筛网,加入液体石蜡中,配成悬浮液体系,搅拌均匀,置入 L-90 流变仪筒体中,测试该悬浮液体系的流变特性,筛选适宜的表面处理工艺条件。在考察温度的影响时,采用 Brabender Rheotron 流变仪测试。

1.3 改性云母粉的红外分析

将偶联剂 KH-550 处理后的云母粉,置于丙酮溶剂中,在 $70\ ^\circ\text{C}$ 下,经索式抽提 8 h 以上,再置于 $65\ ^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥 4 h,经冷却,得到纯化的改性

云母粉。云母粉的红外光谱表征,如图 1 所示。图 1 中样品 A 为未改性云母,样品 B 为改性云母,样品 C 为纯化后的改性云母。

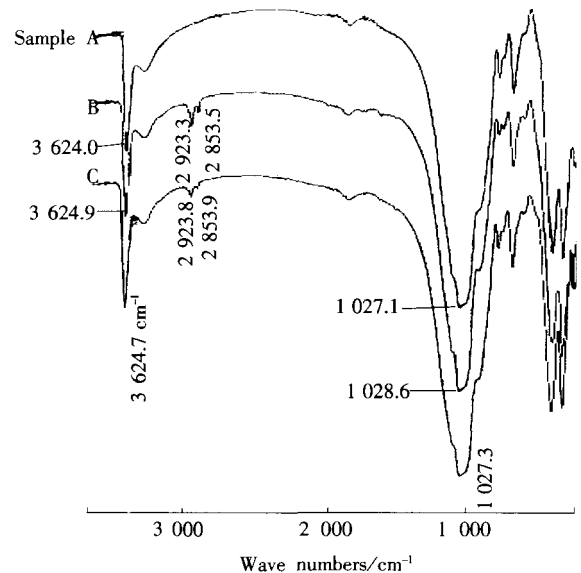


图 1 云母样品红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of mica samples

Sample A — Mica raw material; Sample B — Modified mica; Sample C — Purified modified mica

比较未改性云母粉(样品 A),和纯化后改性云母粉(样品 C)的红外谱图,可以明显的看到后者 $2923.8\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2853.9\ \text{cm}^{-1}$ 附近,有相距 $70\ \text{cm}^{-1}$ 脂肪烃基吸收峰存在。这表明偶联剂确实改变了云母粉的表面性质。另外,以游离羟基吸收峰($3624\ \text{cm}^{-1}$ 附近)为基准峰,纯化后改性云母粉(样品 C)羟基吸收峰与其基准峰的面积比明显小于未经纯化的改性云母粉(样品 B)的,这说明非化学键合对于偶联剂与云母表面的结合影响较大。

1.4 实验数据处理

用 Bingham 模型, Herschel-Bulkley 模型和 Casson 模型等^[10] 几种模型对测得的浆料的剪切速率-剪切应力曲线进行了拟合。结果表明,采用 Casson 模型拟合与实验结果最为适宜。

2 结果与讨论

2.1 不同固含量下悬浮体系的流变特性

2.1.1 未改性体系的流变性 采用预热烘干的云母粉,与液体石蜡一起分别配制云母固体含量的质量分数为 0, 5%, 10%, 20%, 30%, 40% 的悬浮体系,测定其流变曲线,如图 2 和图 3 所示。图中,各

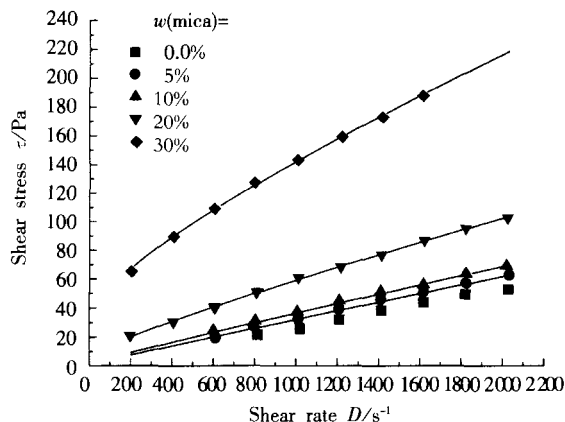


图 2 未改性云母/石蜡悬浮液剪切应力与剪切速率的关系

Fig. 2 Shear stress vs shear rate of unmodified suspension with different mass fraction of mica
The blackspots are measuring value, and the curves are fitting line by using Casson model in Figure, same below.

