

文章编号 10005013(2005)02005203

高径厚比超细改性绢云母鳞片的研制

张敬阳 赵 煌 吴伟端

(华侨大学材料科学与工程学院, 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, 通过对径厚比、改性绢云母填充量等变量的研究, 探讨改性绢云母增强尼龙 6 力学性能的变化规律. 实验结果表明, 高径厚比改性绢云母增强尼龙 6 的力学性能有显著的提高.

关键词 绢云母鳞片, 径厚比, 超细粉碎, 表面化学改性, 尼龙 6

中图分类号 TD 877⁺. 3 B P 579 **文献标识码** A

绢云母是一种新型的工业矿物填料, 广泛用于造纸、陶瓷、涂料、橡胶等工业领域^[1,2]. 产自福建南安的绢云母矿床外观呈白色、灰白色和浅黄绿色, 具明显的片状构造, 矿物组分简单, 主要是绢云母、石英, 以及少量长石. 绢云母呈细鳞片状或细鳞片状集合体, 质量数为 0. 007 5~ 0. 009 5%. 本文研究了高径厚比改性绢云母鳞片的制备, 以及其对为尼龙 6 的增强、增韧作用.

1 实验方法

1. 1 材料与设备

尼龙 6 YH600(岳阳石油化工总厂); 绢云母(福建南安); 硅烷偶联剂 KH540(南京曙光化工总厂). QS250 型超音速气流粉碎机(上海第三化工机械厂); Hitachi S23500N 扫描电镜; 双螺杆挤出机(自制); 注塑机(自制); 5569 万能材料试验机(美国英斯特朗公司); XCD500 冲击试验机(河北承德市仪表机床厂); XWB2300B 热形变温度测试仪(河北承德实验机厂).

1. 2 高径厚比超细绢云母鳞片的制备

表 1 为绢英岩化学成分(w 质量分数). 从表中可见, 硅、铝含量高, 铁、钛含量低. 对于作为填料的绢

表 1 绢英岩化学成分

样号	WSiO ₂	WAl ₂ O ₃	WFe ₂ O ₃	WTiO ₂	WCaO	WK ₂ O	WNa ₂ O	烧失量	总计
1	0. 692 1	0. 243 2	0. 004 5	0. 001 9	-	0. 037 0	0. 000 7	0. 010 2	0. 989 6
2	0. 701 7	0. 239 8	0. 005 6	0. 002 2	0. 003 6	0. 041 0	-	0. 006 8	1. 000 7
3	0. 738 7	0. 211 6	0. 001 8	0. 002 0	-	0. 035 8	0. 001 5	0. 008 0	0. 999 4
4	0. 723 6	0. 218 7	0. 003 2	0. 002 1	0. 001 3	0. 038 6	0. 003 8	0. 002 9	0. 994 2

云母超细粉(鳞片) 来说, 粒径越小, 其比表面积越大. 一方面, 在填充材料体积分数相同的情况下, 粒子与树脂基体的界面面积越大, 填充材料的补强作用越大; 另一方面, 粒子周围一些区域会产生应力集中效应, 承受应力集中的树脂基体的体积大. 在这些体积的树脂基体中产生裂纹的概率比较大, 适当尺寸的粒子可起终止、阻挡裂纹扩展的作用, 增强效果好^[2]. 采用超细粉碎的方法, 其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. 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, 最终赋予矿物在工业上有新的应用^[1,3].

收稿日期 200409208

作者简介 张敬阳(19682), 男, 助理研究员, 主要从事无机非金属材料的研究. E2mail: jy Zhang@hqu. edu. cn

基金项目 福建省自然科学基金资助项目(E0110024)

本实验采用超音速气流粉碎方法. 在对绢云母性质和粉碎条件进行系统研究并获较佳工艺条件后, 按以下方法制备绢云母超细粉. 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、水的质量分数小于 0. 01、粒度小于 325 目的初级产品. 然后, 在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). 产品经旋风捕集器收集, 其平均粒度小于 2 μm 、径厚比为 30~45 的绢云母粉体(鳞片), 如图 1 所示. 实验的工艺参数是, 进料压力为 0. 4 MPa, 工作压力为 0. 8 MPa 和进料速度为 3 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$.



图 1 绢云母鳞片的 SEM 图像

2 表面化学改性

由于有机物和无机物之间的不亲和性, 无机非金属矿物材料必须经过改性才能应用于高分子材料. 矿物表面化学改性是利用各种偶联剂在矿物和有机材料界面上起分子桥偶联作用, 使矿物填料与有机聚合物之间形成一定的作用力. 这样可以改善材料的界面粘结强度、耐水性和力学性能等, 使材料的利用价值显著增大. 而较有前途、附加值较高的, 则是经超细粉碎又经表面改性的矿物粉体. 目前一个主要的研究领域是, 非金属矿物在有机聚合物中的增量、补强作用研究^[462]. 本实验采用含氨基的硅烷偶联剂 KH540(氨丙基三甲氧基硅烷, 改性方法采用有机溶剂(溶液处理)法. 即将填料与硅烷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, 将偶联剂溶于乙醇中, 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于 110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 30 min. 从图 2 可见, 绢云母分散性好, 在绢云母鳞片上均匀包覆有偶联剂的点状物.



图 2 改性绢云母的 SEM 图像

3 绢云母增强尼龙 6 的性能

增强尼龙 6 的生产工艺过程: 将改性绢云母粉体和尼龙 6 在高速搅拌机中混合, 控制双螺杆挤出机的各段温度, 在一定的转速下, 将混合料倒入料斗中挤出切粒. 切粒所得的产品在烘箱中于 100 $^{\circ}\text{C}$ 温度下干燥 4~5 h, 然后将粒料在注塑机中按规定的尺寸进行注塑, 试条放置 24 h 后进行测试. 按国家标准 GB/T 16421-1996, GB/T 16419-1996, GB/T 16420-1996 和 GB/T 1634. 1-2004 等, 分别进行材料抗拉强度(Q)、弯曲强度(Q)、冲击强度(a_k)和热形变温度(T)等性能的测试.

