

粉煤气化飞灰改性聚丙烯材料制备与性能

何 军¹ 李寒旭^{1,2*}

(1.安徽理工大学化学工程学院,淮南 232001;2.煤灰化学研究所,淮南 232001)

摘 要 采用熔融共混并经模具注塑成型制备了嵌段共聚聚丙烯((PP)/粉煤气化飞灰复合材料,考察了飞灰的添加量对复合材料的力学性能、熔融流动特性、阻燃性能以及热稳定性的影响。结果表明,随着飞灰添加量的增加,复合材料的拉伸强度、冲击强度均有所降低,尤其冲击强度降低幅度较大;流动特性在飞灰添加量为 10%(wt,质量分数,下同)时,达到最大 30.66g/10min;当飞灰添加量为 70%时,复合材料的极限氧指数为 23.53%,维卡软化温度为 151.3℃,热稳定性达到最好,初始分解温度比纯 PP 延迟了 31.9℃。

关键词 粉煤气化飞灰,嵌段共聚聚丙烯,力学性能,流动性能,阻燃

Preparation and property of PP modified by pulverized coal gasified fly ash

He Jun¹ Li Hanxu^{1,2}

(1.School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001;
2.Institute of Aol Ash Chemistry, Huainan 232001)

Abstract Polypropylene(PP block copolymer)/pulverized coal gasified fly ash composites were prepared by melt blending and injection molding after surface treatment with silane coupling agent KH550. The effects of the amount of fly ash on the mechanical properties, melt flow characteristics, flame retardant properties and thermal stability of the composites were investigated. The results showed that the tensile strength and impact strength of the composites decreased with the increase of fine ash content, and the impact strength decreased greatly. The flow characteristics reached a maximum of 30.66g/10min when the fine ash content was 10% (10% of PP mass, same below). Moreover, when the addition amount of fine ash was 70%, the limiting oxygen index, vica softening temperature and thermal stability of the composite materials reached the best, respectively being 23.53%, 151.3℃ and 31.9℃ later than the initial decomposition temperature of pure PP.

Key words pulverized coal gasified fly ash, PP block copolymer, mechanical property, melt flow characteristics, flame retardan

聚丙烯(PP)是由丙烯聚合而制得的一种热塑性树脂,在 80℃以下能耐酸、碱、盐液及多种有机溶剂的腐蚀,因此被广泛应用于纤维制品、医疗器械、汽车、输送管道和化工容器等领域^[1]。但目前 PP 的力学性能在塑料产品中属中等偏下,同时易燃的特性也限制了其在特殊环境领域的应用^[2]。因此,为满足特殊环境的应用要求,必须对现有的 PP 制品进行改性处理。

当前物理改性的方法以其工艺简单、成本低的特点得到了广泛的研究与应用,即在 PP 成型的过程中将滑石粉、纳米二氧化硅、硫酸钙晶须等无机填

料填充于聚合物中,从而提高 PP 的刚性、耐热性和阻燃性等,国内外对此进行了大量的探究^[3-6]。粉煤灰是燃煤电厂产生的类矿物物质,与传统无机聚合物改性材料组成接近,因此众多学者对其作为高聚物填料进行了大量的研究。例如,贺超峰等^[7]采用熔融共混法制备了 PP/EPDM-9-MAH/Al(OH)₃/粉煤灰复合材料,当粉煤灰的添加量在 25%(wt,质量分数)时,复合材料的氧指数、拉伸强度、弹性模量、硬度分别达到 28.4%、12.5MPa、291.5 和 HA78。王曾鹏等^[8]用燃煤电厂产生的废弃物粉煤灰作为填料,将粉煤灰进行物理球磨细化改性,再用

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21376006);中国石油化工股份有限公司科学技术开发项目(417002-4)

作者简介:何军(1995-),男,硕士研究生,主要研究领域为洁净煤技术和煤气化灰渣利用。

联系人:李寒旭,博士,教授,博士生导师。

硅烷偶联剂活化改性,然后与 PP 通过熔融共混制备成复合材料。实验证明,粉煤灰的填充对 PP 有很好的增强、增韧效果,并且粉煤灰填充量为 20% 时,改性材料的综合性能最佳。

