

粉煤灰填充尼龙 6 的性能研究

王斌, 王彩丽, 杨润全, 王怀法

(太原理工大学矿业工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 这是一篇矿物材料领域的论文。以-2.6 μm 粉煤灰为原料, 通过马弗炉在 815 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 2 h 得到煅烧粉煤灰。采用 SEM、EDS、XRF、FTIR、XRD、BET 对粉煤灰和煅烧粉煤灰的微观形貌、EDS 能谱、粒度、红外光谱、物相组成以及比表面积-孔径进行了表征。按 5% 填充量将煅烧粉煤灰填充尼龙 6 制备了尼龙 6/煅烧粉煤灰复合材料, 采用扫描电镜仪分别对纯尼龙 6 和复合材料拉伸断面进行了分析, 并测试了复合材料的力学性能、熔融指数和热变形温度。结果表明: 煅烧对粉煤灰结构影响不大, 只是除去了表面碳; 煅烧粉煤灰填充尼龙 6 不会引发内应力; 尼龙 6/煅烧粉煤灰复合材料, 除了缺口冲击强度和熔融指数比纯尼龙 6 有所下降外, 其他性能均比纯尼龙 6 有大幅度提高, 其中拉伸强度提高 7.7 MPa, 弯曲强度提高 26.9 MPa, 弯曲模量提高 284 MPa, 热变形温度提高 46.2 $^{\circ}\text{C}$ 。

关键词: 粉煤灰; 矿物材料; 煅烧粉煤灰; 尼龙 6; 力学性能; 热变形温度

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.03.015

中图分类号: TD981 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 03-0088-05

粉煤灰是从煤燃烧后的烟气中收集的细小飞灰, 是目前我国大排量工业废渣之一。随着以煤炭燃烧的电力工业和重工业的发展, 所产生的粉煤灰正在逐年增加。据统计, 我国每年粉煤灰的产量约为 18 亿 t。近年来虽然粉煤灰的利用率有了一定的提高, 但每年仍有大量的粉煤灰污染水土, 破坏生态环境^[1-2]。

尼龙 6 (Nylon 6), 简称 PA6, 纯尼龙 6 外观通常为半透明或不透明乳的白色, 属于一种结晶型聚合物^[3]。在目前市场所使用的工程塑料中, 尼龙 6 最早被开发, 2018 年全球尼龙 6 总产量达到 875 万 t, 成为用量最大的五大工程塑料品种之一^[4-5]。由于尼龙 6 具有优异的耐磨性、化学稳定性、电绝缘性和良好的加工性能, 因此被用于化学、机械、汽车和其他行业^[6]。

近年来, 粉煤灰由于具有来源广泛、流动性好、不会引发内应力等优点被用来填充聚合物以赋予其功能性及降低成本。Porabka 等^[7] 实验结果表明, 经粉煤灰填充后的聚合物可以在一定程度上提高其阻燃性能; Li 等^[8] 研究表明, 小粒径微

珠对环氧树脂复合材料弯曲强度的提升效果更好, 小粒径微珠比例越大, 弯曲强度越高。

课题组前期在研究粉煤灰白度时发现: 温度低于 815 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧时, 粉煤灰白度会随着温度升高而增大 (较高 27.1), 且不会对内部结构造成较大影响, 而当温度超过 815 $^{\circ}\text{C}$ 粉煤灰内部结构发生变化, 且白度变化也无明显提高。不同的煅烧温度对粉煤灰白度影响较大, 进而影响填充尼龙 6 后复合材料的白度。因此, 本文以-2.6 μm 粉煤灰为原料, 通过马弗炉在 815 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 2 h 得到煅烧粉煤灰, 在不改变粉煤灰内部结构且使白度能达到较高的条件下, 将煅烧粉煤灰填充尼龙 6 制备了尼龙 6/煅烧粉煤灰复合材料, 并对复合材料的力学性能及热变形温度等进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

(1) 实验原料

-2.6 μm 粉煤灰, 化学成分质量分数分别为:

收稿日期: 2021-03-30

基金项目: 国家自然科学基金 (51804214)

作者简介: 王斌 (1995-), 男, 硕士, 研究方向为矿物材料。

通信作者: 王彩丽 (1984-), 女, 副教授, 研究方向为矿物材料。

SiO₂(51.85%)、Al₂O₃(37.06%)、Fe₂O₃(2.37%)、Ti₂O₃(1.32%)、CaO(3.04%)、MgO(1.13%)、K₂O(1.36%)、Na₂O(0.691%)；尼龙6（牌号 YH800）。

