

Xianxing Dimidu Juyixi Jubingxi Kuangsheng Weifen Fuhe Cailiao De
REFENXI DONGLIXUE YANJIU

线性低密度聚乙烯、聚丙烯/矿生微粉复合材料的 热分析动力学研究

曹新鑫 何小芳 著

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

线性低密度聚乙烯、聚丙烯/矿生微粉 复合材料的热分析动力学研究

曹新鑫 何小芳 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书主要介绍了利用差示扫描量热分析(DSC)及热重分析(TGA)手段,对不同含量的粉煤灰、煤矸石、赤泥等矿生微粉填充线性低密度聚乙烯(LLDPE)和等规聚丙烯(PP)的复合体系进行非等温结晶和热降解的热分析动力学研究。本书共4章,第1章为绪论,第2~4章分别介绍了LLDPE与PP/粉煤灰复合材料、LLDPE与PP/煤矸石复合材料、LLDPE与PP/赤泥复合材料的热分析动力学研究。

本书可为从事高分子复合材料及热分析动力学研究者提供参考,也可作为相关专业的研究生参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

线性低密度聚乙烯、聚丙烯/矿生微粉复合材料的
热分析动力学研究/曹新鑫,何小芳著. —徐州:中国矿业
大学出版社, 2015. 4

ISBN 978 - 7 - 5646 - 2656 - 3

I. ①线… II. ①曹… ②何… III. ①复合材料—
热分析—反应动力学—研究 IV. ①TB33

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第058068号

书 名 线性低密度聚乙烯、聚丙烯/矿生微粉复合材料的
热分析动力学研究

著 者 曹新鑫 何小芳

责任编辑 杨 洋

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×1092 1/16, 印张 8.75 字数 200千字

版次印次 2015年4月第1版 2015年4月第1次印刷

定 价 26.00元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

聚烯烃是由烯烃单体合成的,是产量和消费量最大的聚合物树脂体系之一,其主要品种为聚乙烯、聚丙烯和聚异丁烯等。因其具有广泛的应用、相对低廉的价格和多样的性能等优势,并且通过共混与复合技术可以大大提高聚合物的性能,围绕聚烯烃展开的研究也越来越多。

本书利用差示扫描量热分析(DSC)及热重分析(TGA)手段,对不同含量的粉煤灰、煤矸石、赤泥等矿生微粉填充线性低密度聚乙烯(LLDPE)和等规聚丙烯(PP)的复合体系进行非等温结晶和热降解的表征。各类复合体系的非等温结晶行为研究采用 Ozawa 法、Jeziorny 改进的 Avrami 法和莫志深法 3 种数学模型进行动力学的处理,并用 Kissinger 法计算了结晶过程的迁移活化能。热降解行为研究采用 Flynn-Wall-Ozawa 法(积分法)和 Kissinger 法(微分法)两类数学模型进行动力学的处理。发现 Jeziorny 法和莫志深法均能够较好地描述各类粉体掺杂 LLDPE 或 PP 共混体系的结晶行为,得出的结论一致,而 Ozawa 法处理不适合。其热降解均表现为单一个失重阶段的降解过程, Flynn-Wall-Ozawa 法和 Kissinger 法计算的活化能规律基本一致。

全书分为 4 章,第 1 章为绪论,主要介绍粉煤灰、煤矸石、赤泥等矿生微粉改性聚合物树脂研究进展,包括矿生微粉资源化综合利用现状、矿生微粉改性聚合物的热分析动力学研究现状等。

第 2 章主要介绍 LLDPE 与 PP/粉煤灰复合材料的热分析动力学研究。研究发现,粉煤灰的加入使得 LLDPE 的结晶速率发生改变,添加量在 20 wt.%~25 wt.%之间时 LLDPE 结晶速率最小;而粉煤灰的加入降低了 PP 的结晶速率。LLDPE 及 PP 的结晶迁移活化能均会因粉煤灰的加入而降低,从而促进晶核的形成。粉煤灰使 LLDPE 热稳定性先降低后提高,在 10 wt.%时最小,热降解表观活化能比纯 LLDPE 降低了 28.31%(Kissinger 法);而粉煤灰的加入一定程度上提高了 PP 共混体系的热稳定性,且在 5 wt.%时热降解表观活化能达到极大值 253.29 kJ/mol。

第3章主要介绍LLDPE与PP/煤矸石复合材料的热分析动力学研究。研究发现,煤矸石加入使得LLDPE能在较高温度下结晶;而相同的冷却速率时,PP复合体系的结晶温度也较纯PP高。煤矸石加入导致LLDPE复合体系结晶速率常数有所降低,当15 wt.%时最低;而PP的结晶速率随煤矸石含量的增加先上升后降低,在15 wt.%处出现峰值。煤矸石的加入明显提高LLDPE或PP的最大失重速率温度 T_m 。LLDPE复合体系的热降解表观活化能随煤矸石含量的增加而改变,当加入10 wt.%时达到最大(较纯LLDPE高12.15%);而对于PP的热降解表观活化能因煤矸石的加入明显得到提高。

