

煤矸石填充改性聚酰亚胺复合材料的研究

赖仕全 岳莉 徐君 赵雪飞 赵振宁 高丽娟

(辽宁科技大学化工学院,鞍山 114051)

摘要 以廉价的煤矸石为填料,利用原位聚合法制备了一种煤矸石填充改性聚酰亚胺(PI)复合材料。用傅立叶变换红外光谱仪和偏光显微镜研究了PI/煤矸石复合材料的微观结构,并测试了复合材料的力学性能和热性能。结果表明,加入适量煤矸石能提高PI/煤矸石复合材料的力学性能,当煤矸石的质量分数为10%时,PI/煤矸石复合材料的降解温度比纯PI提高了34.8℃;煤矸石在PI基体中分散较均匀,粒径为几微米到几十微米。

关键词 煤矸石 聚酰亚胺 复合材料

煤矸石是煤炭开采和洗选加工过程中产生的固体废弃物,其产量占煤炭产量的10%~20%^[1]。煤矿堆积的大量煤矸石不仅侵占土地,而且还严重污染土壤、植被、水和大气环境,危害人体健康。在资源日益短缺、环境保护日益严格的形势下,如何实现煤矸石的资源化利用,是当前必须解决的问题^[2]。将煤矸石用作塑料制品的填料以改善其性能和降低生产成本是利用煤矸石的一种很好的方法^[3]。目前已有将煤矸石用作橡胶^[4-6]、聚氯乙烯^[7]、聚丙烯^[8]、聚酰胺6^[9]、酚醛树脂^[10]等的填料的报道,并取得了较好的效果,但有关煤矸石填充改性特种工程塑料的研究还未见文献报道。笔者以煤矸石为填料,利用原位聚合法制备了煤矸石填充改性聚酰亚胺(PI)复合材料,研究了其力学性能、热性能及微观结构。

1 实验部分

1.1 原材料

均苯四甲酸酐(PMDA):化学纯,中国医药集团上海试剂公司;

4,4'-二氨基二苯醚(ODA):化学纯,上海试剂三厂;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

煤矸石:其中水分占1.21%,灰分占67.43%,挥发分占13.01%,固碳占18.35%,鞍山市灵山洗煤厂;

偶联剂:KH-550,南京曙光化工集团有限公司。

1.2 仪器及设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:WQF-200型,北京第二光谱仪器厂;

热重(TG)分析仪:Diamond TG-DTA 6300型,

美国Perkin Elmer公司;

电子万能试验机:TG 209型,德国Netzsch公司;

偏光显微镜:Axioskop 40型,德国Zeiss公司。

1.3 试样制备

(1) 聚酰胺酸的合成

将24.03 g ODA溶于500 g DMAc中,在冰浴、氮气条件下充分搅拌30 min,将与ODA等物质的量的PMDA(26.17 g)均分三等份,每隔30 min加入一份至上述溶液中搅拌,再连续搅拌6 h,得到粘稠的聚酰胺酸(PAA)溶液,其固体含量为11%。放置于冰箱中备用。其中,偶联剂的加入量以PAA溶液的质量为基准。

(2) 复合材料的制备

将煤矸石在120℃干燥2 h,冷却粉碎过筛(74 μm)得到煤矸石粉末。分别将煤矸石粉末和经偶联剂处理的煤矸石粉末通过超声机械搅拌分散在一定量的DMAc中,制得煤矸石DMAc悬浊液。在烧瓶中投入50 g PAA溶液和一定量煤矸石DMAc悬浊液连续搅拌6 h成均匀溶液。在玻璃板上铺膜,将样品在70℃干燥2 h,100℃和200℃分别热处理1 h,然后在300℃下酰亚胺化1 h,即得到PI/煤矸石复合材料。

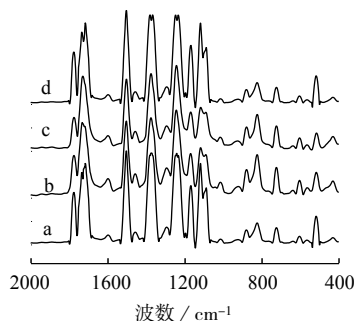
1.4 性能测试与表征

材料结构用FTIR仪测试;拉伸强度和断裂伸长率按GB/T 16421-1996测试,拉伸速率为10 mm/min;撕裂性能按GB/T 16578-1996测试,试验速率为200 mm/min;表面形貌特征用偏光显微镜观察并拍照;热性能用TG分析仪分析,升温速率为10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 PI/煤矸石复合材料的结构