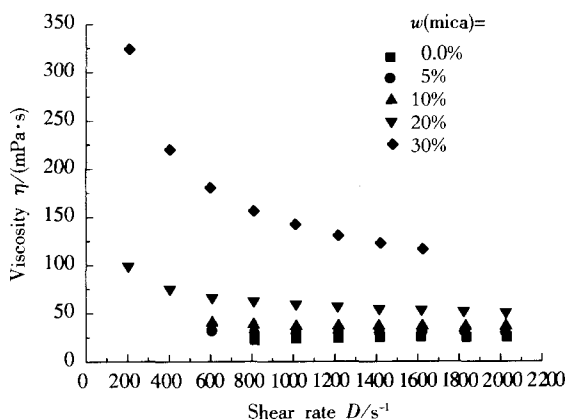


图 3 未改性云母/石蜡悬浮液粘度与剪切速率的关系

Fig. 3 Viscosity vs shear rate of unmodified suspension with different mass fraction of mica

标记点为实验测定值,图 2 中连线为采用 Casson 模型进行拟合后得到的曲线。

由图 2 和图 3 可见,随着固含量的增加,体系的剪切应力和粘度逐渐增加。悬浮体系呈剪切稀化特性。当固含量达到 $w(\text{mica}) = 30\%$ 时,料浆流动困难。

借助函数拟合的方法,采用非 Newton 流体模型,对于流变特性数据进行分析,拟合结果如下。

Casson 模型拟合结果见表 1。Herschel - Bulkley 模型拟合结果见表 2。在低固含量下,采用 Bingham 模型拟合见表 3。

表 1 未改性体系 Casson 模型拟合参数

Table 1 Parameters of Casson simulation on unmodified suspension system

$w(\text{mica})/\%$	Yield stress τ_0/Pa	Error	Casson viscosity $\tau_c/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	Error
30	26.51	0.720	0.045 93	0.000 92
20	3.323	0.190	0.034 51	0.000 53
10	0.331 9	0.065 0	0.029 85	0.000 51

表 2 未改性体系 Herschel - Bulkley 模型拟合参数

Table 2 Parameters of Herschel - Bulkley simulation on unmodified suspension system

$w(\text{mica})/\%$	Yield stress τ_0/Pa	Error	Consistency coefficient K	Error	Flow exponent n	Error
30	21.39	2.806	1.416	0.219 8	0.645 1	0.019
20	0.880 4	3.133	0.303 9	0.114 5	0.762 9	0.046 19
10	- 8.856	6.778	0.248 7	0.207 2	0.754 8	0.098 7
5	- 9.373	6.715	0.225 0	0.203 3	0.756 4	0.107 0

表 3 未改性体系 Bingham 模型拟合参数

Table 3 Parameters of Bingham simulation on unmodified suspension system

$w(\text{mica})/\%$	Yield stress τ_0/Pa	Error	Mold viscosity $\mu/\text{Pa}\cdot\text{s}$	Error
10	3.704 39	0.404 68	0.033	0.000 290
5	2.040 61	0.010 09	0.030	0.000 007 2

分析各模型的拟合参数及其误差,Casson 模型与实验数据关联令人满意。在低固含量下,Bingham 模型与实验数据的关联性也较好。

根据 Casson 模型拟合结果(见表 1),可以发现:随着固含量的增加,悬浮体系的屈服应力从 0.331 9 Pa [$w(\text{mica}) = 10\%$] 增加到 26.51 Pa [$w(\text{mica}) = 30\%$],相对应的 Casson 粘度从 0.029 85 Pa · s 增加到 0.045 93 Pa · s,变化幅度较大。

2.1.2 改性填料的流变性 采用 2% 的偶联剂处理云母粉,与液体石蜡一起分别配制质量分数为 0, 5%, 10%, 20%, 30%, 40% 固含量的悬浮体系,测定其流变曲线,如图 4 和图 5 所示,各标记点为实验测定值;连线为 Casson 模型拟合曲线,如图 4 所示。由图 4 和图 5 可见,悬浮体系的流变特性,与未改性体系的变化趋势大致相同。但是,改性悬浮体系的剪切稀化现象减弱,粘度随剪切速率的增加而减少的幅度大大低于未改性体系的。在低固含量 5% 下,粘度与剪切速率关系曲线近似为一条直线,流变