第4章主要介绍LLDPE与PP/赤泥复合材料的热分析动力学研究。研究发现,赤泥的加入使得LLDPE的结晶速率下降,而使得PP能在较高温度下就可以产生结晶现象。赤泥加入LLDPE复合体系的质量分数为20 wt.%时结晶速率有最小值,加入PP复合体系的质量分数为10 wt.%时结晶速率达到最大。赤泥的加入对LLDPE的成核与生长机理的影响有限,而使PP结晶的成核和生长方式更复杂,LLDPE及PP的结晶迁移活化能均会因赤泥的加入而降低,从而促进晶核的形成。而PP的热降解表观活化能随赤泥含量的增加先降后增,在赤泥的含量为10 wt.%时达到最小212.63 kJ/mol。

在本书研究过程中得到河北大学化学与环境科学学院高俊刚教授的悉心指导,河南理工大学的代鑫、胡蕾阳、樊斌斌、刘玉飞、张崇、曹四振、夏少旭、霍国洋、姜鹏、刘源、王慧元、李小庆、贺超峰、罗四海等同学在实验完成过程中给予了帮助,本书的出版得到著者所在的河南理工大学材料科学与工程省级重点学科的经费支持,在此一并表示深深的谢意。

鉴于本人知识和能力所限,书中错误之处在所难免,恳请同行和读者多多指正。

作 者

2014年12月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 矿生粉体改性聚合物树脂	2
1.2.1 矿生微粉资源化综合利用	3
1.2.2 矿生微粉改性聚合物的热分析动力学研究	7
1.3 本书研究内容和意义	9
第 2 章 LLDPE 与 PP/粉煤灰复合材料的热分析动力学研究	11
2.1 LLDPE/粉煤灰复合材料的热分析动力学研究	12
2.1.1 实验部分	12
2.1.2 LLDPE/粉煤灰复合材料的非等温结晶动力学	13
2.1.3 LLDPE/粉煤灰复合材料的热降解动力学	25
2.2 PP/粉煤灰复合材料的热分析动力学研究	32
2.2.1 实验部分	32
2.2.2 PP/粉煤灰复合材料的非等温结晶动力学	32
2.2.3 PP/粉煤灰复合材料的热降解动力学	42
2.3 本章结论	48
第 3 章 LLDPE 与 PP/煤矸石复合材料的热分析动力学研究	50
3.1 LLDPE/煤矸石复合材料的热分析动力学研究	50
3.1.1 实验部分	50
3.1.2 LLDPE/煤矸石复合材料的非等温结晶动力学	52
3.1.3 LLDPE/煤矸石复合材料的热降解动力学	63
3.2 PP/煤矸石复合材料的热分析动力学研究	70

3.2.1	实验部分	70
3.2.2	PP/煤矸石复合材料的非等温结晶动力学	71
3.2.3	PP/煤矸石复合材料的热降解动力学	81
3.3	本章结论	87
第4章	LLDPE与PP/赤泥复合材料的热分析动力学研究	88
4.1	LLDPE/赤泥复合材料的热分析动力学研究	88
4.1.1	实验部分	88
4.1.2	LLDPE/赤泥复合材料的非等温结晶动力学	90
4.1.3	LLDPE/赤泥复合材料的热降解动力学	98
4.2	PP/赤泥复合材料的热分析动力学研究	103
4.2.1	实验部分	103
4.2.2	PP/赤泥复合材料的非等温结晶动力学	103
4.2.3	PP/赤泥复合材料的热降解动力学	112
4.3	本章结论	117
结论	119
参考文献	121

第1章 绪 论

1.1 概述

聚烯烃树脂通常指乙烯、丙烯或高级烯烃的聚合物。聚烯烃树脂大都具有价格低廉、比重轻、适中的机械强度、良好的加工性能、优异的电绝缘性、耐化学药品性和耐水性等特点,可用于薄膜制品、各种管材和异型材、电线和电缆包装膜与护套等,在工农业、轻工业以及电子电气、汽车与机械工业、生活日用品等方面有广泛的用途,是一类生产产量大、应用广泛的高分子材料,其中以各种品种聚乙烯和等规聚丙烯最为重要。但聚烯烃树脂由于分子结构规整,大都具有一定的结晶能力,且分子主链 C、H 含量高,耐热老化差,易燃烧,因此这类树脂的结晶研究及热降解研究一直是聚合物结构与性能的热点研究问题。