PI及其复合材料的FTIR谱图如图1所示。图1曲线a中,在 1778 、 1725 cm^{-1} 处为酰亚胺中C=O键的伸缩振动峰, 1378 cm^{-1} 处为C—N伸缩振动峰,这些峰的存在证明了PI结构的存在^[11]。3种复合材料的FTIR谱图几乎与纯PI的FTIR谱图相同,这说明煤矸石及偶联剂的引入对PI复合材料的结构没有影响。



a—纯PI; b—PI/煤矸石(97/3);

c—PI/KH-550/煤矸石(95/2/5); d—PI/煤矸石(90/10)

图1 PI及其复合材料的FTIR谱图

2.2 PI/煤矸石复合材料的力学性能

图2是不加入偶联剂时煤矸石含量对PI/煤矸石复合材料拉伸强度和断裂伸长率的影响。从图2可以看出,PI/煤矸石复合材料的拉伸强度和断裂伸长率随煤矸石含量的增加先提高后显著降低。当煤矸石含量为3%时,PI/煤矸石复合材料的拉伸强度最大,为 92.4 MPa ,比纯PI提高约18%。而加入质量分数为1%的煤矸石时,PI/煤矸石复合材料的断裂伸长率最大,为7.4%,比纯PI的7.2%略高;当其质量分数超过2%后,PI/煤矸石复合材料的断裂伸长率显著降低,这可能是由于在固化时溶剂的挥发使煤矸石发生了团聚,导致煤矸石粒子在PI基体中尺寸较大,从而引起了PI/煤矸石复合材料的断裂伸长率显著降低。

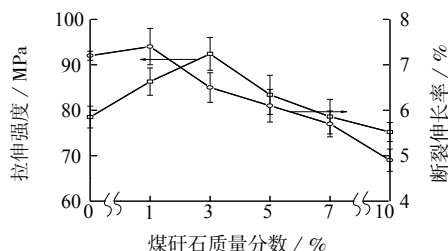


图2 煤矸石含量对复合材料拉伸性能的影响

图3示出PI/煤矸石(97/3)复合材料的拉伸强度和断裂伸长率随偶联剂用量的变化情况。从图3

可以看出,随着偶联剂用量的增加,PI/煤矸石复合材料的拉伸强度和断裂伸率先增加后减小。当偶联剂用量为0.7份时,PI/煤矸石复合材料的拉伸强度最大,为 103.2 MPa ;而偶联剂用量为0.5份时,PI/煤矸石复合材料的断裂伸长率最大,为8.5%。这些都说明偶联剂的加入对PI/煤矸石复合材料的拉伸强度和断裂伸长率有一定程度的影响,加入适量的偶联剂有利于改善PI/煤矸石复合材料的力学性能。

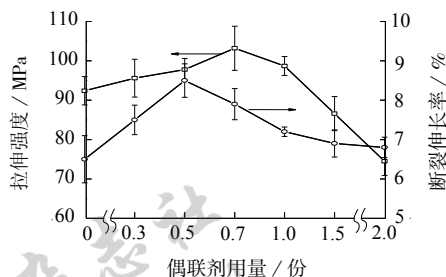


图3 偶联剂用量对复合材料拉伸性能的影响

图4是不加入偶联剂时煤矸石含量对PI/煤矸石复合材料拉伸弹性模量和撕裂强度的影响。从图4可以看出,随着煤矸石含量的增加,PI/煤矸石复合材料的拉伸弹性模量逐渐增大,而其撕裂强度先略有提高后又显著降低。当煤矸石的质量分数为10%时,复合材料的拉伸弹性模量为 3.4 GPa ,比纯PI的 2.3 GPa 提高约45%;而加入质量分数为1%的煤矸石时PI/煤矸石复合材料的撕裂强度最大,为 5.0 kN/m ,比纯PI的撕裂强度(4.8 kN/m)略高。加入少量煤矸石有利于提高PI/煤矸石复合材料的拉伸弹性模量和撕裂强度。

