



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110603286 A

(43)申请公布日 2019.12.20

(21)申请号 201880030262.9

(22)申请日 2018.04.05

(30)优先权数据

62/481,787 2017.04.05 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.11.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/026244 2018.04.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/187562 EN 2018.10.11

(71)申请人 俄亥俄大学

地址 美国俄亥俄州雅典市

(72)发明人 詹森·帕特里克·特伦布利

契尔蒂·S·卡帕甘图拉

(74)专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569

代理人 马云华

(51)Int.Cl.

C08J 5/18(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

C08K 9/04(2006.01)

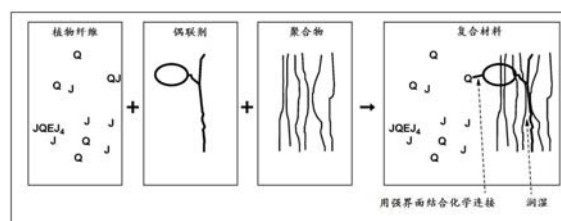
权利要求书1页 说明书18页 附图31页

(54)发明名称

煤塑复合材料

(57)摘要

复合材料由聚合物和煤粉以及任选的增容剂的组合形成。煤占复合材料的约10%至约80%。复合材料是通过将煤粉与聚合物共混来形成复合材料。



1. 一种煤聚合物复合材料,包括具有20wt%~90wt%聚合物和10wt%~80wt%煤粉的成形固体件。
2. 根据权利要求1所述的复合材料,其特征在于,所述聚合物为热塑性聚合物。
3. 根据权利要求2所述的复合材料,其特征在于,所述聚合物选自由聚烯烃、聚酰胺、聚苯乙烯及其共混物组成的群组。
4. 根据权利要求3所述的复合材料,其特征在于,所述聚合物是聚乙烯或聚丙烯或其共混物。
5. 根据权利要求1所述的复合材料,其特征在于,所述复合材料还包括增容剂。
6. 根据权利要求5所述的复合材料,其特征在于,所述增容剂包括亲水接枝的聚烯烃。
7. 根据权利要求6所述的复合材料,其特征在于,所述增容剂占所述复合材料的0.05wt%-1wt%。
8. 根据权利要求6所述的复合材料,其特征在于,所述增容剂是马来酸酐接枝的聚烯烃。
9. 根据权利要求1所述的复合材料,其特征在于,所述聚合物是高密度聚乙烯。
10. 根据权利要求1所述的复合材料,其特征在于,占约30wt%~80wt%。
11. 根据权利要求1所述的复合材料,其特征在于,所述复合材料是模制的。
12. 根据权利要求1所述的复合材料,其特征在于,所述复合材料是挤出的。
13. 根据权利要求1所述的复合材料,其特征在于,所述煤粉的粒径为25 μm ~约50 μm 。

煤塑复合材料

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年4月5日提交的标题为“Coal Plastic Composites”的美国专利申请序列号62/481,787的优先权,并要求其申请日的权益,其全部公开内容通过引用合并于本文中。

技术领域

[0003] 本发明总体上涉及塑料复合材料,更具体而言,涉及煤塑复合材料。

背景技术

[0004] 本部分旨在向读者介绍本领域中可能与下文所述和/或要求保护的本发明的各个方面有关的各个方面。该部分内容有助于向读者提供背景信息,以有助于更好地理解本发明的各个方面。因此,应该理解,应从这种角度来阅读该部分的内容,而不是将其作为对现有技术的认可。

[0005] 通常在户外应用中使用的塑料复合材料,主要是木塑复合材料(WPC),会因吸水趋势而遇到许多问题。目前,美国每年生产3.38亿线性英尺的WPC,市值为12亿美元。使用聚乙烯(PE)作为主要成分的WPC占该市场的93%。由于WPC利用每种成分的有益特性产生了优势产品,因此它们具有优于单独的传统木材或塑料材料的优点。木材虽然很容易获得并且是一种低成本的填充材料,但是使用木材作为填料需要额外的添加剂,并且由于木材的低热稳定性而使其难以回收。

[0006] 当前,大多数商业WPC由高达30wt%木粉和其他成分组成。由于热塑性树脂主导产品价格,因此迫切需要制造填充剂含量高达70wt%的WPC。但是,WPC中木材含量增加会引起严重问题,包括紫外线降解、真菌侵袭、变色、火灾隐患、热冻循环、湿度和温度劣化,这些问题将固体含量限制为30%。

[0007] 由于上述塑料复合材料不存在WPC的缺点,因此被需要。

发明内容

[0008] 下面阐述本发明的某些示例性方面。应当理解,提出这些方面仅仅是为了向读者提供本发明可能采用的某些形式的简要概述,并且这些方面并不对本发明的范围进行限制。实际上,本发明可以包括下面可能没有明确阐述的多个方面。

[0009] 本发明的各个方面解决了现有技术中当前包括木塑复合材料在内的塑料复合材料存在的任何和/或所有上述缺点。

[0010] 为此,本发明的各个方面的前提是可以用煤增强热塑性复合材料以生产煤塑复合材料(CPC),从而获得具有高弯曲强度、拉伸强度、热稳定性、成型性和低吸水性材料。作为填充材料,煤具有抗水吸收和防火的功能,并且不容易受到真菌的侵蚀。此外,煤是一种更具成本效益的填充材料,成本为45美元/吨或0.0225美元/磅,与木粉相比,底灰的成本更低。

[0011] 通过以下详细描述,将进一步理解本发明的目的和优点。

附图说明

[0012] 附图包括在本说明书中并构成本说明书的一部分,其示出了本发明的实施例,并且与上面给出的本发明的发明内容部分和下面给出的具体实施例部分一起用于解释本发明的原理。

[0013] 图1示出了在偶联剂存在下WPC中热塑性塑料和木纤维之间的成键特性。

[0014] 图2A和图2B示出了煤(图2A)和木质素(图2B)的化学结构。

[0015] 图3A和图3B为由50wt%煤和50wt%聚乙烯组成的煤塑复合材料以100倍的放大倍数显示的的光学显微镜图(图3A)和由50wt%煤和50wt%聚乙烯组成的煤塑复合材料以200倍的放大倍数显示的扫描电子显微镜图(图3B)。

[0016] 图4A和图4B为根据ASTM标准压缩成型的拉伸试验CPC样品(图4A)和弯曲试验CPC样品(图4B)的立体图。

[0017] 图5为测试后的显示颈缩和断裂的CPC拉伸测试样品的图像。

[0018] 图6为三点弯曲测试夹具的立体图。

[0019] 图7为在漏斗和夹具的侧面显示出在玻璃漏斗上居中的PTFE滤纸的透视图。

[0020] 图8A、图8B、图8C和图8D为15wt%(图8A)、30wt%(图8B)、45wt%(图8C)和60wt%(图8D)的Pittsburgh No.8复合样品的光学显微镜图。

[0021] 图9A和图9B示出了由30wt%煤和3wt%马来酸酐-聚乙烯(MAPE)制得的复合材料的性能,图9A示出了弯曲强度和弯曲模量结果,图9B示出了抗张强度和弹性模量结果。评估的烟煤类型包括Kittanning、Pittsburgh No.8和Upper Freeport。

[0022] 图10A和图10B示出了由30wt%煤和3wt%MAPE制成的复合材料的性能,图10A示出了为弯曲强度和弯曲模量结果,图10B示出了抗拉强度和弹性模量结果。Pittsburgh No.8煤的评估尺寸包括<125 μm 、125-210 μm 和210-297 μm 。

[0023] 图11A和图11B示出了含有0-60wt%Pittsburgh No.8且无偶联剂的HDPE-CPC的弯曲性能(图11A)和拉伸性能(图11B)。

[0024] 图12A和图12B示出了含有0-60wt%Pittsburgh No.8且无偶联剂的HDPP-CPC的弯曲性能(图12A)和拉伸性能(图12B)。

[0025] 图13为具有0wt%MAPE的煤填充的复合材料的弹性模量结果与用于估计弹性模量的多个模型的比较图。

[0026] 图14A和图14B示出了具有不同含量的Pittsburgh No.8和MAPE的HDPE-CPC的弯曲强度(图14A)和弯曲模量(图14B)。

[0027] 图15A和图15B示出了具有不同含量的Pittsburgh No.8和MAPE的HDPP-CPC的弯曲强度(图15A)和弯曲模量(图15B)。

[0028] 图16A和图16B示出了具有不同含量的Pittsburgh No.8和MAPE的HDPE-CPC的拉伸强度(图16A)和拉伸模量(图16B)。

[0029] 图17A和图17B示出了具有不同含量的Pittsburgh No.8和MAPE的HDPP-CPC的拉伸强度(图17A)和拉伸模量(图17B)。

[0030] 图18为使用Boehm分析确定的煤粉和木粉表面官能团的比较的图。

[0031] 图19示出了含有Pittsburgh No.8煤的HDPE-CPC的吸水能力与煤含量的关系。

[0032] 图20示出了煤含量为15wt%~60wt%的HDPE-CPC的热膨胀系数。

[0033] 图21示出了三个月后从含60wt%煤的煤塑复合材料浸出的可检测金属的浓度。

具体实施方式

[0034] 下面将描述本发明的一个或多个具体实施例。为了对这些实施例作简洁性描述,可能未在说明书中描述实际实施方式的所有特征。应当理解,在任何此类实际实施的开发中,例如在任何工程或设计项目中,都必须做出许多特定实施的决定,以实现开发人员的特定目标,例如遵守与系统相关和与业务相关的约束,这可能会使实施过程有所不同。此外,应当理解,这种开发工作可能是复杂且耗时的,但是对于受益于本公开的普通技术人员而言,这仍将是设计、制造和生产的例行工作。

[0035] 如上所述,本发明的各个方面解决了背景技术中的上述的缺点。

[0036] 根据本发明的各个方面,煤塑复合材料包括与粉煤结合的聚合物和任选的偶联剂、热和紫外线稳定剂、颜料或着色剂、阻燃剂以及其他。

[0037] 聚合物复合材料通常是用填料(例如,木粉、碳纤维、玻璃纤维、陶瓷颗粒和聚合物纤维)增强的热塑性材料。聚合物或塑料复合材料通常在建筑、运输、配电和航空航天行业中用作承重结构部件。塑料复合材料包括基础聚合物基体、填料或增强相、以及偶联剂,该偶联剂在聚合物链和填料表面之间形成桥梁,如图1所示。通常,偶联剂的碳链与热塑性基体相互作用,而功能部分与填料的表面官能团发生化学相互作用。当负载施加到塑料复合材料上时,它通过偶联剂键从聚合物基体转移到增强相[S.Thomas,K.Joseph,S.Malhotra,K.Goda and M.Sreekala,Polymer Composites,New York:Wiley-VCH Verlag GmbH& Co.KGaA,2013.]。

[0038] 本发明各实施例的CPC可以包括用煤颗粒增强的热塑性塑料(例如,高密度聚乙烯(HDPE)或聚丙烯(HDPP))和偶联剂,偶联剂例如是马来酸酐-聚乙烯(MAPE)和马来酸酐-聚丙烯。发明人确定,CPC可能是良好的结构成分,因为由于木材和煤炭结构之间的相似性,它们均应以相似的方式与通常包含在制造热塑性聚合物基复合材料中的偶联剂相互作用。在这方面,煤的化学结构(如图2A所示)主要由具有芳香族结构和不同交联度的有机大分子基体组成的非均相混合物组成[P.Solomon,D.Hamblen,R.Carangelo,M.Serio and G.Deshpande,"General model of coal devolatilization,"Energy&Fuels,vol.2,no.4,pp.405-422,1988.]。煤的化学结构取决于煤的等级,因为随着变质程度和等级的增加,氧和氢的含量会减少,煤的结构结晶度会增加。煤结构具有一定程度的形成羟基的氧化,类似于木粉中的木质素[K.Pandey,"A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy,"Journal of Applied Polymer Science,vol.71,no.12,pp.1969-1975,1999]。(木质素的化学结构如图2B所示。)这些羟基非常适合与MAPE和MAPP偶联剂中包含的接枝马来酸反应。

[0039] 在本发明的各个方面和实施例中,可使用的聚合物适合在户外使用并且包括热塑性树脂。可以在本发明中使用的热塑性树脂包括但不限于单独的聚烯烃、单独的聚酰胺或聚酰胺和聚烯烃的混合物。可用于本发明的聚烯烃的例子包括但不限于聚丙烯、热塑性弹性体和聚乙烯,或这些塑料材料中的每一种的子集塑料材料,例如,聚丙烯的均聚物或共聚

物、高抗冲共聚物聚丙烯、无规共聚物聚丙烯、无规聚丙烯、交联聚丙烯(XLPP)、低密度聚乙烯(VLDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、交联聚乙烯(XLPE)和乙烯/醋酸乙烯酯共聚物(EVA)。类似地,热塑性弹性体可以基于聚丙烯或聚乙烯主链,并且可以进一步包含热塑性或热固性(例如,动态硫化的)的分散的橡胶颗粒。示例包括但不限于三元乙丙橡胶(EPDM)、马来酸化三元乙丙橡胶(m-EPDM)、乙烯-聚丙烯共聚物和马来酸化乙烯-聚丙烯共聚物(m-EP共聚物)。还包括苯乙烯聚合物,例如聚苯乙烯、取代的聚苯乙烯、以及含橡胶的抗冲改性聚苯乙烯,所述橡胶例如为丁二烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯和其他含苯乙烯的共聚物。其他热固性聚合物也可用于本发明。通常,聚合物形成复合材料的余量,并且通常为20wt%~90wt%,典型为30wt%~70wt%。

[0040] 本发明所用的煤粉可以为,例如褐煤、次烟煤、烟煤、无烟煤,或这些的混合物。可将它们研磨成约5~300 μ m,通常约25~50 μ m的粒度。通常,煤塑复合材料包括按重量计约10%~80%的煤粉,通常约30wt%~70wt%,在某些情况下包括45wt%~60wt%的煤。

[0041] 除聚合物和煤以外,还可以使用偶联剂或增容剂。在美国专利号8,901,209中公开了各种合适的增容剂,其内容通过引用并入本文中。可以使用亲水基团接枝的聚烯烃。一种特定的增容剂是马来酸酐接枝的聚乙烯(MAPE),尽管也可以使用诸如马来酸酐改性的聚丙烯(MAPP)或蜡等试剂。工业上公知的其他偶联剂也可在本发明中使用。通常,偶联剂的量约为0~7%,通常为0.05%~3%,在某些情况下为0.05%~1.0%。

[0042] 也可以使用热稳定剂,例如低挥发性和耐水解的有机亚磷酸酯(organophosphites)和受阻酚类抗氧化剂。热稳定剂的量可以为0~3%,通常为0.01%~1%。

[0043] 适用于本发明的紫外线稳定剂包括通过保护组合物免受紫外线影响发挥作用的紫外线吸收剂,或通过清除在光氧化过程中形成的自由基中间体而起作用的受阻胺光稳定剂。通常,用于聚乙烯或丙烯壁板中的任何UV稳定剂均可用于本发明。在本发明中,按照重量计,通常可以使用约0~3%的紫外线稳定剂,通常为0.01%~1%,特别是约0.1%~0.8%。

[0044] 本发明的复合材料还可以包括通常用于适合户外用途的塑料中的颜料、染料或其他着色剂。

[0045] 为了制备本发明的复合材料,首先将煤粉加热以除去所有水分。通常可以通过将煤加热到100 $^{\circ}$ C维持一个小时或更长时间,直到所有表面水分去除,来完成此操作。

[0046] 根据特定的聚合物选择混合设备。通常,将所有组分在混合器中混合在一起,然后挤出或模制以形成复合材料。对于热塑性聚合物,该聚合物在高温下与煤和任何必要的添加剂(如热稳定剂、紫外线稳定剂、颜料、偶联剂和阻燃剂)共混,然后制成粒料。通过模制或挤出将粒料形成制品,以形成最终产品。

