

聚合物/煤复合材料的 research 进展

任耀剑 孙 智

(中国矿业大学材料科学与工程学院,徐州 221116)

摘要 介绍了增强类、导电防静电类、绝缘类、阻燃类等 4 种聚合物/煤复合材料的研究和应用现状,并分析了聚合物/煤复合材料的发展趋势和目前亟待解决的问题。

关键词 煤 聚合物复合材料 导电防静电 绝缘 阻燃

煤炭作为一种不可再生资源,长期以来主要作为初级矿物燃料使用^[1],其结构特性未被充分利用^[2],不仅转化利用率低,而且造成严重的环境污染和资源浪费。

煤有机大分子是由许多结构相似但又不全相同的结构单元组成^[1,3],其基本结构单元是由缩合程度不同的芳香烃及一些脂环、杂环组成。结构单元之间由氧键及亚甲基键联接成三维的网状结构,另外还带有侧链烷基、羟基、羧基、甲氧基等基团。而煤表面存在的官能团、低分子化合物在其表面的镶嵌和分布及其表面多孔性均有利于煤的化学改性^[4]。煤的粘弹性能、力学性能及在有机溶剂中的溶胀溶解性能都表明煤具有和聚合物相似的特性^[5],煤的芳香结构可改善线性聚合物的强度和耐热性。这些特性使得煤可以作为有机刚性粒子用于聚合物改性。因此,将煤用于聚合物改性并由此制备具有良好性能的聚合物/煤复合材料,不仅能最大程度地利用煤的特性,避免环境的污染和资源的浪费,而且还能大幅度降低聚合物基复合材料的成本,是煤洁净高效利用的新途径。

1 增强类聚合物/煤复合材料

早在 20 世纪 30 年代,德国的 F. Fischer 将磨细的褐煤粉与含酚(质量分数为 12%)的苯混合,在一定条件下混炼压制成板材,这可以认为是最早应用共混技术制备聚合物/煤复合材料的例子。前苏联 E. G. Corlow 和 S. R. Zumm-enov 于 20 世纪 70 年代也在聚合物/煤复合材料方面做了大量的研究工作,利用煤的多孔结构将其作为一种活性填料与各种聚合物进行共混制得了性能较好的聚合物/煤复合材料。这些早期聚合物/煤复合材料的显微分析表明,煤炭并未溶解于聚合物中,而是作为一种活性填料分布在聚合物基体中,起到无机粉末填充改性聚合物的作用,但对煤与聚合物界面之间发生的化学作用机理并不清楚。如今国外已有工业化生产的煤粉填料^[4],如商标名为 Austin Black 的煤粉填料,既可用于橡胶,也可用于聚烯烃、聚氯乙烯(PVC)等树脂,尤其是 Austin Black 325 作为颜料和填料具有较高的性价比。我国也进行了用于填充增强改性聚合物的煤粉填料的研制开发,并制定了相应的标准^[6]。

西安科技学院材料学院以煤的聚合物特性与结构研究为基础,系统研究了聚合物/煤复合材料和功能材料的制备技术与理论,取得了一系列成果。周安宁等^[5,7]采用常温气

流超细粉碎方法,熔融共混制得高密度聚乙烯(HDPE)/神府煤复合材料。研究表明 HDPE 与煤为部分相容体系,煤的加入可以改善 HDPE 的物理力学性能,神府煤的分子起到了增容剂的作用。另外通过与四川大学合作^[8]采用固相接枝和化学改性的方法制备了复合型增容剂马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)-煤,发现随着增容剂(PP-g-MAH)-煤用量的增加,复合材料的断裂行为由脆性转为韧性。当煤的质量分数为 15% 时,由(PP-g-MAH)-煤增容的复合材料的拉伸强度由 12.981 MPa 提高到 31.051 MPa,且相对于常规增容剂,该新型增容剂对 PP/煤复合材料有更好的增容效果。