(2) 实验仪器

X 射线荧光光谱仪（ICE3600 型）；发射扫描电子显微镜（Gemini300 型）；X 射线衍射仪（MiniFlex600 型）；傅里叶变换红外光谱仪（Nicolet 670 型）；激光粒度仪（Stersizer 3000 型）；静态氮吸附仪（JW-BK 型）；热变形试验机（ZWK1000 型）、摆锤式冲击试验机（ZBC8500 型）、电子万能试验机（C43.50 型）、熔融指数仪（ZRZ2452 型）。

1.2 尼龙6 复合材料制备方法

将纯尼龙6 在真空烘箱里 90 °C 下干燥 24 h，然后将煅烧粉煤灰以 5% 的质量分数与纯尼龙6 在 LHFD1-130718 型双螺杆挤出机上共混，挤出温度为 190、200、210、220、230、240 °C，转速为 240 r/min，喂料速度为 15 r/min。混合挤出造粒后在真空烘箱里 90 °C 下干燥 24 h 后在微型注塑机上进行注塑，得到测试用样条。注塑温度为 210、220、230、240 °C。

1.3 样品表征与性能测试

采用 X 射线荧光光谱仪测试粉煤灰化学成分；采用发射扫描电子显微镜测试粉煤灰煅烧前后形貌，采用扫描电镜自带 EDS 测试其表面化学成分；采用 X 射线衍射仪测试粉煤灰煅烧前后的物相变化；采用傅里叶变换红外光谱仪测试粉煤灰煅烧前后表面官能团变化；采用激光粒度仪测试粉煤灰煅烧前后的粒度分布；采用静态氮吸附仪测试粉煤灰煅烧前后的表面积和孔径分布。

根据 GB/T 1634.1-2004 标准，在热变形试验机上以 120 °C/h 的升温速率，0.45 MPa 的负荷进行测试热变形温度；根据 GB/T 1040-92 标准，分别以 50 mm/min、2 mm/min 的速度在电子万能试验机上测试拉伸强度和弯曲强度；根据 GB/T 1043-93 标准，在摆锤式冲击试验机上测试冲击韧性（缺口为 2 mm）；根据 GB/T 3682-2000 标准，240 °C 下在熔融指数仪上测试熔融指数。

2 结果与讨论

2.1 粉煤灰和煅烧样形貌、EDS 谱

图 1 (a) 为粉煤灰的微观形貌图，粉煤灰原样为规则的球状结构，平均粒径 1.2~2 μm 左右，表面存在少量杂质及碳颗粒；图 1 (b) 为煅烧粉煤灰微观形貌图，可以看出煅烧后粉煤灰除去了

大部分杂质，表面变得光滑。经过煅烧后粉煤灰的球形度未发生改变，说明在 815 °C 下只是去除了杂质和表面碳，没有破坏粉煤灰的物理结构。

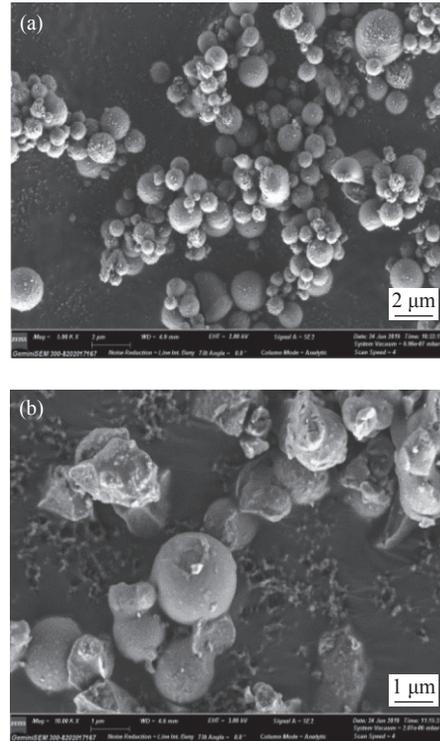


图 1 粉煤灰 (a) 和煅烧样 (b) SEM

Fig.1 SEM of fly ash (a) and calcined fly ash (b)

图 2 为粉煤灰和煅烧样 EDS 谱。表 1 为 EDS 测试时粉煤灰和煅烧样表面任意点各元素的重量和原子百分比，可以看出粉煤灰和煅烧样主要由 C、O、Mg、Si、Al、Ca 和 Na 组成。此外，煅烧后粉煤灰表面含碳量增大，可能是由于煅烧后粉煤灰吸附空气中二氧化碳所致。