[0047] 参考以下实施例将进一步理解本发明的各个方面。

[0048] 实施例

[0049] 在下面的实施例中描述的这项研究检测了使用煤作为填料制造增强的热塑性复合材料(称为煤塑复合材料(CPC))的有效性。对CPC进行了评估,以取代用木粉增强的热塑性塑料制成的市售木塑复合材料(WPC),该木塑复合材料通常用作楼房、建筑物、汽车和电

气行业的结构部件。评估了三种煤种,即Pittsburgh No.8、Kittaning和Upper Freeport。CPC是使用未经使用的高密度聚乙烯和聚丙烯以及再生聚乙烯制成的。研究了煤的粒度、煤含量、聚合物类型和偶联剂含量对CPC的拉伸强度、弹性模量、弯曲强度、弯曲模量、热膨胀系数、吸水率和重金属浸出的影响。CPC的弯曲强度可与市售WPC媲美。并且,CPC的吸水率低于市售的WPC。用不同pH值的水处理后,从CPC中的煤浸出的重金属的量小于EPA颁布的TCLP规定水平;煤浸出试验中仅检测到痕量的锌、铁和镁。在该实施例中描述的研究使用了煤颗粒原样,而无需进行任何煤清洁工艺,并且不产生任何对环境有害的副产物。

[0050] 原料和方法

[0051] CPC合成

[0052] Sigma Aldrich (547999Aldrich) 提供的HDPE和HDPP (熔融指数为2.2g/10min,维卡软化点为123℃) 作为原始基体材料。由McDunnough Inc. 提供(可商购)的结晶起始温度为103℃的再生HDPE (R-HDPE) 作为再生聚合物材料进行评估。Sigma Aldrich (456632Aldrich) 提供(可商购)的MAPE和MAPP被用作偶联剂。使用的煤为Pittsburgh No.8 (PittNo.8)、Kittaning和Upper Freeport。评估的粒径为<125μm、125~210μm和210~297μm。

[0053] 当合成CPC时,需要考虑一些参数。在温度和速度方面对用于混合各组分的过程进行控制。混合前,煤样品在100℃干燥至少5h,以去除会在混合过程中干扰聚合物附着的表面水分。为了混合煤和聚合物材料,使用了HAAKE™MiniCTW微型锥形双螺杆混合机(HAAKE混合机)(例如可从ThermoFisher Scientific购得)。该混合机每批次能够制造约4克复合材料。称量所需量的聚合物、偶联剂和煤,干混1小时,然后使用辊磨机进行混合。表1列出了用于复合材料混合的HAAKE混合机的初始设置。

[0054] 表1 用于制作CPC样品的HAAKE混合机的设置

[0055]	温度 (℃)	螺杆转速 (RPM)	循环时间 (min)
	160	20	2

[0056] 在最初的运行中,将混合的混合物以长丝的形式挤出,将其回收并造粒。用Nikon Epiphot 200光学显微镜(OM)和JEOL JSM6390扫描电子显微镜(SEM)对复合的CPC进行成像,以观察煤颗粒的微观结构分布。图3A和图3B分别为煤含量为50wt%且聚乙烯含量为50wt%的CPC在100X和200X放大倍数下的OM和SEM图。这些图显示CPC微观结构中煤颗粒分布均匀,这表明CPC具有均匀的各向同性物理特性。

[0057] 使用压缩成型法将复合的复合材料制成尺寸符合ASTM标准的测试样品样本。拉伸样品、弯曲样品和吸水样品分别根据ASTM标准的D638、D790和D570制成。首先使用脱模剂涂覆压缩模具,使压缩后的样品易于从模具中取出。将复合材料在烘箱中于180℃加热,然后沉积到加热至100℃(低于维卡软化点)的模具中。使用带有设定为100℃的加热压板的Carver液压机(3853型)以18公吨的力压制模具。然后使模具冷却至室温,并回收如图4A和图4B所示的CPC样品以进行机械性能测试。

[0058] CPC的表征

[0059] 分析了复合材料的物理和机械性能,以确定组成比例和制造程序,以供大规模生产时参考。确定机械性能,包括拉伸强度、弹性模量、弯曲强度、弯曲模量,以评估与WPC相比

的CPC性能。

[0060] 表面积测定

[0061] 对筛分的煤进行分析以表征其粒度分布和表面积。使用Mastersizer 2000进行粒度分析。Micromeritics ASAP 2020用于获得煤样品的Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面积和孔隙率。分析前将煤样品在105℃干燥48小时,然后保存在干燥器中。在分析之前,将样品在120℃下用氮气冲洗。

[0062] 工业分析和元素分析

[0063] 使用Q500 (TA Instruments Inc.) 热重分析仪对三种煤进行了工业分析。通过在氮气中以10℃/min的速度将样品加热至900℃,然后保持在900℃并切换至空气的过程中测量样品的质量损失,从工业分析中确定水分含量、挥发性物质、固定碳含量和灰分含量。使用元素分析仪(Flash 2000系列,Thermo Scientific)以CHNS模式进行元素分析。将煤样品在纯氧环境中燃烧,并使用带有热导检测器的气相色谱仪测量所产生的燃烧气体。通过燃烧气体分析确定碳、氢、氮和硫的质量分数。通过质量差确定氧。

[0064] 样品显微镜检测

[0065] 使用光学显微镜观察复合材料中煤颗粒的分布。光学显微镜样品的制备方法是将CPC样品包裹在环氧树脂中,并用100、240、400和600细度的砂纸研磨它们的表面。使用粒径为3、0.5和0.1μm的悬浮抛光剂抛光样品。然后使用Keyence显微镜以100–800的放大倍数检查样品。

[0066] 拉伸试验

[0067] 拉伸测试用于确定多种材料性能,包括拉伸强度、屈服强度、弹性模量和应变。对于CPC,拉伸强度(TS)和弹性模量(E)是根据在CPC样品上施加拉伸载荷时收集的数据确定的。拉伸试验程序和样品尺寸遵循ASTM D638。使用Instron 5567测试机和拉伸测试夹具进行拉伸测试。使用Bluehill 2软件记录Instron施加的力和样品所经历的伸长率,并将其导出到Microsoft Excel中。使用样品中应力(MPa)随应变(mm/mm)的变化来确定材料的拉伸强度(Pa)和弹性模量(Pa)。图5为测试后的拉伸测试样品,其显示出颈缩和断裂。

[0068] 弯曲测试

[0069] 为了确定复合材料的弯曲强度和模量,根据ASTM D790使用Instron 5567和三点弯曲测试夹具进行了三点弯曲测试。图6示出了三点弯曲测试夹具。在样本长度的中心以恒定的十字头速率将向下的力施加到CPC样本上。当样品外表面的最大应变达到0.05mm/mm时,停止测试。

[0070] 使用Bluehill 2软件记录Instron施加的力和样品所经历的挠度,并将其导出到Microsoft Excel中。由图形数据确定弯曲模量(EB)和弯曲强度(FS)。弯曲强度由样品在断裂前承受的最大应力确定,弯曲模量由载荷-挠度曲线的斜率确定。式1、2和3(如下所示)用于计算弯曲应力和弯曲模量。

$$[0071] \quad FS = \frac{3YL}{2bt^2} \quad \text{式 1}$$

$$[0072] \quad \varepsilon_f = \frac{6Dt}{L^2} \quad \text{式 1}$$

$$[0073] \quad E_B = \frac{YL^3}{4bDt^3} \quad \text{式 2}$$

[0074] 其中,L是支撑跨度的长度,t是梁的厚度,b是梁的宽度,Y是屈服应力,D是样品中的挠度, ϵ_f 是梁经受的应变。

[0075] 强度分析产生的误差传播是由Instron各个组件的有限精度以及人为误差(主要是尺寸测量方法)引起的。这些误差源导致误差传播,在分析强度结果时要考虑这些误差。Instron设备参考手册(M10-14190-ZH)给出了Instron各组件的精度,并在表2中列出。在计算与强度结果相关的误差时,要考虑与测量样本尺寸相关的不确定度。在测试之前,使用精度为0.001mm(因此不确定度为 $\pm 0.0001\text{mm}$)的卡尺测量每个样品的尺寸。

[0076] 表2 Instron测量的精度

[0077]	参数	精度
	拉伸	显示读数的 $\pm 0.05\%$
	加载	读数的 $\pm 0.5\%$
	应变	引伸计读数的 $\pm 0.5\%$

[0078] 对拉伸试样的狭窄部分进行五次厚度和宽度测量,然后将这些测量的平均值用于计算试样的横截面积。对于弯曲测试试样,沿试样的整个长度进行五次厚度和宽度测量,并在试验过程中力所施加在的试样长度的中部测量厚度和宽度。尺寸测量值以及从Instron获得的测量值用于计算每种CPC成分的强度和模量。与每次测量相关的不确定度用于计算与强度和模量相关的总不确定度。

[0079] 煤表面官能度测定

[0080] 根据先前报道的方法[S.Goertzen,K.Theriault,A.Oickle,A.Tarasuk and H.Andreas,"Standardization of the Boehm titration:CO₂ expulsion and endpoint determination,"Carbon,vol.48,no.4,pp.1252-1261,2010,incorporated by reference herein in its entirety]进行Boehm滴定以鉴定Pitt No.8煤表面上的酸性和碱性表面官能团浓度。在滴定之前,用0.05M盐酸(HCl)和0.05M氢氧化钠(NaOH)对煤样品进行酸碱洗涤,然后用0.025M HCl酸洗以质子化酸性碳位。然后将样品在105℃干燥24h。干燥后,将煤样品分别混入30mL的0.01M碳酸氢钠(NaHCO₃)、0.005M碳酸钠(Na₂CO₃)、0.01M NaOH和0.01M HCl中,并将所有溶液在300rpm的摇床上放置24h。如图7所示,使用PTFE滤纸圆片和布氏漏斗装置将煤从溶液中过滤出来。

[0081] 过滤后,取25mL试样的每种样品溶液。然后将25mL试样添加到75mL 0.01M HCl中(对于碱性溶液)和75mL去离子(DI)水中(对于酸性溶液)。准备每种溶液的空白样品,以供分析煤样品结果时用作参考。在滴定之前,立即将每个样品用氮气鼓泡30分钟。使用Mettler Toledo T50自动滴定仪,用0.01M NaOH滴定液滴定两个40mL试样。将0.01M NaOH滴定液用氮气鼓泡,并密封保持在滴定液瓶中,该滴定液瓶中装有用于过滤入口空气的二氧化碳(CO₂)吸收剂。

[0082] Goertzen等定义了以下公式来计算表面基团的数量[S.Goertzen,K.Theriault,A.Oickle,A.Tarasuk and H.Andreas,"Standardization of the Boehm titration:CO₂expulsion and endpoint determination,"Carbon,vol.48,no.4,pp.1252-1261,2010],式4和5分别用于返滴定和直接滴定计算。

$$[0083] \quad \eta_{CSF}(\text{Back Titration}) = \frac{n_{HCl}}{n_B} [B]V_B - ([HCl]V_{HCl} - [NaOH]V_{NaOH}) \frac{V_B}{V_a} \quad \text{式 3}$$

$$[0084] \quad \eta_{CSF}(\text{Direct Titration}) = [B]V_B - [HCl]V_{HCl} \frac{V_B}{V} \quad \text{式 4}$$

[0085] 其中, η_{CSF} 是煤表面的表面官能度的摩尔数, n_{HCl} 和 n_B 是所用盐酸和碱性溶液的当量浓度, $[B]$ 和 V_B 是所用碱性溶液的浓度 (M) 和体积 (L), $[HCl]$ 和 V_{HCl} 是样品试样中 HCl 的浓度和体积, $[NaOH]$ 和 V_{NaOH} 是达到滴定终点加入的 NaOH 滴定液的浓度和体积, V_a 是试样中碱的体积。将计算出的表面官能度的摩尔数除以样品质量 (g), 以确定表面官能度的浓度 (mol/g)。

[0086] 测定表面基团的浓度时, 假定 HCl 中和碱性位点, 所用碱中和各种强度的酸性位点; NaOH 中和具有羧基、酚基和内酯基的弱酸位点, Na_2CO_3 中和带有内酯基和羧基的中等强度酸位点, $NaHCO_3$ 中和带有羧基的强酸位点。从自动滴定仪收集的数据用于创建滴定的 pH 曲线, 然后将这些曲线用于确定终点和终点处使用的滴定液体积。滴定曲线还用于确定样品中是否存在任何污染物, 例如碳酸 (吸收的二氧化碳)。

[0087] 吸水率测定

[0088] 根据 ASTM 标准 D570 测定了具有不同煤含量的 HDPE-CPC 的吸水率。按照规定将已知重量的 HDPE-CPC 圆盘浸入水中 2 小时和 24 小时。在该时间段之后测量样品的重量增加, 并记录吸水量。

[0089] 热膨胀系数测定

[0090] 按照 ASTM D6341 测定热膨胀系数。矩形样品置于温度为 -34°C 、 20°C 和 60°C 的条件。在每个温度下适应之后, 沿纵向测量样品, 精确到 0.01 mm。式 6 和 7 用于计算线性热膨胀系数。

$$[0091] \quad \alpha = \frac{1}{L_2} m \quad \text{式 5}$$

$$[0092] \quad m = \frac{3(\sum L_i T_i) - (\sum L_i)(\sum T_i)}{3(\sum T_i^2) - (\sum T_i)^2} \quad \text{式 6}$$

[0093] 其中, α 是线性热膨胀系数, L_i 是样品在温度 T_i (其中 T_2 为室温, 23°C) 下的长度, m 为由最小二乘法标准确定的数据点的最佳拟合线的斜率。

[0094] CPC 浸出

[0095] CPC 中的煤的灰分主要由铝、二氧化硅和铁组成, 还有其他微量元素 (锌、铜、硼、铅、砷、镉、铬和硒), 通常都是氧化物形式。这些金属氧化物在不同的 pH 条件下在水中的溶解度不同。通过评估 CPC 在模拟酸雨、健康雨和湖水 pH 值的水中的溶解度来确定当 CPC 暴露于不同 pH 值的液体时从 CPC 浸出的重金属的浓度。在此测试中, 假设酸雨的 pH 值为 4.2, 健康雨的 pH 值为 5.6, 湖水的 pH 值为 6.5, 合成了 500 mL 不同浓度的硝酸 (HNO_3) 溶液, 如表 3 (如下所示) 所示。先确定了平均长度为 3 cm、宽度为 1 cm 的条形 CPC 样品的重量和表面积。随后, 将 CPC 样品放入具有不同 pH 值的 HNO_3 溶液中, 并使用搅拌板将溶液连续搅拌 168 小时。将酸性溶液倒出, 并引入电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 中以测定痕量元素的含量。ICP-MS 测量的检出限是根据 EPA 颁布的 TCLP 法规水平设定的。表 4 (如下所示) 列出了砷 (Ar)、镉 (Cd)、铬 (Cr)、铅 (Pb)、硒 (Se) 和汞 (Hg) 的检测上限和下限 (mg/L)。除了表 4 中列出的元素外, 还测试了酸溶液以利用表 5 (如下所示) 示出的为 ICP-MS 设置的检测上限和下限检测铝 (Al)、铍 (Be)、铁 (Fe)、镁 (Mg)、镍 (Ni) 和锌 (Zn), 以确定 CPC 中的煤是否可能浸出这些元素。

[0096] 表 3 用于浸出测试的酸性溶液的组成

[0097]	模拟的目标酸源	浸出液中硝酸的浓度	pH
	酸雨	0.000063	4.2
	健康雨	0.0000025	5.6
	湖水	0.00000021	6.5