翟仁立等^[9-10]对特种无烟煤粉填充热塑性树脂的微观结构与性能进行了研究。结果表明,用钛酸酯偶联剂处理的煤粉,易于与树脂均匀混合,两者的界面发生了变化,相容性得到了提高,有效地改善了复合材料的使用性能和加工性能。特种无烟煤粉经热处理后,其表面活性得到了增强,与树脂结合后形成了网状结构,提高了复合材料的力学性能;辐射交联聚乙烯(PE)/煤粉复合材料可以大幅度提高材料的力学性能。

太原理工大学提出了傅-克烷基化改性法制备聚合物/煤复合材料母料的新工艺^[4]。煤中富含的芳香结构具有亲电性的活性位可进行取代、烷基化、酰化等反应,通过温和条件下的傅-克烷基化反应,在煤表面接枝长链烷基,使聚合物/煤复合材料的力学性能得到提高,其效果明显优于偶联剂改性。

成都科诺精细化工有限公司将煤通过机械粉碎分级,然后采用特殊偶联剂对其进行表面处理,已成功地将聚合物/煤复合材料应用于 PVC 人造革及煤矿抗静电风管等领域^[11]。

2 导电防静电类聚合物/煤复合材料

在现代电子工业和信息技术等产业中静电积聚造成的危害已逐渐被人们认识,因此抗静电、导电聚合物材料的研究得到了相当的重视,其中填充复合型抗静电材料因加工工艺简单、成本较低、抗静电稳定性能好而得到了较为广泛的应用。多年来一直采用将炭黑添加到聚合物基体中以满足补强及抗静电的要求,但炭黑价格较高,并且大量的炭黑会

严重劣化聚合物的性能,由此限制了聚合物基抗静电材料的发展和应。因此,寻找新型的廉价替代品具有重要的现实意义。聚合物/煤抗静电增强复合材料是以煤为主要原料,加入偶联剂,经过超细粉碎,结合表面改性而制成的兼有抗静电与增强性能的一种新型复合材料^[12]。聚合物/煤抗静电增强复合材料要求原料煤应具有较高的含碳量及结构度、超细的粒径(一般要求小于5 μm)、表面应力集中点少等条件以保证煤的颗粒在聚合物基体中充分分散,从而有利于增大两者的接触面积,以便能够在复合材料中形成良好的导电通道。所以采用煤来制备聚合物基抗静电材料符合现代复合材料“微细化、活性化、功能化”的主流发展方向。

汪晓芹等^[13]结合煤的微观结构成功地制备了聚苯胺/神府煤导电复合材料。其工艺过程为在一定温度下,将苯胺、煤和一定浓度的盐酸溶液在三口烧瓶中混合搅拌,然后滴加一定量的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液搅拌聚合一段时间,再经抽滤、洗涤、干燥,即得聚苯胺/粉末状煤导电复合材料。另外还研究了用原位聚合方法制备聚苯胺/煤导电复合材料过程中引发剂用量、质子酸浓度、聚合时间、聚合温度及煤的种类对复合材料导电性能的影响^[14],结果发现,聚苯胺/神府煤复合材料的电阻率降低最多,接近10个数量级。通过控制工艺条件,可制得体积电阻率最低为 $3.66\ \Omega\cdot\text{cm}$ 的聚苯胺/煤导电复合材料。和纯聚苯胺相比,电导率相差不大,但材料成本却下降了41.2%,而且其最佳聚合温度易于控制,这为聚苯胺/煤导电复合材料的产业化提供了可能。王美健等^[15]研究了聚苯胺/煤导电复合材料在不同条件下的导电性能。结果表明,在0.2~1.0 MPa压力范围内,聚苯胺/煤导电复合材料的电导率随着压力的增大而增大;在30~120℃的温度范围内,聚苯胺/煤复合材料的电导率随着温度的升高而减小;聚苯胺/煤导电复合材料在环境中放置时的导电性能不稳定。

