

文章编号:1674-2869(2017)06-0611-05

# 磷石膏改性及其在高分子材料中的应用

张杰<sup>1</sup>, 邹洪涛<sup>1</sup>, 毛海立<sup>1</sup>, 周骏宏<sup>1</sup>, 张泽强<sup>2</sup>

1. 黔南民族师范学院化学化工学院, 贵州 都匀 558000;
2. 武汉工程大学资源与土木工程学院, 湖北 武汉 430074

**摘要:** 磷石膏的综合利用不仅能解决磷石膏的堆放问题而且还能解决环境污染的问题. 磷石膏改性及其在 高分子材料的应用是当前研究热点之一. 本文介绍了磷石膏预处理包括超声改性、有机改性及聚合物接枝改性等;探讨了磷石膏/高分子复合材料的制备方法,有熔融共混、溶液原位聚合、热压成型及本体聚合;讨论了磷石膏/高分子复合材料的结构、力学性能、结晶性能、导电性能及吸湿性能;最后对复合材料的应用前景及发展方向进行了展望. 磷石膏在 高分子材料中应用研究将成为解决磷石膏问题的有效途径之一.

**关键词:** 磷石膏;改性;高分子材料;复合材料

中图分类号:TQ314 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2017.06.015

## Modification of Phosphogypsum and Its Application in Polymer Materials

ZHANG Jie<sup>1</sup>, ZOU Hongtao<sup>1</sup>, MAO Haili<sup>1</sup>, ZHOU Junhong<sup>1</sup>, ZHANG Zeqiang<sup>2</sup>

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiannan Normal University for Nationalities, Duyun 558000, China;
2. School of Resource and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** To solve the phosphogypsum accumulation and the environmental pollution, the comprehensive utilization of phosphogypsum can be used phosphogypsum modification and its application in polymer materials is one of the current research hotspots. In this study, the phosphogypsum pretreatment technologies were introduced including ultrasound modification, organic modification and polymer grafting modification, etc., and the preparation methods of phosphogypsum-polymer composite such as melt blending, in situ polymerization, extrusion molding and bulk polymerization were discussed. The structure, mechanical properties, crystallization properties, conductivity and moisture absorption performance of phosphogypsum-polymer composites were also analyzed. Finally, we provide an outlook for the application prospect and development direction of composite materials. It is expected that the application of phosphogypsum in polymer material would be one of the effective ways to solve the problem of phosphorus gypsum.

**Keywords:** phosphogypsum; modification; polymer materials; composite materials

磷石膏(phosphogypsum, PG)是采用湿法生产磷酸过程中排放的工业副产物,每生产1 t磷酸约产生4.5 t~5 t磷石膏.随着磷肥业的发展,磷石膏的排放量日益增大.目前我国磷石膏累计堆放量

超过2.5亿吨,年排放量超过5 000万吨,尽管磷石膏利用途径比较多,但资源化利用率仅为30%左右.由于磷石膏含有 $P_2O_5$ 、F<sup>-</sup>及游离酸、有机物等物质,任意排放会对环境造成一定的污染;设置堆

收稿日期:2017-04-19

基金项目:陕西省教育厅自然科学基金(16JK2240);贵州省科技支撑项目(黔科合支撑[2017]2017);黔南民族师范学院高分子材料功能化产学研基地项目(Qnsyk201604);黔南民族师范学院高层次人才项目(qnsyrc201615)

作者简介:张杰,博士,副教授. E-mail:tangjiuz@163.com

引文格式:张杰,邹洪涛,毛海立,等.磷石膏改性及其在 高分子材料中的应用[J].武汉工程大学学报,2017,39(6):611-615.

ZHANG J, ZOU H T, MAO H L, et al. Modification of phosphogypsum and its application in polymer materials [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(6): 611-615.

场,不仅占地多、投资大、堆澄费用高,对堆场的地质条件要求高,而且长期堆积还会污染地表水及地下水<sup>[1-3]</sup>。

因此,探索磷石膏的综合利用新技术具有重要意义.文献调研发现,磷石膏主要应用于水泥、新型建筑材料等传统行业,并且已形成了一定的规模,但均属初级利用,技术含量低.近年来科学家在磷石膏的综合应用方面做了很多尝试,尤其是把磷石膏做为无机填料制备磷石膏/高分子复合材料.聚合物基体主要有聚丙烯(polypropylene, PP),聚乙烯醇(poly(vinyl alcohol), PVA),聚乙烯(polyethylene, PE),聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methyl methacrylate), PMMA),聚丙烯酰胺(polyacrylamide, PAM)及聚乙二醇(poly(ethylene glycol), PEG)等<sup>[4-6]</sup>,该方面的研究主要包括磷石膏的改性、磷石膏/高分子复合材料的制备方法、复合材料的结构及性能等.