[0098] 表4 具有TCLP规定水平的浸出试验中重金属的检出限

[0099]	检出限 (mg/L)	As	Cd	Cr	Pb	Se	Hg
	上限	144	22.5	10.4	414	158	48.6
	下限	3.60	0.56	0.26	10.4	3.95	1.22
	TCLP规定水平	5.0	1.0	5.0	5.0	1.0	0.2

[0100] 表5 浸出试验中其他金属的检出限

[0101]	检出限 (M)	Al	Be	Fe	Mg	Ni	Zn
	上限	53.96	9.58	111.69	4.86	11.74	13.06
	下限	1.35	0.24	2.79	0.12	0.29	0.33

[0102] 结果

[0103] 煤表面积

[0104] 在该项目中评估的三种类型的煤,分别是Kittaning、Upper Freeport和Pittsburgh No.8,先进行粉碎,然后使用120目筛子进行筛分。使用BET分析评估的各品种的煤的表面积如表6所示。

[0105] 表6 俄亥俄州煤炭品种的BET表面面积分析结果

[0106]	煤类型	表面积 (m ² /g)
	Pittsburgh No.8	1.30
	Kittaning	6.05
	Upper Freeport	0.65

[0107] 工业分析和元素分析

[0108] 表7为该项目中评估的三种煤的工业分析和元素分析结果。氧含量基于质量平衡确定。

[0109] 表7 俄亥俄州煤炭品种的近因分析和最终分析

[0110]	类别	Pitt No.8	Kittanning	Upper Freeport
	工业分析			
	挥发性物质 [wt.%]	34.78	36.34	40.00
	固定碳 [wt.%]	56.12	56.82	41.05
	灰分 [wt.%]	9.1	6.84	18.95
	元素分析			
	C [wt.%]	74.84	72.65	57.05
	H [wt.%]	5.09	5.09	4.29
	N [wt.%]	1.49	1.61	1.21
	S [wt.%]	4.57	2.69	12.03
	O [wt.%]	14.01	17.96	25.42

[0111] 光学显微镜分析

[0112] 通过光学显微镜观察了煤颗粒在复合材料中的分布。图8为煤含量为15~60wt%且无偶联剂的HDPE-CPCs的图像。在这些图像中,明亮的不规则形状的颗粒为煤颗粒,在颗粒之间的深灰色物质为HDPE基体。混合过程表明煤颗粒充分分散在整个HDPE基体中。通过这个研究确定的显微镜和物理性质(较小的标准偏差),可以认为实现了煤颗粒均匀分散在整个复合材料中。

[0113] 机械性能

[0114] a. 煤型的影响

[0115] 图9示出了用不同煤种制成的HDPE-CPC的弯曲强度、弯曲模量、拉伸强度和弹性模量。基于之前的WPC研究,即3wt%MAPE是改善WPC机械性能的中值偶联剂含量,从而为这些研究选择了3wt%的MAPE含量([Y.Li,"Effect of coupling agent concentration,fiber content,and size on mechanical properties of wood/HDPE composites,"International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, pp.882-890,2012],[J.Kajaks,A.Zagorska and A.Mezinskis,"Some exploitation properties of wood plastic composites(WPC),based on high density polyethylene and timber industry waste,"Materials Science,2015])。HDPE基体的弯曲强度和模量测得分别为16.56MPa和0.64GPa。加入30wt%煤后,得到了相对于原始HDPE更高的弯曲强度和模量,分别提高了16.5-28.6%和41.7-65.5%。含有30wt%Pitt No.8煤的CPC样品显示出最高的弯曲强度(20.92MPa)和模量(1.064GPa)。用Kittanning和Upper Freeport煤制成的复合材料具有在Pittsburgh No.8样品的测量误差内的弯曲强度。

[0116] 30wt%的煤复合材料的拉伸强度低于原始HDPE(28-50%),而弹性模量增加(61-71%)。对于其他颗粒复合材料,也观察到了类似的拉伸强度损失和增加的弹性模量结果([I.Ahmad and P.Mahanwar,"Mechanical properties of Fly Ash Filled High Density Polyethylene,"Journal of Minerals&Materials Characterization&Engineering,pp.183-198,2010],[G.Gong,B.Xie,M.Yang,W.Yang,W.Zhang and M.Zhao,"Mechanical properties and fracture behavior of injection and compression molded polypropylene/coal gangue powder composites with and without a

polymeric coupling agent,"Composites:Part A,pp.1683-1693,2007],[U.Atikler,D.Basalp and F.Tihminlioglu,"Mechanical and Morphological Properties of Recycled High Density Polyethylene,Filled with Calcium Carbonate and Fly Ash,"Wiley Interscience,2006],[S.Pardo,C.Bernal,A.Ares,M.Abad and J.Cano,"Rheological,Thermal,and Mechanical Characterization of Fly Ash-Thermoplastic Composites with Different Coupling Agents,"Polymer Composites,pp.1722-1730,2010])。Atikler等观察到填充30wt%未经处理的粉煤灰的HDPE复合材料拉伸强度损失了19%,弹性模量增加了44%[U.Atikler,D.Basalp and F.Tihminlioglu,"Mechanical and Morphological Properties of Recycled High Density Polyethylene,Filled with Calcium Carbonate and Fly Ash,"Wiley Interscience,2006]。拉伸强度的降低可归因于不良的界面粘合性,导致整个聚合物基体上的填料颗粒之间的应力传递不足。根据这些结果,Pittsburgh No.8煤被选作进一步分析,因为由于数量丰富且开采方法成本较低,它是三种类型中成本最低的(["Table 5.Coal production and coalbed thickness by major coalbeds and mine type,2015,"14 7 2017.[Online].来源:<https://www.eia.gov/coal/annual/pdf/table5.pdf>])。

[0117] b.煤颗粒粒径的影响

[0118] 图10示出了三种不同粒径分布的Pittsburgh No.8煤的HDPE-CPC的拉伸强度和弹性模量以及弯曲强度和模量,即平均直径<125 μm 、125-210 μm 和210-297 μm 的颗粒,以评估添加剂尺寸变化对CPC机械性能的影响。这些CPC由70wt%HDPE和30wt%煤制成。结果表明,添加30wt%的煤会降低PE基材的拉伸强度并提高其弯曲强度。当将最小的煤颗粒(即平均尺寸<125 μm)添加到热塑性塑料中,弯曲强度的改善最大,因此被选择制造CPC以进行进一步测试。

[0119] c.煤含量的影响

[0120] 图11和图12分别显示了不同煤含量且不含偶联剂的HDPE-CPCs和HDPP-CPCs的弯曲和拉伸性能。HDPE-CPC的弯曲强度在30wt%时最大,增加了55%,而在60wt%时最小增加了22%。加入煤最初降低了HDPP-CPC的弯曲强度,但是最终在煤负载量为30wt%时,HDPP-CPC的弯曲强度提高了,且也在30wt%时提高的最大,提高了约为5%,而添加60wt%煤时,弯曲强度降低了35%。

[0121] 预计增强聚合物的弯曲模量会增加;随着颗粒填料含量的增加,复合材料的弹性变形能力降低。Kajaks等发现在填充50wt%的松木粉时,弯曲强度增加了57.3%,而填料含量超过50wt%时,弯曲强度下降了([J.Kajaks,A.Zagorska and A.Mezinskis,"Some exploitation properties of wood plastic composites(WPC),based on high density polyethylene and timber industry waste,"Materials Science,2015])。正如预期的那样,CPC拉伸强度随煤含量的增加而降低,在煤含量为60wt%时降低24%。这可能是由于填料颗粒周围的应力集中数量增加所致([S.Fu,X.Feng,B.Lauke and Y.Mai,"Effects of particle size,particle_matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites,"Composites:Part B,pp.933-961,2008],[S.Ahmed and F.Jones,"A review of particulate reinforcement theories for polymer composites,"Journal of Materials Science,pp.4933-4942,

1990])。复合材料基体和填料颗粒的应力转移是一个因素,基体材料和填料之间的界面相互作用影响具有增强填料的复合材料的机械性能。如果没有界面键,则填料颗粒在承受拉应力时会与基体材料分离;填料颗粒周围的此变形空间成为应力集中区域。

[0122] 煤基添加剂(如粉煤灰和煤矸石)的拉伸强度和弹性模量结果相似([G.Gong, B.Xie, M.Yang, W.Yang, W.Zhang and M.Zhao, "Mechanical properties and fracture behavior of injection and compression molded polypropylene/coal gangue powder composites with and without a polymeric coupling agent," *Composites:Part A*, pp.1683-1693, 2007], [U.Atikler, D.Basalp and F.Tihminlioglu, "Mechanical and Morphological Properties of Recycled High Density Polyethylene, Filled with Calcium Carbonate and Fly Ash," *Wiley Interscience*, 2006], [I.Ahmad and P.Mahanwar, "Mechanical properties of Fly Ash Filled High Density Polyethylene," *Journal of Minerals&Materials Characterization&Engineering*, pp.183-198, 2010], [S.Pardo, C.Bernal, A.Ares, M.Abad and J.Cano, "Rheological, Thermal, and Mechanical Characterization of Fly Ash-Thermoplastic Composites with Different Coupling Agents," *Polymer Composites*, pp.1722-1730, 2010])。Atikler等报道了用40wt%碳酸钙和粉煤灰分别制得的聚乙烯复合材料具有类似拉伸强度损失,分别为34.3%和40.3%([U.Atikler, D.Basalp and F.Tihminlioglu, "Mechanical and Morphological Properties of Recycled High Density Polyethylene, Filled with Calcium Carbonate and Fly Ash," *Wiley Interscience*, 2006])。Ahmad和Mahanwar发现当使用粒度范围为14-50 μm 的粉煤灰时,与基础HDPE相比,在粉煤灰含量为40wt%时,拉伸强度范围为-2至8%([I.Ahmad and P.Mahanwar, "Mechanical properties of Fly Ash Filled High Density Polyethylene," *Journal of Minerals&Materials Characterization&Engineering*, pp.183-198, 2010])。Huang等发现随着HDPE基体中木材含量的增加,木材含量为20wt%和50wt%时,抗拉强度分别下降11.6%和17.2%([H.Huang and J.Zhang, "Effects of filler-filler and polymer-filler interactions on rheological and mechanical properties of HDPE-wood composites," *Journal of Applied Polymer Science*, pp.2806-2812, 2009])。类似地,Pardo等观察到在粉煤灰填料含量分别为30wt%和40wt%的情况下,聚丙烯基复合材料的拉伸强度损失分别为27.3和39.2%([S.Pardo, C.Bernal, A.Ares, M.Abad and J.Cano, "Rheological, Thermal, and Mechanical Characterization of Fly Ash-Thermoplastic Composites with Different Coupling Agents," *Polymer Composites*, pp.1722-1730, 2010])。

[0123] 包括Einstein、Guth、Halpin、Tsai和Kerner等曾尝试对颗粒增强复合材料的弹性模量建模([S.Fu, X.Feng, B.Lauke and Y.Mai, "Effects of particle size, particle-matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites," *Composites:Part B*, pp.933-961, 2008])。这些模型考虑了填料含量、填料粒度和颗粒-基体粘附性等变量。Kerner模型考虑了填料体积分数,并在估计弹性模量时假设球形颗粒在基体和颗粒之间没有粘附([E.H.Kerner, "The elastic and thermo-elastic properties of composite media," *Proceedings of the Physical Society*, pp.808-813, 1956])。没有MAPE的CPC的弹性模量结果与Kerner模型估

计的弹性模量非常吻合,如图13所示。观察到的弹性模量趋势表明煤表现为长径比接近1的球形填料颗粒。

[0124] d. 聚合物类型的影响

[0125] 表8列出了用不同聚合物(即原始HDPE和再生HDPE)制成的CPC的弯曲强度、弯曲模量、拉伸强度和弹性模量。评价了两种不同的煤含量,即30wt%和60wt%。与再生HDPE制备的CPC相比,原始HDPE制备的CPC具有更好的机械性能。用再生HDPE代替原始HDPE制成含30wt%煤的CPC会使弯曲强度降低36%,拉伸强度降低43%。有趣的是,与原始HDPE所显示的趋势相反,采用回收HDPE的CPC中的煤含量从30wt%增加到60wt%可以同时提高弯曲强度和拉伸强度:原始HDPE制备的CPC在煤含量高时,显示出较低的机械性能。不受任何理论的束缚,本发明人认为,再生HDPE CPC显示的拉伸和弯曲性能降低可能是由于再生塑料在其处理过程中额外的热循环而固有地降低了强度。

[0126] 表8 使用HDPE和R-HDPE聚合物制备的CPC的弯曲和拉伸性能

[0127]	CPC	弯曲强度 (MPa)	弯曲模量 (GPa)	拉伸强度 (MPa)	弹性模量 (MPa)
	HDPE/ 30wt.% 煤	25.68 ± 0.29	1.51 ± 0.03	19.51 ± 0.24	1.38 ± 0.03
	R-HDPE/ 30wt.%煤	16.34 ± 0.46	1.33 ± 0.02	11.19 ± 0.09	1.17 ± 0.03
	HDPE/ 60 wt.% 煤	22.66 ± 0.19	2.22 ± 0.04	15.81 ± 0.51	2.57 ± 0.06
	R-HDPE/ 60 wt.% 煤	19.74 ± 0.71	2.16 ± 0.06	15.68 ± 0.20	2.04 0.10

[0128] e. 偶联剂含量的影响

[0129] MAPE含量与Pittsburgh No.8煤结合的影响已经被研究过。在WPC中,预计MAPE会促进填充材料与PE基体之间的粘合,从而提高复合材料的强度和变形能力。具体地,存在于填料表面上的基本表面官能团(羟基)与MAPE的接枝马来酸部分结合,而MAPE的HDPE部分与复合材料的HDPE基体缠结([G.Gong,B.Xie,M.Yang,W.Yang,W.Zhang and M.Zhao,"Mechanical properties and fracture behavior of injection and compression molded polypropylene/coal gangue powder composites with and without a polymeric coupling agent,"Composites:PartA,pp.1683-1693,2007])。在某种程度上,煤具有与生物质相似的表面官能度,因此选择了MAPE进行初始偶联剂研究。图14显示了HDPE-CPC煤含量为0至60wt%,MAPE含量为0至3wt%时的弯曲强度和模量结果。

[0130] 图15显示了HDPP-CPC煤含量为0至60wt%、MAPP含量为0至3wt%时的弯曲强度和模量结果。结果表明,在MAPE含量为0.5wt%时,MAPE对CPC的弯曲强度没有明显影响,而MAPE含量为1wt%和3wt%时,MAPE对复合材料的弯曲强度有负面影响。另一方面,MAPP对HDPP-CPC的弯曲强度有不利影响。在煤含量为30wt%时,添加1wt%和3wt%的MAPE,相对于没有加入MAPE且煤含量为30wt%的HDPP-CPC,弯曲强度分别下降9%和17%。以木粉作为HDPE填料的结果表明,随着填料含量的增加,弯曲强度相应增加,但是添加MAPE可以提高复合材料的弯曲强度([S.Leu,T.Yang,S.Lo and T.Yang,"Optimized material composition to improve the physical and mechanical properties of extruded

WPCs, "Contrustion and Building Materials, vol. 29, pp. 120-127, 2012], [M. Tabakhpaz, A. Behraves, P. Shahi and A. Zolfaghari, "Procedure effect on the physical and mechanical properties of the extruded wood plastic composites," Polymer Composites, vol. 34, no. 8, pp. 1349-1356, 2013])。Kajaks等使用3wt%MAPE和50wt%木粉观察到弯曲强度最大增加7%([J. Kajaks, A. Zagorska and A. Mezinskis, "Some exploitation properties of wood plastic composites (WPC), based on high density polyethylene and timber industry waste," Materials Science, 2015])。Li等在含70wt%木粉的复合材料中使用3wt%MAPE观察到弯曲强度增加88%([S. Leu, T. Yang, S. Lo and T. Yang, "Optimized material composition to improve the physical and mechanical properties of extruded WPCs," Contrustion and Building Materials, vol. 29, pp. 120-127, 2012])。