根据国际热分析协会(International Confederation for Thermal Analysis, ICTA)对热分析的定义:热分析是指程控温度下,测试物质的物理性质与化学性质随温度变化关系的一类分析技术。因为这种技术具有测试简便、快捷、样品需用量少等特点,所以被广泛应用到各种科学、工农业等众多的研究领域中,例如测试高分子与各种化合物的热稳定性、使用周期;研究固体物质的脱水过程、分解温度;测定物质的相变热、熔融温度等^[1-3]。动力学研究的主要目的是获得反应过程的动力学三因子——指前因子 A 、活化能 E_a 和表征某个反应的机理函数 $f(\alpha)$ ^[2]。目前,聚合物的热分析研究最活跃的领域是进行非等温结晶动力学和热降解动力学的研究。

高分子材料的非等温结晶动力学是研究变化的温度场中,高分子的宏观结晶参数随结晶时间变化的规律。非等温结晶动力学研究的意义是为了了解温度场对高分子结晶过程和结晶结构形态的影响规律,指导高分子的加工成型,以期获得性能优良的制品。因为非等温结晶过程更加接近高分子加工成型的实际工艺过程,如模压、挤出、注射、拉伸和吹塑等大多数是在非等温条件下进

行的,而且非等温实验方法更容易完成,理论上容易获取更多的有用数据,所以备受聚合物科学家的关注^[4]。非等温结晶的动力学过程非常复杂,目前应用最为广泛的主要有经典 Ozawa 方程^[5]、Jeziorny 改进的 Avrami 方程^[6]和莫志深方程^[4],其详细介绍和应用在后续章节陆续展开阐述,此处不再说明。

聚合物的热降解是聚合物在加热时发生的降解反应。聚烯烃,如聚乙烯、聚丙烯的热降解大都以无规降解的形式进行,随温度的升高,聚合物主链从弱键处断裂,相对分子质量下降,黏度增大,力学性能大幅损失。为了讨论聚合物树脂的热稳定性,详细分析热分解过程中的动力学问题,研究者通常会采用多种数学处理方法进行热分析动力学的处理,比较验证聚合物的热降解反应活化能的变化规律。这些数学处理方法从数学上分为微分法和积分法两大类;从操作方式上可分成单一扫描速率法和多重扫描速率法等几种类型^[2]。目前在聚合物热降解研究中,研究者经常采用多重扫描速率的不定温法来进行热分析测试,其中较典型的有 Flynn-Wall-Ozawa 法(积分法),适用于升温时试样有质量损失,如聚合物的热分解、因物理变化或化学反应而有小分子释放等过程的数学处理^[7]; Kissinger 法(微分法),利用 4 条以上 DTG 曲线的峰值温度与升温速率的关系来求解表观活化能。此类方法能在不涉及动力学模式函数的前提下获得可靠的活化能值,近年来越来越受到重视,其应用也越加广泛^[2]。

1.2 矿生粉体改性聚合物树脂

能源、信息和材料是现代社会发展的三大支柱。我国能源主要为煤炭,目前是世界上最大的煤炭生产国、消费国和出口国。2014 年,我国原煤产量为 38.7 亿 t,占能源消费总量的 90.8%,而且煤炭将长期是我国的主要能源,煤炭工业是国民经济又好又快发展的重要支撑。然而,目前我国煤炭的生产和利用是高废弃物排放、低能源利用率的过程,煤炭在开采、洗选和利用过程中产生的伴生矿物及固体废弃物的排放量巨大,长期堆放占用大量土地,未得到充分利用,资源浪费严重,环境压力巨大。我国煤矸石年排放量为 3.8 亿 t,粉煤灰年排放量 3.75 亿 t,急需有效的综合利用。

此外,赤泥是铝土矿提取氧化铝生产过程中产生的主要废料,在目前的生产技术中,每生产 1 t 氧化铝就有 0.6~2.0 t 的赤泥产生。我国各铝厂每年排放赤泥 1 000 多万吨,而其利用率仅为 15%左右,大都将赤泥在堆场堆放、筑坝湿法堆存或赤泥干燥脱水后干法堆存。

进行矿生废弃物粉体的资源化利用,开展矿生粉体在聚合物体系的应用基础研究就成为循环经济建设的重要内容和主要突破口之一。这不仅有利于相关企业的节能减排、节支增收,而且实现了废弃物的再利用,具有重要的经济、环境和社会效益。

