



云母粉表面改性提高云母纸拉伸强度的研究

李忠良, 叶 菁

(武汉理工大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要:利用硅烷偶联剂“分子桥”作用对云母粉进行表面处理,通过自乳化改性的环氧树脂和聚丙烯酰胺,使云母粉表面桥联的环氧基团发生交联反应,显著提高云母纸拉伸强度。结果表明:当硅烷偶联剂、改性环氧树脂、聚丙烯酰胺的质量分数分别为 0.5%、1.0%、0.5%时,云母纸拉伸强度由 72.17 N/m 提高到 151.3 N/m。硅烷偶联剂水解产生的硅羟基与云母表面的羟基发生化学键的结合,另一端的氨基与改性环氧树脂中的环氧基团反应,增强了改性环氧树脂对云母表面的结合力。

关键词:云母纸;硅烷偶联剂;表面改性;拉伸强度

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2011)02-0035-05

Research on Surface Modification of Mica Particles for Improving Tensile Strength of Mica Papers

Li Zhongliang, Ye Jing

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of
Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The surface of mica particles was modified using the “molecular bridge” effect of silane coupling agent to process mica surface and adding the self-emulsifying modified epoxy resin and polyacrylamide. The mica surface connected epoxy groups occurred the crosslinking reaction, which significantly improved the tensile strength of mica paper. The results showed that when the mass fraction of silane coupling agent, modified epoxy resin and polyacrylamide was 0.5%, 1.0% and 0.5% respectively, the tensile strength of mica papers increased 72.17 N/m to 151.3 N/m. It was found that the silicon hydroxyl formed by silane coupling hydrolyzed connected hydroxyl on the mica surface with chemical bond, the other side of the amino groups reacted with epoxy groups in the modified epoxy resin to enhance the adhesion of modified epoxy resin for the mica surface.

Key words: mica paper; silane coupling agent; surface modification; tensile strength

云母纸是以云母粉为原料,用化学制浆或水力机械制浆在圆网造纸机较慢的转速下抄成纸卷,再分切

成卷筒纸或平板纸,保持了天然云母的多种优良特性,且厚度均匀、介电强度波动范围小,在很多应用领域可取代天然云母^[1]。但云母纸的强度较低,在利用其制成各种云母板、云母带等云母制品的过程中,会有一部分云母纸破损而影响生产效率。因此,提高云母纸的强度,减少制品过程中的破损就显得十分重要,其中,通过对云母表面进行改性处理来改善云母表面之间的结合力,以提高云母纸拉伸强度很有意义。

硅烷偶联剂结构通式为 $\text{YSi}(\text{OR})_3$, 式中 Y 代表的是与合成树脂等有机材料化学结合的反应基团, OR 为可水解性基团,遇水可引起分解而成 $\text{Si}-\text{OH}$ 基,能与表面具有羟基的无机粒子有较好的反应性^[2-6]。本文中采用硅烷偶联剂对云母粉进行表面改性,通过提高云母粉与改性环氧树脂的相容性,提高改性环氧树脂对云母表面的附着力,进而通过硅烷偶联剂分子与改性环氧树脂反应的基团来提高云母表面结合力,分析硅烷偶联剂与改性环氧树脂及交联剂的配比对于云母纸拉伸强度的影响,并探讨硅烷偶联剂与云母及改性环氧树脂的结合机理。

1 实验部分

1.1 原料及设备

原料:云母粉由湖北平安电工材料有限公司提供,粒度范围 25~450 μm ;硅烷偶联剂 KH-550,分析纯,市售;无水乙醇,分析纯,上海振兴化工一厂;草酸,分析纯,上海中试化工有限公司;环氧树脂 E-44,巴陵石化有限公司;甘氨酸,分析纯,广州日康食用化工有限公司生产;聚丙烯酰胺(PAM),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;消泡剂,深圳海川化工有限公司。

云母纸样品采用 ZQJ1-B(I)型纸样抄取器制作,其他测试仪器包括 DLS-03 型电子纸张拉力机、20SX 型 Fourier 变换红外光谱仪、JSM-5610LV 型扫描电子显微镜。