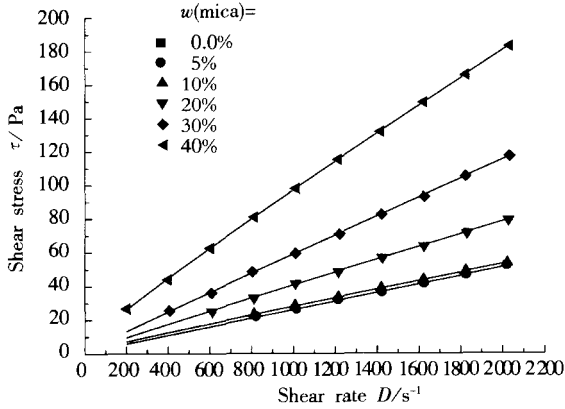


图 4 改性云母/石蜡悬浮液剪切应力与剪切速率关系

Fig. 4 Shear stress vs shear rate of modified suspension with different mass fraction of mica

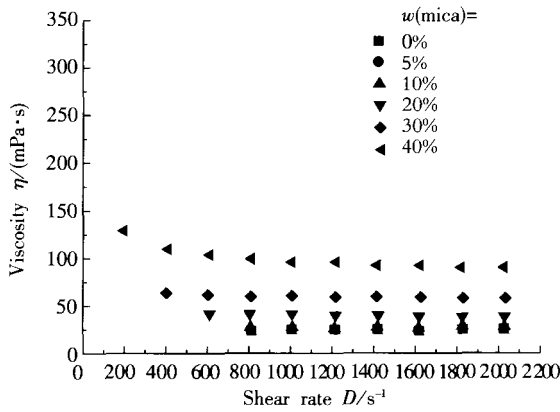


图 5 改性云母/石蜡悬浮液粘度与剪切速率的关系

Fig. 5 Viscosity vs shear rate of modified suspension with different mass fraction of mica

性近似与纯液体石蜡类似,可视为 Newton 流体。

采用 Casson 模型拟合流变特性数据,结果示于表 4。比较表 4 与表 1,也可发现:随着悬浮体系固含量的增加,改性悬浮体系的屈服应力的变化幅度大大低于未改性体系的。

表 4 改性体系 Casson 模型拟合参数

Table 4 Parameters of Casson simulation on modified suspension system

w(mica)/%	Yield stress √/ Pa	Error	Casson viscosity c/ (Pa · s)	Error
40	1.497	0.065 85	0.074 35	0.000 39
30	0.117 4	0.025 31	0.053 81	0.000 45
20	0.171 6	0.037 26	0.035 55	0.000 44

2.1.3 未改性与改性悬浮体系的比较 未改性

和改性云母粉与液体石蜡构成悬浮体系的粘度与固含量的关系,如图 6 所示。

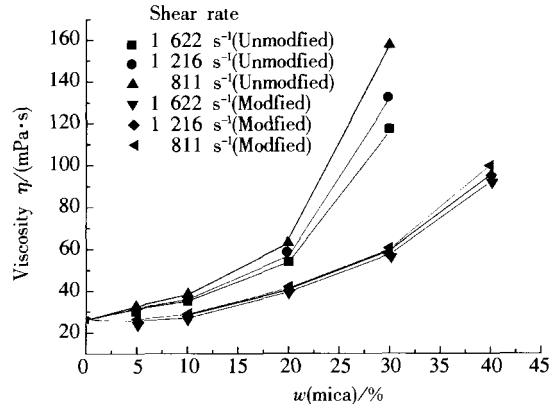


图 6 悬浮液粘度与悬浮体系固含量的关系

Fig. 6 Viscosity vs mass rate of mica with modified and unmodified suspension system

对于未改性云母粉悬浮体系而言,固含量达到 20%左右,其粘度曲线出现转折点,上升加剧。而经过改性处理后的云母粉,在相同固含量下,其悬浮体系的粘度远小于未改性的亲水性样品。

改性体系的粘度减少,可能与云母表面改性后极性减弱有关。弱极性使云母在石蜡中较为易于分散,从而使粘度降低。

2.2 不同温度下悬浮体系的流变特性

温度对于悬浮液(改性云母/液体石蜡)粘度的影响,如表 5 所示。

表 5 温度对于改性云母/石蜡悬浮液粘度的影响

Table 5 Effect of temperature on the viscosity of modified suspension

w(mica)/%	Shear rate D/ s⁻¹	Viscosity / (mPa · s)		
		12.2	20	50
30	4.978	362.9	231.7	156.2
30	9.957	263.0	160.6	99.2
30	19.91	199.2	118.1	65.3
30	39.83	156.5	90.48	45.7
30	79.66	134.4	74.64	34.8

由表 5 可知:随着环境温度的升高,悬浮体系的粘度逐渐降低;在相同温度下,悬浮体系的粘度随剪切速率的增大而降低,均表现出剪切稀化特性。

2.3 偶联剂用量对于流变性的影响

实验在不同的剪切速率下,测试悬浮体系流变性与偶联剂用量之间的关系。试验时,维持一定质

量的云母粉。称取不同质量的偶联剂,配成偶联剂水溶液。填料云母粉与偶联剂溶液质量之比固定为 1 000 : 400。测试时云母粉占悬浮体系的固体质量分数固定在 30%,测试温度为常温。这里,偶联剂的用量表示为:偶联剂占云母粉体填料的质量分数。

