

改性粉煤灰对建筑胶粘剂固化性能的研究

Study on the Effect of Modified Fly Ash on the Curing Performance of Building Adhesives

王庆敏

(武汉市汉阳市政建设集团有限公司, 湖北 武汉 430000)

摘要: 为提升建筑胶粘剂的力学性能, 同时减少粉煤灰对环境造成的污染, 提出将不同改性粉煤灰作为无机填料制作胶粘剂。结果表明: 胶粘剂的热流值随时间呈先增后减最终趋于 0 的变化特征, 而固化度则是呈先增大后逐渐稳定的变化特征; 掺入改性粉煤灰会导致胶粘剂的热流值和固化度略微降低, 且改性粉煤灰的填充量越大, 降低幅度越大; 60 °C 下的完全固化度相比 80 °C 时降低了 25.6%, 温度越高, 完成完全固化的时间越短; 粉煤灰胶粘剂的固化曲线符合 Kamal 模型, 改性粉煤灰胶粘剂的总反应级高于未改性粉煤灰胶粘剂的总反应级, 温度越高, 改性粉煤灰填充量越大, 总反应级越高; 当增大改性粉煤灰填充量后, 胶粘剂体系会逐渐由自催化化学控制向扩散控制转变, 因而改性粉煤灰的填充量不宜过高 (建议不超过 30 份)。

关键词: 改性粉煤灰; 胶粘剂; 热流值; 固化度; 填充量; Kamal 模型

中图分类号: TQ437.1; TU58 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-8249 (2024) 03-0045-05

DOI: 10.19860/j.cnki.issn1005-8249.2024.03.010

WANG Qingmin

(Wuhan Hanyang Municipal Construction Group Co., Ltd., Wuhan 430000, China)

Abstract: In order to improve the mechanical properties of building adhesives and reduce the environmental pollution caused by fly ash, it is proposed to use different modified fly ash as inorganic fillers to make adhesives. The results show that the heat flux value of the adhesive increases first, then decreases, and finally approaches 0 over time, while the curing degree shows a trend of increasing first and then gradually stabilizing; The addition of modified fly ash will slightly reduce the heat flow value and curing degree of the adhesive, and the larger the filling amount of modified fly ash, the greater the reduction; The complete curing degree at 60 °C decreased by 25.6% compared to 80 °C, and the higher the temperature, the shorter the time to complete the complete curing; The curing curve of the fly ash adhesive conforms to the Kamal model. The total reaction level of the modified fly ash adhesive is higher than that of the unmodified fly ash adhesive. The higher the temperature is, the greater the amount of modified fly ash is, and the higher the total reaction level is. However, when the amount of modified fly ash is increased, the adhesive system will gradually change from autocatalysis chemical control to diffusion control, so the amount of modified fly ash should not be too high. It is recommended not to exceed 30 phr.

Keywords: modified fly ash; adhesive; heat flux value; curing degree; filling amount; Kamal model

0 引言

燃煤电厂在生产运行过程中会产生大量的固体废弃物, 粉煤灰便是其中之一, 粉煤灰的堆积不仅会占用大量的土地资源, 而且还会对环境和地下水等造成严重的污染。虽然粉煤灰在许多领域应用比

作者简介: 王庆敏 (1981—), 男, 本科, 高级工程师, 研究方向: 市政工程。

收稿日期: 2023-05-15

材料科学

较广泛，但随着建筑市场的饱和、国家供给侧结构改革等政策的实施，粉煤灰的应用也受到了许多限制，因而有必要拓展粉煤灰在更多领域应用，从而提高粉煤灰的高附加值利用^[1-3]。

