

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0173-06

新型煤填充高分子复合材料的研制与应用^①

谢克昌, 卢建军

(太原理工大学 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 太原 030024)

摘 要: 根据煤的结构特点, 对煤进行闭环的超细粉碎, 脱除部分挥发分, 表面傅-克烷基化化学改性, 与塑料经强制排气式共混, 研制了一种新型的煤填充高分子复合塑料母料。将该母料用于聚丙烯, 可制得具有较好强度、韧性和优良电绝缘性能的复合材料, 在煤含量为 20% (质量分数) 时, 复合材料的拉伸屈服强度大于 24.0 MPa, 缺口冲击强度不小于 8.0 kJ/m²; 同时, 煤/聚丙烯复合材料在较大的煤含量范围内 (0% ~ 50%, 质量分数), 直流绝缘电阻率保持在 10¹⁴ Ω·cm 以上。新型煤填充高分子复合材料在电线电缆中的应用表明, 加工性能良好, 成品绝缘层力学性能满足标准要求, 绝缘性能优良, 并可有效降低材料的成本。

关键词: 煤填充高分子复合材料; 烷基化改性; 绝缘材料; 煤的直接利用

Development and application of a new coal filled polymer composites

XIE Ke-chang, LU Jian-jun

(Key Laboratory of Education Ministry and Shanxi Province for Coal Science and Technology,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: A new master batch of coal filled polyolefin was developed and applied to produce the wire or cable coating material. The manufacturing process of the master batch consists of ultrafine jet milling, partial devolatilization and Friedel-Crafts alkylation surface modification of the coal, blending and extruding of the modified coal/polymer with enforced venting. Through blending the master batch and polypropylene (PP), the strength and toughness of composite material are intensified. When the content of coal filler is 20% (mass fraction), the tensile yielding strength and the elongation of the alkylated coal/PP composite exceed 24.0 MPa and 100 % respectively, and the notched impact strength is no less than 8.0 kJ/m². The DC resistivity of the alkylated coal/PP composite is more than 10¹⁴ Ω·cm in the coal content of 0% ~ 50% (mass fraction). The testing of the insulation and mechanical properties of 10 kV insulated electric cable indicates that the coal-filled polymer composites can be used as wire and cable coating material. This is a new way of direct utilization of coal.

Key words: coal-filled polymer composites; alkylation modification; insulant; direct utilization of coal

传统煤利用途径由于需经热化学转化而普遍存在环境污染严重、利用效率低下的问题。煤是由不同的芳香结构单元通过醚键、脂肪族碳—碳键、芳香族碳—碳键等桥键连接起来的网状大分子物质, 直接利用煤的网状大分子结构, 开发不经或少经热化学转化而直接利用的煤填充高分子复合材料新技术, 是煤清洁、高效利用的新途径。

刚性粒子复合材料可明显改善线性高分子材料

的刚度、硬度和热变形温度, 降低制品的收缩率、翘曲变形和降低复合材料的成本^[1,2]。以超细煤粉为有机刚性粒子分散相的煤填充高分子复合材料也因质轻、表面改性容易、工艺简单、价格低廉等优势, 具有良好的市场前景^[3,4]。但是, 煤的溶度参数在 $(23 \sim 30) \times 10^{-3} (\text{J/m}^3)^{1/2}$ 之间, 与天然橡胶、聚烯烃、聚氯乙烯等的溶度参数相差较大, 相容性差, 需通过表面改性等手段提高复合材料的性能,

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59773005); 山西省自然科学基金资助项目(980014); 山西省重点技术创新资助项目(99-039)

作者简介: 谢克昌(1946-), 男, 教授, 博士, 中国工程院院士。

通讯作者: 卢建军; 电话: 0351-6018495; E-mail: LuJJ1005@public.ty.sx.cn

以至达到增强增韧的效果^[1,2,5]。研究表明,煤与聚烯烃共混体系的界面上,煤表面含有的脂肪侧链与聚烯烃存在脂肪结构的相互缠结等物理相互作用^[3],使用马来酸酐改性的 HDPE 作为界面相容剂,可使体系断裂伸长率有所增加;偶联剂改性无烟煤粉共混塑料具有较好的分散性,辐射交联可有效提高复合材料的力学性能^[4,6]。