在不同偶联剂用量下,对于云母粉进行表面处理,制备相应的悬浮体系,测定其特性曲线,如图 7~图 9 所示。

由图 7 可知,经硅烷偶联剂改性后,云母/液体石蜡悬浮体系的粘度急剧下降。当偶联剂质量分数达到 2%之后,悬浮体系粘度下降减缓并趋于平稳。这说明,偶联剂使得云母粉表面由极性向非极性或弱极性转变。粘度法^[21]测试悬浮体系的分散性,考察适宜的偶联剂用量,结果显示:偶联剂含量选用在 2.0%左右,对于该改性工艺较为适宜。

图 8 显示,在不同偶联剂处理量下,所得的实验

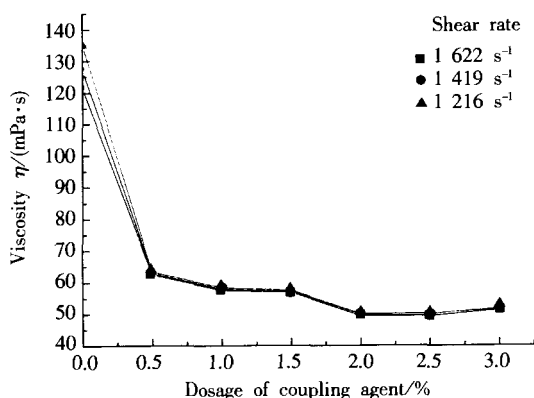


图 7 悬浮液粘度与偶联剂适宜用量的关系

Fig. 7 Viscosity vs dosage of coupling agent with different shear rates

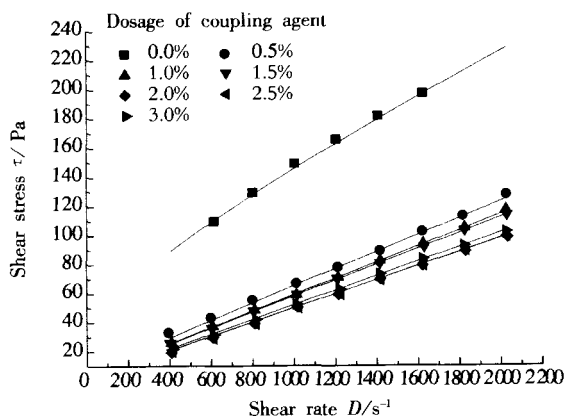


图 8 剪切应力与剪切速率的关系

Fig. 8 Shear stress vs shear rate of suspension system with different dosages of coupling agent

点都能较好地与拟合曲线吻合,这说明偶联剂处理的悬浮体系,其流动特性符合 Casson 模型。随着偶联剂用量的增加,悬浮体系的 Casson 屈服应力总体上呈减少的趋势,这表明氨基硅烷的使用,提高了悬浮体系地稳定性。由图 9 可以看出:悬浮体系在加入偶联剂后,粘度大幅度下降;偶联剂加入量越多,系统粘度越低,流动性能得到很大的改善。

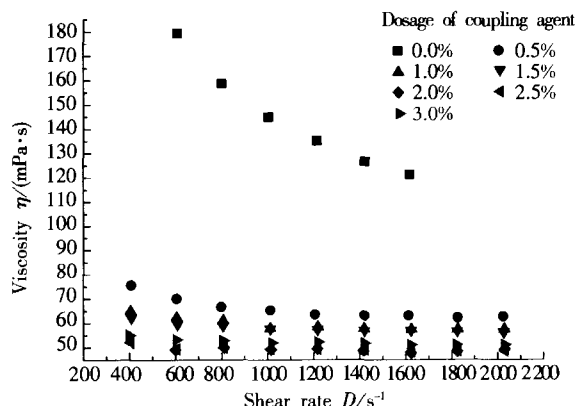


图 9 悬浮液粘度与剪切速率的关系

Fig. 9 Viscosity vs shear rate of suspension with different dosages of coupling agent