## 1 磷石膏的预处理

### 1.1 超声改性

无水硫酸钙晶须(anhydrous calcium sulfate whisker, ACSW)超声改性工艺操作简单、成本低廉,而且对PP/CSW复合材料具有很好的 $\beta$ 成核效果.刁梦娜等<sup>[7]</sup>用超声波对ACSW进行改性.具体做法是将ACSW分散于无水乙醇中,超声处理40 min,在50℃下烘干备用.

### 1.2 有机改性

常采用硅烷偶联剂、酞酸酯偶联剂和有机酸对磷石膏进行有机改性.石文建等<sup>[8]</sup>采用硅烷偶联剂KH570对磷石膏晶须进行表面改性.考察了改性时间、改性温度、改性剂用量等条件对磷石膏晶须的表面改性影响,并分析了KH570对磷石膏晶须改性作用机理.结果表明:KH570的用量为磷石膏晶须质量的5%,在50℃改性80 min时,可以获得最佳的改性效果.由红外光谱分析可知羟基与KH570在磷石膏晶须表面发生了化学键的作用,这种化学键的改性使得磷石膏晶须与高分子基体有很好的相容性.图1为硅烷偶联剂改性前后晶须的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图.

### 1.3 羟基磷石膏的制备及溴化

Mousa等<sup>[9]</sup>使用氨溶液调整pH值,将废弃磷石膏与磷酸在碱性介质反应使之转化为纳米羟基磷灰石(nano-hydroxy apatite, HAP).采用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪、红外光谱(infrared

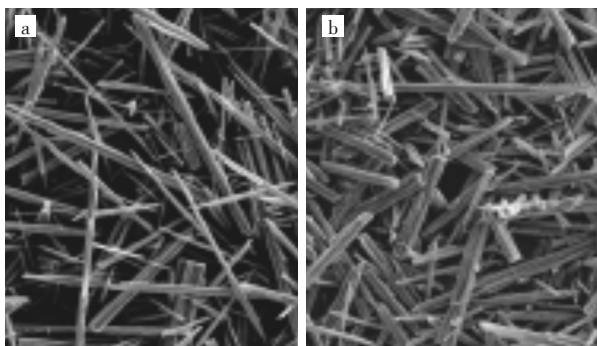


图1 (a)改性前和(b)改性后磷石膏晶须的SEM图  
Fig. 1 SEM images of (a) unmodified and (b) modified phosphogypsum whisker

spectroscopy, IR)仪表征HAP结构前后变化,研究了纳米HAP的热行为.利用透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)和扫描电子显微镜表征纳米粒子的大小和形态.结果表明,从废弃磷石膏中成功地制备了HAP纳米晶体.

羟基磷石膏的溴化处理主要是对其表面改性,使其有溴端基,从而可以原子转移自由基聚合反应(atom transfer radical polymerization, ATRP)接枝聚合物.这是笔者目前的主要研究方向,具体做法是将羟基磷石膏浸泡在去离子水中,加入适量2-溴代异丁酰溴,缓慢滴加NaOH溶液,反应一段时间,过滤洗涤,得到溴化磷石膏,如图2所示.

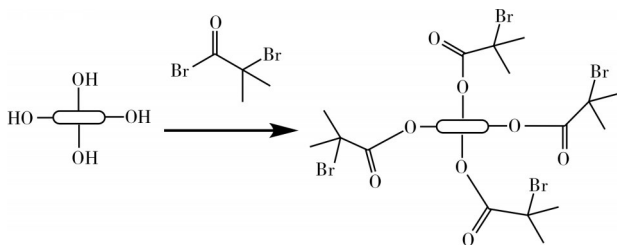


图2 羟基磷石膏的溴化原理示意图  
Fig. 2 Bromiding principle diagram of hydroxyl phosphogypsum

### 1.4 羟基磷石膏及PEG改性

Denev等<sup>[10]</sup>将羟基磷石膏及PEG置于水中,充分搅拌180 min,过滤沉淀,研磨成粉状备用.利用PEG与羟基磷石膏之间强烈的氢键作用提高与聚合物之间的相容性.

## 2 磷石膏/高分子复合材料的制备方法

### 2.1 熔融共混

Verbeek等<sup>[11]</sup>研究了树脂用量、磷石膏用量及磷石膏粒度与粒度分布对磷石膏/聚合物复合材料的力学性能影响.发现50%(质量分数)树脂的磷

石膏/聚合物复合材料的强度与纯聚合物的强度相比有了很大的提高,而复合材料的密度却较小,这种质轻强度高的复合材料将会有广阔的应用前景.