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^[7]。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强烈的氢键,削弱范德华力,而且对煤结构破坏很小^[8]。这一反应可用于降低煤表面张力和提高煤与聚合物的相容性。本文作者根据煤结构的特点,通过傅-克烷基化反应对煤表面进行改性,制备煤填充高分子母料,并对煤/聚丙烯复合材料的力学性能和电性能进行研究,探讨煤填充高分子复合材料的性能特点和应用途径。

1 煤填充高分子母料研制

国外已有工业化生产的煤粉填料,可用于聚烯烃、聚氯乙烯(糊)和橡胶材料,还可用于抗酸碱的阀、管、包装材料和排水软管,以及电池盒、脚轮轮胎、地板等^[9]。我国也进行过煤共混复合塑料和煤基橡胶填料的研制工作,如高密度聚乙烯(HDPE)与神府煤的共混体系^[3],偶联剂处理特种无烟煤粉与塑料共混^[4,6],制定了煤基橡胶填料的相关技术标准^[10]。但是,这些煤粉填料、煤填充复合塑料采用简单机械共混,用煤范围窄,没有针对煤的特性进行表面化学改性,煤和基体之间的相容性较差,材料的力学性能不理想,且由于煤的挥发分特性使制品易产生气泡。

针对以上不足,作者提出了煤填充高分子材料制备新工艺,如图 1 所示,具有以下主要特征:1) 首次以煤为主要原料,通过共混复合制备煤填充高分子母料(其中煤占 50%~80%,质量分数),然后根据不同的使用场合,配合其他树脂,添加润滑剂、抗氧剂等,制得最终产品;2) 原料煤经超细粉碎分级,粒度达微米级或亚微米级;3) 部分脱挥工艺使煤填充高分子复合材料既克服了纯煤易在材料中产生气泡的缺陷,又具有优于焦粉炭黑的加工性能;4) 根据煤的结构特性,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,使煤/聚合物复合材料的力学性能得到提高,效果明显优于偶联剂改性;5) 通过强制排气式双螺杆挤出机共

混造粒制备母料,产品以母料形式应用于具体的制品,有利于材料的专业化生产,而不需改变具体制品的生产设备及工艺(如增加排气装置),从而扩大了材料的应用范围;6) 综合了超细粉碎、部分脱除挥发分、表面化学改性及排气式共混等工艺,拓宽了原料来源(烟煤和无烟煤都可应用)。

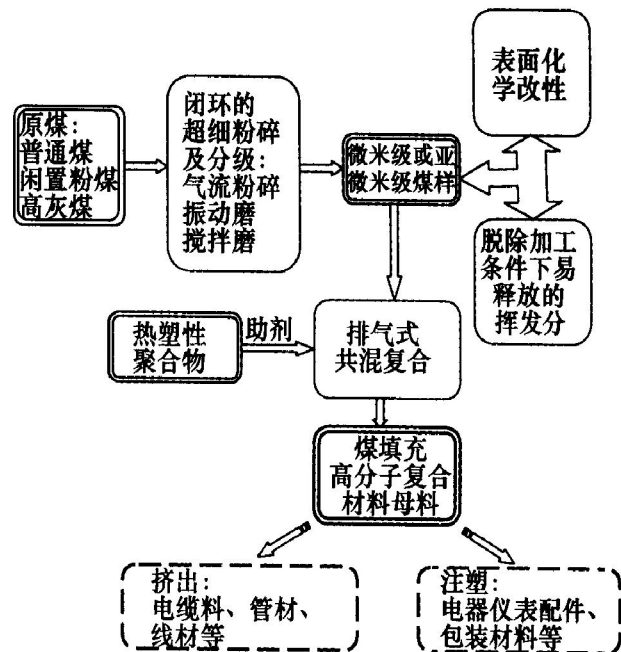


图 1 煤填充聚合物复合材料制备流程

2 煤表面傅-克烷基化化学改性

2.1 煤样及表面傅-克烷基化改性过程

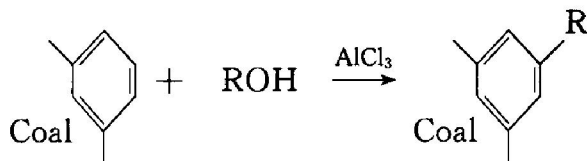
煤样选用经气流粉碎分级的神木肥煤、东山贫瘦煤、阳城无烟煤作为原料(其粒度和组成见表 1),十六醇作烷基化剂,无水 AlCl_3 作催化剂,正辛烷作溶剂,回流下反应 6 h,过滤、洗涤并真空烘干。使用 EAI Ce440 元素分析仪测量样品 C、H、N、O 元素含量,FTS-165 傅立叶红外光谱仪 KBr 压片表征煤样的红外光谱。