3.1 径厚比对绢云母增强尼龙 6 的性能的影响

本实验采用相同粒度、相同质量分数(w)的绢云母(平均粒度小于 2 μm , 质量分数为 0. 25), 比较径厚比分别为 5~ 15(1#), 15~ 30(2#)和 30~ 45(3#)时对体系性能的影响, 其结果如表 2 所示. 表中 Q 为密度、 E_t 为延伸率. 从上述实验结果可看出, 随着绢云母径厚比的增大, 除密度、延伸率和热形变温度基本相同外, 抗拉强度、弯曲强度和冲击强度呈现上升趋势. 这是因为改性绢云母鳞片在 PA6 中的增强作用体现为二维增强特征, 即平面增强. 在平均粒度相同的情况下, 随着径厚比的增大, 粒子的比表面积也增大, 从而使填充粒子与有机基体的界面面积增大, 填充材料的增强效果就越大.

3.2 不同质量分数的绢云母增强尼龙 6 的性能比较

采用平均粒度小于 2 μm 、径厚比为 30~ 45 的改性绢云母粉体(鳞片), 考察不同绢云母填充量(质量分数为 0. 20)对性能影响的效果, 如表 3 所示. 从表 3 可见, 绢云母增强尼龙 6 的抗拉强度和弯曲强度先

上升后下降. 这是因为绢云母鳞片受到应力作用时, 与 K^{+} 配位的 O^{2-} 所形成的配位多面体, 可以作适当的弹性形变, 应力释放后能自行复原, 弹性模量高¹⁷². 但随着绢云母质量分数的增多, 体系的粘度表 2 不同径厚比绢云母对增强尼龙 6 性能的影响

性 能	PA6	1#	2#	3#
$Q/g\#cm^{-3}$	1. 14	1. 36	1. 35	1. 36
Q/MPa	68. 83	79. 32	88. 63	94. 23
Q/MPa	84. 25	125. 00	139. 30	145. 20
$a_k/k\#m^{-2}$	5. 3	5. 8	7. 1	8. 4
$E_t/(%)$	-	2. 1	2. 1	2. 1
$T/(e)$	8	161	159	158

表 3 改性绢云母填充量对增强尼龙 6 的性能的影响

性 能	PA6	1#	2#	3#	4#
w	-	0. 20	0. 25	0. 30	0. 40
$Q/g\#cm^{-3}$	1. 14	1. 33	1. 36	1. 40	1. 47
Q/MPa	68. 83	88. 63	94. 23	87. 35	50. 14
Q/MPa	84. 25	139. 30	145. 20	133. 60	70. 50
$a_k/k\#m^{-2}$	5. 3	9. 3	8. 4	7. 5	5. 8
$E_t/(%)$	-	3. 1	2. 1	1. 6	0. 7
$T/(e)$	58	95	158	166	185

增加, 流动性能下降, 改性绢云母分散性变差, 界面粘结强度下降, 复合材料的性能随之下降. 冲击强度随着绢云母质量分数的增多, 由 0. 20 时的 $9. 3 kJ\#m^{-2}$ 下降到 0. 40 时的 $5. 8 kJ\#m^{-2}$, 但仍高于纯尼龙 6. 随着绢云母质量分数的增多, 延伸率呈下降趋势, 热形变温度呈明显上升趋势. 这是因为绢云母本身的延伸率低、耐热性能好.

4 结 束 语

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(平均粒度小于 2 Lm、径厚比为 30~ 45). 采用硅烷偶联剂对超细绢云母进行表面改性, 效果良好. 实验结果表明, 绢云母鳞片径厚比越大, 增强尼龙 6 的力学性能越好. 当绢云母的质量分数为 0. 25 时, 高径厚比超细改性绢云母粉(鳞片) 填充的尼龙 6 表现出较好的力学性能.

参 考 文 献

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 王经武. 塑料改性技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 717~ 719
3 李 冷. 机械力化学理论及实验方法[J]. 国外非金属选矿, 1991, (3): 36~ 43
4 吴季怀, 张敬阳, 魏从容等. 天然矿物的深加工及其在橡塑弹性体中的应用[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 1997, 18(4): 373~ 376
5 Hokkaido J M. Surface modification power technology handbook[M]. London: Butterworths, 1994. 453~ 457
6 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1995. 95~ 102
7 罗谷风. 基础结晶学与矿物学[M]. 南京: 南京大学出版社, 1993. 245~ 252

Development of Ultrafine Modified Sericite Slice
with Higher Diameter2Thickness Ratio

Zhang Jingyang Zhao Huang Wu Weiduan

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

Abstract The ultrafine sericite powder (slice) with different size and diamete2thickness ratio can be produced by adopting supersonic airflow crashing and by controlling entrance pressure and working pressure and feeding speed. The surface chemical modification of ultra2fine sericite was carried out by using silane coupling agent. Such variables as diamete2thickness ratio and filling amount of modified sericite were investigated. The regular pattern of the change of capacity of modified sericite in strengthening mechanical performance of nylon 6 was explored. As shown by experimental results, the capacity of modified sericite with higher diamete2thickness ratio in strengthening nylon 6 is improved significantly.

Keywords sericite slice, diamete2thickness ratio, ultrafine crashing, surface chemical modification, nylon 6