1.2 改性环氧树脂乳液配制

将一定比例的环氧树脂 E-44、水、表面活性剂

收稿日期:2010-08-19,修回日期:2010-10-20。

第一作者简介:李忠良(1986-),男,硕士研究生,研究方向为材料制备过程工程。E-mail: lzl_tt@163.com。

通信作者:叶菁(1960-),男,硕士,教授,硕士生导师,研究方向为粉体科学与工程。E-mail: bailin2006@126.com。

及预先用水溶解的甘氨酸投入三口烧瓶中,在温度为 80~85 ℃反应 3 h,制得改性环氧树脂。将制得的改性环氧树脂用氢氧化钠水溶液中和,再用高剪切分散乳化机将其乳化。

1.3 云母表面改性

1.3.1 硅烷偶联剂水解

取一定量的硅烷偶联剂 KH-550, 加入到一定比例的乙醇水溶液中,注入三口烧瓶,水浴加热;逐滴加入草酸,调节 pH 值为 4,偶联剂水解持续时间为 1 h。

1.3.2 云母湿法偶联剂改性

取经 120 ℃干燥 2 h 的云母粉 5 g, 加入 40 mL 无水乙醇,超声波分散 30 min, 然后加入到进行硅烷偶联剂水解反应的三口烧瓶中。调节水浴温度为 60 ℃,同时用电动搅拌器以恒定的速度搅拌,反应过程中保持 pH 值 4 左右,持续反应 2 h,使硅烷偶联剂充分包裹在云母颗粒表面。对改性云母反应液进行抽滤,并多次用蒸馏水冲洗、再抽滤。然后将抽滤后的云母粉置于电热恒温鼓风干燥箱中,在 110 ℃下加热干燥 2 h,使水分完全挥发。

1.3.3 改性云母交联反应预处理

经硅烷偶联剂 KH-550 处理过的云母粉加入一定比例的改性环氧树脂和交联剂 PAM, 并用水稀释调节到合适的黏度,搅拌 5 min 混合均匀,再加入质量分数 0.5% 的消泡剂。

1.3.4 试样云母纸抄造

将改性云母浆料在纸样抄造机上抄造成直径为 200 mm 的圆形云母纸试样(相当于 140 g/cm²)。

1.4 试样拉伸强度测定

采用 DLS-03 型电子纸张拉力机,根据 GB7195—1987 将云母纸样品裁剪成长 100 mm、宽为 15 mm 的云母纸条 4 份,调节拉伸速度,使试样从施加负荷至断裂的时候时间为(20±5) s,如试样在夹具内或在距离夹具小于 10 mm 处断裂时,则该实验作废,另取试样重测。

2 结果与讨论

2.1 硅烷偶联剂对拉伸强度的影响

当改性环氧树脂和 PAM 加入量一定时,经不同用量的硅烷偶联剂 KH-550 处理过的云母,通过纸样抄造机制成的云母纸试样,由纸样拉力机测试的拉伸强度如图 1 所示。

可以看出:未加入硅烷偶联剂时,试样云母纸的拉伸强度为 80.8 N/m,而在少量加入偶联剂后,云母纸的拉伸强度迅速增大,当硅烷偶联剂质量分数达到 1.0% 时,拉伸强度达到最大值 156.1 N/m,之后基本保持不变。由此可见:适量加入硅烷偶联剂可显著提