王美健等^[15-16]通过分析聚苯胺/煤导电复合材料制备的原理认为,煤作为一种有机矿物具有以下特性:①孔隙较发达,固定炭在75%左右的煤,中孔含量较高,孔径大都在1.2~30 nm。这为以煤的纳米孔为模板,引入单体在其中聚合制备纳米材料提供了结构基础。另外,煤孔隙具有分子筛结构特征,其孔径为2~4 nm,孔之间以0.5~0.8 nm的微孔为连接通道,这种结构为苯胺在其中聚合并形成互穿网络结构提供了可能。②煤具有一定的芳香层片结构,有利于制得插层结构复合物。煤的芳香层间距为0.4 nm左右,苯胺中的苯环纵向直径为0.283 nm,苯胺进入芳香层片间是可能的。③煤表面的极性羧基和酚羟基有利于苯胺溶胀其中,而且对聚苯胺的掺杂可能有辅助作用,同时也有助于与苯胺反应在其表面形成聚苯胺长链。④煤在苯胺中具有较高的溶胀度,煤中部分低分子有机物的位置会被苯胺替代。

近年来刘春宁等^[17-19]采用化学原位乳液聚合合法合成聚苯胺/十二烷基苯磺酸(DBSA)掺杂煤导电复合材料。研究了反应体系中煤粉用量、聚合温度、聚合时间、苯胺单体浓度

及过硫酸铵、DBSA用量对该导电复合材料电导率的影响,确定了较佳的反应条件,同时考察了热处理温度对该种导电复合材料电导率的影响,旨在提高聚苯胺/煤导电复合材料的电导率和热稳定性的同时,改善其加工性及与其它聚合物的相容性。

3 绝缘类聚合物/煤复合材料

如果将煤本身认为是一种导电颗粒(具有共轭导电特性的有序相类石墨区)分散在基体(类似高分子物质具有绝缘特性的无序相)中的复合材料^[20-21],煤的导电过程包括以下几个阶段:①有序区域内通过芳香共轭带的电荷转移;②从有序相到无序相过渡区域内的电荷转移;③高分子链无序部分的电荷转移(沿着高分子链传递和链之间的跳跃)。

煤虽然与炭黑、石墨等导电材料在结构上有一定的相似性,但低变质煤基本上是不良导体或绝缘体。煤的电导率随煤化程度的提高而增大,当含碳量为87%以上时,其电导率急剧增大。且煤化程度越高,煤的分子排列越有序,煤的各向异性越明显。根据复合材料导电行为的逾渗模型理论,导电分散相含量达到渗阈值时,复合材料的导电性发生突变而急剧增大。低阶煤本身为绝缘材料,由其制得的聚合物基复合材料保持绝缘性;高阶烟煤和无烟煤为半导体,其石墨晶区含量为20%~40%,分散在聚合物基体中,达不到渗阈值,故也能保持绝缘特性^[22]。另外煤中富含芳香结构,芳香结构上具有亲电性的活性位可进行取代、烷基化、酰化等反应^[23]。通过煤的傅-克烷基化反应,能在温和条件下打开煤芳香大分子间较强的氢键,削弱范德华力,而且对煤结构破坏很小^[4]。这一反应可用于减小煤表面张力和提高煤与聚合物的相容性。

与炭黑相比,机械法制备的超细煤粉粒度远比炭黑粒子大,其“结构性”(即聚集成链状或葡萄状的程度)低,分散在聚合物基体中不易形成导电通道;从加工性来说,超细煤粉比炭黑更易在聚合物中分散均匀,不易形成架桥现象;经表面改性在煤表面形成烷基,阻隔了电子的转移;煤表面的含氧基团等明显比炭黑多,使导电能垒增加。另外,煤中的挥发分及矿物杂质也影响其导电性^[22]。

根据以上煤的特性,太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室提出了傅-克烷基化改性法制备聚合物/煤复合材料母料的新工艺^[24]。煤样选用经气流粉碎分级的神木肥煤、东山贫瘦煤、阳城无烟煤作为原料,十六醇作烷基化剂,无水 AlCl_3 作催化剂,正辛烷作溶剂,回流下反应6 h,过滤、洗涤并真空烘干。试验结果表明,傅-克烷基化改性PP/煤复合材料是优良的绝缘材料,其电性能主要由基体材料性能决定,其体积电阻率基本保持在 $1\times 10^{14}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以上,而与煤种无关;煤粉经改性后,特别是烷基化改性后,在PP中分散性好,即使在高含量下,也保持较好的绝缘性。聚合物/超细煤粉复合材料在10 kV电缆中的应用表明,电缆绝缘层电阻大于 $1.9\times 10^8\ \Omega/\text{km}$ 。直接以具有芳香网状