表 1 煤样体积平均粒径及组成

样品	体积平均 粒径/ μm	工业分析/ $\%$ (质量分数)			元素分析/ $\%$ (质量分数)				
		M_{ad}	A_{d}	V_{daf}	C	H	N	O	
神木肥煤	I	4.99	2.47	4.77	33.67	80.75	4.86	1.42	10.21
	II	2.54	3.29	5.53	31.11	81.12	4.86	2.39	9.23
东山贫瘦煤	I	5.58	0.47	6.91	16.60	90.19	4.64	1.62	2.12
	II	3.32	0.54	5.62	16.15	86.20	4.30	1.60	1.82
阳城无烟煤	I	6.25	0.55	11.41	12.18	92.34	3.35	1.52	4.05
	II	2.54	1.16	14.69	14.26	85.10	3.30	1.47	3.83

2.2 煤表面傅-克烷基化改性结果

煤在酸催化条件下发生的傅-克烷基化反应的实质, 是在催化剂作用下苯核上的氢被烷基取代的反应^[11, 12]。实验采用正辛烷为溶剂, 对煤的溶解度、抽提率较小, 因而可以认为反应只在煤表面进行。傅-克烷基化反应的反应式如下:



原煤样及烷基化改性煤样的红外分析谱如图 2 所示。烷基化处理后的煤样在 2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 左右 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动特征峰增强; 在 1460 cm^{-1} 左右至 1370 cm^{-1} 左右出现 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动特征峰, 表明傅-克烷基化反应在煤表面接枝了烷基。

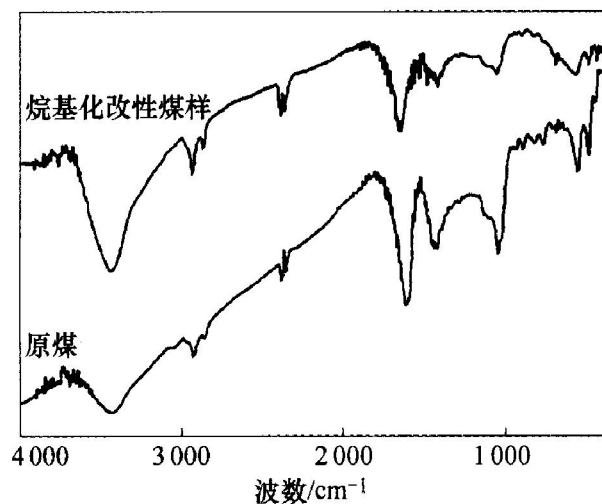


图 2 原煤及烷基化后煤样红外谱比较(东山煤 I)

3 煤填充高分子复合材料性能

3.1 煤填充高分子复合材料制备

在烷基化改性煤粉中依次加入抗氧剂、润滑剂及聚烯烃, 混合均匀, 经强制排气式双螺杆系统共混挤出造粒, 制得煤填充高分子母料。将母料添加在聚丙烯中, 配制为不同的煤粉含量, 经注塑成型为标准样条。

对比样条制备中煤粉的预处理采用以下方法。

1) 原煤脱挥发分: 超细煤粉在 $150\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 隔绝空气条件下脱除部分挥发分; 2) 偶联剂改性: 超细煤粉在脱除挥发分后, 加入 $0.5\%\sim 2.0\%$ (质量分数) 钛酸酯偶联剂, 经高速搅拌机搅拌改性。