2.2 煅烧粉煤灰粒度分布

通过粒度分析仪，对煅烧粉煤灰进行粒度分析，结果见图 3。由图 3 可以看出，煅烧粉煤灰粒径主要分布于 1.11~1.48 μm 之间，其中较大含量的颗粒集中在 1.28 μm 左右，此外粒径为 1.11 μm 和 1.48 μm 分别占 29.1% 和 26.4%，粒度分布相对均匀。煅烧粉煤灰粒度与扫描电镜图煅烧粉煤灰粒度范围一致。

2.3 粉煤灰和煅烧样 XRD

图 4 中曲线 a 为粉煤灰的 X 射线衍射，可以看出，粉煤灰原样中主要组分为莫来石和少量的石英，在 2θ=16.4°、26°、33.2°、35.2°等多处均为莫来石（标准 PDF 卡片号 No.841205）的特征峰，莫来石主要来自高岭土和伊利石等矿物的分解物；在 2θ=20.8°、26.6°、50.2°处为石英（标准

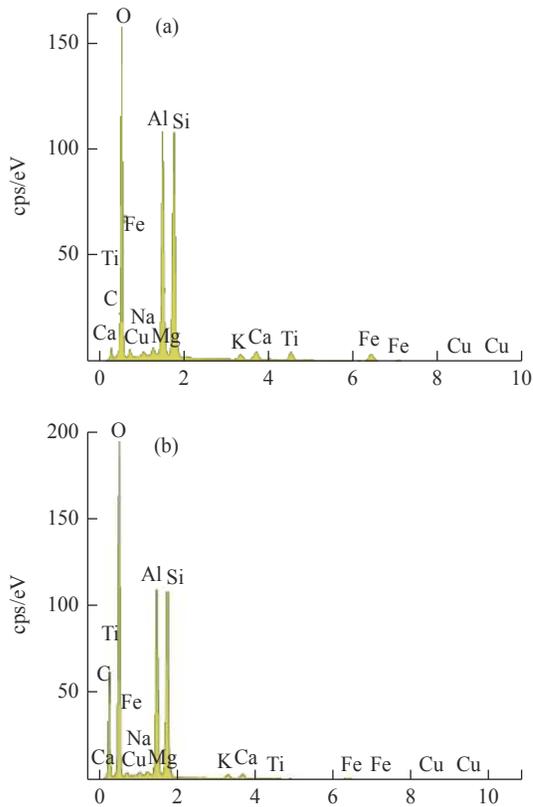


图2 粉煤灰 (a) 和煨烧样 (b)EDS
Fig.2 EDS of fly ash(a) and calcined fly ash(b)

表1 粉煤灰和煨烧样各元素的重量和原子百分比/%
Table 1 Weight and atomic percentage of elements of fly ash and calcined fly ash

名称	粉煤灰		煨烧样	
C	7.26	11.86	31.65	42.05
O	48.85	59.86	45.02	44.91
Mg	0.58	0.47	0.24	0.16
Al	15.58	11.32	9.94	5.88
Si	17.56	12.25	10.62	6.03
Ca	1.54	0.75	0.74	0.30
Na	0.39	0.33	0.16	0.05

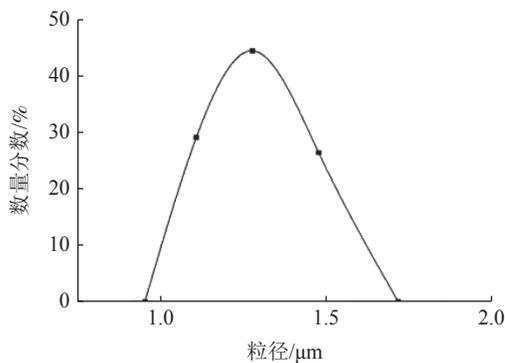


图3 煨烧粉煤灰粒度分布
Fig.3 Particle size distribution of calcined fly ash

PDF 卡片号 No.461045) 的特征峰, 与 Yang 等^[9] 文献中报道的特征峰一致, 此外 2θ 在 $20\sim 30^\circ$ 之间存在相对较宽的特征峰, 表明粉煤灰中存在玻璃体。曲线 b 为煨烧粉煤灰 X 射线衍射图, 与曲线 a 相比, 2θ 在 21.8° 处出现较强的衍射峰, 这与方石英 (标准 PDF 卡片号 No.820512) 的特征峰 ((110) 晶面峰位) 相一致^[10], 这是由于粉煤灰在 815°C 高温煨烧下石英的主晶相由玻璃态转化为结晶态, 除此之外粉煤灰煨烧后晶相未发生改变。