大分子结构的煤为主要原料,对煤进行超细粉碎、脱除部分挥发分、表面傅-克烷基化改性等处理,然后与直链型聚合物材料共混,可制备用途广泛、成本低廉且具有较好强度、韧性和优良电绝缘性能的聚合物/煤复合材料。

4 阻燃类聚合物/煤复合材料

PE 作为一种通用树脂已获得了广泛的应用,但由于其极限氧指数仅为 17%,因此限制了在一些阻燃性能要求较高的场合,如建筑、电力等领域中的应用。近年来,研究人员发现聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料具有独特的阻燃性,其中聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料与膨胀型阻燃剂协同作用的研究是该研究领域较为活跃的研究方向之一。煤作为一种天然高聚物,与聚合物共混,不仅可以提高聚合物的耐热性能,而且由于煤与聚合物的界面相互作用,提高了聚合物/煤复合材料的力学性能及阻燃性能。王国利等^[25]按一定的比例将 PE、蒙脱土(MMT)和相容剂在双螺杆挤出机上进行熔体插层,得 PE/MMT 母料,再按一定比例将超细煤粉、膨胀型阻燃剂(IFR)和 PE/MMT 母料与 PE 在双螺杆挤出机上进行熔融共混,然后挤出造粒。研究了以聚磷酸铵(APP)、季戊四醇(PER)和三聚氰胺(MEL)复配成的膨胀型阻燃剂与煤、MMT 之间的阻燃协同作用及其对 PE/MMT/煤复合材料阻燃性能的影响。少量(质量分数为 1.5%)的 MMT 即可显著提高 PE 的极限氧指数。超细煤粉在一定用量范围内可明显提高 PE/MMT 复合材料的极限氧指数。煤、MMT 及膨胀型阻燃剂之间存在良好的协同阻燃效应,可使 PE 的极限氧指数得到提高。这是由于煤具有芳香大分子结构,有较高的热稳定性,并且与 PE 有良好的相容性,从而使复合材料具有较高的残炭率,并且煤中羧基等活性官能团可以与膨胀型阻燃剂中的聚磷酸发生酯化反应从而产生交联作用,可进一步提高残炭率。

5 聚合物/煤复合材料的发展趋势

聚合物/煤复合材料的应用研究已取得较大的进展,但是将煤与聚合物通过简单的机械共混制备聚合物/煤复合材料,会导致两者的相容性较差,表现在力学性能上将会导致复合材料强度较低、韧性较差,达不到高质量聚合物基复合材料的要求。如何提高聚合物/煤复合材料的强度和韧性,将是今后主要亟待解决的问题。

今后聚合物/煤复合材料的研究与开发方向应重点关注以下几点:

(1) 进一步对煤粉的超细化、煤粉的表面结构与厚度、界面改性方法及煤与聚合物的相容性等进行系统研究,开发具有一定强度和韧性的聚合物/煤复合材料。

(2) 根据刚性粒子增强复合材料的理论,通过特殊的表

面改性和界面层设计,开发聚合物/煤复合材料用增容剂,制备具有增韧、增强效果的聚合物/煤复合材料。

(3) 煤网状大分子结构的非共价交联键占有重要的比例,包括离子力、氢键力、电荷转移力等,可通过一定的化学手段将其打开,然后与聚合物材料共混,开发纳米尺度甚至分子尺度的聚合物/煤复合材料^[26-28]。