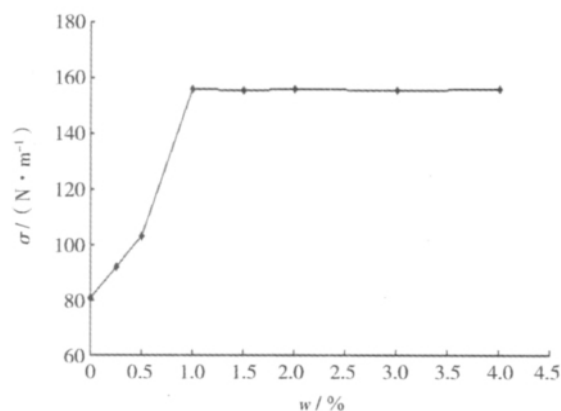


图 1 不同硅烷偶联剂用量对拉伸强度的影响

Fig.1 Effect of tensile strength on different addition of silane coupling agent

高改性环氧树脂对于云母的结合力,这一方面是硅羟基与云母片以化学键作用的结果,另一方面是氨基与改性环氧树脂环氧基反应形成互穿网络结构的作用。

2.2 改性剂添加量的优化

本实验对硅烷偶联剂 KH-550、改性环氧树脂 E-44 和交联剂 PAM 的添加量进行三因素三水平的正交试验设计(如表 1 所示),实验结果如表 2 所示。

从正交实验中可以得出云母纸拉伸强度影响因

表 1 正交试验设计的因素水平

Tab.1 Factors and levels of orthogonal experiment design

因素	A	B	C
	w(KH-550)/%	w(E-44)/%	w(PAM)/%
水平 1	0.25	0.25	0.25
水平 2	0.50	0.50	0.50
水平 3	1.00	1.00	1.00

表 2 正交试验结果

Tab.2 Results of orthogonal experiment

试验编号	因素			σ/(N·m ⁻¹)
	A	B	C	
1	1	1	1	85.8
2	1	2	2	96.4
3	1	3	3	156.1
4	2	1	2	145.6
5	2	2	3	122.2
6	2	3	1	130.5
7	3	1	3	104.1
8	3	2	1	92.2
9	3	3	2	144.6
均值 1	112.767	111.833	102.167	
均值 2	132.767	102.933	128.867	
均值 3	112.967	143.733	127.467	
极差 R	20.000	40.800	20.300	
主次顺序		B>C>A		
优水平	A ₂	B ₃	C ₂	
优组合		A ₂ B ₃ C ₂		

素的排序是:改性环氧树脂 E-44、交联剂 PAM、偶联剂 KH-550。最佳的组合为 $A_2B_3C_2$, 即: $w(KH-550)=0.50\%$, $w(E-44)=1.00\%$, $w(PAM)=0.50\%$ 。用未改性的云母抄造成云母纸进行拉伸强度测试,得到拉伸强度为 72.17 N/m, 而用 $A_2B_3C_2$ 组合制作多个云母纸试样并在纸样拉力机上测试拉伸强度,得到平均拉伸强度为 151.3 N/m, 用此种方法云母纸的拉伸强度提高了 109.7%。

2.3 红外光谱分析

采用有机液体测试的方法及溴化钾粉末压片的制样方法,分别对偶联剂 KH-550 和改性前、后的云母进行红外光谱测试。图 2—3 为偶联剂 KH-550、云母及改性后云母的红外图谱。