1.2.1 矿生微粉资源化综合利用

1.2.1.1 粉煤灰资源综合利用

粉煤灰(Fly Ash)是煤燃烧后的废渣,主要含有二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化铁(Fe_2O_3)、氧化钙(CaO)等^[8]。随着世界工业的不断发展,对煤的利用将持续增加,特别是电力行业将产生大量粉煤灰。目前,粉煤灰已成为最大宗的固体废弃物之一,长期堆放既造成土地、水质及大气等环境污染,又浪费了其中的铝硅酸盐等资源。因而粉煤灰的综合利用已成为一项重要的研究课题。为实现能源节约和减少粉煤灰对环境的污染,必须开拓粉煤灰综合利用的新途径^[9,10]。

目前,对粉煤灰资源综合利用途径主要有:

① 回收有用元素。粉煤灰中含有一定的 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 ,若能将其提取出来加以利用,既可缓解环境问题,又可带来可观的经济效益^[11]。目前,在回收这些有用资源时,关键在于如何有效打开粉煤灰中 Si—Al 键^[12],使有用元素得以释放。国内外学者进行了大量的研究工作,获得了许多方法,如酸溶沉淀法、石灰烧结法、利用 Na_2CO_3 代替 CaCO_3 进行烧结反应方法^[13]及氟化物在酸性体系中助溶粉煤灰的方法^[14]、拜耳法^[15]等。通过这些方法可用来制备纳米 SiO_2 、絮凝剂^[16]和 Al_2O_3 ^[15,1,7-18]等。但成本相对较高,同时受原料成分影响较大。

② 水泥基制品。粉煤灰在水泥基制品中的应用是目前粉煤灰综合利用最多的领域。目前主要集中在三个方面:一是高掺量^[19,20],以便提升粉煤灰的利用率;二是超细粉煤灰的应用^[21],以便改善或提高制品性能;三是复合利用粉煤灰等固体废弃物,以优化制品^[22],如粉煤灰对混凝土、砂浆制品的耐久性和耐酸性、抗裂性能等的影响研究^[23-25],但对于含铝成分较高的粉煤灰并没能充分利用富含的有用元素。

③ 在农业方面的应用。粉煤灰可以疏松黏土地,对土地进行熟化,对盐碱地还有脱盐作用。目前,主要研究粉煤灰作为土壤改良剂对土壤物理性质、化

学性质的影响;作为肥料,研究粉煤灰与复混肥、磁化复合肥等;同时将粉煤灰与城市污泥、粪尿混合后,在降低其中重金属等污染物浓度和活性的同时,利用其中的微量元素^[25,26],间接作用于农业生产。而冯跃华等^[27]的研究说明,因为粉煤灰对磷的吸附大多数是专性吸附和化学沉淀反应,所以必须考虑粉煤灰对磷的固定问题。

1.2.1.2 煤矸石资源化综合利用

煤矸石(Coal Gangue)是指煤矿在建井、开拓掘进、采煤和煤炭分选过程中排出的含碳岩石及岩石,是煤矿建设、生产过程中的废弃物。目前,我国煤矸石已累计堆存50亿t以上,且其总量仍在以3.0亿~3.5亿t/a的速度持续增加^[28]。煤矸石多采用沟谷倾倒式或圆锥式自然松散地堆放在矿井四周形成矸石山。正在排出和大量堆存的煤矸石,一方面是一种污染源,另一方面又是一种可利用资源,若能合理利用,即可变废为宝^[29]。

目前,资源化利用煤矸石的途径主要有:

① 利用煤矸石的酸碱性及其含有的营养成分和多种微量元素改良土壤,将其用于调节土壤的疏松度和酸碱度,改良土壤,还能增加土壤的肥效。施龙青等^[30]开展了对滕南煤田地区的煤矸石、土壤以及部分作物的灰分的化学分析,探讨了煤矸石促进植物增产的理论机理。该区域产的煤矸石含有能够促进植物生长的有益微量元素,煤中的夹矸具有降低蒸发速度、吸附水分的功效,有助于植物正常的生长。土壤和煤夹矸掺合在一起,具有疏松土壤的功能。

② 回收二氧化硅和三氧化二铝。薛彦辉等^[31]利用酸浸反应法提取煤矸石中二氧化硅和三氧化二铝,这两者回收率均大于92%,生成物分别为氢氧化铝和白炭黑。高孟华等^[32]开展了煅烧煤矸石和酸浸试验,认定“煅烧+酸浸”是煤矸石中回收三氧化二铝的有效方法。