洁净煤技术作为煤炭高效清洁利用的技术之一,近年来在国内外得到了广泛应用^[9],但不可避免地也会产生固体废弃物——煤气化灰渣,预计 2020 年煤气化灰渣的产量将达到 1 亿 t,给企业和环保带来了极大的压力。煤气化灰渣主要包括粗渣、细渣与飞灰。因煤气化灰渣与粉煤灰有相似的化学组成,因此本研究选取煤气化飞灰,利用 X-荧光衍射仪、激光粒度仪、扫描电镜对飞灰的基础性质进行了检测。同时,以硅烷偶联剂对飞灰进行活化处理,与 PP 经过熔融共混制得 PP/飞灰复合材料,研究了飞灰的添加量对复合材料拉伸强度、冲击强度和流动性等的影响,探究煤气化飞灰作为聚合物填料进行资源化利用的可行性。

1 实验部分

1.1 原料与设备

粉煤气化飞灰,中石化安庆石化 Shell 气化炉;3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550,分析纯),济宁华凯树脂有限公司;PP 颗粒(B-M02,嵌段共聚,工业级),中国石化扬子石油化工有限公司;无水乙醇(分析纯),上海明会吉化学制剂有限公司;二甲基硅油(5[#]),河南伊贝尔化工原料有限公司。

同向双螺杆挤出机(TE-35/500-18.5-40 型),南京杰亚挤出装备有限公司;立式小型注塑机(Ft-200 型),苏州丰铁机械有限公司;电子万能试验机(KQL-5C 型),深圳市凯强利试验仪器有限公司;摆锤试验机(TCJ-25J 型)、熔体流动速率测定仪(RZY-400 型),吉林省泰和试验机有限公司;激光粒度分布仪(BT-2003 型),丹东百特有限公司;极限氧指数测定仪(LOI,XYC-75 型),承德市考思科学检测有限公司;维卡软化测定仪(XWB-300F 型),承德市大加仪器有限公司;X 射线荧光光谱仪(XRF,ARL9800XP+型),美国赛默飞世尔科技有限公司;热重分析仪(TGA,STA449F3 型),德国 NETZSCH 公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-6490-LV 型),日本电子公司。

1.2 试样制备

将煤气化飞灰置于鼓风干燥箱中,在 105℃ 下干燥至水分<1%;再取适量硅烷偶联剂(KH550),

搅拌均匀分散于无水乙醇中,加入干燥后的飞灰(飞灰与硅烷偶联剂质量比为 100:1),在 1500r/min 的转速下搅拌 30min;然后置于干燥箱中于 80℃ 下干燥 12h,备用;称取相应配比的 PP 颗粒与上述活化后的飞灰,再加入二甲基硅油,然后进行高速搅拌混合(飞灰添加量分别为聚丙烯质量的 0%、10%、30%、50%和 70%);将混合后的原料经双螺杆挤出机熔融挤出造粒,再经注塑机制成 PP/飞灰标准样条。

1.3 测试与表征

采用 X 射线荧光光谱仪测试飞灰样品的化学组成,灰样负载于硼酸载体;采用丹东激光粒度分布仪测试飞灰样品粒径,试样分散于无水乙醇溶剂中;参照国标 GB 1040.2—2006,在电子万能试验机测试样品拉伸强度,拉伸速度 10mm/min,每组测试 5 根取平均值;参照 GB/T 1843—1996,用摆锤试验机测试样条冲击强度,每组测试 5 根取平均值;采用熔体流动速率测定仪测试样品流动性能,热压温度为 210℃,热压砝码总重 5kg;参照国标 GB/T 2406,采用极限氧指数测定仪测试样品阻燃性能,样品尺寸为 100mm×10mm×4mm,每组测试 3 根取平均值;参照国标 GB/T 1633—2000,采用维卡软化测定仪测试样品软化温度,升温速率设定为 120℃/h,最终温度设置为 170℃,样品尺寸为 10mm×10mm×4mm,热压砝码重 1kg;采用热重分析仪分析各样品的热稳定性,实验条件如下:入样质量(10±0.05)mg,起始温度 30℃,终止温度 700℃,升温速率 5℃/min,实验气氛用纯 N₂,流量为 100mL/min;采用扫描电镜对飞灰微观形貌及样条进行断面观察,加速电压为 0.5k~30kV,放大率 5×10⁴~30×10⁴,喷铂金时间 90s。