[0131] 图16显示了煤和MAPE含量分别为0~60wt%和0~3wt%的HDPE-CPC的拉伸强度和弹性模量结果。图17显示了煤含量和MAPP含量分别为0~60wt%和0~3wt%的HDPP-CPC的拉伸强度和弹性模量结果。在偶联剂的整个含量范围内,偶联剂的加入降低了拉伸强度,并且对弹性模量影响很小。相反,Li等在50wt%的木粉复合材料中使用3wt%的MAPE,拉伸强度提高了143.5%([S. Leu, T. Yang, S. Lo and T. Yang, "Optimized material composition to improve the physical and mechanical properties of extruded WPCs," Contrustion and Building Materials, vol. 29, pp. 120-127, 2012])。Deng和Tang也观察到拉伸强度提高,在含40wt%木粉的复合材料中添加3wt%的MAPE可以提高26%([U. Atikler, D. Basalp and F. Tihminlioglu, "Mechanical and Morphological Properties of Recycled High Density Polyethylene, Filled with Calcium Carbonate and Fly Ash," Wiley Interscience, 2006])。类似地,Huang等观察到在含50wt%木粉的复合材料中添加5%的MAPE可以使拉伸强度提高93%([H. Huang and J. Zhang, "Effects of filler-filler and polymer-filler interactions on rheological and mechanical properties of HDPE-wood composites," Journal of Applied Polymer Science, pp. 2806-2812, 2009])。

[0132] f. 煤表面官能度结果

[0133] 此项研究的结果表明在CPC材料中加入偶联剂对弯曲/拉伸强度的影响很小,甚至会降低弯曲/拉伸强度。为了进一步阐明这种现象的潜在原因,研究了煤表面官能度(酸/碱基团)并将其与WPC生产中使用的典型松木基木粉进行了比较。进行Boehm滴定(本领域普通技术人员已知)以表征存在于煤粉和木粉表面的酸/碱官能团。直接滴定法和返滴定法均用于确定酸/碱表面官能度浓度。

[0134] 图18总结了Boehm分析和在PittsburghNo.8与松木粉样品上发现的表面官能团。松木粉的表面官能团浓度与先前报道的松木Boehm分析结果([U. Atikler, D. Basalp and F. Tihminlioglu, "Mechanical and Morphological Properties of Recycled High Density Polyethylene, Filled with Calcium Carbonate and Fly Ash," Wiley Interscience, 2006])相当。总体而言,PittsburghNo.8在所有类别中的表面官能度均低于松木粉。煤和松木之间的酸位分布相似,尽管松木中这些官能团的浓度较高。研究发现煤表面上的碱位(羟基)浓度低于Boehm分析方法的检测极限,即 $1 \cdot 10^{-3} \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在松木表面

可检测到碱位 ($0.044\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), 尽管与酸位相比浓度较低。

[0135] 不受任何理论的束缚, 本发明人认为, Pittsburgh No.8 表面羟基的可用性较低, 这是偶联剂对CPC弯曲和拉伸强度的影响的可能因素, 因为没有足够的反应位点可与接枝的马来酸键合。煤含量较高的CPC中, 弯曲和拉伸强度的降低更为明显。这些现象可能是由于煤表面和接枝的马来酸之间的界面导致煤填料与聚合物基体之间粘附力降低的结果。这些初步研究结果表明, 在考虑添加偶联剂以改善CPC弯曲/拉伸强度时, 还需要进一步考虑。引入聚合物基体交联的替代偶联剂, 例如硅烷, 可能更适合此类应用 ([S.Pardo, C.Bernal, A.Ares, M.Abad and J.Cano, "Rheological, Thermal, and Mechanical Characterization of Fly Ash-Thermoplastic Composites with Different Coupling Agents," *Polymer Composites*, pp.1722-1730, 2010, incorporated by reference herein in its entirety], [M.Deepthi, M.Sharma, R.Sailaja, P.Anantha, P.Sampathkumaran and S.Seetharamu, "Mechanical and thermal characteristics of high density polyethylene-fly ash cenospheres composites," *Materials Design*, vol.31, no.4, pp.2051-2060, 2010, incorporated by reference herein in its entirety])。此外, 对煤表面官能度改性以增加与马来酸的键合可能可以使市售的MAPE偶联剂如同WPC中所观察到的那样改善CPC的机械性能 ([S.Deng and Y.Tang, "Increasing load bearing capacity of wood plastic composites by sandwiching natural and glass fabrics," *Journal of Reinforced Plastic Composites*, vol.29, no.20, pp.3133-3148, 2010, incorporated by reference herein in its entirety], [J.Kajaks, A.Zagorska and A.Mezinskis, "Some exploitation properties of wood plastic composites (WPC), based on high density polyethylene and timber industry waste," *Materials Science*, 2015, incorporated by reference herein in its entirety], [Y.Li, "Effect of coupling agent concentration, fiber content, and size on mechanical properties of wood/HDPE composites," *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, pp.882-890, 2012, incorporated by reference herein in its entirety])。

[0136] 表9 使用Boehm方法测定的煤和木粉颗粒上的表面官能团

颗粒	弱酸	中度酸和内酯	强酸	碱
	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)
[0137] Pittsburgh No. 8 煤	0.053	0.033	0.063	<0.001
松木粉	0.376	0.371	0.321	0.043

[0138] 吸水率结果

[0139] 通过将含15-60wt%的煤的样品浸入去离子水中, 进行吸水率测试以评估CPC吸收水分的趋势。吸水率测试结果在图19中示出。浸入去离子水中后, CPC样品质量的增加均远低于1wt% (0.04-0.19%), 并且随着煤含量的增加, 吸收能力略有提高。使用含有50wt%至70wt%木粉的HDPE对WPC进行的类似研究表明, 重量增加了0.9-3.5wt% ([H.Huang and J.Zhang, "Effects of filler-filler and polymer-filler interactions on rheological and mechanical properties of HDPE-wood composites," *Journal of*

Applied Polymer Science, pp.2806-2812, 2009])。预期CPC的吸水率较低,因为烟煤具有低吸水率,而木材具有很强的亲水性,易于吸收水。这种复合材料特性在复合材料直接暴露于环境的应用中是有益的,可降低冻融破坏或染色的可能性。

[0140] 热膨胀系数分析

[0141] 图20显示了使用Pittsburgh No.8煤的HDPE-CPC样品的CTE与煤含量的关系。结果显示CTE走向是线性的,并且随着CPC中煤含量的增加而增加。这表明煤颗粒在CPC基体中积极参与热传输。与原始HDPE相比,CPC的CTE显著降低,原始HDPE的CTE范围为 $0.000106 \sim 0.000120 \text{K}^{-1}$ 。另一方面,测得的CTE值在商业WPC(即ChoiceDek和Trex)的CTE值之内,测得的ChoiceDek和Trex的CTE分别为 0.0000363K^{-1} 和 0.00009K^{-1} 。

[0142] 浸出结果

[0143] 图21显示了从HDPE-CPC样品中浸出的可检测金属的浓度,该样品含60%(重量)的Pittsburgh No.8煤,且无偶联剂。结果发现,Al、As、Be、Cd、Cr、Pb、Se、Ni和Hg的含量均低于其各自的ICP-MS最低可检测极限,且低于EPA颁布的TCLP极限。如图21所示,在酸性溶液中从CPC浸出的Fe、Mg和Zn的浓度高于检测极限,为低于 50mg/L 的痕量浓度。对于铁,在较高的硝酸浓度下提取出明显较高的浓度。As、Cd和Cr的可检测极限足够低,表明从煤溶液中浸出的这些重金属的数量不多。

[0144] 讨论/分析

[0145] 本实施例中进行的详细研究评估了使用各种类型的煤(即Pittsburgh No.8, Kittanning和Upper Freeport)作为增强填料来制造煤塑复合材料(CPC)来代替市售木塑复合材料(WPC)的有效性。检测的煤颗粒尺寸包括 $<125 \mu\text{m}$ 、 $125-250 \mu\text{m}$ 和 $>250 \mu\text{m}$ 。作为聚合物基体进行评估的热塑性塑料包括原生高密度聚乙烯(HDPE)和聚丙烯(HDPP)、以及再生-HDPE。评估了材料和加工参数(例如煤类型、煤粒度、煤含量、聚合物类型和偶联剂含量)对CPC的弯曲和拉伸性能、吸水率、重金属浸出和热膨胀系数的影响。

[0146] 结果表明,含煤量为30wt%且不含偶联剂的HDPE-CPC与商业WPC性能相当,具有 25.68MPa 的弯曲强度。平均粒径 $<125 \mu\text{m}$ 的Pittsburgh No.8煤由于具有高的表面面积与体积比率而显示出最佳的填料性能。使用再生HDPE作为聚合物基体会使含30wt%煤的HDPE-CPC的弯曲强度降低约36%。与Trex和ChoiceDek等市售WPC相比,CPC吸水量明显减少,使其成为户外应用(例如铺面材料)的理想材料。此外,还测得从CPC浸出的重金属为痕量,且低于EPA颁布的限值。CPC的热膨胀系数随煤含量线性增加,并且在商业WPC所测得的范围内。

[0147] 本发明人已经证明了对煤可行的终极利用,其不会产生任何副产物或不需要对煤进行纯化。与WPC相比,CPC的回收和再利用将更加容易,因为与木粉相比,由于在回收温度下煤颗粒的热稳定性,CPC可以承受更高的加工温度。使用CPC也会带来经济利益。

[0148] 经济性分析

[0149] 市售WPC材料(Trex、AZEK或ChoiceDek复合地板)的成本在 $0.96-1.74$ 美元/磅之间,具体取决于制造商和复合材料规格(即颜色、抗紫外线/耐沾污性等)。为了确定CPC的经济竞争力(例如本文所述的那些),如表10所示,已完成了对每年使用50,000吨煤炭的系统的初步经济分析($\pm 30\%$)。该煤炭使用率基于典型的区域制造工厂,例如Trex Company, Inc.使用的工厂。假定CPC产品包含60wt%的煤。研究的资本和运营成本基于类似WPC研究的报告([B.English, "Waste wood derived fillers for plastics," General Technical

Report FPL-GTR-91, 2005])。混料系统的成本包括挤出机、进料器和制粒机的成本。假定10年期限内的折现系数为7%，确定平准化资本费用因数。

[0150] 研究中使用了当前的热塑性树脂和煤炭价格。其他运营费用，包括工资、电费和维护费是根据报告的生产WPC的成本计算的。经济性概要的结果显示，CPC的制造成本或收支平衡销售价格 (BESP) 对系统的资本成本没有很大的依赖性。这是预期的，因为这样的混合设施比使用煤的典型过程 (例如电厂或气化设施) 的复杂性要低得多。类似于商业WPC材料，CPC的价格在很大程度上都取决于聚合物成本。基于复合产品的当前销售价格，CPC产品 (例如本文所述的产品) 显示出37%-148%的极具吸引力的投资回报率 (ROI)。尽管研究中未包括其他添加剂 (例如着色剂和偶联剂) 的成本，但根据行业文献，此类添加剂的成本有望降至最低。

[0151] 表10 CPC成本的经济分析汇总

[0152]	参数	数值
	煤的进料速率 (tph)	5.7
	CPC 输出量 (tph)	10
	容量因子	0.85
	平准化资本费用因数	0.14
	资本费用	数值 (\$MM)
	土地、建筑物和家具	3.1
	煤炭储存与处理	2.0
	复合系统 (挤出机、进料器、造粒机)	7.8
	处理和包装	1.0
	总安装资金	13.9
	营业费用	(\$/lb)
	资金成本	\$0.014
	煤(\$45/吨)	\$0.016
	聚合物 (\$0.7/lb)	\$0.471
	工资+日常开支	\$0.060
	电	\$0.080
	保养	\$0.060
	BESP	\$0.700
	ROI (0.96-1.74 \$/lb 售价)	37-148%

[0153] a. 预期市场

[0154] 当前项目研究了CPC代替WPC。WPC的市场非常重要，2015年全球价值43.7亿美元。WPC的最大市场区域包括楼房和建筑、汽车和电气绝缘。预计全球WPC生产将实现巨大增长，

复合年增长率 (CAGR) 为12.3%，到2022年将达到8500千吨，市场价值为87.6亿美元。WPC由混合精细研磨的木粉的包括聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 和聚氯乙烯 (PVC) 的市售热塑性树脂以及着色剂和稳定剂等添加剂组成。当前，基于PE的WPC占83%的市场份额，PVC、PP和其他树脂分别占9%、7%和不到1%的市场份额。当前的主要WPC市场包括装饰板 (50%)、门窗 (22%)、汽车 (14%) 和其他应用 (14%)。2014年WPC材料市场为25.8亿美元，预计到2019年将增长到46亿美元或616万吨产品 ([Y.Li, "Effect of coupling agent concentration, fiber content, and size on mechanical properties of wood/HDPE composites," International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, pp.882-890, 2012])。

[0155] b. 副产品市场

[0156] 由于本申请使用煤作为整体产品而不对其进行任何化学修饰，因此目前没有观察到副产物。

[0157] c. 当前结果对市场科技公司的影响

[0158] 当前的结果将CPC材料置于商业化的最佳位置。随着工程复合塑料市场的增长，许多组织将对生产低成本产品感兴趣。此外，该技术非常适合开发，因为它需要相对较低的资本成本 (约150万美元) 来构建最小尺寸的商业混料设施。

[0159] d. 煤使用时间表

[0160] 煤炭是一种有吸引力的复合填料，因为它的价格比木粉便宜 (0.023对0.095美元/磅)，并且不存在与木材相关的问题。本文所述的初步经济评估表明，与当前WPC地板产品的0.96-1.74美元/磅相比，CPC的制造成本为0.7美元/磅，因此潜在的投资回报率 (ROI) 为36%-240%。基于对2022年WPC制造的预测，由60wt%的CPC材料获得的20%的市场份额将使俄亥俄州的煤炭使用每年增加112万吨 (比2015年俄亥俄州的煤炭收入增加6.6%)。塑料复合材料代表了一种新型的环保煤用途，因为CPC可能不受现行的空气或水法规的约束，因为煤标准成分 (碳、硫、重金属等) 将保留在复合材料本身中。

[0161] e. 排污费用

[0162] 该项目将煤炭作为整体产品使用，没有对其进行任何后处理。因此，没有必要纯化煤颗粒。因此，没有相关的污染物去除成本。

[0163] 本文所述的本发明的各实施例仅是示例性的，并且本领域技术人员将能够对其做出多种变化和修改而不背离本发明的精神。尽管如此，某些变化和修改虽然产生的效果低于最佳结果，但仍可能产生令人满意的结果。所有此类变型和修改都落入由所附权利要求书限定的本发明的范围内。

