

文章编号:1000-4734(2004)04-0351-04

绢云母表面改性的实验研究

张敬阳,吴季怀,赵煌,吴伟端

(华侨大学 材料物理化学研究所,福建 泉州 362021)

摘要:采用超音速气流粉碎方法对绢云母进行超细粉碎,通过控制进口压力、工作压力和进料速度可生产出不同粒度、径厚比的绢云母超细粉(鳞片);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,从而制备出应用性能和价值得到较大提高的改性绢云母超细粉。

关键词:绢云母;超细粉碎;表面化学改性;IR;SEM

中图分类号:P578.959;TB383 **文献标识码:**A

作者简介:张敬阳,男,1968年生,硕士,助研,从事无机非金属材料应用研究。

随着橡胶、塑料等高分子材料及其复合材料在各个工业领域的广泛应用,树脂和石化原材料价格的逐年攀升,采用无机非金属矿物粉体作增强剂、增韧剂和填料成为目前比较活跃的研究领域。这一方面可以降低制品的成本,另一方面可以使高分子材料的某些性能得到改善和提高。矿物粉体是无机物,橡胶塑料等是有机物,它们之间的相容性差,因此有必要对矿物粉体进行表面改性,以改善无机矿物粉体和有机树脂之间的亲和性。

本文主要研究绢云母粉体的表面改性。绢云母粉体是一种新型的工业矿物填料,广泛应用于陶瓷、涂料等工业部门^[1],其附加值不高,为扩大其应用领域,提高其附加值,必须对其进行表面改性。绢云母的改性大部分采用干混方法^[2,3],其效果一般。本文以硅烷偶联剂作为表面改性剂,采用尚未见报道的有机溶剂法对绢云母进行改性,比较了干混法和有机溶剂法改性的不同效果,获得理想的改性结果。

1 绢云母超细粉体(鳞片)的制备

绢云母粉体原料产自福建南安绢英岩,其矿物组分简单,以细鳞片状绢云母为主(75%~95%),少量石英。化学分析表明:矿石主要组分为SiO₂ 72.36%;Al₂O₃ 22.37%;K₂O 3.58%;Fe₂O₃

0.45%;TiO₂ 0.21%。用德国布鲁克D8 ADVANCE X射线衍射仪测定绢云母的XRD谱(图1),实验条件为:Cu靶,电压40 kV,电流40 mA,步长0.1°,扫描范围2°~70°。结果表明矿石以2M₁型白云母为主,1M₁型白云母少量。

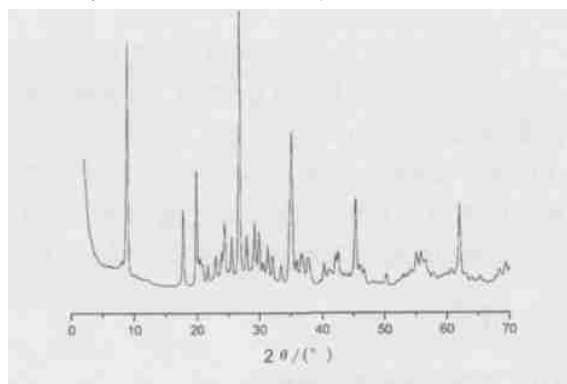


图1 绢云母矿物的X射线衍射图

Fig. 1. XRD pattern of senicite mineral.

根据绢云母改性的粒度和径厚比(颗粒的平均直径与厚度之比)要求,采用超音速气流粉碎方法对绢云母进行超细粉碎。首先将绢云母用破碎机粉碎至325目,必要时对其进行分级、提纯、烘干,得到纯度较高、含水率<1%、粒度<325目的初级产品;然后在QS-350型超音速气流粉碎机中对初级产品粉体进行超细粉碎,通过控制进料速度为50 g/min,进口和出口压力分别为0.8 MPa和0.4 MPa,可得到绢云母超细粉体。

收稿日期:2004-06-17

基金项目:福建省自然科学基金项目(编号:E0110024)

