

粉煤灰基防滑粒料的改性及其应用研究

曾 飞¹ 钱艳峰¹ 胡凯强¹ 金 凤² 郝国防³ 万祥龙^{1*}

(1.安徽理工大学材料科学与工程学院,淮南 232001;

2.阜阳师范学院化学与材料工程学院,阜阳 236037;

3.中国科学院过程工程研究所,北京 100190)

摘 要 把改性粉煤灰制备成防滑涂层的防滑粒料是对固体废弃物综合利用的一种新尝试。通过两种不同的表面改性剂对粉煤灰进行表面改性,考察改性效果,尝试作为防滑粒料与高分子乳液复合,分析所得涂层的性能。结果表明:粉煤灰的双重改性是成功的;同时可以通过调整粉煤灰与树脂的比例,添加硅溶胶的方法,对涂层的表面性能和防滑性能进行调控。当颜料体积浓度与临界颜料体积浓度相近时,得到具有良好防滑性能的涂层,其最大湿摩擦系数达到了 0.885。添加硅溶胶的涂层的亲水性得到较好改善,其湿摩擦系数也有较大提高,最大值达到了 1.054。其涂层的铅笔硬度在 3H 左右,经过 100 次磨擦后湿摩擦系数仍能达到了 0.821,具有良好的防滑效果,同时防滑涂层通过了 72h 的耐水性测试。因此,改性粉煤灰可作为防滑粒料应用于防滑涂层中,其不仅具有很好的经济效益,而且综合利用了固废,具有很好的环境效益。

关键词 粉煤灰,防滑粒料,颜料体积浓度,硅溶胶,湿摩擦系数

Study on modification and application of anti-skid particle based on fly ash

Zeng Fei¹ QianYanfeng¹ Hu Kaiqiang¹ Jin Feng² Hao Guofang³ Wan Xianglong¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001; 2.School of Chemistry and Materials Engineering, Fuyang Normal University, Fuyang 236037; 3.Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract The preparation of modified fly ash into anti-skid particles in a non-slip coating was a new attempt to comprehensively utilize solid waste. The surface modification of fly ash was carried out by two different surface modifiers, and the effects of modification were investigated. The performances of the coating were analyzed by combining the anti-skid particles with the polymer emulsion. Thermo gravimetric analysis showed that the modification of fly ash was successful. At the same time, the surface properties and anti-slip properties of the coating could be controlled by adjusting the ratio of fly ash to resin and adding silica sol. When the pigment volume concentration was close to the critical pigment volume concentration, a coating with good anti-slip properties was obtained, which had the maximum wet friction coefficient of 0.885. The maximum wet friction coefficient was improved to 1.054, and the hydrophilicity of the coating was increased by added silica sol. The pencil hardness of the coating was about 3H. After 100 times of rubbing the surface with sandpaper, the wet friction coefficient can still reach 0.821, and the anti-slip coating can also pass the 72hours water resistance test. The research results showed that the modified fly ash can be used as anti-skid particles in anti-skid coatings. It not only had good economic benefits, but also comprehensively utilized solid waste, which had good environmental benefits.

Key words fly ash, anti-skid particle, pigment volume concentration, silica sol, coefficient of friction on wet film

防滑粒料是一种提高防滑涂层防滑性能的材料,被广泛应用于体育场、人行天桥、离岸平台等场

所,可有效保障人身安全、减少财产损失^[1-2]。我国早期一般采用黄砂、水泥作为防滑耐磨材料,但这种

基金项目:中国煤炭工业协会项目(MTKJ2016-309)