③ 用于建筑材料生产中,如生产水泥和制备各种类型的砖制品。采用煤矸石作为掺和料来烧制砖瓦制品工艺上已经成熟,应用也很广泛。煤矸石代土生产砖瓦可以不用土或少用土,也可以不用煤或减少煤的用量,节省耕地与能源,减少污染。张三明^[33]等利用废弃的煤矸石生产多孔砖、空心砖,并通过对孔洞率、孔型及其排布进行优化设计,提高了砖的热工性能,实现了墙体自保温或辅助保温,能够满足建筑节能50%的要求,并已成功应用于实际工程中。吴红等^[34]以六盘水矿区劣质的高铁高砂煤矸石为主要原料,掺入适量矿渣等固体废弃物和激发剂,经过加压成型后,在120℃下,采用蒸汽养护方式制成煤矸石免

烧砖。结果表明:固体废弃物占总物料 80%以上,煤矸石免烧砖抗压强度、抗折强度、抗冻性、吸水率、饱水强度均满足《非烧结垃圾尾矿》(JC/T 422—2007)非烧结普通黏土砖 MU15 标准要求。刘连成等^[35]通过先低温热激活煤矸石,当其形成具有一定活性的矸石渣之后,再与晶种、生石灰按比例配合进行粉磨。粉磨后,混合料经水热合成、低温焙烧形成了水泥矿物,最后加入适量的石膏制成低温合成煤矸石水泥。其研究表明,低温合成煤矸石水泥等级可达 32.5 级普通硅酸盐水泥的指标,并具有早强特性,且长期强度稳定。此工艺对其原料及配料要求不苛刻,煤矸石用量可达 70%以上,是煤矸石综合利用的一项有效途径。

④ 用做高分子复合物的填料。李莹等^[36]通过拉伸、冲击等试验研究了用煤矸石填充 PP 的力学和加工流动性能,结果发现:当煤矸石粉质量分数控制在 20%以内,对复合材料的拉伸强度、冲击强度和熔体流动速率的影响不大,但会使复合材料的断裂伸长率明显下降。当煤矸石粉质量分数大于 20%时,复合材料的各项性能会大幅度下降。另外,当用钛酸酯对煤矸石粉进行处理后,PP/煤矸石粉复合材料的断裂伸长率、冲击强度和加工流动性有了一定的改善。龚关等^[37]研究了将煤矸石添加到马来酸酐接枝的 PP 与 PP 的复合材料中,发现当加入马来酸酐接枝的 PP 质量分数在 7%以内时,复合材料的冲击强度和韧性、拉伸强度都有明显提高。赵鸣等^[38]开展了钛酸酯改性煤矸石粉体的粒度以及添加量对橡胶的性能影响研究。结果表明,粒度小于 37 μm 的煤矸石粉体对橡胶的补强效果和半补强的炭黑类似,另外煤矸石粉体替代炭黑的比例应控制在 20 wt.%~30 wt.%之间为宜。

1.2.1.3 赤泥资源综合利用

赤泥(Red Mud)是铝土矿提取氧化铝时排放出的废渣,其化学成分极其复杂,并含有大量碱及其他污染物^[39-41]。实际生产中赤泥一般会被运输到赤泥堆场,这样不仅占用大量的土地,且使产生的大量废碱液渗透到附近农田,产生土壤碱化、沼泽化,污染地表和地下水源,赤泥微粉也会随大气流飞扬,对大气环境造成极大危害。另外,还会使赤泥中的许多可利用成分得不到充分、合理的利用,引起了资源的二次浪费^[42-44]。

目前对赤泥资源综合利用的途径主要有:

① 有用金属的回收。赤泥中含有丰富的铁、钙、铝、钒、钛等有用金属元素,这些有用金属资源目前并未得到充分的利用,尤其在矿产资源日益缺乏的现状

下,赤泥中 useful 元素的回收利用显得日趋重要。其中对高含量的铁、铝(占赤泥 50 wt.%以上)等应优先提取回收^[45-47]。Liu Wanchao 等^[48]选取拜耳法赤泥为原料,经直接还原焙烧后磁选回收铁元素。选取的赤泥样品氧化铁含量为 27.93 wt.%,且以赤铁矿为主要存在状态。焙烧温度 1 300 °C 左右,焙烧时间 110 min,炭粉加入量为赤泥量的 18 wt.%左右,添加剂(碳酸镁、碳酸钙)容量为赤泥总量的 6 wt.%的较理想的试验条件下,经粉磨细磁选后得到的精矿中,金属铁的含量达到 86.36 wt.%,金属化率达 96 wt.%~98 wt.%,回收率达到 81.40 wt.%。Zhou Hualei 等^[49]利用磷酸三丁酯改性活性炭,改性后的活性炭为吸附剂从赤泥的酸浸液中提取有用金属钪,并且开展了吸附时间、吸附温度以及改性活性炭用量等因素对金属钪提取率的影响研究。实验结果表明:改性活性炭对金属钪能够选择性的萃取,且在吸附时间约 40 min、吸附温度为 308 K、改性活性炭用量为 6.25 g/L 的条件下,改性活性炭对金属钪的选择性吸附效果达到最好。

