

钛酸酯偶联剂表面改性煤矸石粉的研究

张文铁

(淮南师范学院化学与化工系,安徽 淮南 232001)

摘要:通过 XRD 与 SEM 研究了经钛酸酯偶联剂改性的煤矸石粉的表面性质、微观结构和改性粉体与 HDPE 的结合情况,通过力学性能实验分析了改性剂对煤矸石粉(CGP)填充高密度聚乙烯(HDPE)复合材料的影响。研究表明:改性后的 CGP 表面由亲水变成亲油;SEM 照片显示改性后 CGP 与 HDPE 相容性好;力学性能测试表明改性粉体明显改善了复合材料的力学性能,当填充量为 30% 时弯曲强度提高了 71.7%,拉伸强度提高了 19.3%。文章还探讨了钛酸酯偶联剂改性煤矸石粉的机理。

关键词:煤矸石粉;钛酸酯偶联剂;HDPE;表面改性;改性机理

中图分类号:TQ325.3

文献标识码:A

煤矸石是在成煤过程中与煤层伴生的一种含碳量低、比较坚硬的黑色岩石。其矿物成分主要有高岭土、石英、水云母、蒙脱石和绿泥石等,是包括多种无机矿物和一些有机物质的复杂混合物,理论和实践表明,煤矸石中所含的各种无机矿物和有机组分,由于其包含较多的“类碳黑”性质的有机成分,可作为聚合物填充使用^[1],不但可以降低成本,还可以改善制品的弯曲强度、拉伸强度、尺寸稳定性和热变形温度等。但煤矸石粉(Coal Gangue Power,以下简称 CGP)呈亲水疏油性,与聚合物基体界面缺乏亲和性,同时超细粉体过大的表面能还是使得 CGP 在聚合物中团聚,结块,不能均匀分散,影响了复合材料的力学性能。所以在做为填料使用前必须进行表面改性。目前国内表面改性煤矸石粉的研究还未见报道。本文用不同的改性剂对 CGP 进行了改性,将改性后的 CGP 做为高密度聚乙烯(以下简称 HDPE)的填料,通过测试,最终发现钛酸酯偶联剂对 CGP 的改性效果最好。

1 实验部份

1.1 实验主要材料与仪器

实验用材料见表 1;实验用装置见表 2。

1.2 实验方法

1.2.1 煤矸石粉的表面改性

表 1 实验用主要材料

材料	厂家	规格
高密度聚乙烯	上海善其化工公司	TR490
超细煤矸石粉	淮南潘一矿	6000 目
硬脂酸	马来西亚双马化工公司	1801
铝酸酯偶联剂	重庆嘉世泰化工有限公司	F-2
硅烷偶联剂	南京立派化工有限公司	KH-550
钛酸酯偶联剂	安徽泰昌化工公司	TC-WT
石蜡	—	市售

表 2 实验用主要仪器

仪器	型号
双行星式球磨机	SHQM 型
高速混合机	SHR-10A 型
塑料注射成型机	HTI 90-F5B 型
X 射线衍射仪	DX-200 型
SEM 扫描电镜	KYKY-EM3200 型
微机控制电子万能试验机	CMT4304 型

填料表面改性有两种方法:干法和湿法。干法是将改性剂直接或配成一定浓度的稀释液,然后投入粉体当中进行改性。湿法是将粉体与一定的溶剂共混制成浆料,然后将改性剂投入浆料中并在恰当的工艺下对粉体进行改性。在工业上应用广泛的是干法改性,本实验为测定超细煤矸石粉改性效果,采用湿法对煤矸石粉进行改性处理;在制备 HDPE/CGP 复合材料时,采用干法改 CGP。偶联剂的用量均为 1.2%。

1.2.2 HDPE/煤矸石粉复合材料的制备

收稿日期:2012-02-10

基金项目:安徽省自然科学基金项目(KJ2010B446)

作者简介:张文铁(1979-),男,安徽凤台人,实验师,硕士,主要从事高分子材料方面的研究,(E-mail) wentei@163.com

对煤矸石粉进行干法处理,将超细煤矸石粉在烘箱烘干,然后将烘干后的 CGP 投入高速中药粉碎机中,并按比例加入偶联剂以及助剂(硬脂酸、石蜡)。高速混合后,制得改性煤矸石粉。将改性煤矸石粉和 HDPE 按一定配比混合,于双辊筒炼塑机上混炼,制成母粒,然后在塑料注射成型机上进行注塑成型。改性煤矸石粉的填充量分别为 10%、20% 和 30%,制得样品静置 24 小时之后测试。