胶粘剂是建筑工程中必不可少的一种高分子材料，能够起到将基材和外加材料牢固粘接到一起的作用^[4-5]。目前最常用的建筑胶粘剂为环氧树脂系胶粘剂，该类型胶粘剂的粘接性能和力学强度十分优异，不仅可以解决混凝土中砂浆不可粘接的问题，也可以减轻水和盐对粘接界面产生的影响程度^[6]。但是，该类型胶粘剂也存在一些问题，一方面固化周期相对较短，无法满足实际工程施工需要，另一方面固化后的力学性能不能满足特定工程的需要，因此有必要对现有的胶粘剂进行改良。工业废渣（如粉煤灰、有机硅等）被证明是一种较好的表面改性材料，可以将工业废渣当做一种无机填料填充到胶粘剂中制得复合材料，不仅可以提高胶粘剂的固化性能，还能有效利用粉煤灰，降低胶粘剂的生产成本，减少工业废渣对环境的污染^[7]。陆希峰等^[8]开展了粉煤灰添加量对聚烯烃胶粘带防腐层力学性能的影响研究，得出当粉煤灰添加量为 15 份时，聚烯烃胶粘带的力学性能最佳。刘雁冰等^[9]利用低温固化无机有机杂化胶粘剂的制备及性能研究，然后研究了改性粉煤灰填充量对环氧树脂符合粘接剂性能的影响，并得出改性粉煤灰的最佳掺量为 30 份。

在环氧树脂胶粘剂体系基础上，利用不同材料对粉煤灰进行改性，然后制得改性粉煤灰建筑胶粘剂，并进行了固化动力学试验，以期能够提高粉煤灰的附加值利用和建筑胶粘剂固化性能提供借鉴。

1 试验概况

1.1 原材料

主要原材料包括双酚 A 型环氧树脂（在室温 25 ℃ 情况下黏度为 6~8 Pa·s，环氧值为 0.51、n 值约为 0.2）、聚酰胺（PA651）、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、KH570、油酸/三乙醇胺自制改性剂（改性剂 1）、硬脂酸/三乙醇胺改性剂（改性剂 2）、粉煤灰。粉煤灰平均粒径为 5 μm，最大吸湿率为 6.3 g/kg，最大吸水量为 720 g/kg，需水量比为 106%，主要化学成分见表 1。

表 1 粉煤灰主要化学成分

Table 1 Main chemical composition proportion of fly ash /%									
C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	SO ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O
2.75	45.6	40.8	2.61	1.89	1.84	1.75	0.63	0.55	0.11

1.2 粉煤灰改性方法

常用的粉煤灰改性方法分为干法改性和湿法改性两种^[10]，由于湿法改性耗时过长，而且对于试验条件的要求较高，因而采用干法改性粉煤灰。在对粉煤灰进行改性前，需要将粉煤灰放置在 150 ℃ 环境下干燥 10 h。粉煤灰改性主要分为以下三个步骤：（1）先将高速搅拌机在 110 ℃ 的环境下预热 0.5 h，然后将干燥好的粉煤灰加入高速搅拌机中，打开高速搅拌机，使粉煤灰在 1500 r/min 的转速下搅拌 10~15 min；（2）将搅拌机转速调整至 100 r/min，然后称取 3% 粉煤灰质量的 KH570 加入粉煤灰中，然后再将转速调至 1500 r/min 继续搅拌 10~15 min；（3）将转速降至 100 r/min，然后将自制的改性剂加入粉煤灰中，再次调高转速至 1500 r/min，搅拌 10~15 min，使粉煤灰与偶联剂得到充分地接枝。

1.3 胶粘剂制备

将改性前后的粉煤灰、双酚 A 型环氧树脂、PA651 和 DBP 等按照一定比例进行混合均匀，制得不同种类的建筑胶粘剂。胶粘剂制备方案见表 2。

表 2 胶粘剂制备方案

Table 2 Adhesive preparation plan						
材料 编号	粉煤灰种类	双酚 A 型 环氧树脂 /份	PA651 /份	DBP /份	填料 比例 /份	温度 /℃
1	不改性	100	40	5	10	80
2	KH570 改性	100	40	5	10	80
3	KH570 + 改性剂 1 改性	100	40	5	10	80
4	KH570 + 改性剂 2 改性	100	40	5	10	80
5	KH570 + 改性剂 2 改性	100	40	5	20	80
6	KH570 + 改性剂 2 改性	100	40	5	30	80
7	KH570 + 改性剂 2 改性	100	40	5	40	80
8	KH570 + 改性剂 2 改性	100	40	5	10	60