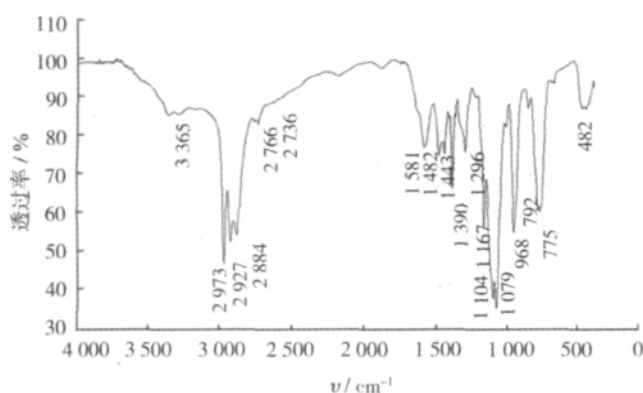


图2 硅烷偶联剂 KH-550 的红外图谱

Fig.2 FT-IR spectrum of silane coupling agent KH-550

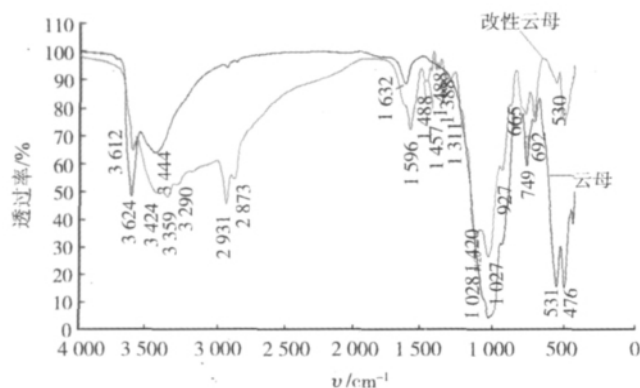


图3 硅烷偶联剂改性前后云母的红外图谱

Fig.3 FT-IR spectra of mica and mica modified by silane coupling agent KH-550

从图 2 可见: 3365 cm^{-1} 处的吸收峰以及 1080 cm^{-1} 处出现的较强峰,表明氨基硅烷偶联剂 KH-550 中存在 Si—OH, 也就是说,所用的氨基硅烷偶联剂 KH-550 由于强水解性吸收空气中的水分而水解产生了硅羟基;在 775 cm^{-1} 处强的硅氧烷基吸收峰以及 $2885\sim 2974\text{ cm}^{-1}$ 处出现强的烷氧基吸收峰,表明 KH-550 中存在较多的烷氧基没有被水解。

由图 3 可见: 476 cm^{-1} 处是云母表面 Si—O—Si

键的弯曲振动吸收峰; $827、1028\text{ cm}^{-1}$ 处是云母的 Si—O—Si 键的伸缩振动吸收峰;在 $912、3624\text{ cm}^{-1}$ 处是云母的 Si—OH 键的伸缩振动峰。硅烷偶联剂改性后的云母样品在 3424 cm^{-1} 附近的吸收峰加强,说明偶联剂中的硅羟基与云母的羟基发生了化学结合。由此进一步证明硅烷偶联剂是通过水解产生的硅羟基与云母表面的羟基发生化学键的结合。而改性后的云母在 3612 cm^{-1} 处的羟基吸收峰明显减弱,也说明偶联剂的硅羟基与云母表面的羟基发生反应,消耗掉了云母表面部分的羟基。

图 4 为改性云母加入改性环氧树脂的红外图谱。图中没有出现环氧基团的特征峰 908 cm^{-1} , 说明改性环氧树脂的环氧基团完全反应,而出现了 C—O—C 的伸缩峰 1109 cm^{-1} , 并且在 1110 cm^{-1} 附近出现双峰,此为 Si—O—Si 的伸缩振动峰(1030 cm^{-1})与 C—O—C 的伸缩振动(1109 cm^{-1})峰的重叠峰,这说明硅烷偶联剂接枝到了改性环氧树脂上,发生了化学反应。

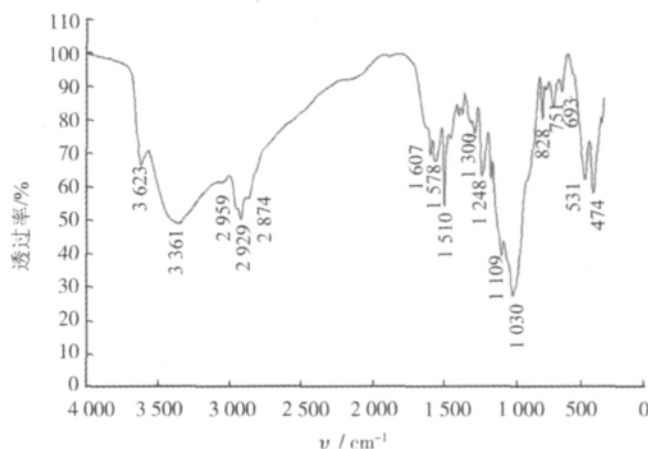
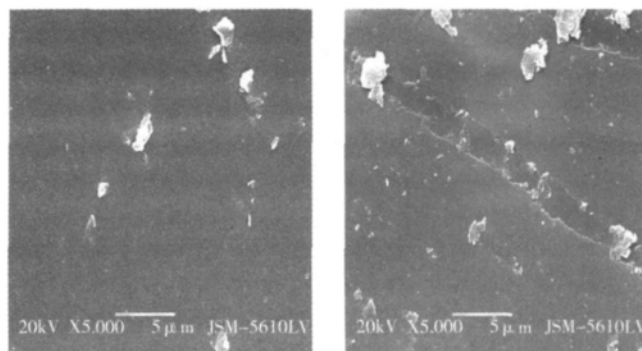