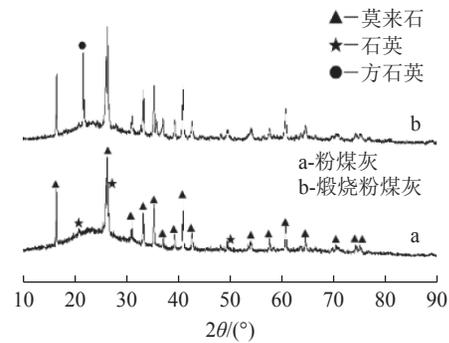


图4 粉煤灰与煨烧样 XRD
Fig.4 XRD of fly ash and calcined fly ash

2.4 粉煤灰和煨烧样 FTIR

图 5 是粉煤灰煨烧前后的红外光谱。由曲线 a 可以看出: 在波数 3449 cm^{-1} 处是自由羟基 O-H 的伸缩振动特征峰, 波数 1635 cm^{-1} 处为 O-H 的弯曲振动特征吸收峰, 波数 1092 cm^{-1} 处为 Si-O-Si 的伸缩振动吸收峰, 波数 556 cm^{-1} 处是 O-Si-O 的弯曲振动特征吸收峰。曲线 b 与曲线 a 相比, 在 2364 cm^{-1} 处出现较弱的 CO_2 吸收峰, 这可能是因为煨烧过程中产生的 CO_2 残留于粉煤灰孔隙结构当中。此外, 对比曲线 a、b 可知, 煨烧后的粉煤灰吸收峰没有明显移动, 但煨烧粉煤灰波数在 3449 cm^{-1} 、 1635 cm^{-1} 处的峰强比煨烧前小, 这是粉煤灰表面自由水在高温下蒸发的缘故^[11], 表明经过煨烧后并没有破坏粉煤灰的化学键与官能团结构。

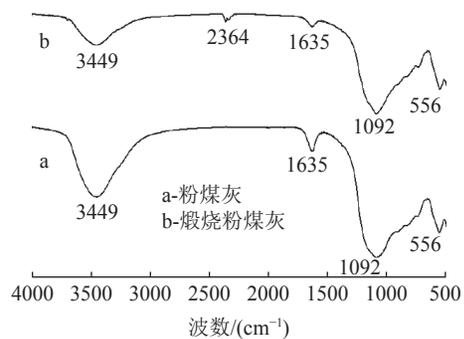


图5 粉煤灰和煨烧样 FTIR
Fig.5 FTIR of fly ash and calcined fly ash

2.5 粉煤灰和煅烧样比表面积和孔径

表2为粉煤灰煅烧前后比表面积和孔径变化。粉煤灰经煅烧后，BET法所测比表面积由 $2.64\text{ cm}^2/\text{g}$ 减小至 $1.71\text{ cm}^2/\text{g}$ ，t-Plot法所测比表面积由 $2.26\text{ cm}^2/\text{g}$ 减小至 $1.45\text{ cm}^2/\text{g}$ ，这是因为粉煤灰在 $815\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后除去了表面杂质和表面碳，表面变得光滑，所以比表面积减小。粉煤灰煅烧前后的t-Plot微孔体积皆为0，说明两者存在的孔主要为介孔。此外，煅烧后粉煤灰BET平均孔径由 8.17 nm 增大至 10.97 nm ，这是由于经煅烧去除了粉煤灰孔隙当中未燃尽的颗粒碳。

表2 粉煤灰和煅烧样比表面积和孔径

Table 2 Specific surface area and pore size of fly ash and calcined samples

名称	粉煤灰	煅烧样
BET比表面积/ $(\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1})$	2.64	1.71
t-plot比表面积/ $(\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1})$	2.26	1.45
t-Plot微孔体积/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	0	0
BET平均孔径/nm	8.17	10.09