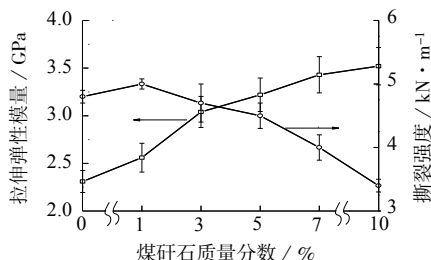


图4 煤矸石含量对复合材料拉伸弹性模量和撕裂强度的影响

图5是偶联剂用量对PI/煤矸石(97/3)复合材料的拉伸弹性模量和撕裂强度的影响。从图5可以看出,随着偶联剂用量的增加,PI/煤矸石复合材料的拉伸弹性模量和撕裂强度都先增加后减小。当偶联剂用量为0.7份时,PI/煤矸石复合材料的拉伸弹性模量最大,为 3.3 GPa ,比未加偶联剂时的模量(3.0 GPa)高出10%。而偶联剂用量为0.5份时,

PI/煤矸石复合材料的撕裂强度最大,为 5.3 kN/m。而加入过多的偶联剂时不利于提高 PI/煤矸石复合材料的拉伸弹性模量和撕裂强度,反而使其下降。

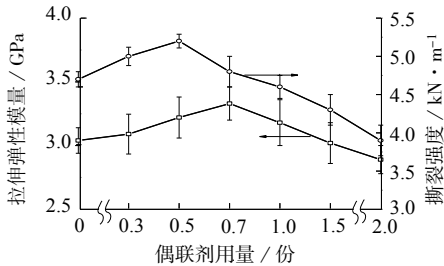
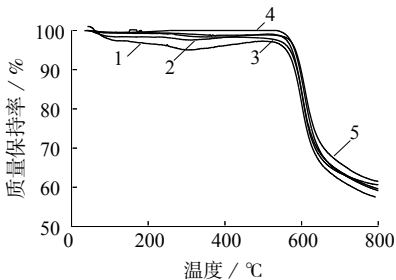


图5 偶联剂用量对复合材料拉伸弹性模量和撕裂强度的影响

2.3 PI/煤矸石复合材料的热性能

图6是PI/煤矸石复合材料在空气中的TG曲线。从图6可以看出,在温度低于约500℃时,PI及其复合材料的TG曲线平缓,这说明PI及其复合材料没有发生降解,几乎没有质量损失。而温度高于500℃时,PI及其复合材料质量损失明显,降解显著,具体的降解温度及温度达到800℃时材料的质量保持率列于表1。从表1可以看出,纯PI的起始降解温度($T_{d,s}$)为514.8℃,最大降解速率时的降解温度($T_{d,max}$)为601.0℃,通过切线法得到的降解温度(T_d)为551.6℃,而在800℃时的质量保持率为44.0%。随着煤矸石含量的增加,除了复合材料的质量保持率减小外,PI/煤矸石复合材料的降解温度都提高,当煤矸石的质量分数为10%时,PI复合材料的降解温度为586.4℃,比纯PI提高了34.8℃,而且同时复合材料的起始降解温度和最大降解速率时的降解温度都有所增加,这说明煤矸石的加入提高了PI的热稳定性。另外,从表1还可以看到,偶联剂的加入有利于提高PI/煤矸石复合材料的热稳定性。



1—纯PI; 2—PI/煤矸石(99/1); 3—PI/KH-550/煤矸石(95/1/5); 4—PI/KH-550/煤矸石(95/2/5); 5—PI/煤矸石(90/10)