图4 改性云母加入改性环氧树脂的红外图谱

Fig.4 FT-IR spectrum of modified epoxy resin adding modified mica

2.4 硅烷偶联剂在云母表面的吸附

图 5 为改性前后云母表面的扫描电镜图像。可以看出:改性前,云母表面比较光洁,而改性后,经多次



(a)未改性

(b)改性后

图5 改性前后云母表面的扫描电镜图像

Fig.5 SEM images of unmodified mica surface (a) and silane coupling agent modified mica surface (b)

蒸馏水洗涤的云母表面附着弥散的小颗粒,由此得出结论:偶联剂 KH-550 已经牢固地结合在云母表面,对云母起到良好的改性作用。

2.5 硅烷偶联剂与云母及改性环氧树脂的结合机理

硅烷偶联剂 KH-550 与云母表面作用过程如图 6 所示: 1) 与硅相连的 3 个 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 基水解成 $\text{Si}-\text{OH}$; 2) $\text{Si}-\text{OH}$ 之间脱水缩合成含 $\text{Si}-\text{OH}$ 的低聚硅氧烷;

3) 低聚物中的 $\text{Si}-\text{OH}$ 与云母表面上的 $-\text{OH}$ 形成氢键; 4) 加热过程中伴随脱水反应而与云母表面形成共价键连接^[7]。

硅烷偶联剂 KH-550 中的氨基类似于胺类固化剂,与环氧基反应生成仲胺,继续反应生成叔胺^[8],交联作用如图 7 所示。KH-550 分子一端与云母片作用,另一端与改性环氧树脂中的环氧基团作用,在改性环

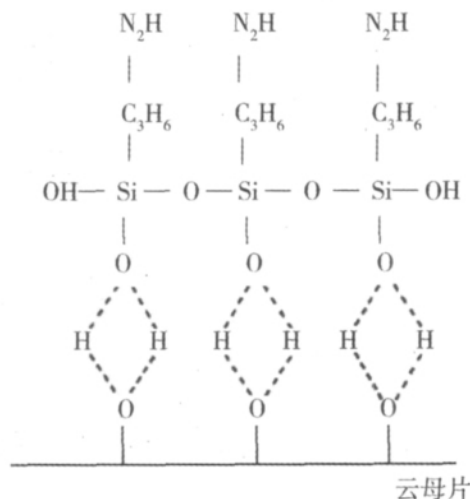
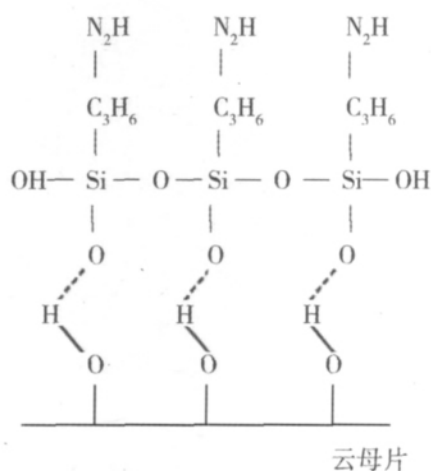