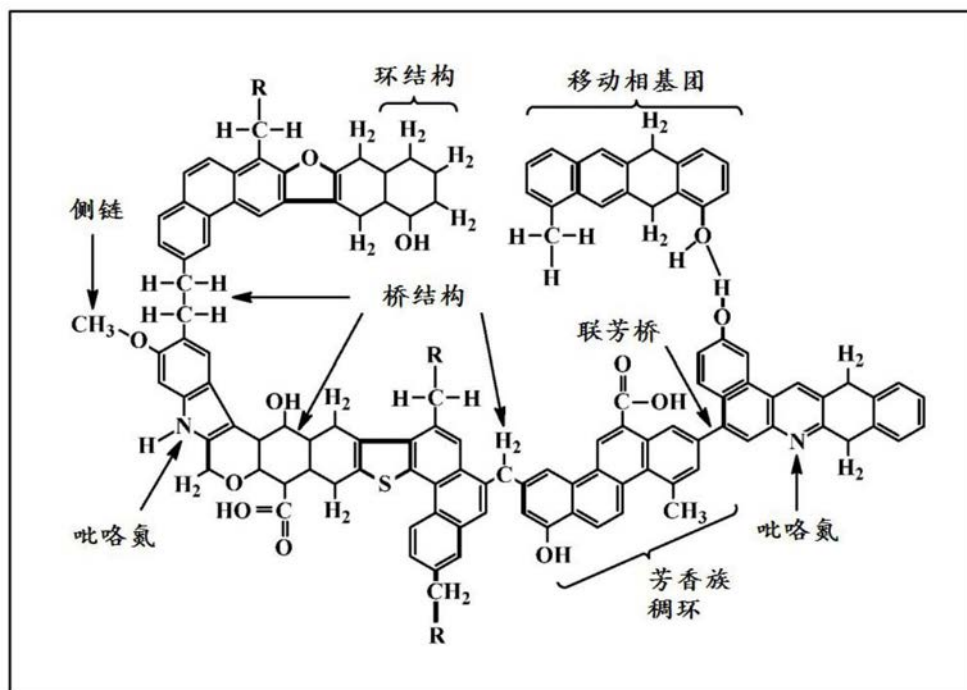


图2A

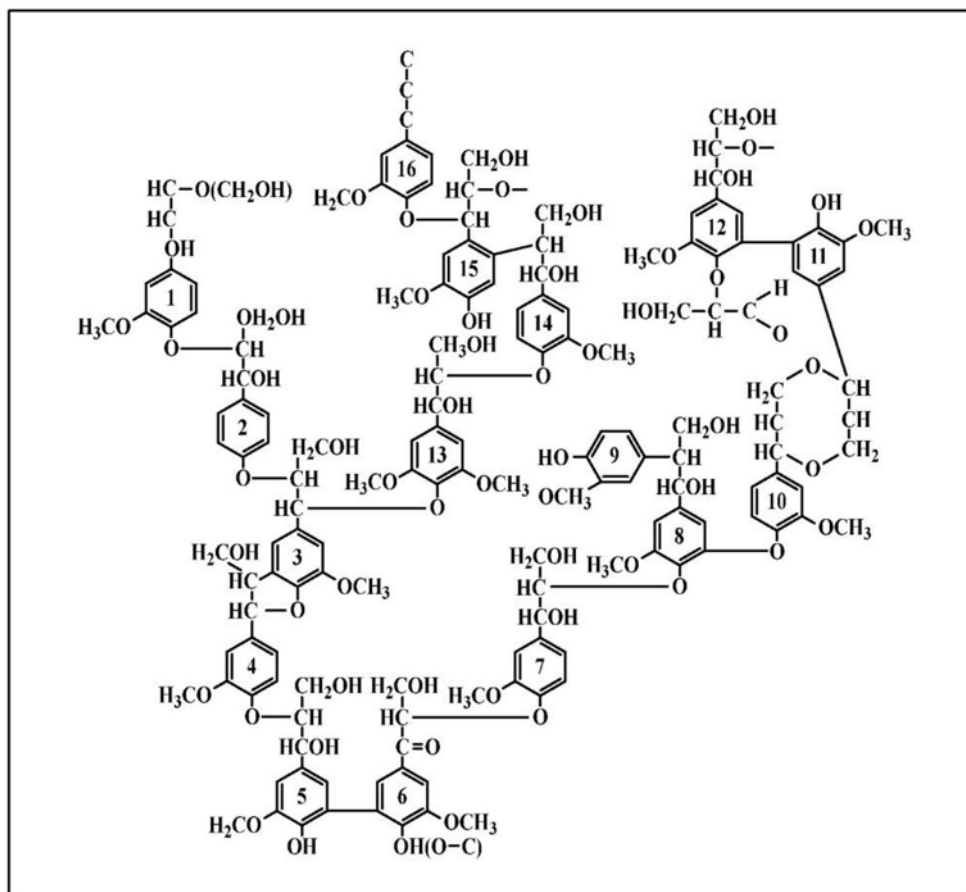


图2B

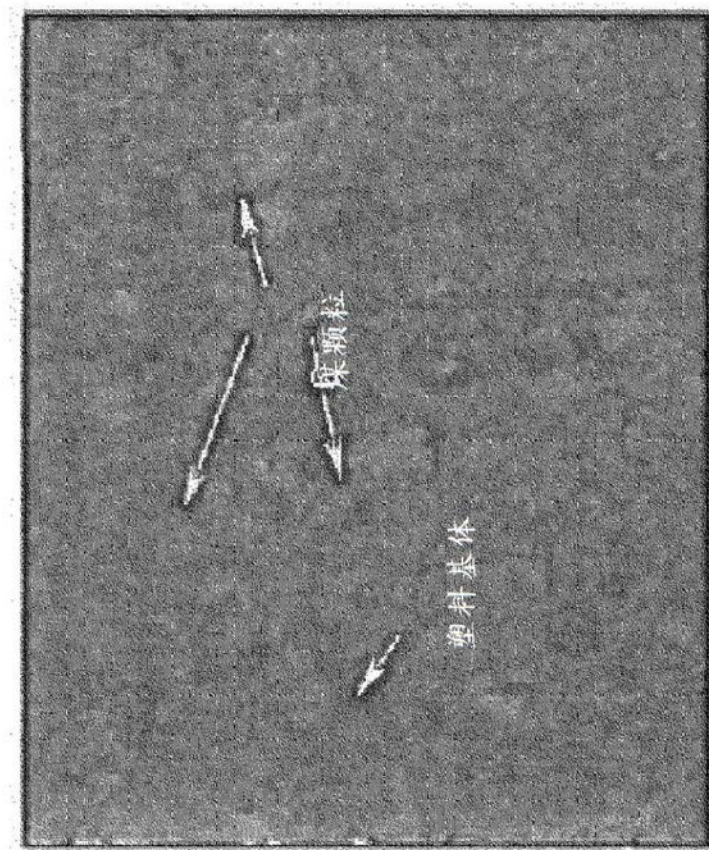


图3A

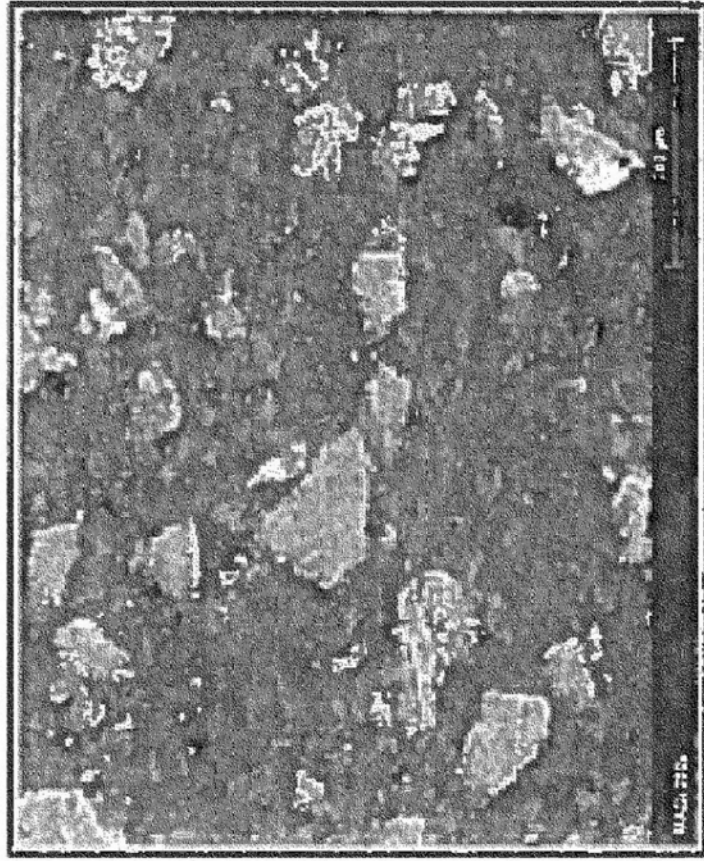


图3B

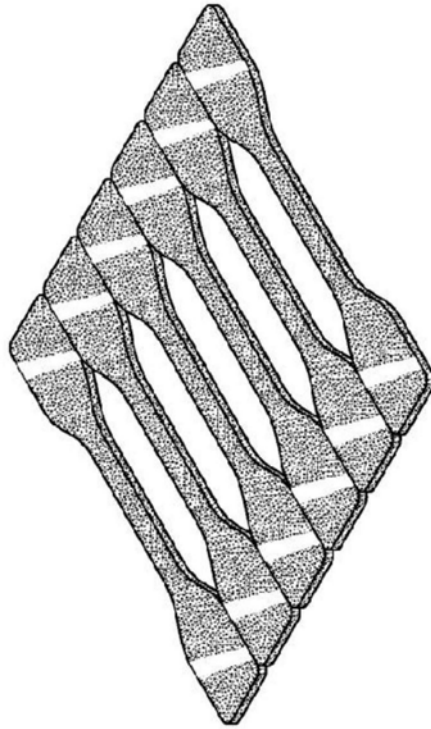


图4A

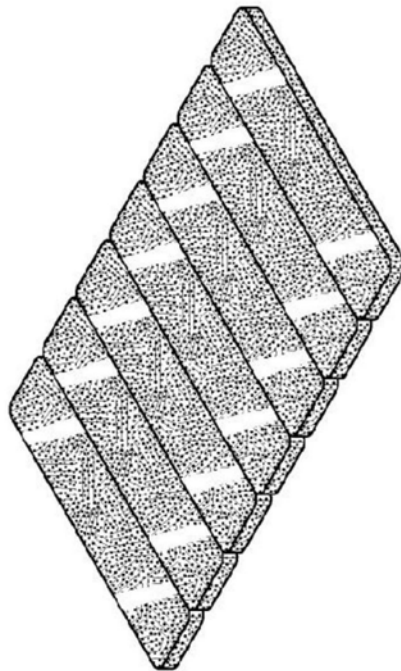


图4B

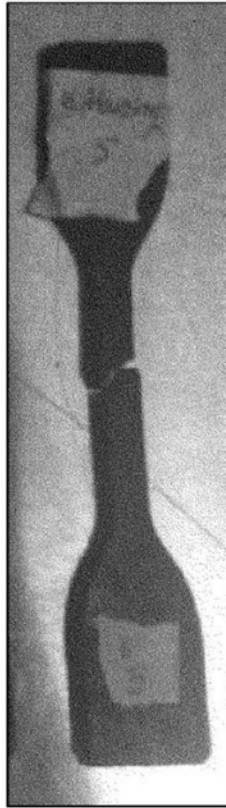


图5

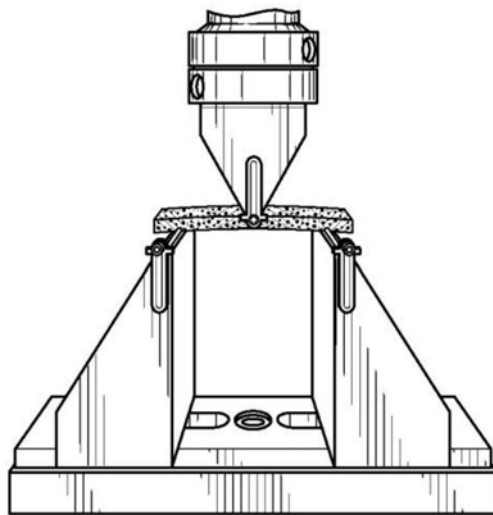