2 表面化学改性

矿物的表面化学改性主要是通过偶联剂在矿粒表面的吸附、包覆等物理化学过程,使矿粒表面特性发生变化,从而赋予矿物以新的性能并提高其使用价值^[4]。因而偶联剂的选择对改性效果有着决定性的作用。本课题研究的是绢云母对尼龙的增强增韧作用,所以本文实验采用含氨基的硅烷偶联剂 KH-540(氨丙基三甲氧基硅烷)。

2.1 干法改性

改性设备:选用可控温的 GH-10 型高速混合机,转速1500 r/min,容积500 L。

改性方法:将绢云母粉体置于混合机中边搅拌边加热,待温度上升到110℃时,分三次加入计量的偶联剂 KH-540(氨丙基三甲氧基硅烷),偶联剂总用量大约是填料量的1%~3%。每次间隔4~5 min,最后再高速搅拌20 min,得到表面(干法)改性的绢云母超细粉。

2.2 有机溶剂改性法

有机溶剂改性法是将填料与偶联剂在有机溶剂的稀溶液中混合,然后过滤,干燥。具体操作方法是:将偶联剂 KH-540(氨丙基三甲氧基硅烷)溶于丙醇中,然后加入绢云母粉体,超声波分散40 min;再把所得的分散体系过滤,110℃干燥30 min,得到表面(有机溶剂)改性的绢云母超细粉。

3 结果和讨论

3.1 矿物粉体的超细粉碎

对于作为填料的绢云母超细粉(鳞片)来说,

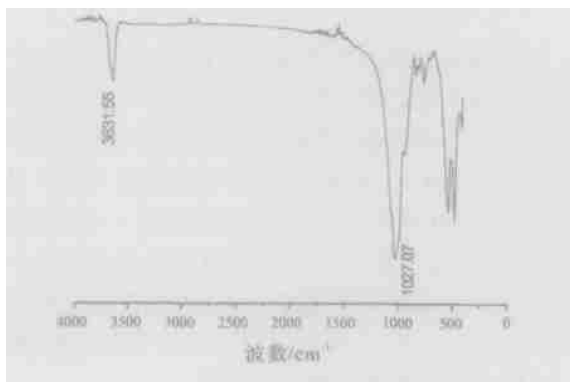


图3 绢云母的红外光谱图

Fig. 3. IR spectrum of sericite.

其粒径越小,径厚比越大,比表面积越大,与有机聚合物接触面积越大,当填充在有机基体中时,其增量、增强效果越明显,复合材料的物化性能就越好。在本实验条件下,可获得较好的超细绢云母粉体,其平均粒度 $<2\ \mu\text{m}$ 、径厚比30~45(图2)。



图2 绢云母超细粉的扫描电镜图

Fig. 2. SEM of sericite ultrafine powder.

实际上,矿物粉体的超细粉碎过程不是一种简单的机械物理过程,而是一种复杂的物理化学过程,是一种从量变到质变的过程。粉碎过程中,内能增加,导致颗粒晶格畸变、缺陷、无定形化、游离基生成等,促使矿物活性大幅度提高、反应力增强,使得表面改性容易进行,最终赋予矿物在工业上新的用途^[5,6]。

3.2 红外光谱研究

用 NEXUS470 傅里叶变换红外光谱仪分别对绢云母粉、KH-540 和改性绢云母粉作了红外光谱测试。实验条件为:溴化钾压片法制样,扫描范围 $400\sim 4000\ \text{cm}^{-1}$,分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$ 。