(1) 水解



(2) 缩合

(3) 形成氢键



(4) 形成共价键

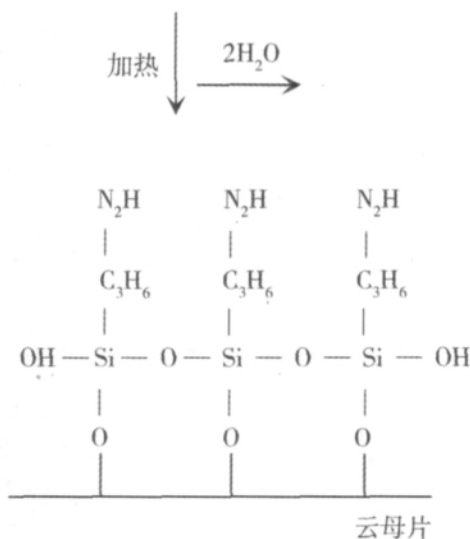


图 6 硅烷偶联剂与云母表面作用过程

Fig.6 Process of silane coupling agent KH-550 and mica surface reaction

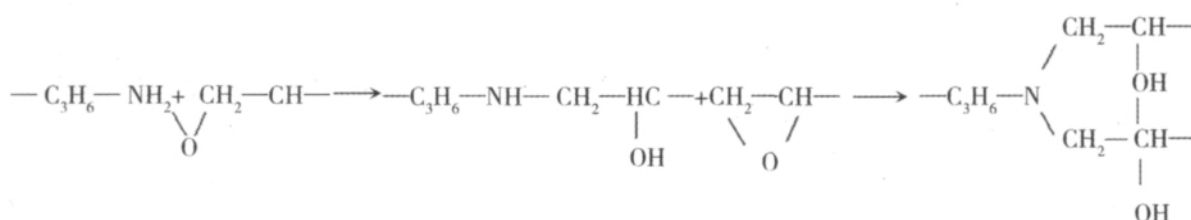


图 7 硅烷偶联剂与改性环氧树脂中的环氧基作用过程

Fig.7 Process of silane coupling agent KH-550 and mica surface reaction

氧树脂与云母片之间形成联结,从而增强改性环氧树脂与云母片的附着力。

3 结论

1)云母表面用硅烷偶联剂 KH-550 处理,可有效地提高改性环氧树脂在云母表面的结合力。KH-550 的质量分数为 1.0%时,拉伸强度达到最大 156.1 N/m,继续提高添加量拉伸强度基本保持不变。

2)通过对云母表面改性提高拉伸强度的测试分析可知:改性试剂各组分加入的最佳比例为:偶联剂KH-550、改性环氧树脂、PAM 的质量分数分别为0.5%、1.0%、0.5%。

3) 硅烷偶联剂 KH-550 分子一端的烷氧基通过水解产生的硅羟基与云母表面的羟基发生化学键的结合, 另一端氨基与改性环氧树脂中的环氧基团反应, 在改性环氧树脂与云母片之间形成“分子桥”连接作用。

致谢:本研究得到湖北平安电工材料有限公司资助,在此表示感谢!

参考文献 (References):

- [1] 吴自强, 魏鹏, 唐四丁. 云母纸的性能及其主要制品[J]. 化工时刊, 1997, 11(1): 7-11
- [2] 雷芸. 绢云母表面改性及机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2003
- [3] 王雨松, 戴干策. 硅烷表面处理对粉体悬浮液流变性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(5): 644-649
- [4] 张秀菊, 陈鸣才, 冯嘉春. 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
- [5] 赵若飞, 刘兵, 戴干策. 一种大分子偶联剂对云母的表面处理[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6): 115-118
- [6] NAKAMURA Y, USA T, GOTOH T, et al. AFM observation of coupling agent layers have a vinyl group deposited on a mica surface[J]. J Sci Adhes Technol, 2006, 20(11): 1 199-1 213
- [7] ARKLES B. Tailoring surfaces with silanes[J]. Chem Tech, 1977, 7: 766-778
- [8] 刘国杰. 有机硅附着力促进剂开发与应用的进展[J]. 现代涂料与涂装, 2006(12): 13-18