作者简介:曾飞(1994-),男,硕士研究生,主要从事功能材料和材料表面研究。

联系人:万祥龙(1977-),男,博士、副教授、硕士研究生导师,主要从事胶体与界面化学、固废资源化理论与应用研究等。

防滑涂层使用寿命较短,易磨平,在北方严寒的冬季里易冻裂^[1]。目前,防滑涂料中的防滑粒料有软、硬两类,软质防滑粒料有聚乙烯、聚氯乙烯等^[3],硬质防滑粒料有金刚砂、石英砂、玻璃珠、氧化铝等^[1],软质防滑粒料能增强踩踏舒适感,硬质防滑粒料的防滑性能较好^[4]。这两种粒料在防滑涂料中均可起到提高涂层摩擦系数的作用。根据交通部 JTT712—2008 标准对路面防滑粒料的规定,硬质防滑粒料的莫氏硬度不低于 6,粒径不大于 4mm。

粉煤灰是一种燃煤企业的固体废弃物,目前利用率 60% 左右^[5]。当前主要是将粉煤灰作为填料加入混凝土中^[6]或者制备成低聚物^[7]等;也有提取粉煤灰中一些特殊成分,如氧化铝^[8]、稀土金属等^[9];利用粉煤灰的多孔吸附性吸附废水中有机物^[10]和重金属^[11]等有害物,这些方法主要利用了粉煤灰的成分和结构等物理、化学性质。粉煤灰的主要成分为氧化硅和氧化铝等,其莫氏硬度大约为 6.5 左右^[12],在硬度和粒径上很容易达到防滑粒料的要求。同时,使用过程中由于不同氧化物的磨光值不同,可获得长期的微观粗糙界面^[13],比其他单一防滑粒料具备更多的优点。

本研究通过对达到防滑粒料要求的粉煤灰进行改性,使之可与高分子树脂进行很好的复配,从而制备有机/无机复合防滑涂层,为粉煤灰的深度资源化探索一个新的应用方向。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

粉煤灰(100 目筛下,密度约为 2.3~2.5g/cm³),淮南潘三电厂;乙二醇(分析纯),天津致远化学试剂有限公司;三聚磷酸钠(分析纯),无锡展望化工有限公司;去离子水,实验室自制;水溶性聚氨酯乳液(PU 乳液),德国 KREMER 公司;硅溶胶(JN30),青岛麦克硅胶干燥剂有限公司;润湿剂(X-405),美国陶氏化学公司;消泡剂(AMP-19),德国明竟化学公司;木质素,上海锴源化工科技有限公司,筛分过 100 目筛;聚酯塑封膜(PET 薄膜),惠州艺都文化用品有限公司。

多功能搅拌分散机(SF0.4 型),天津精科实验机厂;分析天平(FA1024N 型),上海菁华科技仪器有限公司;可调制器型(KTQ-II),天津科信试验机厂;数显倾角仪(90 度型),上海恒震机电设备有限公司;接触角测量仪(SL200B 型),美国科诺公司;热综合分析仪(TA-SDTQ600 型),美国 TA 仪

器公司;铅笔,中国第一铅笔股份有限公司;400 目砂纸,湖北玉立砂带集团股份有限公司。

1.2 实验部分

在 100g 去离子水中加入 5g 乙二醇和 3g 三聚磷酸钠搅拌均匀,再加入 200g 粉煤灰进行湿法改性,搅拌均匀后,高速分散 40min,得到改性粉煤灰浆料,干燥后进行热重分析。

制备防滑涂层的涂料配方见表 1。把制备好的防滑涂料涂布在聚酯(PET)上,得到湿膜厚度为 1000 μ m 的涂层,自然晾干备用。

表 1 防滑涂料的制备配方

项目	配方物料用量/g					
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
去离子水	0	45.0	60.0	75.0	90.0	105.0
X-405	0	0.23	0.3	0.38	0.45	0.53
乙二醇	0	1.35	1.8	2.25	2.7	3.15
三聚磷酸钠	0	2.25	3	3.75	4.5	5.25
粉煤灰	0	90.0	120.0	150.0	180.0	210.0
PU 乳胶	100	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
木质素	0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
增稠剂	0	适量	适量	适量	适量	适量
消泡剂	0	适量	适量	适量	适量	适量

硅溶胶亲水改性配方是在 1[#]—5[#] 配方中依次加入不同含量的硅溶胶 JN30 溶液(22.5g、30g、37.5g、45g 和 52.5g),采用同样方法制备湿膜厚度为 1000 μ m 的涂层,自然晾干备用。