② 建筑材料方面的应用,例如生产水泥、混凝土、陶瓷。I. Vangelatos 等^[50]将含水量降至 28 wt.%~32 wt.%的赤泥作为原料,生产普通水泥(还包括石灰岩和砂岩)。结果表明,脱水赤泥的加入不影响其他原材料的化学组成,且添加 1 wt.%脱水赤泥的水泥凝结时间比无脱水赤泥的水泥缩短 20 min。为了使游离氧化钙含量降低到 1 wt.%,添加 3 wt.%和 5 wt.%脱水赤泥时的水泥煅烧温度为 1 450 °C,而添加 1 wt.%脱水赤泥的煅烧温度则需 1 550 °C。光学显微镜和 X 射线衍射分析实验表明,掺杂脱水赤泥并不影响水泥烧过程中的相态变化,其固化 2 d 后的抗压强度超过 20 MPa,28 d 后抗压强度为 55~63 MPa。冷光辉等^[51]利用拜耳法赤泥作为主要原料制备高性能多孔陶瓷滤料,开展了烧成温度、赤泥添加量等对样品的烧成温度范围、压碎强度、显气孔率、显微结构和耐酸耐碱性等的影响研究。物理化学性能以及显微结构测试表明,烧成温度和赤泥的添加量是影响试样结构和性能的主要因素。当添加赤泥 60 wt.%时,样品烧成温度为 1 100 °C,样品的吸水率为 15.34%,显气孔率为 31.78%,体积密度为 2.07 kg/m³,压碎强度为 26.74 MPa,耐碱性为 99.27%,耐酸性为 93.54%。样品是一种气孔率高且强度高的优质滤料,其晶相组成为 α -鳞石英、 γ -Fe₂O₃、斜辉石及钠长石等。Y. Pontikes 等^[52]利用拜耳法赤泥为原料制备陶瓷材料,开展了不同环境和烧结温度对制备陶瓷材料的影响研究。试验结果表明:氮气和空气氛围样品 800 °C 时开始收缩,且当温度为 1 000~1 100 °C 时,样品收缩达到 2.6%~13.9%,吸水量达到 31.5%~17.7%,体积

密度达到 $1.7\sim 2.3\text{ g/cm}^3$ 。在空气氛围下试样主要晶相为赤铁矿、钙钛矿、铝方柱石,在氮气氛围下还发现了磁铁矿。另外氮气氛围下样品气孔的平均大小比空气氛围时的大。在 $4\%\text{H}_2/\text{Ar}$ 氛围下 $710\text{ }^\circ\text{C}$ 时样品开始收缩,且到 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时样品收缩 20.1% ,吸水量为 1% 。样品主要晶相是磁铁矿、方铁矿、铝方柱石和钙钛矿。另外,在三种氛围下,适当升高烧结温度都可以增强陶瓷的物理性能,并且在空气和氮气氛围下气孔的平均大小增大。L. Senff 等^[53]通过赤泥的用量对混凝土的影响研究表明,添加赤泥 $20\text{ wt.}\%$ 和添加 $30\text{ wt.}\%$ 的混凝土初力矩相似,添加赤泥 $40\text{ wt.}\%$ 和 $50\text{ wt.}\%$ 的初力矩值较小,而添加赤泥 $50\text{ wt.}\%$ 的初力矩在实验过程中几乎不变,添加赤泥 $20\text{ wt.}\%$ 、 $30\text{ wt.}\%$ 和 $40\text{ wt.}\%$ 赤泥的屈服应力差别不大。掺杂赤泥几乎不影响水泥水化过程,但赤泥高于 $20\text{ wt.}\%$ 时,会导致水泥水化最高温度降低。