1.3 测试与表征

1.3.1 X 射线衍射(XRD)分析

用衍射仪连续扫描记谱,管压 40 kV,管流 80 mA, Cu 靶辐射,石墨单色器滤波。

1.3.2 扫描电镜(SEM)表征

取冲击试样,在冲击试验机上使其冲断,保持断面清洁,从冲击样条的断面切下一层样品,在样品断面镀碳,用 SEM 观察粉体在 HDPE 中的分散情况、两相界面情况和复合材料断面的微观结构。

1.3.3 煤矸石粉的成份分析

将煤矸石粉根据 GB4634—84《煤灰中钾、钠、镁、钙、铁、锰的测定》^[2],使用原子吸收分光光度法,测定淮南矿区煤矸的化学成分见表 3。

表 3 煤矸石粉化学成分分析结果

组分	含量(%)
SiO ₂	63.07
Al ₂ O ₃	22.80
Fe ₂ O ₃	6.51
CaO	4.32
MgO	0.61
K ₂ O	0.34
Na ₂ O	0.15
MnO ₂	0.01

1.3.4 活化指数的测定

分别称取经湿法改性处理后 F-2 改性煤矸石粉、KH-550 改性煤矸石粉、TC-WT 改性煤矸石粉,置于分液漏斗中并加入水,振动摇晃后静止,把沉入水中的 CGP 的粉体放入坩锅,干燥后称重,得到沉入水中的 CGP 的质量,计算活化指数。

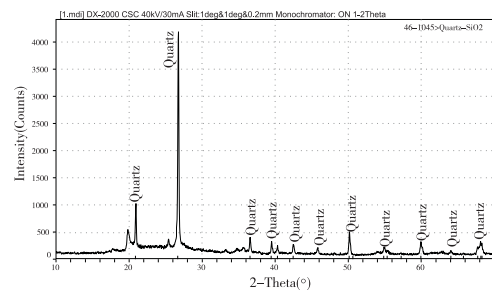
1.3.5 力学性能测试

试验样条在 LJ-1000 型拉力试验机上按照 GB/T 1040-92 标准进行拉伸强度测试;简支梁双“V”型缺口冲击强度按 ISO179:2000 的规定用 X CJ-500 型简支梁冲击试验机测试;弯曲性能按照 GB/T 9341-2000 的规定用 CMT4304 型微机控制电子万能试验机测试;其他测试参照 GB/T 8814-1998。

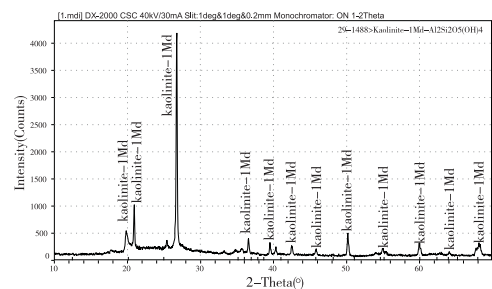
2 结果与讨论

2.1 煤矸石粉的 X 射线衍射分析

煤矸石的 XRD 图如图 1 所示,由图 1 可见淮南矿区煤矸石的岩石特性主要由高岭石、石英、白云母、菱铁矿等组成^[3]。由图 1(a)可见,石英的衍射峰数目多,峰值高,如 25°~30°的低衍射角区出现了一个很强的单峰,峰形狭窄,尖锐对称,说明石英在煤矸石粉中结晶度较高,是淮南潘一矿煤矸石粉的主要成份。图 1(b)中,12.44°、19.97°、26.75°等出现了许多高岭土的特征峰,在低角度衍射区(2θ < 20°),衍射峰不明显,说明有结晶形态不好的高岭土晶形出现,但在 2θ 为 19.97°、26.75°等处高岭土晶体的衍射峰尖锐明显,表明有大量高岭土晶体存在。另外,XRD 图中出现了白云母、菱铁矿的特征峰,但衍射峰不尖锐,衍射峰强度很低,说明有部分结晶度较差的白云母、菱铁矿存在。总体为石英、高岭石等物质嵌布于 C 质(煤粉)中,粉体颗粒表面为丝絮状部分无定形炭所包覆。



(a) X射线图石英组示意图



(b) X射线图中高岭土组示意图

图 1 煤矸石粉 X-射线衍射图

其中石英在煤矸石中的主要化学成分为非晶质 SiO₂,表面有 Si-OH、Si-O-Si-等基团;高岭石是含水铝硅酸盐矿物的集合体,理论化学组成为 Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O,具有 1:1 型层状结构,其结构特点是由 SiO-四面体层和 Al-(O,OH)八面体层连接而成;粉体颗粒表面含有大量的无定形炭具有类似炭黑的层状结构。