1.4 试验方法

采用 DSC 方法对制备的建筑胶粘剂进行热流变测试，测试流程为：（1）对制备好的胶粘剂进行真空脱泡处理；（2）采用药匙取 10 mg 左右的胶粘剂放入液体铝制坩埚中，然后将铝制坩埚密封；（3）将密封好的试样放入 DSC 测试仪中升温，升温速率为 10 ℃/min，待从室温升至 60/80 ℃ 后，开始进行固化反应测试，当放热曲线回到基线且基本保持不

变时可判定固化反应完全。

2 试验结果及分析

2.1 改性粉煤灰种类对固化性能影响

不同改性粉煤灰种类下胶粘剂的热流和固化度随时间变化曲线见如图 1 所示。随着时间的增加,热流 H_t 在 0~2 min 的短暂时间内有增长趋势,随后则是呈逐渐减小的变化特征,并最终达到平衡,且不同种类胶粘剂的平衡时间基本一致;固化度随时间增加呈逐渐增长的变化特征,在固化初期固化度的增长较为迅速,随后会逐渐趋于平缓,并最终趋于恒定,表明此时体系基本固化完成。相同时间下,不改性粉煤灰制作的胶粘剂热流值和固化度均大于改性粉煤灰制作的胶粘剂,但最终会趋于一致,固化完成后,采用 KH570 + 改性剂 2 改性粉煤灰制作的胶粘剂的固化度略低于其它三种胶粘剂。

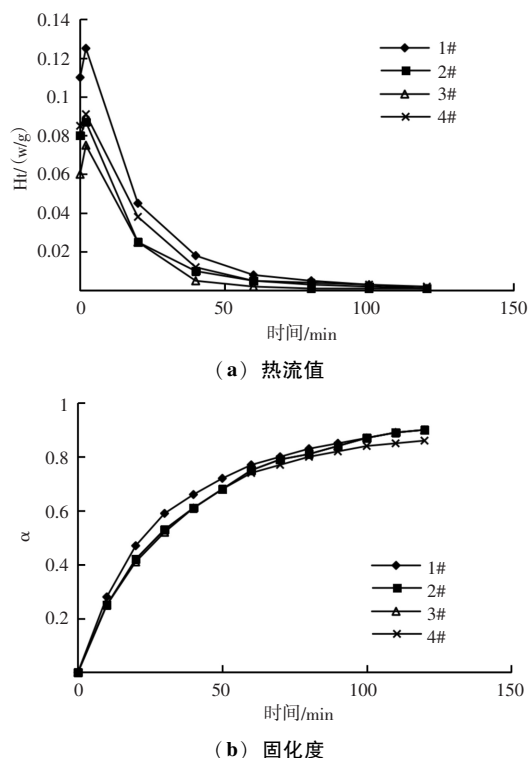


图 1 不同改性粉煤灰胶粘剂固化动力学参数变化曲线
Fig. 1 Changes in curing kinetics parameters of different modified fly ash adhesives

2.2 改性粉煤灰填充量对固化性能影响

不同改性粉煤灰填充量下胶粘剂的热流和固化度随时间变化曲线如图 2 所示。从图 2 中可知:热流值和固化度随时间的变化规律与 2.1 小节一致,这里

不再赘述;相同时间下,改性粉煤灰填充量越大,热流值越小,且进入平衡的时间越短,表明固化反应随着改性粉煤灰掺量的增加而逐渐加快;当完全固化后,改性粉煤灰掺量越多,固化度越小,当填料比例为 10 份时,完全固化度为 0.86;当填料比例为 20 或者 30 份时,完全固化度为 0.79;当填料比例为 40 份时,完全固化度仅为 0.67。这说明改性粉煤灰无机填料增加会影响体系的固化反应程度,因而无机填料掺量不宜过多,建议不超过 30 份。