图6 PI及其复合材料在空气中的TG曲线

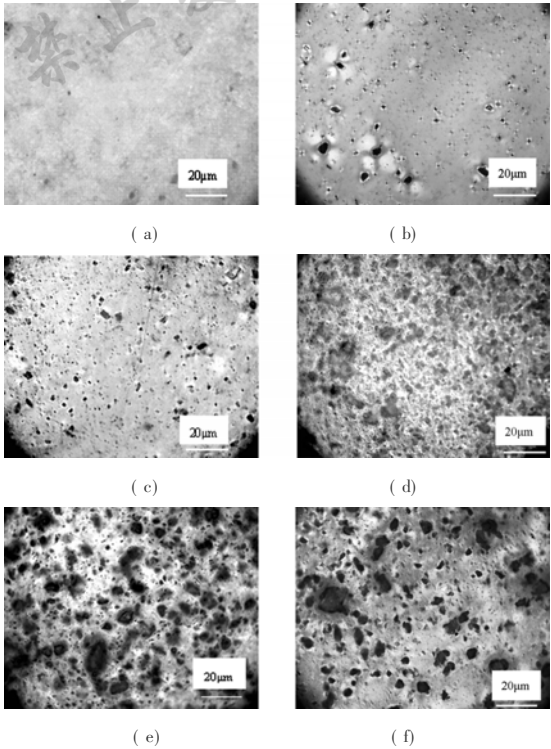
2.4 PI/煤矸石复合材料的表面形貌

图7是PI及其复合材料表面形貌的偏光显微镜照片。从图7可以看出,纯PI是一种非常致密的

表1 PI及其复合材料的降解温度和质量保持率

材 料	$T_{d,s} / ^\circ\text{C}$	$T_{d,max} / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$	质量保持率 / %
纯 PI	514.8	601.0	551.6	44.0
PI/煤矸石(99/1)	514.9	603.1	574.2	40.0
PI/KH-550/煤矸石(95/1/5)	519.8	603.8	568.6	40.3
PI/KH-550/煤矸石(95/2/5)	518.3	609.4	593.5	31.4
PI/煤矸石(90/10)	533.9	611.3	586.4	38.3

材料,而在PI/煤矸石复合材料中,煤矸石粒子较好地分散在PI基体中,随着煤矸石含量的增加,煤矸石粒子数量增多,尺寸随之增大,煤矸石粒径大小在几微米到几十微米。填料的尺寸越大,应力越集中,从而导致其填充复合材料的力学性能也越差。该分析与图2复合材料的力学性能随煤矸石含量变化的趋势一致。另外,从图7e和图7f中发现,与相同煤矸石含量未加入偶联剂的复合材料相比,偶联剂的引入反而使煤矸石粒子的粒径明显变大,而且团聚明显,其原因有待进一步考究。



a—纯PI; b—PI/煤矸石(99/1); c—PI/煤矸石(95/5); d—PI/煤矸石(90/10); e—PI/KH-550/煤矸石(95/1/5); f—PI/KH-550/煤矸石(95/2/5)

图7 PI及其复合材料表面形貌的偏光显微镜照片

3 结论

(1) 加入煤矸石和偶联剂对PI的结构没有影响。

(2) 加入适量的煤矸石能提高 PI/煤矸石复合材料的力学性能, 但加入量过多反而降低了 PI/煤矸石复合材料的力学性能。加入适量偶联剂有利于改善 PI/煤矸石复合材料的力学性能。

(3) 加入煤矸石能提高复合材料的热稳定性, 当加入质量分数为 10% 的煤矸石时, PI/煤矸石复合材料的降解温度比纯 PI 提高了 34.8℃。

(4) 煤矸石在 PI 基体中分散较均匀, 粒径为几微米到几十微米, 但偶联剂的加入反而使煤矸石粒子发生了团聚。

参考文献

- [1] 关杰, 李英顺. 煤矸石综合利用现状及前景[J]. 环境与可持续发展, 2008(1): 34-36.
- [2] 卞孝东. 浅谈煤矸石的组成特征及综合利用途径[J]. 矿产保护与利用, 2007(5): 51-54.
- [3] 曲剑午. 煤矸石粉作聚合物补强填充剂的研究[J]. 煤炭加工