2.4 其它因素的影响

偶联剂溶液浓度,偶联剂溶液溶剂种类,高速混合器搅拌反应温度,高速混合器搅拌反应时间等对于悬浮体系粘度也有影响。

实验表明,在干法工艺下,对于质量分数为 2% 用量的偶联剂(偶联剂占填料质量),其配制的偶联剂溶液浓度(偶联剂占溶液质量)接近 5% 即可。采用醇水(按 9/1 的质量比)溶剂,偶联剂适宜用量比仅采用水为溶剂时,减少 0.5% 左右,适量乙醇对于硅醇的缩合有一定的抑制作用,改善了表面处理效果。高速混合器搅拌反应温度过高,改性后悬浮体系的粘度迅速增加,表面处理效果恶化,搅拌反应温度以常温为宜。另外,高速混合器搅拌反应时间延长,悬浮体系的粘度基本上不变,搅拌反应时间为 5 min 左右为宜。实验结果与文献报道基本一致^[9, 11-13]。

3 结 论

采用粉体填料在液体石蜡中的分散性模拟了粉体填料在高聚物中的分散效果,研究了表面处理对于云母/液体石蜡悬浮体系流变特性的影响。实验

发现:经过偶联剂表面处理,粉体悬浮液流变性产生显著的变化,但是悬浮液的剪切稀化特性在有机化改性后仍然存在,并不受温度的影响;同时,悬浮体系的流变曲线采用 Casson 模型进行拟合关联,优于 Bingham, Herschel - Bulkley 模型。粉体表面处理效果与偶联剂用量,偶联剂溶液浓度,偶联剂溶液溶剂,搅拌反应温度等表面处理工艺有关,与搅拌反应时间关系不大。

参考文献:

- [1] 李凤生. 超细粉体技术[M]. 北京:国防工业出版社, 2000.
LI Fengsheng. Technology of Superfine Particle (in Chinese). Beijing: National Defense Industry Press, 2000.
- [2] KATA H S, MILEWSKI J V. Handbook of Fillers for Plastics [M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1987. p4.
- [3] PLUEDDEMANN E P, STARK G L. Optimizing rheological aspects of filler/coupling treatments[J]. Mod Plast, 1977, 54: 102—108.
- [4] 张秀菊, 陈鸣才, 冯嘉春, 等. 稀土偶联剂对 PP/云母体系性能的影响[J]. 塑料工业, 2003, 31(1): 36—37, 43.
ZHANG Xiujie, CHEN Mingcai, FENG Jiachun, et al. Chin Plast Ind(in Chinese), 2003, 31(1): 36—37, 43.
- [5] 廖凯荣, 陈学信, 郑臣谋, 等. 二核铝酸酯对碳酸钙的改性作用及应用研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1993(3): 24—29.
LIAO Kairong, CHEN Xuexin, ZHENG Chenmou, et al. Polym Mater Sci Eng(in Chinese), 1993(3): 24—29.
- [6] 刘雪东, 李凤生, 张智宏. 粉体撞击流超细粉碎与表面改性研究[J]. 化学工程, 2002, 30(4): 41—44.
LIU Xuedong, LI Fengsheng, ZHANG Zhihong. Chem Eng (in Chinese), 2002, 30(4): 41—44.
- [7] 刘婷婷, 张培萍, 吴永功. 铝酸酯改性滑石粉的反应机理及其在橡胶中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(5): 608—610.
LIU Tingting, ZHANG Peiping, WU Yonggong. J Chin Ceram Soc(in Chinese), 2002, 30(5): 608—610.
- [8] 张智宏, 沈钟, 邵长生. 无机粉体的有机化改性及在橡胶中的应用[J]. 石油化工高等学校学报, 1999, 12(2): 27—31.
ZHANG Zhihong, SHEN Zhong, SHAO Changsheng, J Petrochem Univ(in Chinese), 1999, 12(2): 27—31.
- [9] ISHIDA H. Recent progress in the studies of molecular and microstructure of interfaces in composites, coatings and adhesive joints[A]. In: MITTAL KL ed. Adhesion Aspects of Polymeric Coatings [C]. New York: Plenum Press, 1983. 45—106.
- [10] 戴干策, 陈敏恒. 化工流体力学[M]. 北京:化学工业出版社, 1988: 817—819.
DAI Gance, CHENG Minheng. Chemical Fluid Dynamics (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 1988. 817—819.
- [11] TESORO Giuliana, WU Yulong. Silane coupling agents: the role of the organofunctional group[A]. In: MITTAL KL ed. Silanes and Other Coupling Agents [C]. Utrecht: VSP BV, 1992. 215—228.
- [12] PLUEDDEMANN E P. Silane Coupling Agents [M]. New York: Plenum Press, 1982.
- [13] SADLER E J, VECERE A C. Silane treatment of mineral fillers—practical aspects[J]. Plast, Rubber Compos Process Appl, 1995, 24: 271—275.