2.6 粉煤灰填充 PA6 实验

2.6.1 填充 PA6 拉伸断面 SEM

图6为纯尼龙6和煅烧粉煤灰填充尼龙6复合材料拉伸断面SEM。由图6(a)可以看出：在常温下，纯尼龙6材料拉伸断面的裂纹和纹路都比较细小，且断面粗糙；由图6(b)可以看出：尼龙6/煅烧粉煤灰复合材料拉伸断面裂纹和纹路变大，这是由于粉煤灰是脆性材料，填充后使复合材料的韧性降低。由图6(b)、(c)和(d)可以看出：煅烧粉煤灰颗粒都均匀嵌在尼龙6基体中，仅有少量颗粒裸露在外面。此外，煅烧粉煤灰颗粒与基体尼龙6之间没有明显的分界线，说明煅烧粉煤灰填充尼龙6不会引发内应力。

2.6.2 填充 PA6 力学性能

表3为纯尼龙6和煅烧粉煤灰填充尼龙6(填充5%)复合材料的力学性能检测结果。由表3可见，纯尼龙6缺口冲击强度为 9.72 kJ/m ，拉伸强度为 61.3 MPa ，弯曲强度为 83.1 MPa ，弯曲模量为 2450 MPa ，热变形温度为 $120.5\text{ }^\circ\text{C}$ ，熔融指数为 2.57 g/min ；填充5%的煅烧粉煤灰后，除缺口冲击强度和熔融指数比纯尼龙6有所下降外，其他性能均比纯尼龙6有大幅度提高，其中拉伸强度提高 7.7 MPa ，弯曲强度提高 26.9 MPa ，弯曲模量提高 284 MPa ，热变形温度提高 $46.2\text{ }^\circ\text{C}$ 。

由于一些刚性粒子会导致基体产生银纹或屈服变形，从而对基体产生增韧作用，但本实验中

并未发现煅烧粉煤灰对纯尼龙6有增韧作用。从图6(b)可以看出，煅烧粉煤灰粒子并没有引发尼龙6的银纹或屈服变形，这大概是由于未改性煅烧粉煤灰粒子与基体尼龙6界面间黏结力很弱，不足以引发纯尼龙6产生银纹或屈服变形。

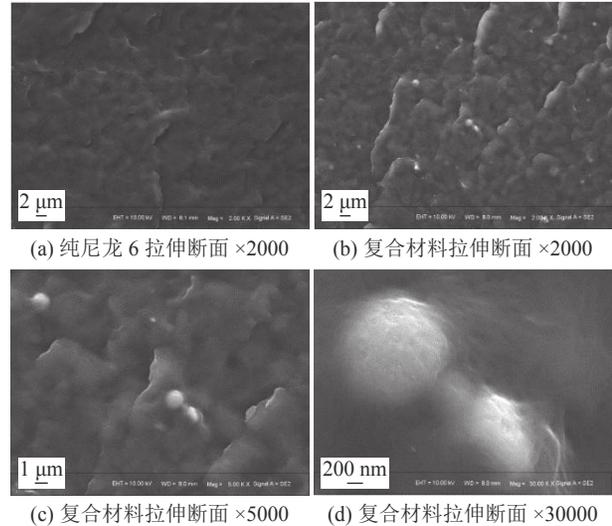


图6 纯尼龙6(a)和煅烧粉煤灰填充尼龙6复合材料(b)、(c)、(d)拉伸断面SEM

Fig.6 SEM of tensile cross sections of pure nylon 6 (a) and calcined fly ash filled nylon 6 composites (b), (c) and (d)

表3 纯尼龙6和煅烧粉煤灰填充PA6力学性能

Table 3 Mechanical properties of pure nylon 6 and calcined fly ash filling in PA6

名称	纯尼龙6	煅烧粉煤灰填充尼龙6
缺口冲击强度/ $(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2})$	9.72	6.05
拉伸强度/MPa	61.3	69.0
弯曲强度/MPa	83.1	110.0
弯曲模量/MPa	2450	2734
热变形温度/ $^\circ\text{C}$	120.5	166.7
熔融指数/ $(\text{g}\cdot\text{min}^{-1})$	2.57	1.87