(4) 利用煤与石墨具有相似的层片结构,进行聚合物的插层研究,开发新型功能性复合材料。

参考文献

- [1] 李侃社,等. 高分子材料科学与工程,2001,17(4):19-22.
- [2] 赵正保,等. 新型碳材料,1997,12(4):18-20.
- [3] 解强,等. 煤的炭化过程控制理论及其在煤基活性炭制备中的应用[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,2002.
- [4] 卢建军,等. 化工进展,2003,22(12):1265-1268.
- [5] 周安宁,等. 煤炭转化,1996,19(2):39-46.
- [6] 国家煤炭工业局. MT/T 804-1999 煤基橡胶填料技术条件[S]. 1999.
- [7] 周安宁,等. 煤炭学报,1998,23(1):71-75.
- [8] 熊善新,等. 中国塑料,2002,16(7):77-79.
- [9] 翟仁立,等. 塑料工业,1998,26(6):5-6.
- [10] 张薇,等. 塑料工业,1999,27(1):22-24.
- [11] 吴琛. 煤化工,2006(2):38-39.
- [12] 杨伏生,等. 煤炭加工与综合利用,1999(5):21-23.
- [13] 汪晓芹,等. 煤炭转化,2003,26(4):73-75.
- [14] 汪晓芹,等. 煤炭转化,2002,25(3):70-74.
- [15] 王美健,等. 化工新型材料,2006,34(8):60-64.
- [16] 袁银梅,等. 煤化工,2004(1):48-50.
- [17] 刘春宁,等. 塑料工业,2004,32(9):5-7.
- [18] 葛岭梅,等. 煤炭科学技术,2002,30(12):47-49.
- [19] 刘春宁,等. 现代塑料加工应用,2005,17(3):22-24.
- [20] Zubkova V. Fuel Processing Technology, 2002, 77-78(6):285-291.
- [21] Podder J, et al. Thermochimica Acta, 2001, 372(1-2):113-118.
- [22] 谢克昌,等. 中国有色金属学报,2004,14(1):173-178.
- [23] Shama D K, et al. Fuel, 1995, 74(6):913-916.
- [24] 卢建军,等. 煤炭学报,2005,30(2):230-232.
- [25] 王国利,等. 高分子材料科学与工程,2005,21(1):164-166.
- [26] Marzec A. Fuel Processing Technology, 2002, 77-78(6):25-32.
- [27] Iino M. Fuel Processing Technology, 2000, 62(2):89-101.
- [28] Mieczyslaw Kozlowski. Fuel Processing Technology, 2002, 77-78(6):61-66.

RESEARCH DEVELOPMENT OF POLYMER/COAL COMPOSITES

Ren Yaojian, Sun Zhi

(School of Materials Science & Engineering, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China)

ABSTRACT The present research and application of polymer/coal composites was introduced, including reinforce composite,

conduction and electrostatic prevention composite, insulation and flame retarded composite. The development tendency and problem that need to be solved urgently in present of polymer/coal composite were analyzed.

KEYWORDS coal, polymer composite, conduction and electrostatic prevention, insulation, flame retardation

欧盟新规出台,影响 PUR 下游玩具业份额

欧盟再竖绿色壁垒,聚氨酯(PUR)下游玩具业出口再遇“拦路虎”。此次欧盟“新规”出台对中国玩具企业又将带来哪些影响呢?对此,相关人士接收了记者的采访。

1. 相关规定

2008 年 12 月 18 日,位于法国斯特拉斯堡的欧洲议会以 480 票对 73 票通过了新的玩具安全指令(Directive88/378/EEC),内容涉及儿童玩具的生产材料、检测以及市场监管等问题。

最新的安全指令是在 1988 年 5 月欧共体颁布的《玩具安全指令》基础上修改而来。指令要求儿童玩具的生产过程中禁止使用易致癌、致突变、影响生育的物质以及铅汞等有毒重金属;限制镍等物质的使用量;依严重程度禁用或限用致过敏的芳香剂等。此外,新的安全指令还在玩具的设计、标识、生产、进口商责任、市场监管等方面提出了严格的要求。

欧洲议会在声明中称,除非欧盟科学委员会(European Scientific Committee)出具无害证明,否则所有儿童玩具都禁止使用含有致癌物质或有毒材料,此外,儿童玩具中的重金属含量进一步减低到原来 EC 标准的 50%。新的玩具安全指令将在正式文本出台 20 天后开始生效,欧盟成员国需在随后的 18 个月内开始实施。同时,由于在儿童玩具的检测以及技术更新方面的要求,新的规定为儿童玩具的制造商提供两年过渡期。