1.3 性能测试

使用 TG 对粉煤灰原粉和改性粉煤灰进行测试;测试涂层的接触角。根据美国 ASTM-D4518 标准中规定的 A 法即倾角法测试涂层的摩擦系数;由于湿摩擦系数具有更好的实用性,所以本实验采用在湿膜上测试的方法,摩擦系数 $\mu = \tan\theta$,见图 1。

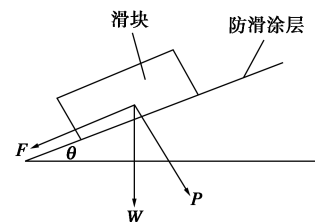


图 1 摩擦系数实验示意图^[4]

涂层耐磨性测试^[14],将 400 目砂纸放在样品上,将直径 75mm,质量 1kg 的钢块压在砂纸上,来回移动砂纸 100 次,对比前后涂层的摩擦系数。涂

层硬度检测按 GB/T 6739—2006 进行,涂层耐水性测试,按 GB/T 1733—1993 观察涂层浸泡 72h 后表面的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 热重分析

本课题组已采用红外光谱仪对粉煤灰的表面改性效果进行了分析^[15]。为进一步评价粉煤灰的改性效果,对粉煤灰原粉与改性后的粉煤灰进行了热重分析,结果见图 2。

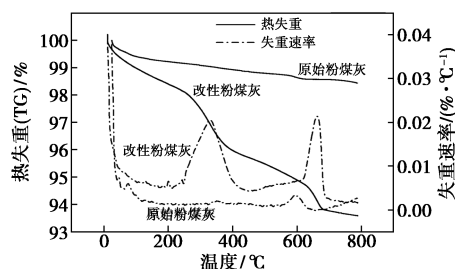


图 2 改性前后粉煤灰的热重曲线图

由图可见,粉煤灰在 800°C 高温处理后失重在 1.6% 左右,改性粉煤灰失重在 6.4% 左右,两者失重比之差与配方中表面活性剂的添加量相近。其中在 330 和 660°C 左右有两个明显快速失重区域,这与两种表面活性剂在粉煤灰表面的包覆行为有关。另外,改性后的粉煤灰在此两个温度点有明显的失重速率加快现象,这是因为粉煤灰在改性过程中被乙二醇和三聚磷酸钠包覆。已知乙二醇沸点为 197.3°C,在 331°C 时有一个明显的吸热峰,这是由于粉煤灰颗粒上单层包覆的乙二醇在高温下吸热气化,其气化温度明显高于其沸点,说明乙二醇在粉煤灰的表面并非是简单的物理吸附,而是形成了氢键作用。由于在乙二醇的部分包覆层的外层包覆了三聚磷酸钠,三聚磷酸钠熔点为 622°C,当温度升至 663°C,粉煤灰颗粒上包覆的三聚磷酸钠在高温下吸热熔化,其与乙二醇之间形成的双重结合键断开,双重包覆部分的乙二醇气化,出现了一个明显的吸热峰与失重峰,其失重总量与乙二醇添加量相近。鉴于该热重体系中无其他物质在此温度失重,因为可以推断三聚磷酸钠包覆在粉煤灰颗粒上时,与乙二醇形成了双重包覆的效果。

2.2 亲疏水性能分析

把改性后的粉煤灰加入到有机树脂中可以得到防滑涂层,测量亲水改性前后防滑涂层的接触角变化情况,结果见图 3,其中 0# 涂层的接触角为 65°。

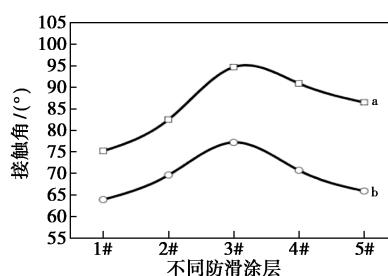


图 3 亲水改性前后防滑涂层接触角的变化趋势图

(a: 亲水改性前; b: 亲水改性后)