图3为绢云母粉的红外光谱图。图4为 KH-540 的红外光谱图,图5为改性绢云母办的红外光谱图。

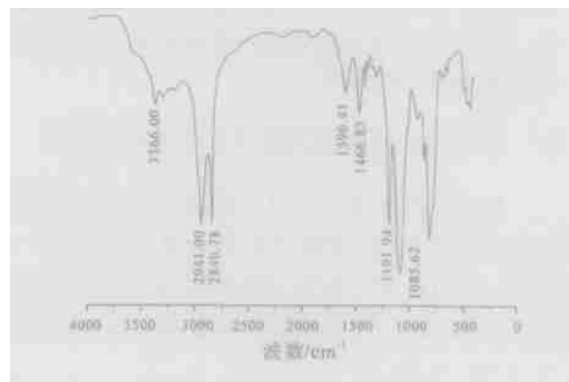
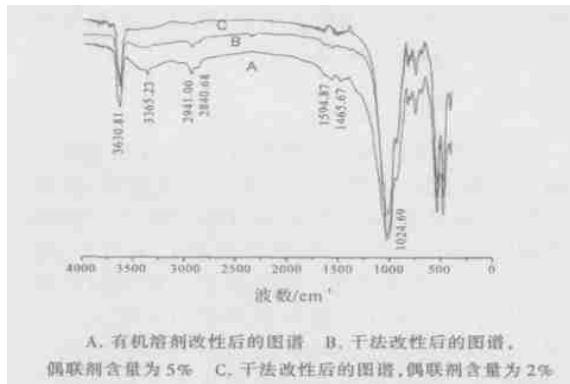


图4 偶联剂 KH-540 的红外光谱图

Fig. 4. IR spectrum of KH-540.



A. 有机溶剂改性后的图谱 B. 干法改性后的图谱, 偶联剂含量为 5% C. 干法改性后的图谱, 偶联剂含量为 2%

图 5 改性绢云母的红外光谱图

Fig. 5. IR spectra of modified sericite.

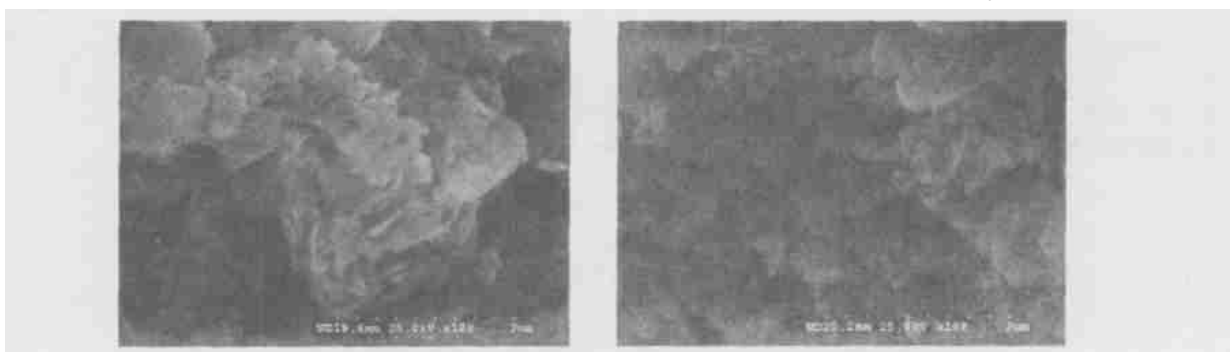
对比图 5(A)与图 3,4 可见,有机溶剂处理改性后红外图谱中出现羟基的伸缩振动吸收峰(3630.81 cm^{-1}),氨基的伸缩振动吸收峰(3365.23 cm^{-1}),甲基、亚甲基的伸缩振动吸收峰(2941.00,2840.68 cm^{-1}),甲基、亚甲基的对称吸收峰(1594.87,1465.67 cm^{-1}),以及 Si—O—Si 的伸展

振动吸收峰(1024.69 cm^{-1})。表明硅烷偶联剂已经包覆在绢云母粉体表面上,绢云母已被有机化。而且改性后 Si—O—Si 的伸展振动强吸收区变宽,表明硅烷偶联剂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 为硅烷偶联剂的氨基),与绢云母内的 Si—O—Si 的伸展振动吸收带重合,形成化学吸附^[7~9]。

对比图 5(C)与图 3,4 可见,干混法处理改性后的图谱虽然与绢云母原样的图谱有差异,但见不到氨基、甲基、亚甲基的伸缩振动吸收峰,表明硅烷偶联剂没有或极少部分包覆在绢云母粉体表面上,偶联没有效果。当偶联剂用量提高到 5% 时,才在图 5(B)中见到小而不明显的氨基、甲基、亚甲基的伸缩振动吸收峰。