2. 各方看法

受访的国内大型玩具企业表示,我国玩具出口中欧美市场占到 90% 左右。受全球“需求危机”影响,中国玩具企业已经生存困境,而欧盟此次“行动”,使玩具行业将再次面临极大生存考验,玩具出口企业已经出于“四面楚歌”的局面当中。

有业内人士认为,受全球经济持续下滑影响,欧洲当前经济状况难以乐观,社会失业人数也在持续上升,此时欧盟出台希望通过“新政策”保护欧洲地区劳动密集型产业发展,拉动内需、拉动就业的做法是情理之中的。

另一部分业内人士则认为,近二年由于原材料价格和劳动力成本上涨、质量检验费用增加,中国许多中小公司已经开始停止玩具出口或转向其它产品生产。而此次欧盟玩具“新规”的出台,将再次打击 PUR 下游玩具行业,2008 年在多重因素影响下,PUR 下游出口型企业出口降幅不断扩大,而 2009 年玩具业出口形势将更加严峻,欧盟的新安全标准将会进一步减少进口,保护内部市场。

持相同观点人士表现出担忧,指出当前英国市场 90% 和欧盟市场 80% 的玩具都是从中国进口。而此次欧盟“新

规”的出台将会直接影响中国玩具企业在欧盟的市场份额,使其进一步降低。(慧聪网)

生物降解塑料寻求新突破

作为石油基塑料替代物的可降解、可再生的新型环保材料,在北京奥运会上亮相只是其广泛应用的一个开端。从 12 月 14 日在北京举行的 2008 年中国生态环境材料技术与产业发展国际论坛上获悉,今后在国家政策的支持下,在产业界和社会公众等多方共同努力下,生物降解塑料将有更广阔的市场空间,产业也将走上健康稳步的发展之路。

第 29 届奥科委办公室主任唐涓透露,北京将在 2009 年启动奥运科技成果推广活动,生物降解塑料的推广应用已被纳入其中。清华大学教授陈国强认为,后奥运时代,随着绿色材料、绿色北京理念的进一步深入人心,生物降解塑料的应用将进一步拓展。预计明年,北京市超市和农贸市场的塑料购物袋将有望被生物降解塑料替代,这对生物降解塑料产业的发展将起到推动作用。

同济大学也正在积极推动生物降解塑料在上海世博会的应用,已有生物降解塑料项目获得世博会专项支持。

据介绍,北京奥运会期间共使用 7 个品种的全生物降解塑料袋计 500 多万只。这些塑料袋在废弃后通过堆肥处理,一个月后全部降解。另外,生物降解塑料餐饮用具也在北京奥运会上得到应用。

据了解,这些生物降解塑料制品不仅在使用性能上达到了优质普通聚乙烯塑料袋标准,完全满足了奥运会的使用要求,而且降解性能达到了世界上最严格的降解塑料标准——欧盟 EN13432 膜类认证标准。这表明我国生物降解塑料的应用和生产技术已经成熟,产品质量稳定,而且材料成本与传统的石油基塑料的差距也在进一步缩小,为这一材料的市场推广奠定了基础。(中聚网)

高性能纳米复合团状模塑料研发成功

由中国科学院化学研究所与宁波奇乐电器实业有限公司共同研发的高性能纳米复合团状模塑料(BMC-Bulk Molding Compound),采用纳米材料改性等技术方案,其压制件机械性能、绝缘性能大幅度提高,制品成型收缩率大为缩小。经中国化工信息中心、宁波市科技信息研究院查询,具有新颖性。

业内 BMC 资深专家匡伯铭教授悉其性能指标后,连声称赞:不容易!性能就是领先。尤其是作为低压电器时比所要求的弯曲强度提高 70%,受到诸多用户的好评。施耐德电器、美国通用、罗格朗、上海电器科学研究所(集团)有限公司、上海电器等著名公司均为奇乐的用户。

此 BMC 料经机械工业电工材料产品质量监督检测中心检测,各项性能大大优于国家标准。(中聚网)