图6



图7



图8A



图8B



图8C

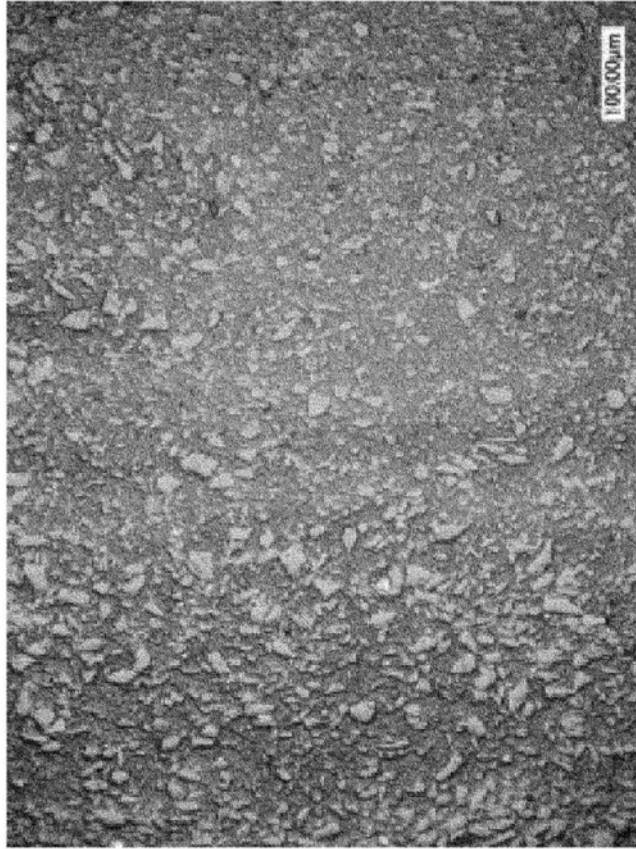


图8D

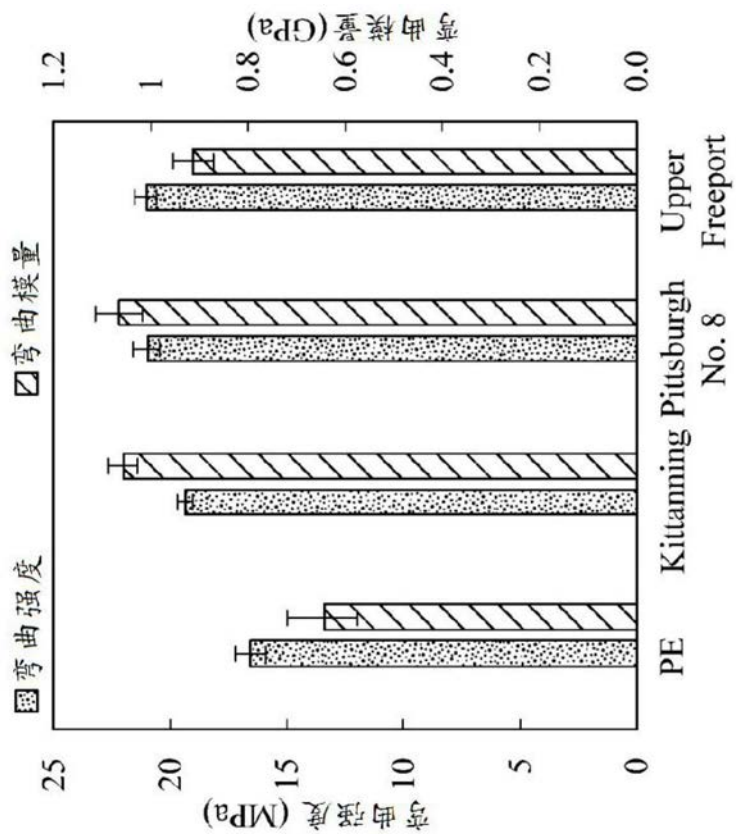


图9A

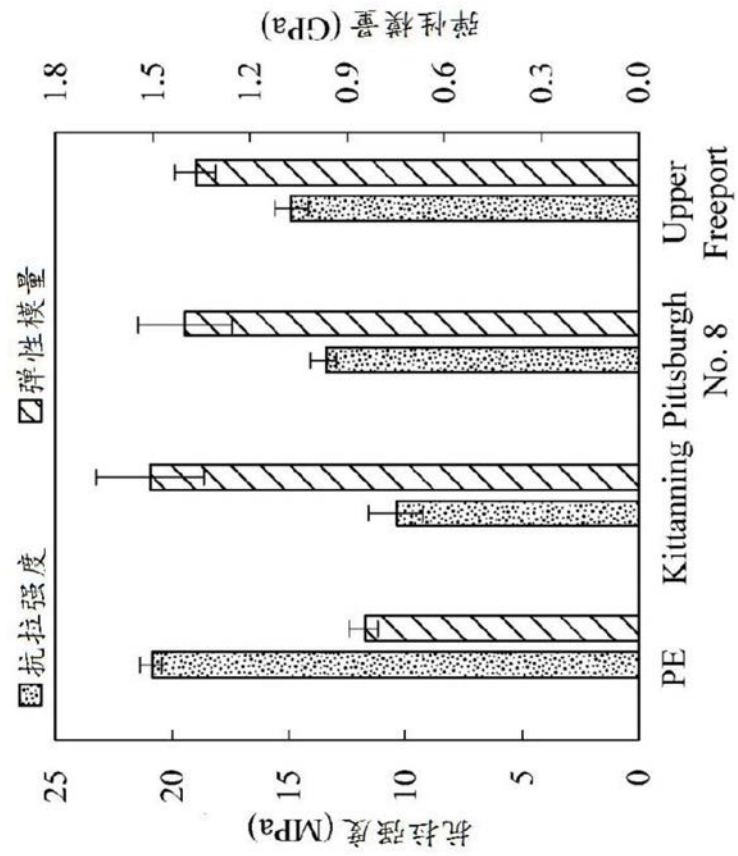


图9B

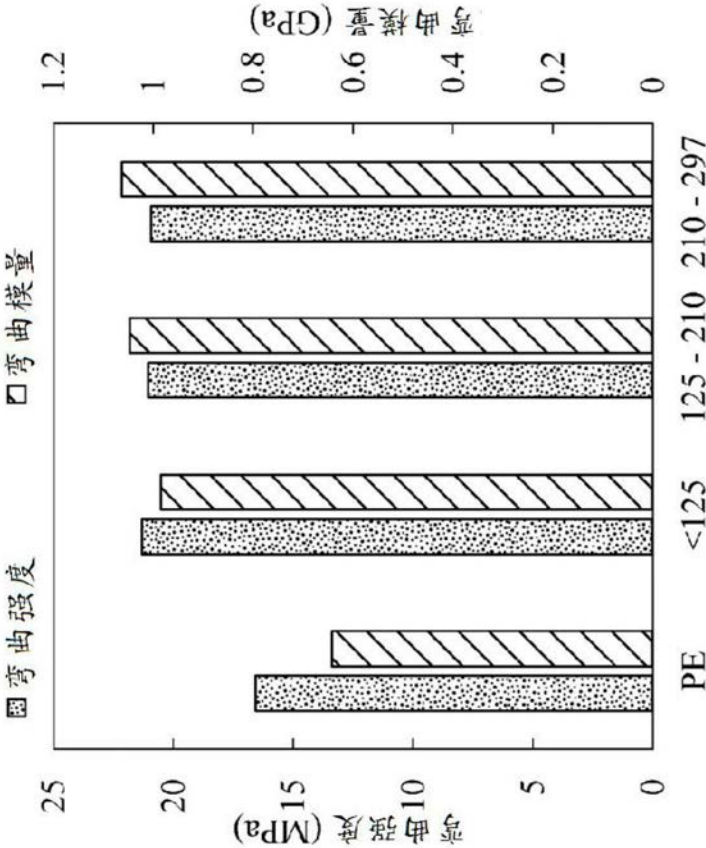


图10A

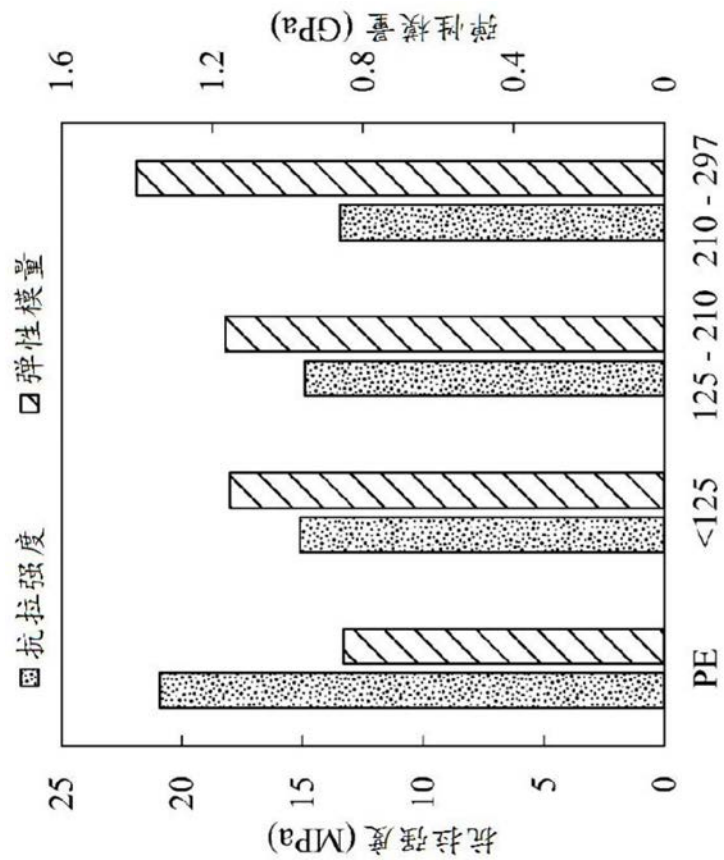


图10B

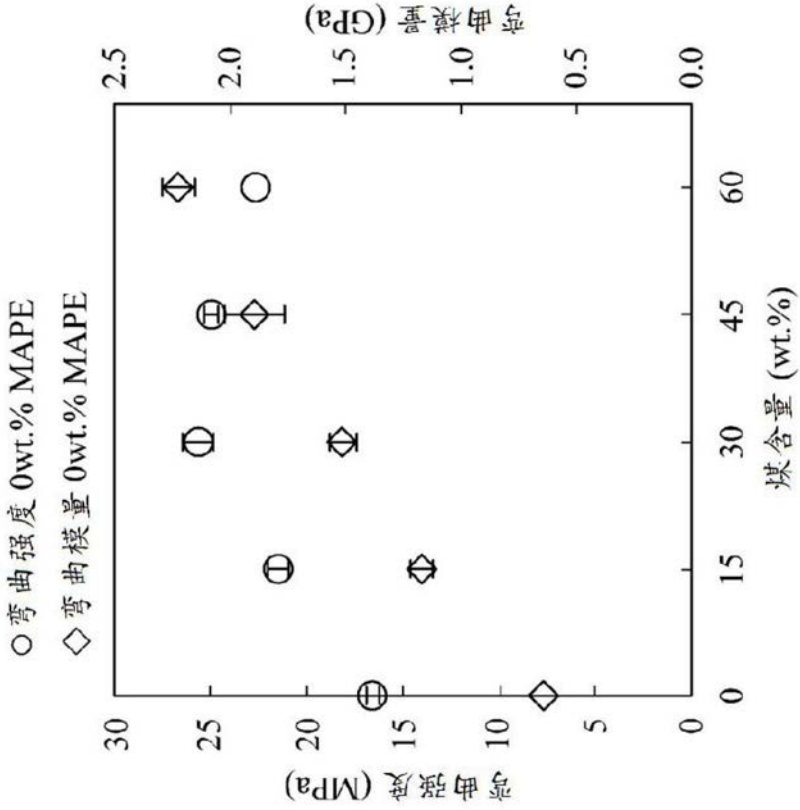


图11A

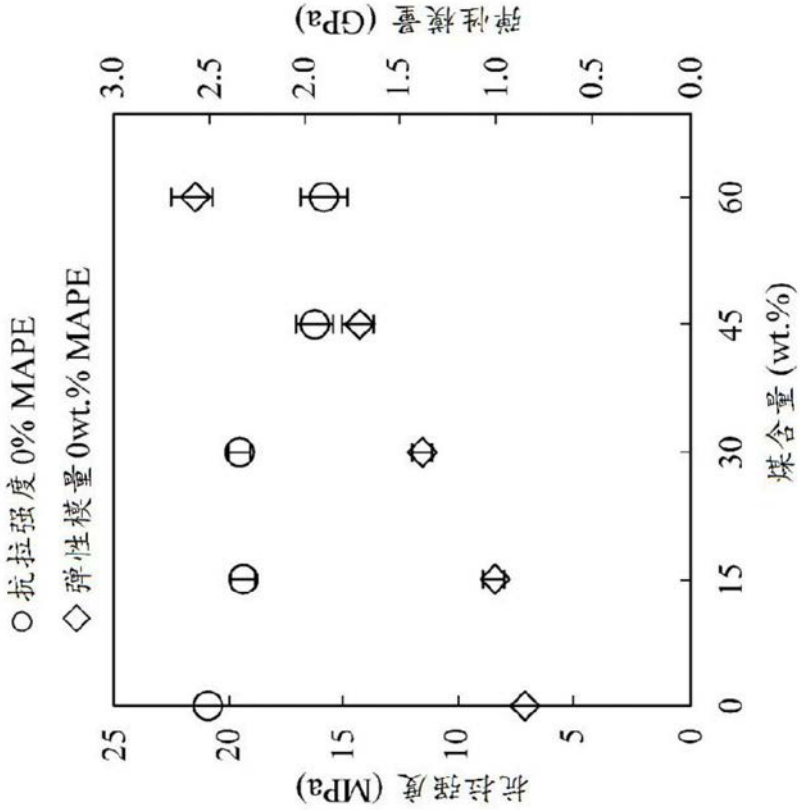