2.2 改性煤矸石粉的活化指数分析

由于煤矸石分子为极性无机物,而聚合物的基料为

极性很小的有机高聚物分子,因极性的差别,必须对煤矸石进行表面有机改性,增加二者的亲和性。经表面改性处理的煤矸石,对水呈现较强的非浸润性。这种非浸润性的小颗粒,在水中由于巨大的表面张力,使其如同油膜一样漂浮不沉,故可通过测定活化指数衡量改性效果。活化指数由0→1,粉体表面活化程度由小至大,改性效果由差变好。按照1.3.4所述,测得活化指数见表4。

表4 改性煤矸石粉的活化指数

样品	活化指数
F-2 改性 CGP	0.91
KH-550 改性 CGP	0.87
TC-WT 改性 CGP	0.96
未改性 CGP	0.04

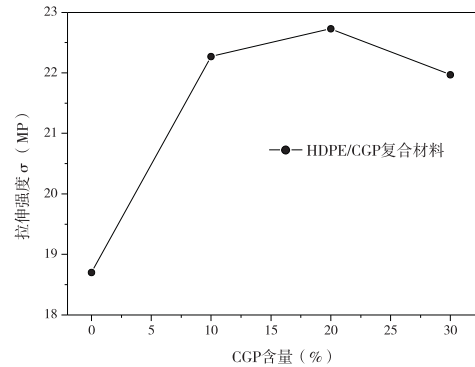
由表4数据可知,经改性后的煤矸石粉粒子在水中的分散性、润湿性比未改性煤矸石粉有了大幅提高,反映在改性后的煤矸石粉比未改性的活化指数高,可以得出结论:煤矸石粉通过偶联剂改性后在粉体的表面覆盖了一层有机物分子,偶联剂与CGP表面发生了物理化学作用,吸附键合于粉体表面,使CGP表面有机化,由亲水的物质变为亲油性物质,表面从极性变成了非极性,从而改变了CGP的表面性质,提高了CGP与有机高聚物的相容性,改善了HDPE/CGP复合材料的机械及力学性能。实验表明当偶联剂用量在1.2%时,经钛酸酯偶联剂改性后的煤矸石粉的活化指数增加尤为突出,可达到0.96。

2.3 改性剂对HDPE/CGP复合材料力学性能影响

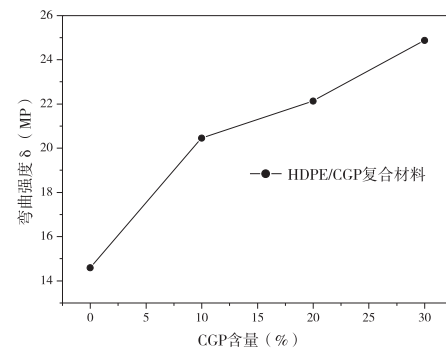
本文将钛酸酯偶联剂改性后的煤矸石粉填充到HDPE中,并测试HDPE/CGP复合材料的力学性能,如图2所示。

从图2中可以看出:钛酸酯偶联剂改性后的煤矸石粉填充到HDPE中,随着CGP用量的增加,拉伸强度均有明显提高,在填充量为30%时,拉伸强度比纯HDPE提高了19.3%。改性煤矸石粉填充到HDPE中,复合材料的弯曲性能有了很大提高,当填充量为30%时,复合材料的平均弯曲强度提高了71.7%。

因此钛酸酯偶联剂改性煤矸石粉的添加对HDPE的机械性能有较大提高,改性的CGP粒子均匀地分散在HDPE基体中,与基体之间有较强的界面结合力。CGP对基体有一定的增韧作用,以及明显的增强作用,复合材料的加工性能也较为优越。这是由于钛酸酯偶联剂分子链与HDPE分子链产生的化学作用与物理缠结,使得无机粒子于树脂基之间界面粘结良好,有良好的相容性(这在SEM照片中可以得到佐证),在受力时偶联剂与HDPE树脂形成的界面层会吸收一些冲击能量,缓解复合材料的破坏使得改性后的冲击强度、拉伸强度大大



(a) HDPE/CGP复合材料拉伸强度



(b) HDPE/CGP复合材料弯曲强度

图2 HDPE/CGP 复合材料力学性能

提高^[4]。

2.4 HDPE/CGP 复合材料断面的 SEM 分析

图3(钛酸酯偶联剂改性煤矸石粉含量为30%)中显示钛酸酯偶联剂改性粉体填充HDPE复合材料的冲击断面形貌,从SEM照片可以看出样品的冲击断裂缺口面具有“片层状”结构,具有韧性断裂特征。CGP在HDPE基体中分散基本均匀,且其粒径大多 $<2\mu\text{m}$,样品的断裂缺口具有沿晶断裂现象,说明材料的基体和分散相相容性最好,具有韧性断裂的特征。冲击断面上几乎看不到裸露在外的粉体粒子,这表明粉体与树脂基相容性良好,界面粘结力强,从而导致弯曲强度、拉伸强度有了较大提高^[5]。这说明采用钛酸酯偶联剂改性的作用效果最好,这与HDPE/CGP复合材料的力学测试结果吻合。