3 结 论

(1) 高温煅烧对粉煤灰结构影响不大，只是除了表面碳。

(2) 煅烧粉煤灰颗粒与基体尼龙6之间没有明显的分界线，说明煅烧粉煤灰填充尼龙6不会引发内应力。

(3) 按5%填充量制备的尼龙6/煅烧粉煤灰复合材料，除缺口冲击强度和熔融指数比纯尼龙6有所下降外，其他性能均比纯尼龙6有大幅度提高，其中拉伸强度提高 7.7 MPa ，弯曲强度提高 26.9 MPa ，弯曲模量提高 284 MPa ，热变形温度提高 $46.2\text{ }^\circ\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] 邹萍. 粉煤灰水热合成法制备 4A 型分子筛研究进展[J]. 矿产综合利用, 2020(3):33-39.
- ZOU P. Research development of 4A zeolite preparation from coal fly ash by hydrothermal synthesis method[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3):33-39.
- [2] 于成龙, 熊楠, 宋杰, 等. 近 20 年来中国利用粉煤灰合成分子筛研究进展[J]. 矿产综合利用, 2020(4):26-35.
- YU C L, XIONG N, SONG J, et al. Development of molecular sieves composition from fly ash in China in the last two decades[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):26-35.
- [3] 曾威, 陈琪. 细菌纤维素增强 PA6/GF 复合材料的力学性能研究[J]. 塑料科技, 2018, 46(2):36-40.
- ZENG W, CHEN Q. Study on mechanical properties of GF/PA6 composites reinforced by bacterial cellulose[J]. Plastics Science and Technology, 2018, 46(2):36-40.
- [4] Buczko Aleksandra, Stelzig Timea, Bommer Lea, et al. Bridged DOPO derivatives as flame retardants for PA6[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 107:158-165.
- [5] 王佳臻, 蒯平宇, 刘会敏, 等. 国内尼龙 6、尼龙 66 产业的发展现状[J]. 合成纤维, 2021, 50(3):8-11.
- WANG J Z, KUAI P Y, LIU H M, et al. Development status of nylon 6 and nylon 66 in China[J]. Synthetic fiber in China, 2021, 50(3):8-11.
- [6] 贾义军, 毕立, 陈国军, 等. 电子元器件壳体用 MCA 阻燃尼龙 6 工程塑料研制[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(5):34-51.
- JIA Y J, BI L, CHEN G J, et al. Development of MCA flame retardant nylon 6 for electronic appliance[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5):34-51.
- [7] Porabka Anna, Jurkowski Kamil, Laska Jadwiga. Fly ash used as a reinforcing and flame-retardant filler in low-density polyethylene[J]. Polimery, 2015, 60(4):251-257.
- [8] 李苗苗, 陈平, 李建超. 粉煤灰微珠含量与粒径级比对环氧树脂基复合材料弯曲性能的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(2):345-351.
- LI M M, CHEN P, LI J C. Effect of content and grading ratios of fly ash cenospheres on the flexural properties of the flexural properties of the epoxy resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(2):345-351.
- [9] Yang Y F, Gai G S, Cai Z F, et al. Surface modification of purified fly ash and application in polymer[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 133(1-3):276-282.
- [10] 申柯娅, 王睿, 曾群, 等. 方石英的制备及其热性能测试[J]. 铸造技术, 2013, 34(3):324-326.
- SHEN K Y, WAN R, ZENG Q, et al. Preparation of cristobalite and testing of its thermal characteristics[J]. Foundry Technology, 2013, 34(3):324-326.
- [11] 王彩丽, 王静, 杨润全, 等. 核壳结构粉煤灰基复合粉体制备及填充聚合物的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(8):87-92.
- WANG C L, WANG J, YANG R Q, et al. Preparation of core-shell fly ash based composite and its application in filling polymer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(8):87-92.

Properties of Fly Ash Filling in Nylon 6

Wang Bin, Wang Caili, Yang Runquan, Wang Huaifa

(College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract: This is a paper in the field of mineral materials. Fly ash ($-2.6 \mu\text{m}$) was used as raw material and calcined in muffle furnace at $815 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h to obtain the calcined fly ash. The micro-morphology, EDS spectrum, particle size, infrared spectrum, phase composition and specific surface area-aperture of fly ash and calcined fly ash were characterized by SEM, EDS, XRF, FTIR, XRD and BET. The nylon 6/calcined fly ash composite was prepared by filling nylon 6 with 5% calcined fly ash, the tensile section of pure nylon 6 and the composite was analyzed by scanning electron microscope, and the mechanical properties, melting index and heat distortion temperature of the composite were tested. The results show that the calcination has little effect on the structure of fly ash, just remove the carbon of surface; Calcined fly ash filling in nylon 6 will not cause internal stress; Compared with the pure nylon 6, the nylon 6/calcined fly ash composite has significantly improved properties except the impact strength and melt index, in which the tensile strength, bending strength, bending modulus, bending modulus and heat distortion temperature are increased by 7.7 MPa, 26.9 MPa, 284 MPa and $46.2 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively.

Keywords: Fly ash; Mineral materials; Calcined fly ash; Nylon 6; Mechanical properties; Heat distortion temperature