2 结果与讨论

2.1 飞灰基础性质分析

与粉煤灰不同的是,粉煤气化飞灰是在还原气氛下经过复杂的物理化学变化形成的,原料煤、气化条件、气化工工艺以及不同气化炉型对飞灰的无机化学组成、微观形貌等都会产生一定的影响。为探究 Shell 气化炉飞灰的基础性质,对其化学组成等特征进行了检测。表 1 是安庆石化 Shell 气化炉飞灰化学组成。从表 1 中可以看出,飞灰中的主要无机组成为 SiO₂ 和 Al₂O₃,还含有少量的 CaO 和 Fe₂O₃,Mg、K、Na、Ti、S、P 等元素含量相对偏低,与传统的

无机填料组成相似。

表 1 安庆石化 Shell 气化炉飞灰化学组成 %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃
62.25	19.74	0.76	0.54	2.34	0.14
K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	
1.18	4.65	0.98	7.43	0.00	

图 1 和表 1 分别是飞灰的粒径分布图和粒度性质表,从中可以看出飞灰的粒径主要分布于 0.500~31.67 μm 之间,中位径在 2.136 μm 左右,且具有较大的比表面积(0.943 m^2/g)。在取用飞灰时,发现其具有很强的粘附特性,极易团聚成球,表明飞灰颗粒具有较强的活性。飞灰的具体粒度特征:中位径,2.136 μm ;体积平均径,3.352 μm ;面积平均径,2.051 μm ;遮光率,15.58%;跨度,2.013;长度平均径,1.491 μm ;比表面积,0.943 m^2/g ;拟合残差,2.702%。

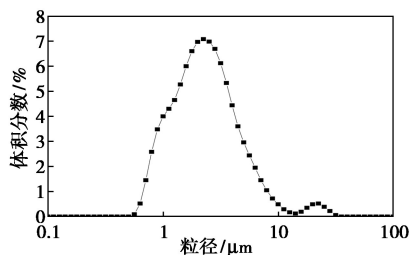


图 1 飞灰粒径分布图

同时,利用扫描电子显微镜对飞灰和微观形貌进行了检测,结果如图 2 所示。从诸多学者的研究中得知,粉煤灰颗粒大部分为空心微珠,微珠表面凹凸不平,极不均匀^[8]。从图中可以看出,Shell 气化炉煤气化飞灰主要由大小不一的球形颗粒组成,但与粉煤灰不同的是,飞灰的微球颗粒大多为实心球体,刚性较强,其表面较为平滑,基本没有凹陷,一些大球表面粘附了更小的球体或不规则粉体。

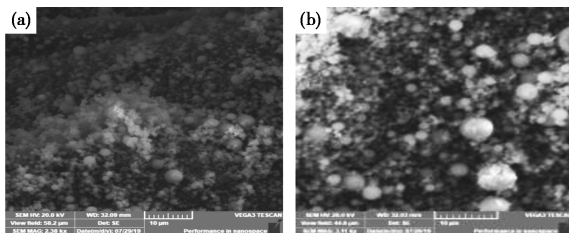


图 2 飞灰的微观形貌 SEM 图

[(a) $\times 3110$;(b) $\times 318$]

2.2 飞灰添加量对复合材料力学性能影响研究

图 3 和图 4 分别为 PP/飞灰复合材料试样的拉

伸强度和冲击强度实验结果。从图中可以看出,当添加飞灰后,复合材料的拉伸强度和冲击强度均出现下降趋势。由图 3 可见,复合材料拉伸强度随飞灰添加量降低,但降低幅度较小。由图 4 可见,飞灰添加后,复合材料的冲击强度出现很明显的降低,当飞灰的添加量为 70% 时,复合材料的冲击强度从 215 kJ/m^2 降低至 65 kJ/m^2 。