按照国家标准 GB/T 1040 塑料拉伸试验方法和 GB/T 1043 塑料简支梁冲击试验方法进行力学性能测试。采用 FJ356 动电容静电计测试材料在直流电

压下的微弱电流, 并计算材料的直流电阻。实验电压 159 V , 样品区屏蔽。

3.2 煤填充高分子复合材料力学性能

图 3 所示为经偶联剂改性煤样与聚丙烯共混体系以及原煤/聚丙烯体系复合材料的拉伸屈服强度。偶联剂是两性结构物质, 其作用机理是分子中的一部分基团与矿物表面羟基之间形成化学键, 形成强有力的化学键合, 另一部分基团与有机高分子发生化学反应或物理缠绕, 从而将矿物与有机基体两种性质差异很大的材料牢固结合在一起。煤结构中含有少量羟基等官能团, 从理论上可与偶联剂发生化学作用而起到改性效果, 且含氧量较高的低阶煤应该效果更好。但实验结果表明偶联剂改性对神木烟煤/聚丙烯复合材料的力学性能基本起不到改善作用, 而对于经气流超细粉碎后的小粒径东山煤样及无烟煤则起到了明显的增强作用。对此可能的解释为: 神木煤尽管含有更多的羟基和羧基, 但这些官能团主要存在于体相中, 且以氢键等形式相互结合, 其粒子表面的自由羟基含量较少; 而阳城无烟煤在粉碎过程中, 表面氧化而形成了新增的含氧官能团, 有利于偶联剂改性。由煤样超细气流粉碎后的元素组成可见, 神木煤样随粒度减小, 氧含量略有减少; 而阳城煤样则随粒度减小, 氧含量明显增加。

图 4 所示为烷基化改性煤样/聚丙烯共混体系以及原煤/聚丙烯体系复合材料的拉伸屈服强度。可见, 烷基化改性使煤/聚丙烯复合材料拉伸屈服强度普遍提高, 在煤含量为 20% 时, 复合材料的拉伸屈服强度大于 24.0 MPa 。

傅-克烷基化反应使煤表面接枝了长链的烷基, 降低了表面张力, 与聚丙烯相容性大大提高。与偶联剂改性煤样相比, 傅-克烷基化改性使复合材料拉伸屈服强度普遍提高, 达到了增强的效果, 是更有效的表面改性方式。

根据刚性粒子复合材料屈服强度定量描述理论^[5], 界面粘接是材料屈服强度的重要影响因素。原煤与聚丙烯界面粘接差, 复合材料强度下降; 偶联剂改性使煤颗粒的分散性提高, 并使部分高变质程度烟煤及无烟煤/聚丙烯界面得以改善, 复合材料强度略有提高; 烷基化改性则使煤/聚丙烯界面粘接增强, 复合材料达到了增强的效果。同时, 由复合材料的屈服强度测试平均结果可知: 复合材料的拉伸屈服强度随着煤含量的升高有所下降, 但在煤含量较高的情况下, 特别是在烷基化改性后材料