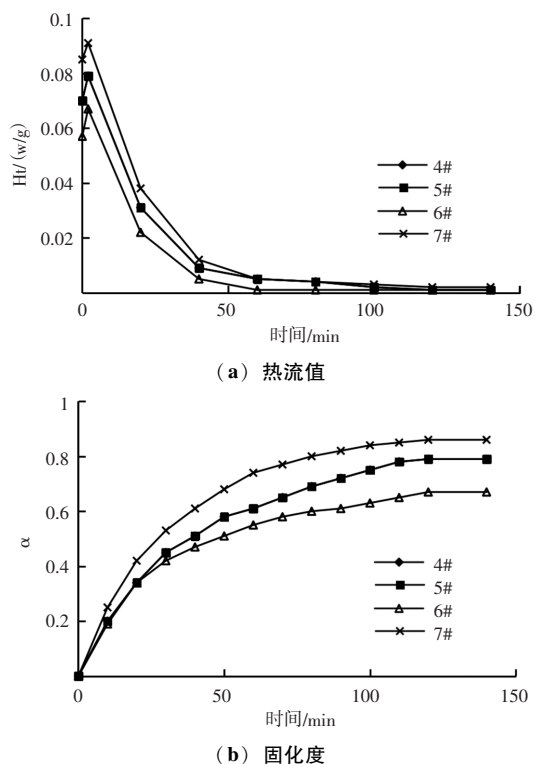
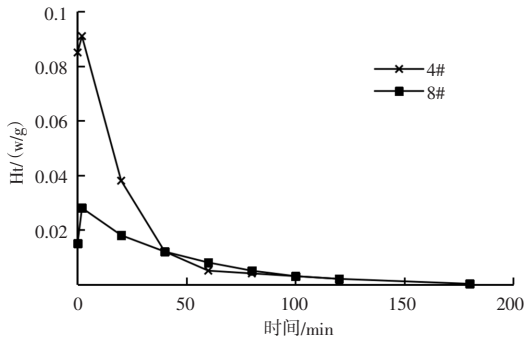


图 2 不同改性粉煤灰掺量胶粘剂固化动力学参数变化曲线
Fig. 2 Changes in curing kinetics parameters of adhesives with different modified fly ash contents

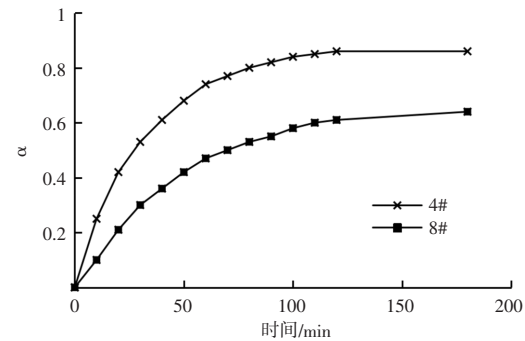
2.3 温度对固化性能影响

不同温度下胶粘剂的热流和固化度随时间变化曲线如图 3 所示。温度对胶粘剂的固化性能影响较大;温度越高,改性粉煤灰胶粘剂热流值越高,当温度为 80 ℃ 时,最高热流值可达 0.091 w/g;当温度为 60 ℃ 时,最高热流值仅为 0.028 w/g,且后者完全固化的时间要比前者高出 1/3;温度越高,相同时间内改性粉煤灰胶粘剂固化度越高,完全固化后的固化值也越大,80 ℃ 和 60 ℃ 完全固化度分别为 0.86 和 0.64,后者相比前者的完全固化度降低了约 25.6 %。

材料科学



(a) 热流值



(b) 固化度

图3 不同温度下改性粉煤灰掺量胶粘剂固化动力学参数变化曲线
Fig. 3 Changes in curing kinetics parameters of modified fly ash content adhesive at different temperatures