图11B

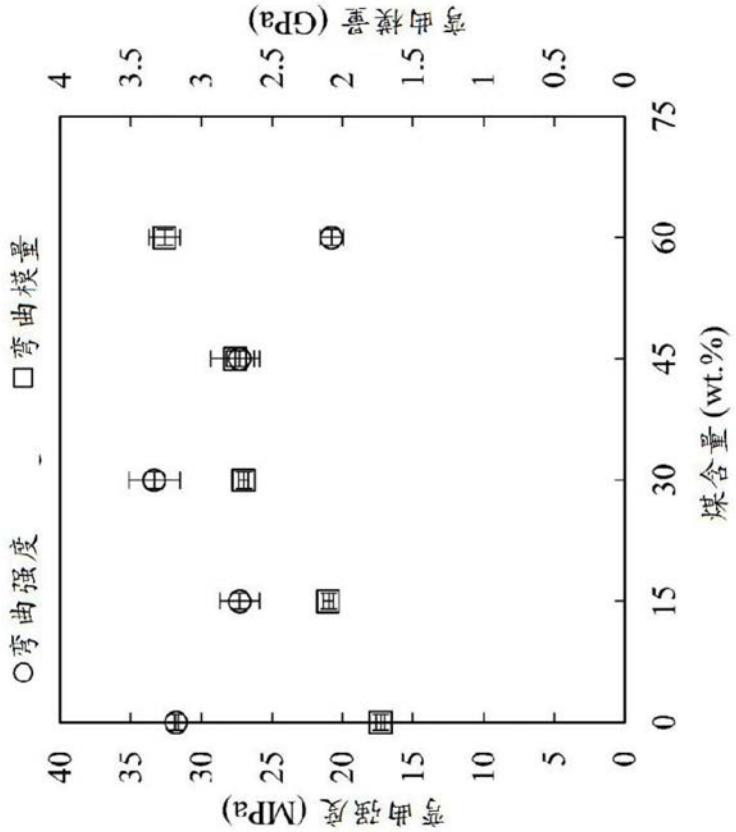


图12A

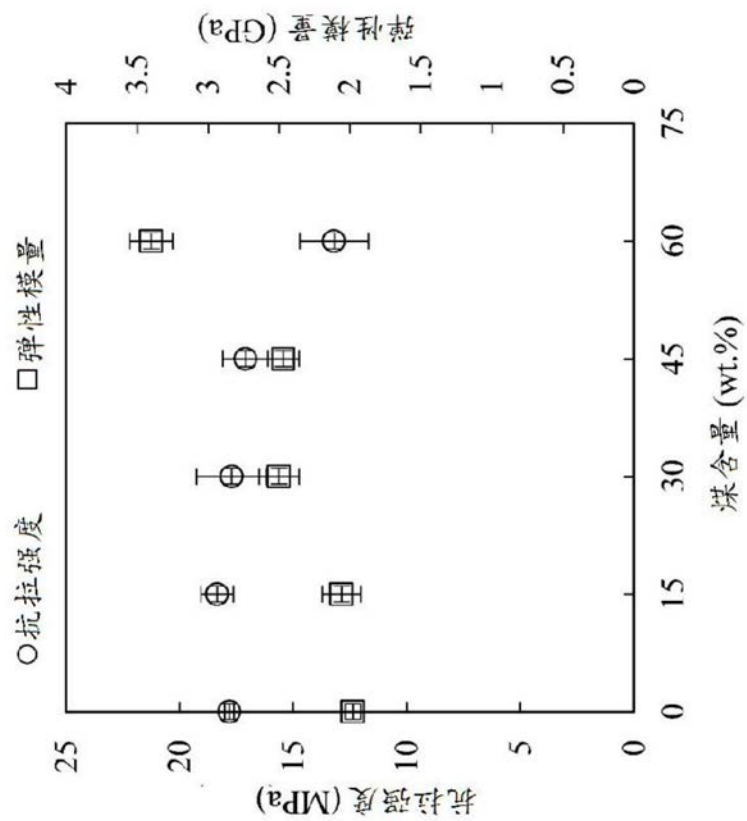


图12B

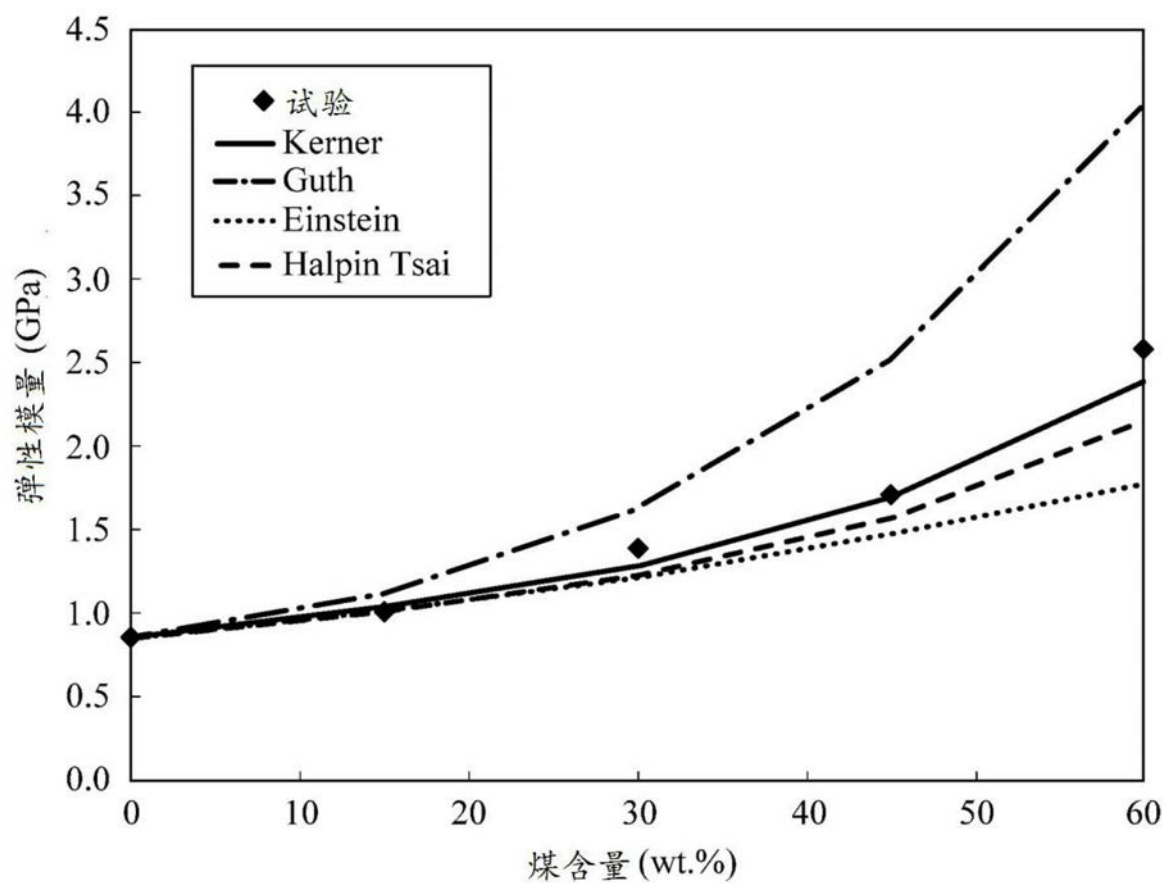


图13

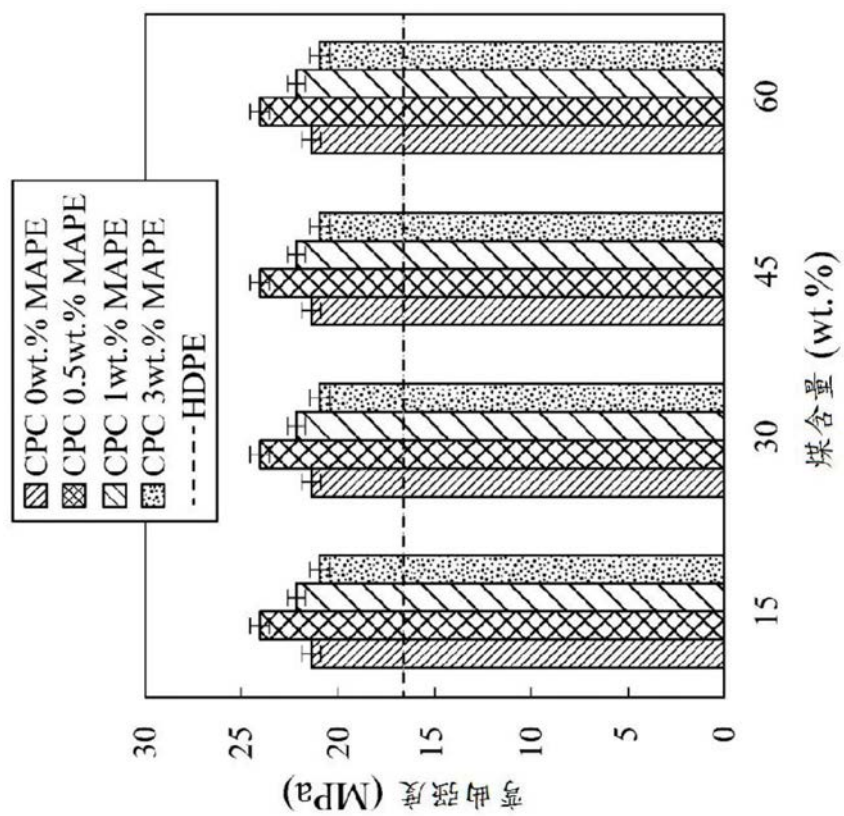


图14A

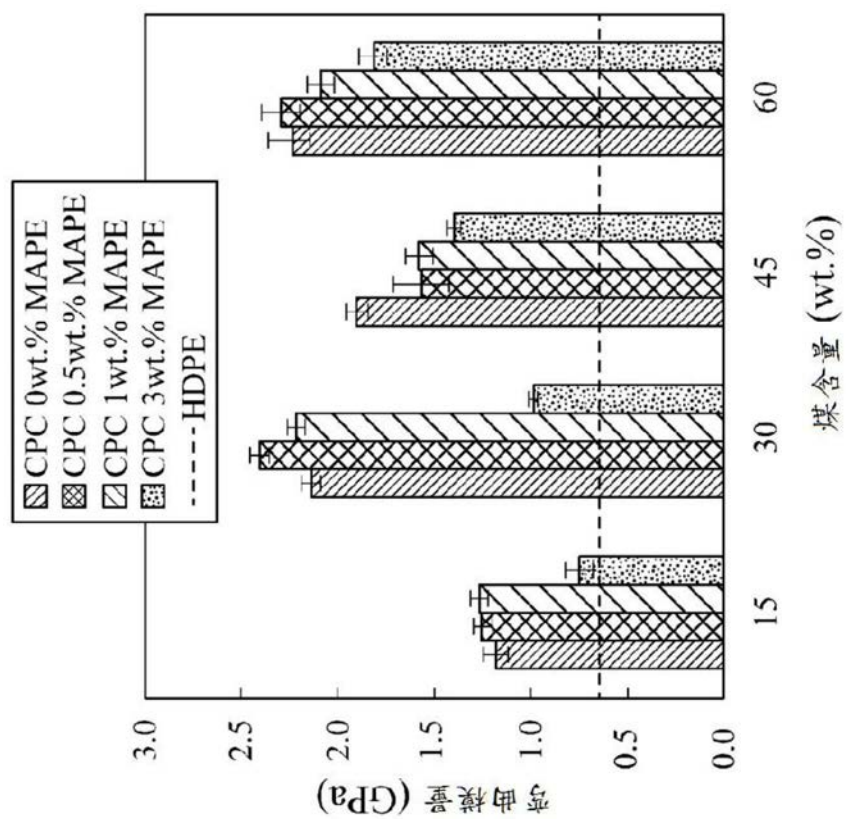


图14B

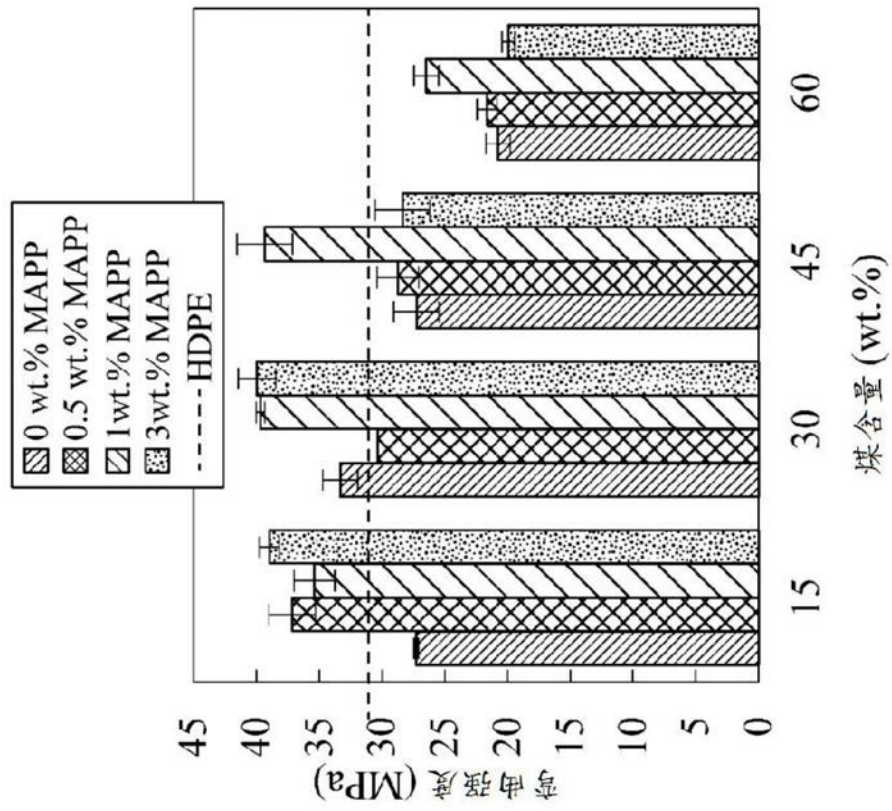


图15A

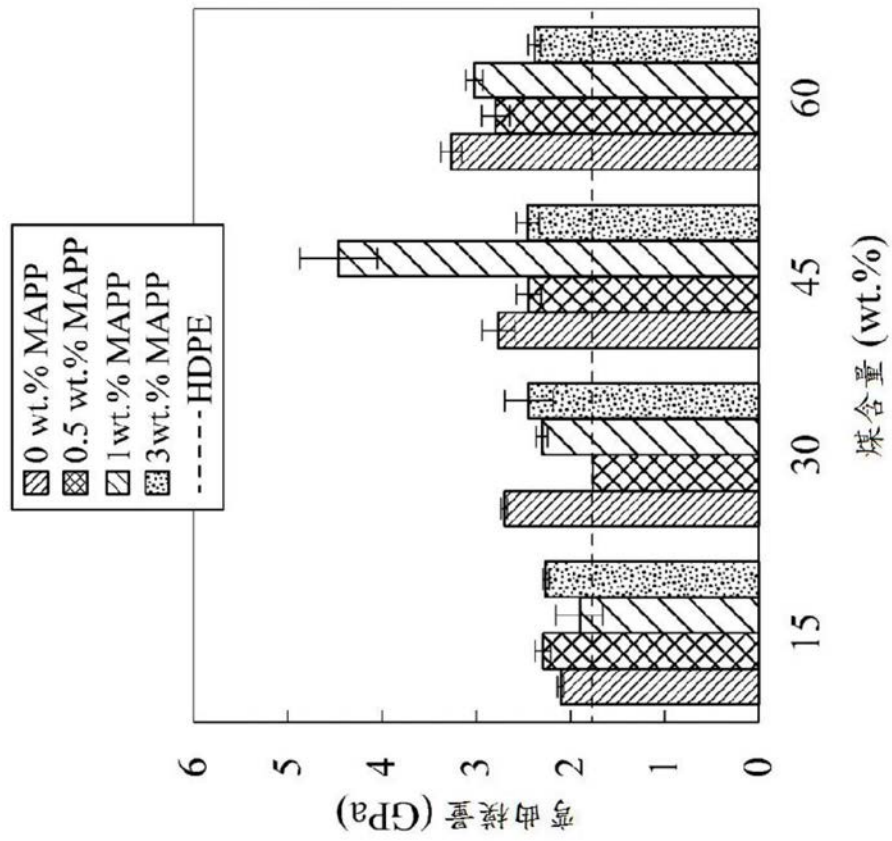


图15B