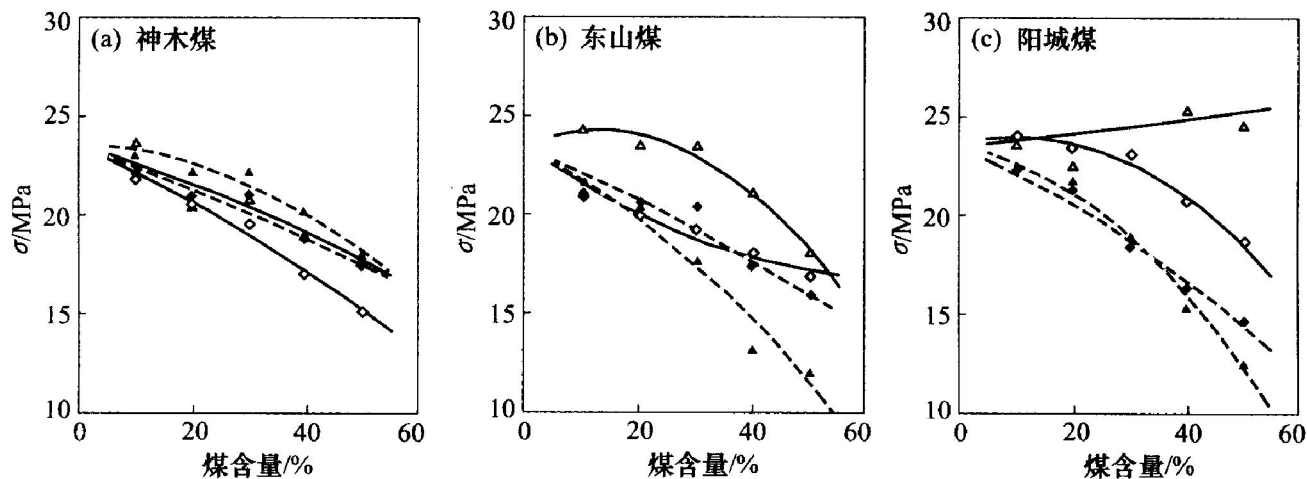


图 3 偶联剂改性煤样/聚丙烯复合材料拉伸强度

(◆—原煤 I, ▲—原煤 II; ◇—偶联剂改性煤 I, △—偶联剂改性煤 II)

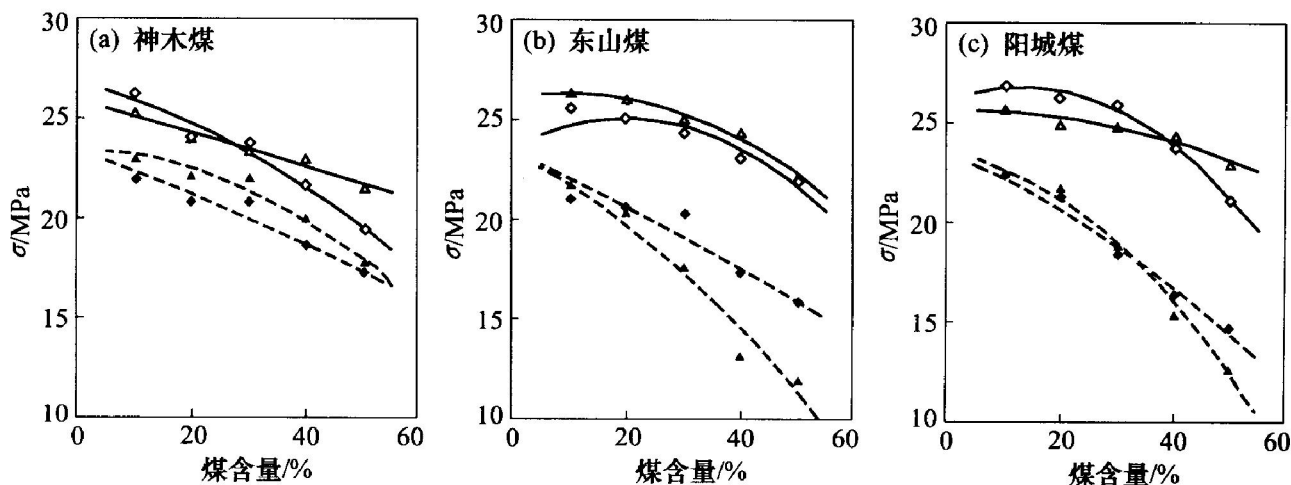


图 4 烷基化改性煤样/聚丙烯复合材料拉伸强度

(◆—原煤 I, ▲—原煤 II; ◇—偶联剂改性煤 I, △—偶联剂改性煤 II)

仍能保持良好的性能。

随着未改性煤粉含量的增加,煤填充高分子复合材料断裂伸长率及冲击强度显著降低,表面改性则使这种状况得到一定程度的改善。表 2 所示是煤粉填充聚丙烯复合材料在煤含量为 20% 时的断裂伸长率及偶联剂改性、烷基化改性的影响。烷基化改性后复合材料在煤含量为 20% 情况下断裂伸长

率基本维持在 100% 以上。复合材料缺口冲击强度的测试结果表明,烷基化改性可使缺口冲击强度略有改善,在煤含量为 20% 情况下维持在 8 kJ/m^2 。

3.3 煤填充高分子复合材料的电性能

煤虽然与炭黑、石墨等导电材料在结构上具有一定的相似性,但煤总体上是不良导体或绝缘体。煤的电导率随煤化程度提高而增加^[13, 14],含碳量为 87% 以上时,其电导率急剧增加。煤的导电性具有各向异性,煤化程度越高,煤大分子排列越有序,煤的各向异性越明显^[15, 16]。