3 固化动力学模型

根据已有研究经验,环氧树脂体系胶粘剂的固化动力学过程符合 Kamal 模型:

$$da/dt = (k_1 + k_2 a^m)(1 - a)^n \quad (1)$$

式中: k_1 和 k_2 为固化反应速率常数,均遵循 Arrhenius 方程; a 为固化度; t 为固化反应时间, min; m 和 n 为反应级数。

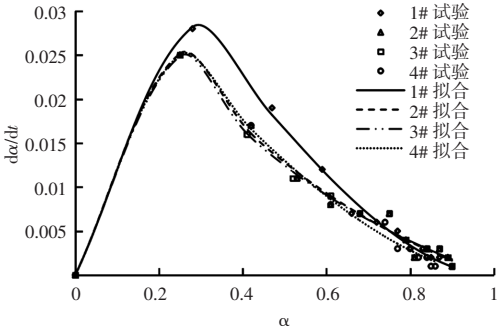
利用 Kamal 模型对 8 组试验数据进行拟合,得到了 8 组试验的 Kamal 模型各项参数,结果见表 3。对于固化反应速率参数, k_1 远小于 k_2 , 后者比前者大约 1 个数量级,表明环氧树脂体系胶粘剂的固化反应主要集中于自催化;与此同时,改性粉煤灰胶粘剂的总反应级 ($m + n$) 大于未改性粉煤灰胶粘剂的总反应级,随着改性粉煤灰掺量的增加,体系的总反应级越大。这表明改性剂在其中起到了催化剂的作用;但是当温度由 80 ℃ 降至 60 ℃ 后,总反应级从 2.86 降至 2.23,表明温度也能对胶粘剂的固化起到催化作用。

表 3 等温固化动力学参数

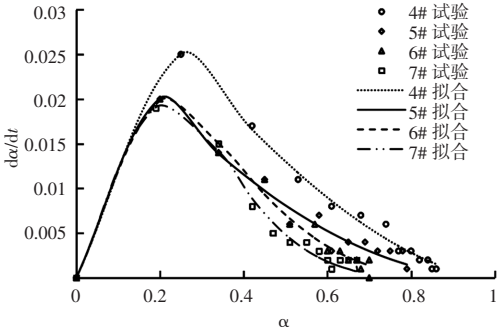
Table 3 Isothermal curing kinetic parameters

材料编号	$k_1 / (\times 10^3)$	$k_2 / (\times 10^3)$	m	n	$m + n$
1	9.8	36	0.16	2.30	2.46
2	3.0	30	0.14	2.72	2.86
3	1.3	30	0.16	3.14	3.30
4	5.2	31	0.17	2.69	2.86
5	5.0	35	0.21	3.55	3.76
6	4.5	26	0.17	3.65	3.82
7	3.7	20	0.09	3.75	3.84
8	1.1	12.4	0.03	2.20	2.23

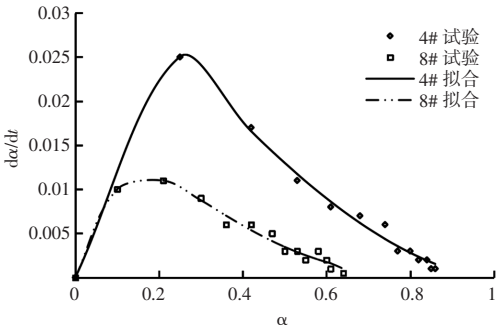
从图 4 中可知: 当在 80 ℃ 等温固化环境下, 填充相同量不同种类粉煤灰胶粘剂的试验数据与 Kamal 模型拟合数据吻合度较高, 相关系数 $R^2 > 0.95$, 故



(a) 粉煤灰种类



(b) 粉煤灰掺量



(c) 温度

图 4 不同因素对试验数据与 Kamal 模型拟合数据吻合度的影响
Fig. 4 The influence of different factors on the fit between experimental data and Kamal model fitting data