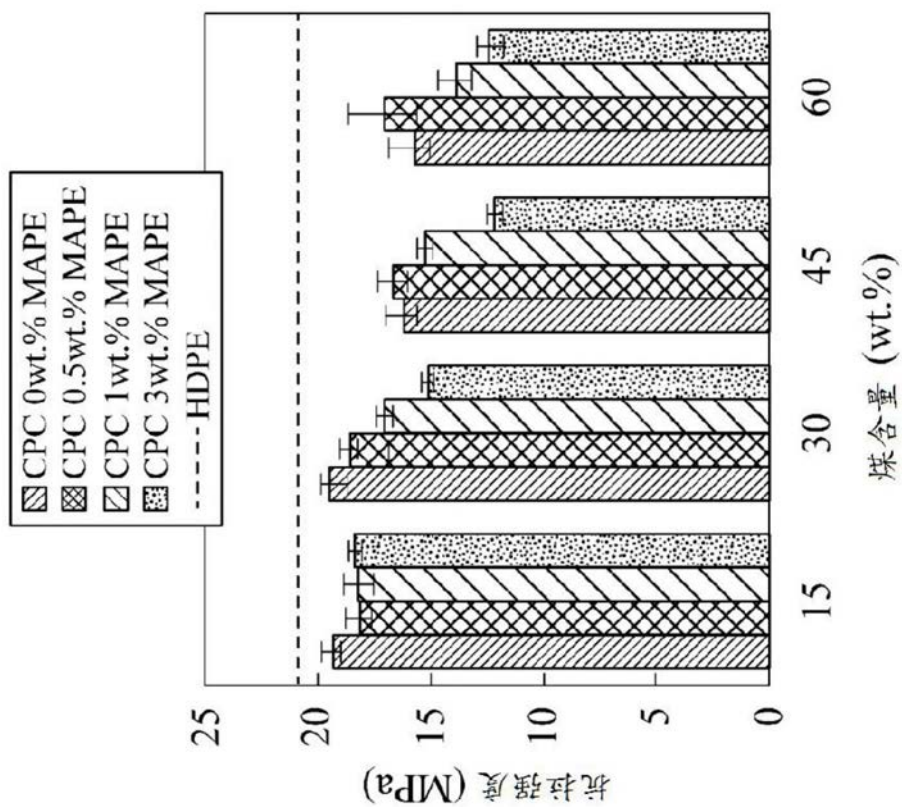


图16A

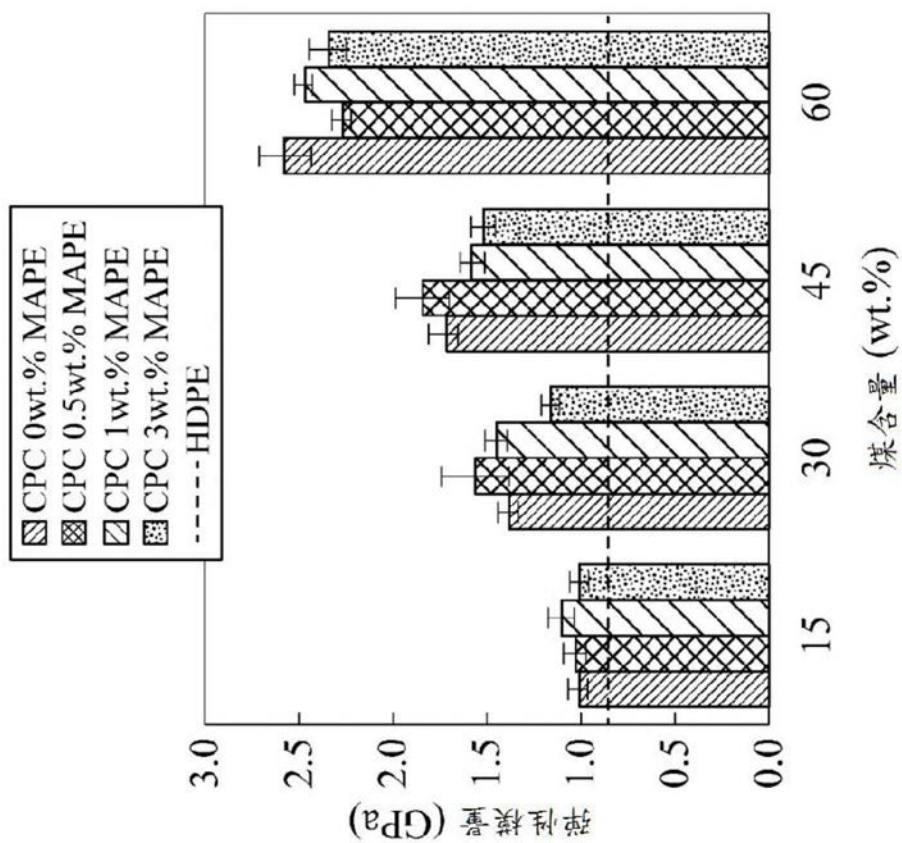


图16B

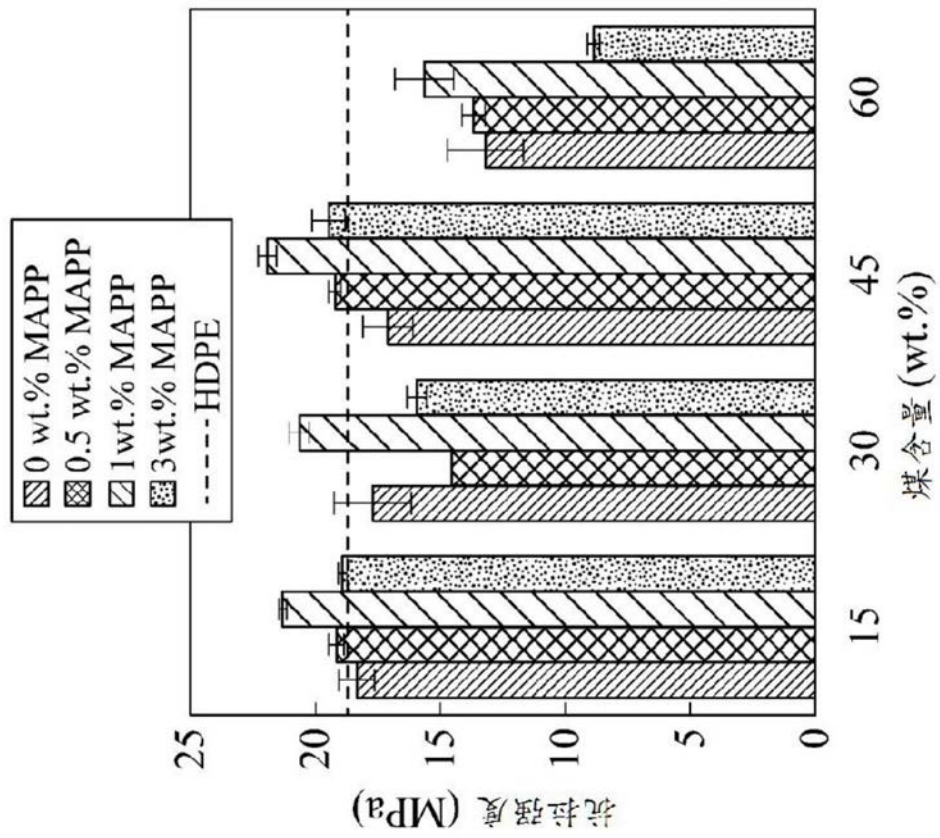


图17A

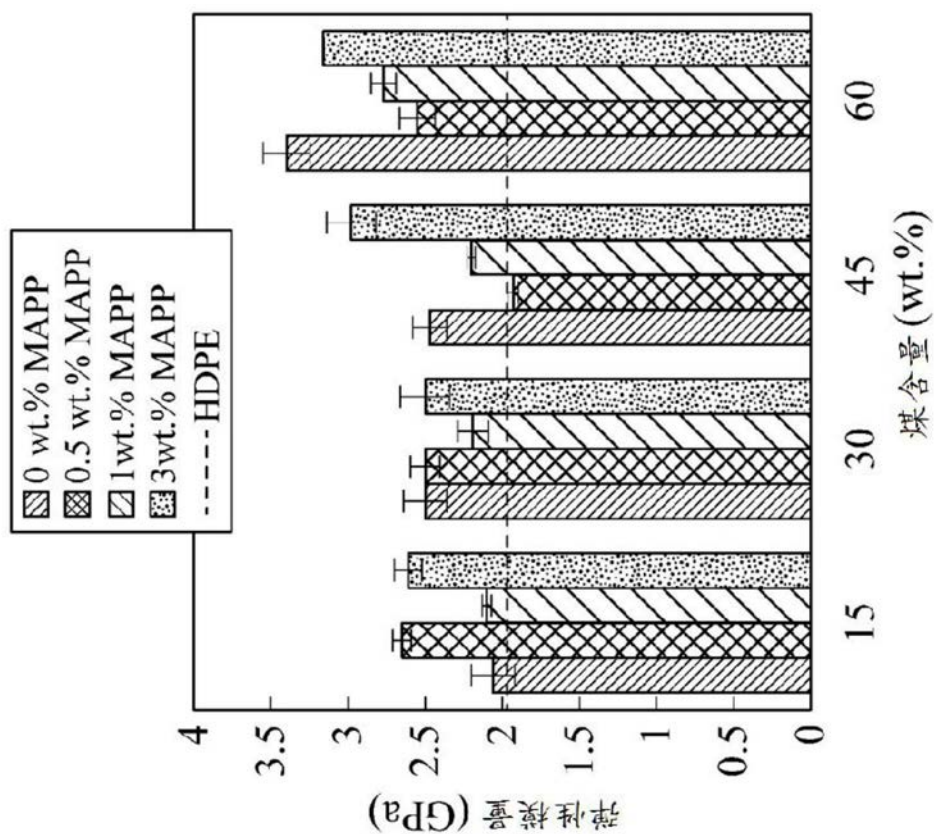


图17B

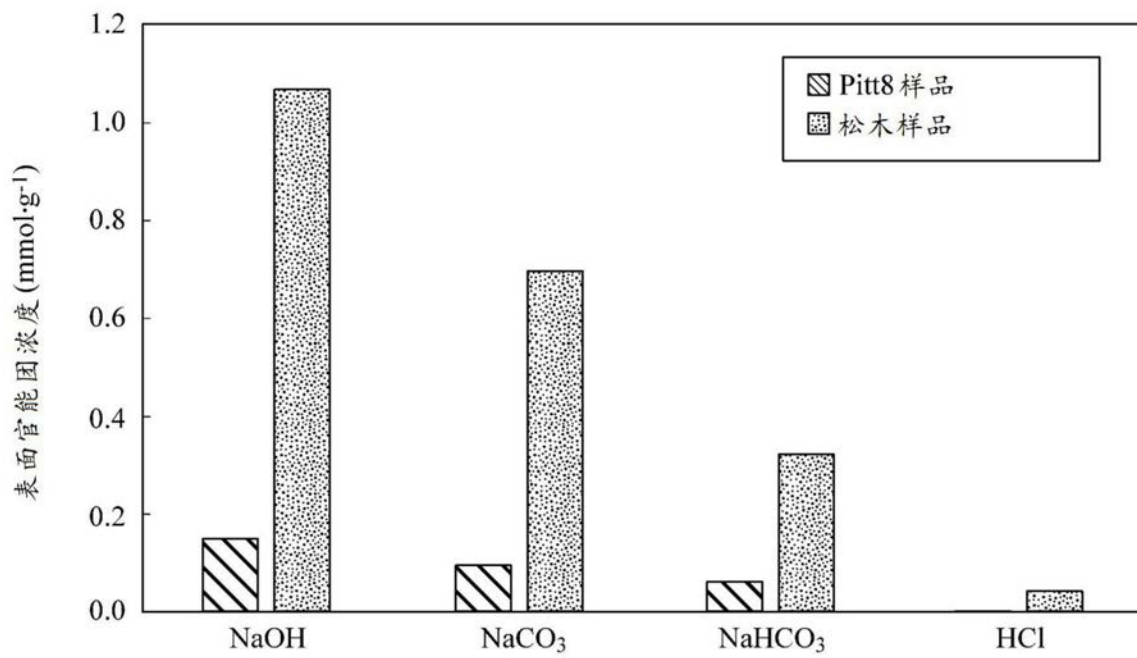


图18

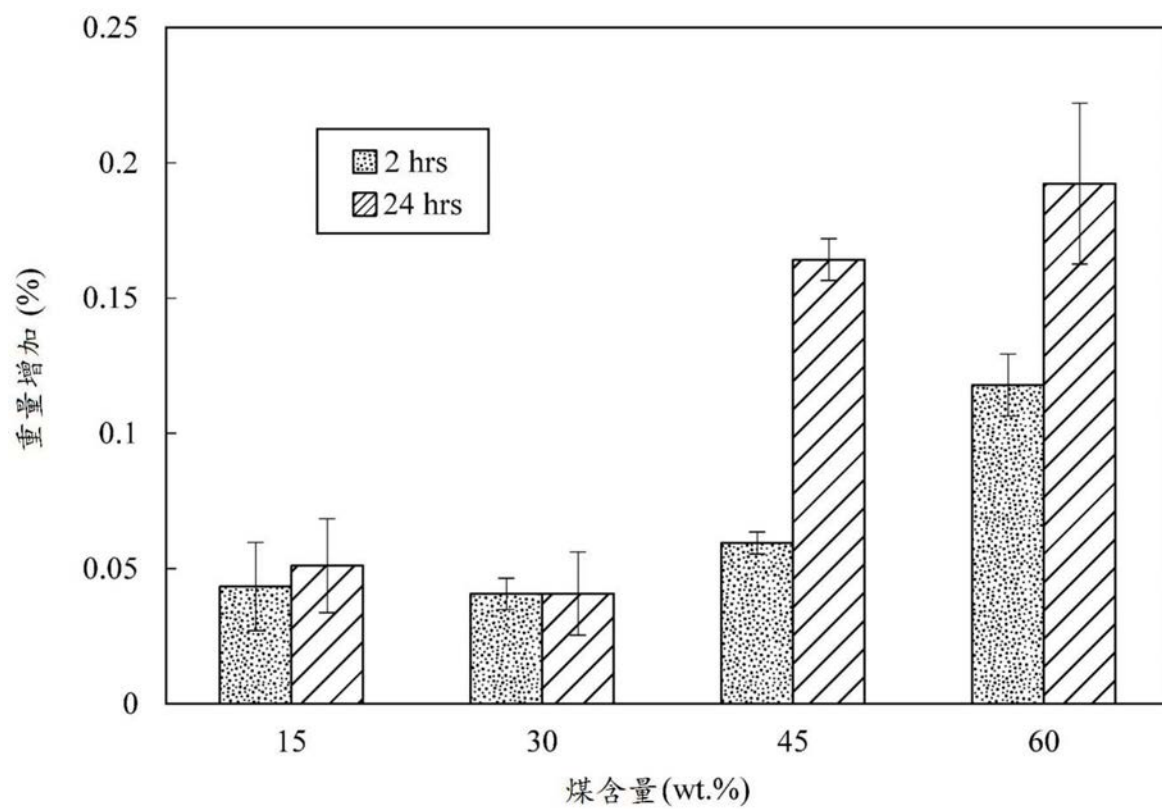


图19

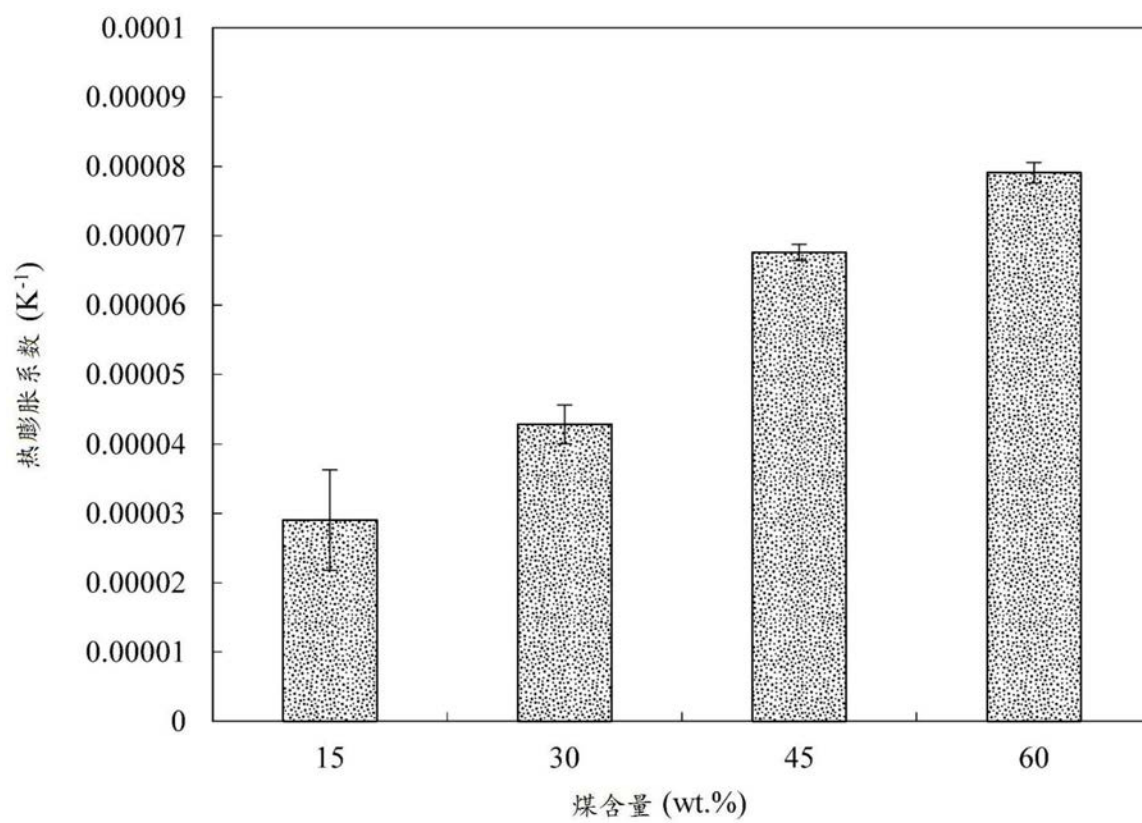


图20

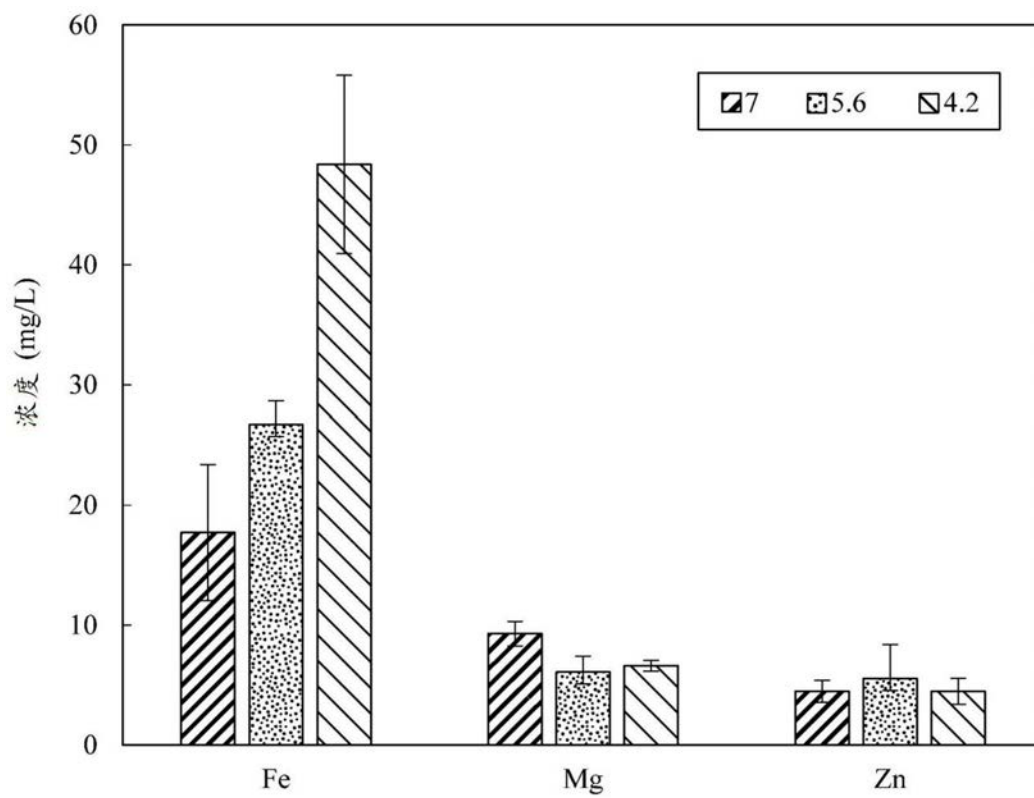


图21