1.2.2 矿生微粉改性聚合物的热分析动力学研究

粉煤灰、煤矸石、赤泥等矿生粉体在水泥等行业中的应用非常广泛,但受制于经济因素,利用率较低,局限于粗放型、小规模利用,并且在应用中陆续发现大掺量的矿生粉体掺杂在水泥制品中,大大降低其力学性能,如果用于楼房建筑,极易导致“豆腐渣”工程出现,甚至造成楼房倒塌。近年来,矿生微粉用做聚合物树脂填料的应用研究较为活跃,但其研究主要集中在粉体的表面改性及其对复合材料加工性能、物理化学性质和使用效能等方面的影响。王万军等^[54]采取沉降提纯、漂白、超细粉碎和煅烧等工艺来处理煤矸石,得到了石英含量很低、白度达 76.3% 、粒度小于 $4.6\text{ }\mu\text{m}$ 的粉体;将硅烷偶联剂(KH550)表面改性后的煤矸石用做橡胶填料,获得了与半补强炭黑同样的补强效果。王玉明等^[55]开展了偶联剂和固化剂对煤矸石改性效果及其对酚醛树脂力学性能的影响研究,结果表明 $1.5\text{ wt.}\%\sim 2.0\text{ wt.}\%$ KH550 和 $6\text{ wt.}\%$ 乌洛托品固化剂改性处理煤矸石,可明显改善酚醛树脂/煤矸石复合材料的力学性能。赵鸣等^[56]通过对改性煤矸石粉/硫化胶料的抗磨耗性能改性影响研究,发现环氧化天然橡胶改性处理煤矸石粉能够明显提高硫化胶料的耐磨性,硅烷偶联剂处理效果次之,铝钛复合偶联剂处理效果最差,文章认为表面改性剂和煤矸石粉的“结合力”越大,对应的填充硫化胶抗磨耗性能就越高。

Parvaiz^[57]等以粉煤灰和云母为填料来增强聚醚醚酮(PEEK)的力学性能。结果表明,在填料总量为 $20\text{ wt.}\%$ 恒定的情况下,各填料配比的 PEEK/粉煤灰/云母复合材料的拉伸、弯曲等力学性能均优于 PEEK/粉煤灰复合材料。例如,

相对于 PEEK/粉煤灰复合材料,当粉煤灰和云母的用量均为 10 wt.% 时,PEEK/粉煤灰/云母复合材料的断裂伸长率和弯曲强度分别提高约 90% 和 18%。Parvaiz 等认为,断裂伸长率提高的原因可能是云母沿外力的方向发生了取向,而弯曲强度提高的原因可能是云母在裂缝的起始点起到了连接作用。Kishore 等^[58]研究了羧基封端的丙烯腈—丁二烯共聚物(CTBN)和粉煤灰对环氧树脂极限压缩强度的影响,环氧树脂/粉煤灰/CTBN 复合材料中粉煤灰和 CTBN 用量相同。当 CTBN 和粉煤灰的含量均为 10 wt.% 时,环氧树脂/粉煤灰/CTBN 复合材料的压缩强度高于粉煤灰含量为 20 wt.% 的环氧树脂/粉煤灰复合材料。但填料用量低于 20% 时,环氧树脂/粉煤灰/CTBN 复合材料的压缩强度低于环氧树脂/粉煤灰复合材料。Tarakcr 等^[59]研究了膨胀型阻燃剂(IFR)和精细粉煤灰对聚氨酯甲酸乙酯(PU)的压缩强度的影响,IFR 中聚磷酸铵和季戊四醇质量比 2:1。粉煤灰含量均为 5 wt.% 时,PU/粉煤灰/IFR(IFR 含量为 5 wt.%)的压缩强度较 PU/粉煤灰提高了 31%^[60]。

杜建新等^[61]通过对拜耳法赤泥阻燃聚乙烯复合材料的氧指数、烟密度、力学性能等方面的试验结果表明:赤泥的阻燃效果比氢氧化镁和氢氧化铝差;将赤泥与无机协同阻燃剂进行复配后,复合材料的阻燃性能有大幅度提升,LOI 增加至 30%,且最大烟密度(D_m)小于 150。吴红应等^[62]采用氧指数、垂直燃烧设备深入开展了赤泥与马来酸酐接枝聚乙烯复配的协同阻燃影响研究。结果表明,添加 60 wt.% 的赤泥复配阻燃剂的马来酸酐接枝聚乙烯,复合材料的氧指数超过 30%,UL94 达到 V-0 级,其力学性能得到显著提高。

目前,将矿生微粉应用于聚合物的热分析动力学的研究并不多见,并且大多仅限于填料的成核作用和结晶度、晶型、晶粒尺寸的变化^[63,64],而复合材料界面对基体聚合物取向结晶形态及结晶行为的影响、增强增韧机理的补充和完善等方面还有很多工作要做。

何素芹等^[65]针对聚酰胺 6/煤矸石复合材料开展了煤矸石含量对体系的结晶性能的影响研究。结果发现,当添加 25 wt.% 时,复合材料的结晶温度由 187.0 °C 升到 191.3 °C,过冷度由 33.6 °C 降至 18.9 °C,结晶温度范围变窄,即煤矸石提高了复合材料的结晶速率,对聚酰胺 6 具有异相成核作用。

Liu 等^[66]指出聚合物的填料在其结晶过程中既能起到异相成核的作用,又能阻碍聚合物链段从熔融区向晶区表面运动。Parvaiz 等^[67]研究了冷却速率为 20 °C/min 时,粉煤灰含量(0 wt.%, 10 wt.%, 20 wt.%, 30 wt.%)对 PEEK 非等温结晶性能的影响。粉煤灰的加入提高了 PEEK 的起始结晶温度 T_0 、结晶