由图可见,经过亲水改性后的防滑涂层接触角明显变小,亲水性增强,但总体呈现一个先上升再下降的趋势。这是因为,随着粉煤灰含量的添加,涂层表面的粗糙度发生了变化,其接触角与原始接触角相比有所增加。当粉煤灰增加到一定量时,涂层中树脂含量相对较少,这时涂层接触角又出现下降的趋势,其主要由粉煤灰粒料的亲疏水性决定。在加入硅溶胶 JN30 后,防滑涂层的亲水性变好,这是由于硅溶胶中的 SiO_2 是纳米级别的亲水性物质,存在于粉煤灰间隙中,降低了涂层的粗糙程度,导致防滑涂层亲水性增加,3# 样品的最大接触角由 95° 下降为 75° 左右。

根据颜料体积浓度理论,当颜料体积浓度 (PVC) 在其临界颜料体积浓度 (CPVC) 左右时,薄膜的性能发生突变^[16]。1#—5# 涂层是一个粉煤灰颜料体积浓度逐渐增加的过程,其中 3# 涂层出现了最大的接触角。通过计算其 PVC 为 36.6% 左右,与理论 CPVC 值 (35.8%) 接近,接触角测试结果与理论预测结果一致。

2.3 防滑涂层的性能

由于 0# 涂层表面亲水性较好,其原始湿摩擦系数为 0.545 左右,也表现出一定的防滑性能,1#—5# 涂层的湿摩擦系数见图 4。

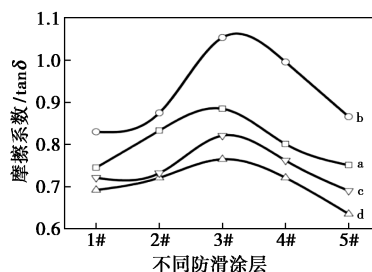


图 4 防滑涂层的湿摩擦系数

(a: 亲水改性前的湿摩擦系数; b: 亲水改性后的湿摩擦系数; c: 改性前样品摩擦后的湿摩擦系数; d: 改性后样品摩擦后的湿摩擦系数)

由图 4(a—b) 曲线可见,亲水改性前后,湿摩擦

系数的大小与颜料体积浓度均存在着联系。改性前,湿摩擦系数最大值为 0.885,该最大值的点也出现在 PVC 与 CPVC 相近的范围内;亲水改性后的湿摩擦系数最大值达 1.054,这是因为防滑涂层的亲水性增加,湿摩擦系数随亲水性增加而增加^[17]。

由图 4(c—d)曲线可见,涂层在耐磨性实验后湿摩擦系数均有一定程度的下降,但其湿摩擦系数均能达到 0.6 以上,其中 3# 亲水改性后的样品其湿摩擦系数仍能达到 0.821。因此,当 PVC 接近 CPVC 时,粉煤灰基防滑粒料的涂层具有较好的耐磨性能,这是由于粉煤灰是由多种无机氧化物组成,可以在磨损中不断重构涂层表面微观结构^[18-19],具有比较好的应用持久性。

2.4 涂层硬度分析

硬度也是防滑涂层的一项重要指标,通过对涂层进行铅笔硬度检测,结果见图 5。

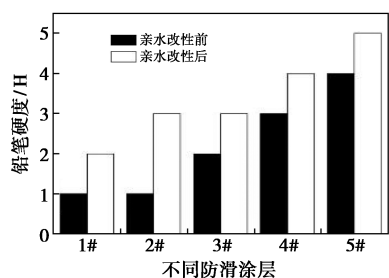


图5 粉煤灰加入量对防滑涂层硬度的影响

由图可见,防滑涂层硬度随着粉煤灰加入量的增加而增加,这是因为在有机/无机复合防滑涂层中,硬度由粉煤灰提供,因此粉煤灰含量越大,硬度越大。亲水改性后的涂层加入了硅溶胶,增加了涂层中 SiO_2 含量,从而也提高了有机/无机复合防滑涂层的硬度。其中 3# 涂层的铅笔硬度在 3H 左右。