- 与综合利用, 2002(1): 31-33.
- [4] 陈静, 钟太平, 赵鸣, 等. 改性煤矸石粉作天然橡胶补强填料研究[J]. 非金属矿, 2005, 28(6): 29-31.
- [5] 赵鸣, 曲剑午. 改性煤矸石粉做环氧化橡胶补强填充剂的研究[J]. 煤炭学报, 1999, 24(6): 648-651.
- [6] Zhao Ming, Xiang Y. Natural rubber vulcanized reinforce by modified coal-shale-based fillers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(3): 1397-1400.
- [7] 王磊. 煤矸石-聚氯乙烯复合塑料研究初探[J]. 环境科学, 1989, 8(3): 53-54.
- [8] 李莹, 王振华, 万青. 煤矸石粉填充改性聚丙烯材料的研究[J]. 塑料, 2007, 36(5): 81-83.
- [9] 何素芹, 朱诚身, 郭建国, 等. 煤矸石填充聚酰胺 6 复合材料的结构与性能研究[J]. 中国塑料, 2006, 20(7): 35-39.
- [10] 王玉明, 徐君, 潘溢芳, 等. 偶联剂与固化剂对煤矸石改性酚醛树脂热固性塑料的影响[J]. 过程工程学报, 2006, 6(2): 331-333.
- [11] 王连才, 郭宝华, 曾心苗, 等. 聚酰亚胺泡沫塑料制备与性能研究[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(3): 6-8.

STUDY ON POLYIMIDE COMPOSITES FILLED WITH COAL GANGUE

Lai Shiquan, Yue Li, Xu Jun, Zhao Xuefei, Zhao Zhenming, Gao Lijuan

(School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

ABSTRACT The cheap coal gangue was used as filler, and a kind of polyimide (PI) composites was prepared by in-situ polymerization method. Spectrometer and polarizing microscope were used to study the microstructures of PI composites, and the mechanical and thermal properties of the composites were tested. The results showed that the mechanical properties of PI material could be improved by filling appropriate content of coal gangue. And the thermal decomposition temperature of PI composite filled with 10% coal gangue was 34.8℃ higher than that of pure PI. Coal gangue was uniformly dispersed in PI matrix, and its size was from several microns to tens of microns.

KEYWORDS coal gangue, polyimide, composite

道恩北化开发出挤出发泡级 TPE

热塑性弹性体(TPE)产品尤其是挤出发泡级产品因熔体强度较差等原因难以被加工成发泡级产品。为此, 山东道恩北化弹性体材料有限公司近日采用独特的配方体系, 开发出了挤出发泡级 TPE。

该材料采用普通挤出机即可进行加工, 方便易行。产品具有发泡均匀、细密、泡体强度高特点, 且成本较低, 易于加工。新产品采用的配方体系环保无害, 可广泛应用于食品包装行业, 如葡萄酒瓶塞等, 扩大了 TPE 的应用范围。

(中化报)

我国聚氨酯原料需求预计在 3 月份提高

据报道, 业内人士称我国聚氨酯(PUR)的原料需求预计将在 3 月底时提高, 到时国内家具和床品需求预计会改善, 建筑业也将恢复增长势头。PUR 原料如甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚合级甲基苯二异氰酸酯(MDI)和聚醚多元醇广泛用于制造各种应用的泡沫, 包括建筑、家具和床品。

自 2008 年 10 月以来, 由于受全球金融危机肆虐, 进而

造成了建筑业、家具和床上用品的生产行业减少产量, 导致 PUR 泡沫需求减弱, 我国 TDI、聚合 MDI 和多元醇需求出现显著下降。

一家全球 MDI 生产商预见, “中国国内聚氨酯泡沫塑料制造商目前部分厂家仅以 50% 的能力组织生产, 或者完全关闭。但是家具需求将在春季和夏季回升, 因为大多数人喜欢在较温暖的季节搬进新家 and 更换家具。由于目前天气转冷, 中东部和北部地区大部分建筑工程已停止, 将会在 3 月底或 4 月初进入春季时会陆续开工”。

部分交易商称, 在今后几个月中, 聚合 MDI 的需求可以恢复到何种程度则取决于当地电冰箱部门需求。根据中国聚氨酯工业协会报道, 2008 年我国 TDI 和 MDI 需求约分别增长了 5.4% 和 13.4%, 约为 39.3 万 t 和 71.6 万 t。聚醚多元醇的需求同比增加 11.9% 至 110 万 t。

目前亚洲聚氨酯原料主要供应商包括壳牌化工、巴斯夫、拜耳、陶氏化学、亨兹曼、烟台万华、三井化学聚氨酯、日本聚氨酯和韩国 SKC 公司。

(慧聪网)