表 3 所示为 3 种原煤样经不同改性方法所制备的煤/聚丙烯复合材料在直流电压下的静态电阻率测试结果。由表 3 可知,煤填充高分子复合材料总体上属于绝缘材料,其绝缘电阻率基本保持在 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上;阳城无烟煤/聚丙烯复合材料在高煤含量情况下,绝缘电阻率明显下降,但也在 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,经表面改性后,特别是烷基化改性后,绝

表 2 煤粉填充聚丙烯复合材料的
断裂伸长率(煤含量 20%)

煤样		断裂伸长率/%		
		原煤(脱挥)	偶联剂改性	烷基化改性
阳城煤	II	23	137	175
	I	138	125	141
东山煤	II	30	107	168
	I	65	94	138
神木煤	II	18	36	125
	I	25	42	111

缘电阻率恢复。

表 3 采用不同改性方法所制备的煤/聚丙烯复合材料的电阻率

煤样	含煤量/ %	复合材料电阻率/(10 ¹⁵ Ω•cm)		
		原煤(脱挥)	偶联剂改性	烷基化改性
神木 I	10	7.6	6.6	5.5
	20	4.4	3.3	3.5
	30	3.2	2.1	2.5
	40	2.4	1.4	2.2
	50	2.3	1.1	1.0
神木 II	10	5.7	6.2	13
	20	2.3	5.0	7.0
	30	4.8	4.3	3.2
	40	2.4	2.7	1.3
	50	1.6	1.4	1.1
阳城 I	10	6.0	6.1	8.8
	20	5.0	5.3	2.3
	30	1.6	1.1	2.0
	40	0.096	0.82	1.7
	50	0.015	0.66	1.2
阳城 II	10	0.43	7.9	15
	20	0.079	5.2	7
	30	0.080	4.3	6.5
	40	0.012	3.8	4.7
	50	0.0018	0.43	0.55
东山 I	10	4.5	7.9	5.0
	20	3.3	6.1	6.1
	30	1.2	4.4	3.6
	40	0.41	1.4	2.3
	50	0.30	0.39	1.9
东山 II	10	8.8	16	9.2
	20	4.97	13	7.2
	30	2.37	9.4	2.4
	40	1.4	2.1	2.2
	50	0.10	1.0	1.3

根据复合材料导电行为的逾渗模型理论^[17, 18], 导电分散相含量达到渗阈值 φ_c 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, 其复合材料保持绝缘性; 高阶烟煤和无烟煤为半导体, 其石墨晶区含量在 20%~40% 左右, 分散在聚合物基体中, 使总体石墨晶区含量显著减少, 达不到渗阈值 φ_c , 故也保持绝缘特性。

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; 表面改性在煤表面形成烷基层, 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。

4 煤填充高分子复合材料的应用

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, 与直链高分子材料共混, 可制备性能优良、用途广泛、成本低廉的塑料母料。将该母料用于热塑性塑料, 可形成具有较好强度、韧性和优良电绝缘性能的复合材料。

根据所开发的产品性能不同, 可以用作电缆绝缘料、护套料、建筑材料(管线、门窗、施工模板、地理管件、波纹管、穿线管等)、电器配件(黑色外壳、绝缘板等)、汽车配件(仪表盘、挡泥板等)、环保产品(垃圾袋、垃圾桶)等, 也可以用作其它廉价片材、板材等, 具有广阔的市场前景。

新型煤填充高分子复合材料在电线电缆中的应用实践表明, 在不改变现有电线电缆加工设备条件下, 材料加工性能良好, 成品绝缘层力学性能、绝缘性能优良, 并可有效降低材料成本。例如将经烷基化改性的煤粉填充聚烯烃母料, 按 20% 的比例添加在低密度聚乙烯 LDPE 中, 挤出 $d\ 10\ \text{mm}$, 10 kV 电缆, 按 GB12579 的要求测试绝缘层的性能, 其力学性能满足标准要求, 绝缘性能表现优异, 如表 4 所示。