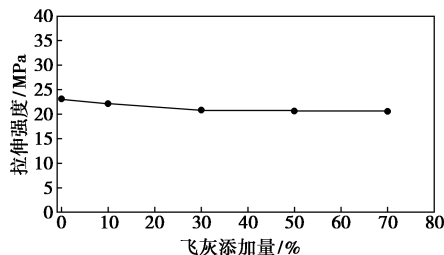


图 3 PP/飞灰复合材料试样的拉伸强度变化

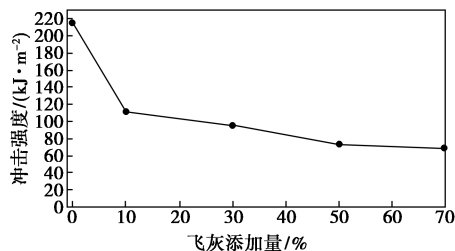


图 4 PP/飞灰复合材料试样的冲击强度变化

为探究其力学性能降低的主要原因,对 PP/飞灰复合材料断面的微观形貌进行了探究,其结果如图 5 所示。从图中可以看出,纯 PP 样条断面呈层状结构,PP 基体之间连结较为致密,但添加飞灰的复合材料断面在飞灰球形颗粒与 PP 基体的连接处出现了大量的孔洞结构,飞灰颗粒与 PP 基体之间没有形成致密的连接,破坏了 PP 基体之间的连续

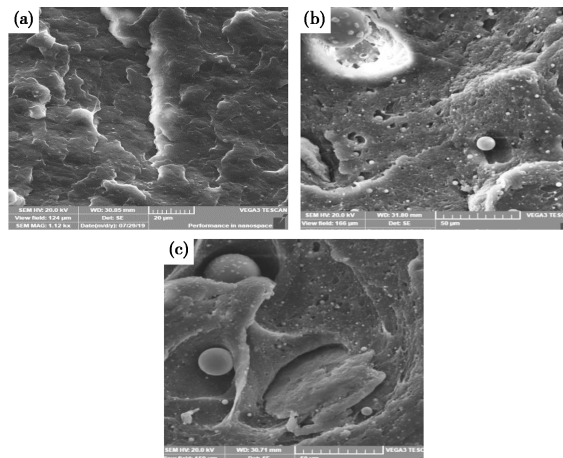


图 5 样条断面的微观形貌 SEM 图

[(a)纯 PP 断面, $\times 1120$;(b)PP/飞灰复合材料断面, $\times 832$;

(c)PP/飞灰复合材料断面, $\times 871$]

性。这是因为飞灰颗粒表面较为平滑,其主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 ,具有较强的刚性,其表面可与硅烷偶联剂进行键能连接的官能团较少,没有形成强有力的化学键合,也起不到分子桥的作用,因此在受到拉伸及应力冲击时,材料受力面积相对无孔洞结构材料小,应力在较差的界面层集中,飞灰颗粒吸收外力的冲击能力被弱化,即孔洞结构很容易遭到破坏,这是造成 PP/飞灰复合材料力学性能变差的主要原因。同时,飞灰颗粒在 PP 基体中的嵌入改变了嵌段共聚 PP 中分子链和排布,增大了丙烯链段和乙烯链段分子链的间距,虽然增加了材料的硬度,但也会使材料变脆。

2.3 飞灰添加量对复合材料流动性能影响研究

本研究同时测试了飞灰的添加量对 PP/飞灰复合材料的熔体流动速率(MFR),进而对复合材料的加工及回收性能进行了评价,结果如表 2 所示。从表中得知,MFR 在 5 组样品中呈峰状分布,当飞灰掺入量为 10% 时,复合材料 MFR 值达到最大 30.66g/10min,比纯 PP 提升了 53.45%。这是因为飞灰微观颗粒表面较为致密光滑,在熔融流动时形成了“滚珠效应”^[7],其与 PP 之间的剪切应力小于 PP 基体之间的剪切应力,因而有效提升了复合材料的流动性能。之后,随着飞灰添加量的增加,复合材料的流动性能有所降低。这是因为随着飞灰添加量的增加,飞灰颗粒之间在剪切分散的过程中存在一个团聚的趋势,在流动过程中会产生摩擦阻力而阻碍了 PP 基体的流动,因此降低了复合材料的流动性能。但当复合材料中飞灰的添加量达到 70% 时,复合材料的流动性能仍比纯 PP 高 21.62%。因此,飞灰的添加有利于提升 PP 的热加工能力。

表 2 飞灰添加量对复合材料 MFR、LOI 和维卡软化温度的影响

飞灰添加量/ %	MFR/ [g•(10min) ⁻¹]	LOI/ %	维卡软化温度/ ℃
0	19.98	19.23	149.2
10	30.66	19.80	150.4
30	24.60	20.41	150.8
50	24.42	21.28	151.2
70	24.30	23.53	151.3