1~4 试验组全程均遵循自催化模型。但是当增加改性粉煤灰用量后,固化度 α 从 0.4 开始,试验数据与 Kamal 模型拟合数据的吻合度变差,表示从此开始体系不再遵循自催化模型,将逐渐由化学控制向扩散控制转变,这主要是由于改性粉煤灰掺量增加后体系的黏度会增大所导致;当温度由 80 °C 降至 60 °C 后,试验数据与 Kamal 模型拟合数据的吻合度也会降低,表明在一定程度上也会由化学控制向扩散控制转变。

4 结论

利用不同种类改性粉煤灰对环氧树脂胶粘剂开展固化性能对比试验,得出如下结论:

(1) 随着时间的增加,胶粘剂的热流值呈先增大后减小并最终趋于 0 的变化特征,固化度则是呈先增大后逐渐稳定的变化特征。

(2) 改性粉煤灰胶粘剂的热流值和固化度略小于不改性粉煤灰胶粘剂,随着改性粉煤灰填充量的增加,胶粘剂的热流值和固化度逐渐减小,温度越高,胶粘剂的固化度和热流值越大。

(3) 胶粘剂的固化曲线符合 Kamal 模型,改性粉煤灰胶粘剂的总反应级高于未改性粉煤灰胶粘剂的总反应级,温度越高,改性粉煤灰填充量越大,总反应级越高。

(4) 当增大改性粉煤灰填充量或者降低温度时,均会导致试验数据与 Kamal 模型拟合数据的吻合度

降低,体系将从自催化化学控制向扩散控制转变。

参 考 文 献

- [1] 向杰,黎建宏,王桂芳,等. 从粉煤灰中提取白炭黑及其硅烷偶联剂改性工艺研究 [J]. 硅酸盐通报, 2023, 42 (3): 989-1000.
- [2] 白林,许玮. 微波化学法改性粉煤灰的工艺及吸附性能研究 [J]. 化工管理, 2022, No. 651 (36): 152-155.
- [3] 齐立强,周紫薇,李晶欣,等. 改性粉煤灰吸附甲苯的实验研究 [J]. 粉煤灰综合利用, 2022, 36 (4): 60-63, 139.
- [4] 邓正云,谭占进,张建,等. 建筑混凝土胶粘剂的制备及其性能 [J]. 化学与粘合, 2023, 45 (2): 124-127, 154.
- [5] 林永华. 建筑表面胶粘剂结合层防水性研究 [J]. 中国胶粘剂, 2022, 31 (9): 42-47.
- [6] 万爱国. 环氧树脂胶粘剂在建筑设计中的应用 [J]. 粘接, 2022, 49 (7): 41-44.
- [7] 曾柳惠,曹有名,何伟光. 有机硅改性聚氨酯/环氧树脂胶粘剂的性能研究 [J]. 材料研究与应用, 2022, 16 (3): 438-441.
- [8] 陆希峰,满杰,张晓丽,等. 粉煤灰对聚烯烃胶粘带防腐层的补强性能研究 [J]. 山东科学, 2020, 33 (2): 40-45.
- [9] 刘雁冰,刘付永,乔昭毓,等. 改性粉煤灰作为填料的复合粘结剂固化动力学研究 [J]. 化工新型材料, 2020, 48 (10): 180-185.
- [10] 孟晓静,陈华. 粉煤灰改性方法及机理的研究进展 [J]. 广州化工, 2022, 50 (9): 20-22.
- [11] KAMAL M R. Thermoset characterization for moldability analysis [J]. Polym Eng Sci, 1974, 14 (3): 231-239.
- [12] SOUROUR S, KAMAL M R. Differential Scanning Calorimetry of epoxy cure: Isothermal Cure kinetics [J]. Thermochimica Acta, 1976, 14 (1): 41-59.

E - mail: fmhzhly@163.com