2.5 涂层耐水性分析

选择综合性能最好的 3# 涂层进行 72h 耐水测试,结果见图 6。

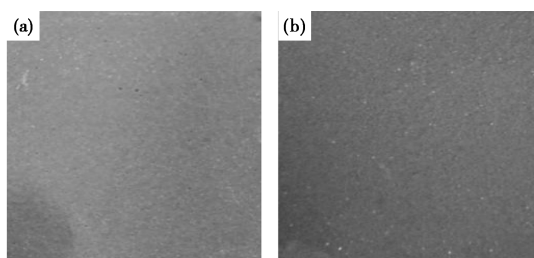


图6 防滑涂层耐水性实验示意图

[(a)防滑涂层浸泡前;(b)防滑涂层浸泡 72h 后]

由图可见,3# 涂层在水中浸泡 72h 后,涂层未见明显异常,无起皱、无脱落、无起泡等现象。在

涂层中即使用了水性树脂,也使用了硅溶胶改性,但该有机/无机复合防滑涂层仍能通过了涂层的耐水性测试,这是因为 CPVC 与 PVC 接近时,涂层表现出优异的耐水性能。

3 结语

(1)通过湿法包覆得到粉煤灰浆料的制备方法是有有效的,热重实验表明,通过两种表面改性剂对粉煤灰颗粒的协同包覆作用是成功的。

(2)防滑涂层中 PVC 与 CPVC 相近时,具有最优的湿摩擦系数,其值为 0.885;亲水改性后,防滑涂层的湿摩擦系数值为 1.054 左右,达到了较高的防滑等级。经过 100 次磨擦后湿摩擦系数仍能达到 0.821,具有良好的防滑效果。

(3)PVC 与 CPVC 相近时的 3# 涂层,其涂层铅笔硬度在 3H 左右,同时防滑涂层通过了 72h 耐水性测试,其硬度和耐水性也能达到作为防滑涂层的要求。

总的来说,把改性粉煤灰作为防滑粒料使用,不仅拓展了粉煤灰应用领域,为其深度资源化利用提供了一个新的应用途径,具有较好的经济效益,而且可以资源化固体废弃物,具有很好的环境效益与社会效益。

参考文献

- [1] 江林峰,陈雷,李一新. Al_2O_3 防滑粒料对防滑涂层防滑及磨损性能的影响[J].涂料工业,2014,44(1):6-11.
- [2] 苏景新,路鹏程,王志平.Ni-Al 防滑涂层性能[J].焊接学报,2013,34(3):65-68.
- [3] 朱万章.摩擦与防滑涂料[J].涂料工业,2002,32(8):34-37.
- [4] 邓琦,徐金文,高新华,等.舰船甲板防滑涂料技术现状及发展趋势[J].中国舰船研究,2013(2):111-116.
- [5] 侯芹芹,张创,赵亚娟等.粉煤灰综合利用研究进展[J].应用化工,2018,47(6):1281-1284.
- [6] 刘佳莹,唐周鸣.大掺量粉煤灰混凝土力学性能研究[J].四川建筑,2016,36(2):287-290.
- [7] Feng Junjie,Zhang Ruifang,Gong Lunlun,et al.Development of porous fly ash-based geopolymer with low thermal conductivity[J].Materials & Design,2015,65(3):529-533.
- [8] 饶兵,戴惠新,高利坤.粉煤灰提取氧化铝技术研究进展[J].硅酸盐通报,2017,36(9):3003-3007.
- [9] 刘汇东,田和明,邹建华.粉煤灰中稀有金属镓-铈-稀土的联合提取[J].科技导报,2015,33(11):39-43.
- [10] 潘高峰,刘伶,关昶,等.聚丙烯酰胺改性粉煤灰对印染废水的处理效果[J].毛纺科技,2017,45(6):44-47.

(下转第 231 页)