峰值温度 T_c 和结晶度,降低了相对结晶度达到一半所需的时间 $t_{1/2}$,表明 PEEK 链段具有足够的时间排入晶区,并且粉煤灰在 PEEK 的非等温结晶过程中起到明显的异相成核的作用,加速了 PEEK 的结晶过程。PEEK/粉煤灰(10 wt.%) 具有最小的 $t_{1/2}$,为 0.853 min,较纯 PEEK 降低了约 32%^[68,69]。

Nath 等^[70]认为,粉煤灰在 PP 的非等温结晶过程中具有 β 成核剂的作用, β 晶相来自于 α 晶相或者无规链的转变;当粉煤灰含量为 45 wt.%, β 晶相含量最大,为 14%;通过对结晶过程中活化能的计算,发现 PP/粉煤灰复合材料具有更高的活化能,当粉煤灰含量为 45 wt.% 时,复合材料的活化能最大,较纯 PP 增加了约 35%;Nath 等认为活化能增大是由于粉煤灰的加入增大了复合材料的黏度,而较大的黏度阻碍了 PP 分子链的运动。Nath 等^[71]通过对 PP 和 PP/粉煤灰复合材料在等温结晶过程中晶片厚度的计算指出,粉煤灰的加入对 PP 晶片厚度的影响十分微弱。

Hashmi 等^[72]研究了冷却速率为 10 °C/min 时,超细粉煤灰的含量(0 vol.%,10 vol.%,20 vol.%,30 vol.%,40 vol.%,50 vol.%)对低密度聚乙烯(LDPE) T_0 、 T_c 和结晶度的影响。实验结果表明粉煤灰的加入略微降低了 LDPE 的 T_0 、 T_c 和结晶度。他们认为粉煤灰不仅存在于 LDPE 的无定形态部分,也存在于晶片之间,这两个位置的粉煤灰导致了复合材料结晶度的降低。又由于粉煤灰的异相成核作用,结晶度才变化不大。

1.3 本书研究内容和意义

聚烯烃是由烯烃单体合成的,是产量和消费量最大的聚合物树脂体系之一,其中最主要的品种是聚乙烯和聚丙烯。作为一种通用的高分子材料,每年世界各地的生产和消费的聚烯烃达数百万吨。聚烯烃具有广泛的应用、相对低廉的价格和多样的性能等优势,并且通过共混与复合技术可以大大提高聚合物的性能。粉体改性聚合物树脂的研究是聚合物共混合金热点研究领域,结晶性聚烯烃的结晶过程是在加工成型过程中聚集态结构演变的主要过程之一,是决定了聚合物最终结构和宏观性能的关键因素;而聚合物的热降解行为是制品寿命的表现之一,是考察材料耐热性的重要指标。深入研究聚合物的非等温结晶和热降解动力学和不同来源的粉体对其影响,具有重要的理论和应用意义。本书主要通过开展线性低密度聚乙烯、聚丙烯/矿物微粉和纳米粉体复合材料的热分析动力学研究,来探索不同类型粉体对线性低密度聚乙烯(LLDPE)和聚丙

烯(PP)这两种树脂的非等温结晶及热降解影响。

本书的研究内容主要包括：

① 粉煤灰是煤中无机矿物质灼烧后的氧化物和硅酸盐矿物组成的混合物，其主要矿物组成为二氧化硅空心玻璃微球。本书通过 FA 对 LLDPE 及 PP 的共混体系热分析动力学研究，重点对比讨论了复合材料的非等温结晶及热降解行为方面的影响，求出表征结晶及热降解机理的动力学参数。

② 煤矸石是一种在成煤过程中与煤层伴生的一种含碳量较低的比煤坚硬的黑灰色岩石，其主要矿物组成为石英、高岭石、白云母及菱铁矿等。本书通过煤矸石对 LLDPE 及 PP 的共混体系热分析动力学研究，重点对比讨论了复合材料的非等温结晶及热降解行为方面的影响，求出表征结晶及热降解机理的动力学参数。

③ 赤泥是铝土矿经强碱浸出氧化铝后产生的残渣，其主要矿物组成以钙霞石、水钙铝榴石和方解石为主。本书通过赤泥对 LLDPE 及 PP 的共混体系热分析动力学研究，重点对比讨论了复合材料的非等温结晶及热降解行为方面的影响，求出表征结晶及热降解机理的动力学参数。

通过这些工作，可以推动聚烯烃树脂共混改性方面研究的完善，为实际工业生产提供指导和依据。