2.4 飞灰添加量对复合材料阻燃性能影响研究

PP 材料的易燃特性一直是阻碍其拓宽应用领域的主要原因,对复合材料阻燃性能检测结果(表 2)显示,随着飞灰添加量的增加,PP/飞灰复合

材料的阻燃性能增强。在实验过程中可以很明显地看到纯 PP 材料在点燃后有大量熔滴滴落,燃烧时极易引燃他物,因此纯 PP 的极限氧指数(LOI)较低,仅为 19.23%。当飞灰的添加量为 70% 时,复合体系的 LOI 为 23.53%,比纯 PP 体系增加了 22.4%。同时添加飞灰后,实验过程中无熔滴滴落的现象,而是产生碳类块状附着于表面,且碳块量随飞灰添加量的增加而增加,火焰长度也明显变短。这是因为飞灰中的成分 Si、Al、Ga 和 Mg 等在高温燃烧时会形成大量的氢氧化物,主要为 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$,它们有很好的促进碳化的能力,形成的碳会附着于燃烧表面阻碍材料与氧气的接触;而且这些氢氧化物也会因失水吸热,减少热解反应的发生及聚合物燃烧过程中产生的热量;同时,飞灰颗粒的嵌入使 PP 分子链相邻碳的距离增长,即增加了热传播时间。

另外,从复合材料的维卡软化温度实验结果可知,当飞灰的添加量为 70% 时,复合材料的维卡软化温度点为 151.3℃,比纯 PP 提高了 2.1℃。这是因为飞灰中的刚性粒子可有效阻碍热量在 PP 分子链的传导,提高了阻燃性能。

2.5 复合材料的热稳定性分析

图 6 和表 3 为纯 PP 及其复合材料的 TGA 曲线和部分特征数据,从图表中可以看出,纯 PP 及其复合材料均为一步分解,主要为高温下 PP 主链断裂分解并发生交联反应生成碳层。纯 PP 在 396.8℃ 就已经开始分解,主链断裂剧烈分解发生在 436.2℃,在 600℃ 时已无残碳剩余。可见,飞灰的添加可以明显地提高复合材料的热稳定性,当飞灰添加量为 10% 时,复合材料开始分解的温度比纯 PP 延迟了 4.9℃,残碳量为 8.1%;当飞灰的添加量的达到 70% 时,复合材料的初始分解温度延迟了 31.9℃;主链断裂剧烈分解发生在 464.8℃,残碳量为 35.9%,是飞灰添加量为 10% 的 4.4 倍。因此,飞灰的添加可有效促进碳的生成,从而保证复合体系的高热稳定性。

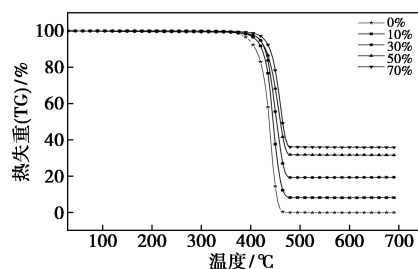


图 6 PP/飞灰复合材料的 TGA 曲线

表 3 PP/飞灰复合材料 TGA 关键数据

飞灰添加量/%	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$W_{600^{\circ}\text{C}}/\%$
0	396.8	436.2	0.0
10	411.7	445.7	8.1
30	419.2	452.5	19.3
50	419.6	459.9	31.7
70	428.7	464.8	35.9

3 结论

(1) 采样安庆石化 Shell 气化炉粉煤气化飞灰的粒径在 $0.5\sim 26\mu\text{m}$, 中位径只有 $2.136\mu\text{m}$, 比表面积为 $0.943\text{m}^2/\text{g}$, 灰化学成分主要为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 与传统的无机填料组成相似。其微观组成主要为光滑的刚性实心球状颗粒, 与聚合物的亲和活性较差。

(2) PP/飞灰复合材料的流动性能随飞灰添加量的增加而增强, 当飞灰添加量为 10% 时, MFR 达到最大 $30.66\text{g}/10\text{min}$, 即飞灰的添加显著改善了其加工及回收特性。