煤填充高分子复合材料用于电缆材料具有如下优势: 1) 可代替电缆料中价格昂贵的抗日光老化和

表 4 煤填充高分子复合材料电缆绝缘层性能($d\ 10\ \text{mm}$, 10 kV)

性能指标	要求	复合材料电缆绝缘层性能	
		东山粉煤 I	阳城粉煤 I
抗拉强度/ MPa	≥ 10.0 (老化前)	13.0	12.4
	≥ 10.0 (老化后)	11.7	12.0
伸长率/ %	≥ 300 (老化前)	350	340
	≥ 300 (老化后)	340	330
绝缘电阻/ ($\text{M}\ \Omega\cdot\text{km}^{-1}$)	≥ 0.006	197	210

黑色颜料用炭黑,可部分替代补强填料用(橡胶电缆)炭黑;2)改善炭黑含量高时绝缘性能下降的缺陷;3)煤/聚烯烃复合材料在高煤含量情况下仍具有较好的力学性能和优良的绝缘性能,可在绝缘料和护套料中大量使用,降低电缆成本;4)煤的密度较小,与无机矿物填料相比,具有明显的价格优势;5)可供利用的煤炭资源包括烟煤和无烟煤,也可以是闲置粉煤、风化煤和高灰煤等,具有一定的环保价值。

参考文献

- [1] Rothon R. Particulate-filled Polymer Composites[M]. Beijing: World Publishing Corporation, 1997. 279-316.
- [2] 刘英俊, 刘伯元. 塑料填充改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998. 102-130.
- [3] 周安宁, 郭树才, 葛岭梅. HDPE与神府煤共混物材料的相容性研究[J]. 煤炭学报, 1998, 23(1): 71-75.
- [4] 翟仁立, 张薇, 张师军, 等. 煤粉填充共混热塑性塑料微观结构与性能关系研究[J]. 塑料工业, 1998, 26(6): 5-6.
- [5] Liang J Z, Li R K Y. Prediction of tensile yield strength of rigid inorganic particulate filled thermoplastic composites[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1998, 83: 127-130.
- [6] 张薇, 李庆, 翟仁立, 等. 煤粉填充聚丙烯流变性能的研究[J]. 塑料工业, 1999, 27(1): 22-24.
- [7] Elliott M A. 煤利用化学[M]. 徐晓, 吴奇虎, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1991. 581-584.
- [8] Sharma D K, Mishra S. Chemical reactivity of coal under Friedel-Crafts reaction conditions[J]. Fuel, 1995, 74(6): 913-916.
- [9] Coal Fillers Incorporated. AUSTIN BLACK(r) 325 physical properties [EB/OL]. <http://www.rubber-world.com/coalfillers/index.html>, 2002.
- [10] MT/T804-1999. 煤基橡胶填料技术条件[S].
- [11] Sharma D K, Sarkar M K, Mirza Z B. Coal extraction: enhancement through novel prior alkylation procedures at atmospheric pressure[J]. Fuel, 1985, 64(4): 449-453.
- [12] Sharma D K, Mishra S. Alkylation reaction on ASSAM coal using alkenes and alcohols liquid paraffin in the absence of external catalyst under atmospheric pressure conditions aided by the disintegration of coal[J]. Fuel Science and Technology, 1992, 10(10): 1601-1623.
- [13] 谢克昌. 煤的结构与反应性[M]. 北京: 科学出版社, 2002. 35-38.
- [14] 徐龙君, 张代钧, 鲜学福. 煤的电特性和热特性[J]. 煤炭转化, 1996, 19(3): 56-62.
- [15] 杜云贵, 任震, 鲜学福, 等. 煤的各向电异性与其大分子结构间的关系[J]. 煤炭转化, 1995, 18(4): 63-66.
- [16] Podder J, Majumder S. A study on thermal and electrical characterization of Barapukuria coal of northwestern Bangladesh[J]. Thermochimica Acta, 2001, 372: 113-118.
- [17] Jager K M, McQueen D H. Fractal agglomerates and electrical conductivity in carbon black polymer composites[J]. Polymer, 2001, 42: 9575-9581.
- [18] Balberg I. A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black-polymer composites[J]. Carbon, 2002, 40(2): 139-143.

(编辑 杨兵)