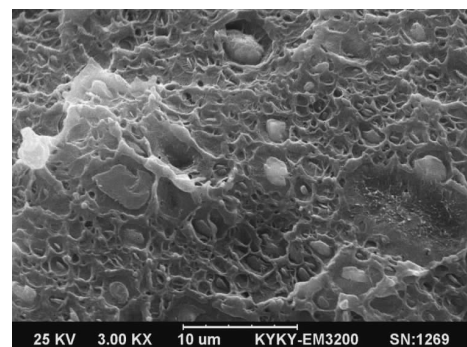
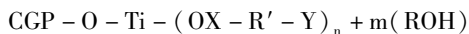
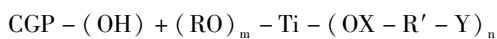


图3 HDPE/CGP 复合材料缺口冲击断面形貌

2.5 钛酸酯偶联剂改性煤矸石粉机理探讨

由分析可知,CGP 粉体表面有一定数量的 Si - OH、Si - O - Si、Al - (O,OH) 等基团。由于钛酸酯偶联剂中的烷氧基可与无机填料表面形成化学结合,在无机物和有机物界面之间形成有机活性分子层^[6];钛酸酯偶联剂中的有机分子链还可以与高分子基体之间的基团发生化学反应或者物理缠绕,因此它起到一种桥梁作用将表面性质差别很大的两种物质牢固的连接在一起,改善了 CGP 在树脂当中的分散性,提高了粉体与树脂的界面结合力,从而提高复合材料的力学性能。

推断钛酸酯偶联剂应该与 CGP 表面发生了如下反应:



偶联剂中的烷氧基与 CGP 表面的一OH 基发生化学反应形成化学键,使 CGP 表面被覆盖钛酸酯分子,改变 CGP 的表面性质,从极性转变成了非极性,使 CGP 在 HDPE 中分散更容易,分布更均匀,并与 HDPE 基体产生了较强的界面粘结,从而复合材料的机械性能得到了很大提高。

3 结 论

(1) 经钛酸酯偶联剂表面改性过的煤矸石粉体表面从亲水变成了亲油。

(2) 钛酸酯偶联剂改性的 CGP 填充 HDPE 复合材料,改性后的 CGP 粒子均匀地分散在 HDPE 基体中,与基体之间有较强的界面结合力。力学性能、机械性能和

加工性能大大提高,冲击强度提高 19.3%,弯曲强度提高了 74.4%。

(3) 钛酸酯偶联剂与煤矸石粉表面发生了化学作用。

参 考 文 献:

- [1] Gong G, Xie B H. Mechanical properties and fracture behavior of injection and compression molded polypropylene/coal gangue powder composites with and without a polymeric coupling agent[J]. *Composites: Part A* 2007 (38):1683-1693.
- [2] 张策,何绪文.煤矿固体废物治理与利用[M].北京:煤炭工业出版社,1998.
- [3] 李美芬,曾凡桂,齐福辉,等.不同煤级煤的 Raman 谱特征及与 XRD 结构参数的关系[J].*光谱学与光谱分析*,2009,29(9):2446-2449.
- [4] Buggy M, Bradley G, Sullivan A. Polymer-filler interactions in kaolin/nylon 6,6 composites containing a silane coupling agent[J]. *Composites: Part A*, 2005, 36 (4):437-442.
- [5] 邓建国,李新跃.溶液共混法制备 PET/纳米 SiO₂[J].*四川理工学院学报:自然科学版*,2008,21(2):112-114.
- [6] 侯茂奇,龚春锁,揣成智.沉淀碳酸钙和滑石粉的钛酸酯偶联剂改性研究[J].*无机盐工业*,2008,40(9):29-32.

Study on Surface Modification of Coal Gangue Powder by Titanate Coupling Agent

ZHANG Wen-tie

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Huainan Normal University, Huainan 232001, China)

Abstract: Based on the methods of XRD and SEM, the surface performance, microstructure and modified powder of the Coal Gangue Powder (CGP) modified by Titanate Coupling Agent are studied, and the effect of the CGP is analyzed after modification on the mechanical performance of high-density polyethylene (HDPE) composite materials. The modified CGP changed from hydrophilic to lipophilic in the experiment of mechanical property; the SEM photographs also shows that the modified CGP has good compatibility with HDPE; the mechanical test shows that the modified powder has significantly improved the mechanical performance of composite materials. When the filler content is 30%, the flexural strength increases 71.7%, and the tensile strength also increases 19.3%. The mechanism of coal gangue powder modified by titanate coupling agent is also described.

Key words: coal gangue powder; titanate coupling agent; HDPE; surface modification; modification mechanism