(3) 微米级粉煤气化飞灰填充到 PP 基体中后, PP/飞灰复合材料的拉伸强度和冲击强度都出现了下降的趋势, 其中复合材料的冲击强度降低较为明显。

(4) 添加 70% 的飞灰使 PP/飞灰复合材料的热分解温度延迟, 生成的残碳可有效地提升复合材料的热稳定性。

以上研究结果表明, 粉煤气化飞灰作为 PP 聚

合物的改性填料可有效提升复合材料的阻燃性能。对飞灰进行有效表面改性可使其在充当聚合物填料方面有很大的潜力, 为粉煤气化飞灰的资源化利用提供了一个方向。

参考文献

- [1] Wang J, Wang D F, Du W, et al. Synthesis of functional polypropylene via solid-phase grafting soft vinyl monomer and its mechanism[J]. Applied Polymer Science, 2009, 113: 1803-1810.
- [2] 祝宝东, 王鉴, 董群, 等. 苯乙烯/二乙烯苯协助马来酸酐熔融接枝聚丙烯研究[J]. 中国塑料, 2012, 26(6): 50-56.
- [3] Lee J, Yee A F. Inorganic particletoughening II: toughening mechanisms of glass bead filled epoxies[J]. Polyme, 2001, 42(2): 589-597.
- [4] Singh R P, Zhang M, Chan D. Toughening of a brittle thermosetting polymer: effects of reinforcement particle size and volume fraction[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(4): 781-788.
- [5] Ma C G, Rong M Z, Zhang M Q, et al. Irradiation-induced surface graft polymerization onto calcium carbonate nanoparticles and its toughening effects on polypropylene composites[J]. Polymer Engineering and Science, 2005, 45(4): 529-538.
- [6] Yang K, Yang Q, Li G X, et al. Morphology and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites[J]. Materials Letters, 2006, 60(6): 805-809.
- [7] 贺超峰, 何小芳, 李巧, 等. 粉煤灰对 PP/EPDM-g-MAH/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 阻燃复合材料性能的影响[J]. 化工新型材料, 2015(11): 157-159.
- [8] 王曾鹏, 杨丽庭, 李彦涛, 等. 粉煤灰细化与表面改性及其填充改性聚丙烯性能的研究[J]. 中国塑料, 2019, 33(6): 12-18.
- [9] 陈飞, 唐宏科. 复合高吸水性树脂的制备与表征[J]. 应用化工, 2010, 39(8): 1180-1182.

收稿日期: 2019-10-12

(上接第 260 页)

- [19] 冯建波. 水中刚果红的磁性活性炭/纤维素微球法脱除[J]. 武汉工程大学学报, 2014, 36(10): 17-21.
- [20] Li Q, Han B Q, Xing X X, et al. Adsorption of azo dye Congo red by $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$ complex[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(S1): 38-42.
- [21] 胡志强, 王康, 盛蒂, 等. 活性炭去除废水中刚果红的工艺研究[J]. 湖北工程学院学报, 2016, 36(6): 33-36.
- [22] 沈婷婷, 王炎锋, 许赞, 等. 磁性纤维素/ Fe_3O_4 /活性炭复合材料吸附刚果红性能研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(19): 11733-11736.
- [23] 李秋颖, 连丽丽, 王希越, 等. 磁性多壁碳纳米管对染料刚果红的吸附研究[J]. 吉林化工学院学报, 2017, 34(7): 18-20+45.
- [24] 蔡冬鸣, 李圭白, 任南琪. 改性 $\delta\text{-MnO}_2$ 对刚果红溶液吸附脱色的动力学和机理[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2006(5):

707-710.

- [25] 王力霞, 于云秋, 姚文生. 纳米四氧化三铁制备及其吸附刚果红的性能研究[J]. 无机盐工业, 2017, 49(4): 37-40, 45.
- [26] 马明, 张宇, 顾宁. 反胶束体系中 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 核壳结构纳米粒子的制备和表征[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2009, 39(4): 799-802.
- [27] 龙星宇, 吴迪, 龚小见, 等. 金属有机框架(MOFs)材料在生物富集中的应用[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2017, 35(6): 104-110.
- [28] 龙星宇, 吴迪, 龚小见, 等. 功能化有机聚合物磁球对金属离子磁固相萃取的研究进展[J]. 化工新型材料, 2018(10): 49-52.
- [29] 吴光锐, 王德军, 侯亚璐, 等. $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{MnO}_2$ 磁性铁锰复合氧化物催化剂的制备及其性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(1): 147-158.

收稿日期: 2019-11-13