3.3 改性粉体的微观型貌研究

图 6 为改性超细绢云母粉的扫描电镜图。其中 a 为未改性超细改性绢云母粉的扫描电镜图,b 为有机溶剂改性后的图象(偶联剂含量 2%),c 为干法改性后的图象(偶联剂含量 5%),d 为干法改性后的胶状偶联剂残余图象。



a. 未改性绢云母

b. 有机溶剂改性后(偶联剂含量 2%)

c. 干法改性后(偶联剂含量 5%)

d. 干法改性后的胶状偶联剂残余

图 6 改性绢云母的扫描电镜图

Fig. 6. SEM image of sericite.

从图 6a 可以看出,超细绢云母粉分散性差,这是因为绢云母呈粒径很小($< 2 \mu\text{m}$)的鳞片形态,导致其比表面积大,表面自由能大,自凝聚能力强,绢云母鳞片之间的均匀分散就很困难。这也是干法不易解决的问题。

从图 6b 可明显看出,在绢云母鳞片上均匀包覆有偶联剂的点状物,说明绢云母分散性好,偶联效果好;而在图 6c 上,绢云母粉分散性较差,只有少部分鳞片上分布有偶联剂的点状物,同时在图 6d 可见胶状偶联剂残余,表明偶联效果差。

综合红外光谱和扫描电镜图的结果可知,由于超细绢云母粉(鳞片)的分散性差,干法改性的

偶联效果显然不如有机溶剂法,而且后者所得的改性粉易干燥且不结块。

4 结 语

超细粉碎使绢云母颗粒微细化、比表面积大幅度提高,同时促使矿物活性大幅度提高、反应力增强;在此基础上再采用硅烷偶联剂的有机溶剂法对绢云母超细粉进行表面化学改性,比干法改性的效果更好,更能改变矿物颗粒的表面性能,使之与有机基体紧密牢固地结合在一起,从而较大地改善和提高了绢云母的应用性能和价值,使绢云母由一般的体积填料转变为功能性填料。

参 考 文 献:

- [1] 丁 浩,邹蔚蔚. 中国绢云母资源综合利用现状与前景[J]. 中国矿业,1996,5(4):14~18.
- [2] 陈民杰,张 军. PA66/EVA-g-MAH/绢云母复合材料的研究[J]. 中国塑料,2003,17(12):23~27.
- [3] 冉松林,沈上越,宋旭波. 绢云母超细粉碎与表面改性及其应用研究[J]. 化工矿物与加工,2003,(9):14~16.
- [4] 吴季怀,黄金陵,陈耐生,等. 矿物粉体的种类和形态与增强性能的关系[J]. 材料研究学报,2000,14:117~121.
- [5] Wu Jihuai, Shen Zhen, Wei Congrong, et al. Interface effect in the silicone rubber/mineral powder composites[J]. *Composite Interfaces*, 2004, 11(2):145~152.
- [6] Wu Jihuai, Huang Jinling, Chen Naishen, et al. Chemical modification of minerals and its application as silicone rubber reinforcing filler[J]. *Chemistry Letters*, 1998, (6):509~510.
- [7] Hokkaido. Surface Modification Power Technology Handbook[M]. London: Butterworths, 1994. 453~457.
- [8] 曾 凡,胡永平. 矿物加工颗粒学[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,1995. 486~491.
- [9] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京:中国建材工业出版社,1995. 95~102.

STUDY ON THE SURFACE MODIFICATION OF SERICITE

ZHANG Jing-yang, WU Ji-huai, ZHAO Huang, WU Wei-duan

(Institute of Materials Physical Chemistry, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: Sericite was crashed by means of a supersonic air crashing machine. The ultrafine powder of sericite differing in size and $D-T$ ratio was produced by controlling entrance pressure, work pressure and feeding speed. The sericite ultrafine powder was modified with coupling agent and characterized with IR and SEM. The results showed that surface modification effect by the organic solvent method is better than that the dry-mix method. The sericite modified ultrafine powder with better application capabilities and higher values was gained by a set of techniques of modification.

Key words: sericite; ultrafine crashing; surface chemical modification; IR; SEM