2.2 溶液原位聚合

以溴化磷石膏为引发剂,以溴化亚铜为催化剂,以五甲基二乙烯基三胺( $N,N,N',N'',N''$ -pentamethyldiethylenetriamine, PMDETA)为催化剂配体,以苯乙烯(St)为聚合单体,以甲苯为溶剂,使 ATRP 溶液聚合,如图 3 所示.

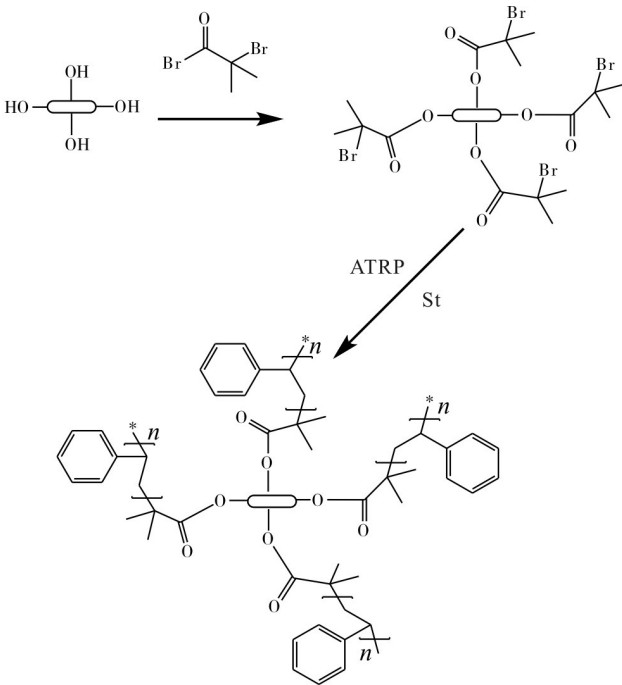


图3 磷石膏 ATRP 溶液原位聚合的磷石膏/聚苯乙烯复合材料

Fig. 3 Phosphogypsum-polystyrene composite materials made via in situ ATRP process

2.3 热压成型

张晖等<sup>[12]</sup>将 40 ℃下烘干处理的磷石膏与聚丙烯颗粒混合后,再添加少量液体石蜡,经过热压成型制备了磷石膏/聚丙烯复合材料.结果表明,磷石膏/聚丙烯复合材料密度和弯曲强度随磷石膏掺量增加而增大,复合材料表现出了较好的耐水性.

2.4 本体聚合

Tazawa<sup>[13]</sup>将 3 种晶型的磷石膏置于容器中,加入甲基丙烯酸甲酯及偶氮二异丁腈,电动搅拌,60 ℃自由基聚合 20 h,得到磷石膏/聚甲基丙烯酸甲酯复合材料.

3 磷石膏/高分子复合材料性能

3.1 结构及力学性能

石文建等<sup>[8]</sup>研究了磷石膏硅烷偶联剂改性前后的结构,XRD 表征如图 4 所示,改性后磷石膏晶须的晶格发生了改变,晶格变得更紧密.

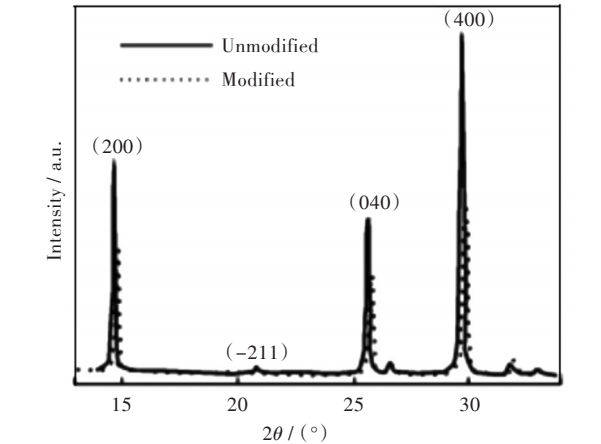


图4 改性前后磷石膏晶须的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of modified and unmodified phosphogypsum whisker

石文建等<sup>[8]</sup>研究了磷石膏/PP 复合材料的力学性能,如表 1 所示.研究发现硅烷偶联剂的使用增加了磷石膏晶须自身的完整度,并改善了 PP 与磷石膏晶须的相容性和物理缠结程度,改性后的磷石膏晶须/PP 复合材料的弯曲强度和冲击强度均有所提高.王博等<sup>[14]</sup>研究磷石膏/PP 复合材料也得到了类似的规律.

3.2 结晶性能

刘江等<sup>[15]</sup>研究了磷石膏/PP 复合材料的结晶行为,发现磷石膏起到成核促进剂的作用使得复合材料的结晶速度大幅度的提高.

表1 磷石膏晶须/PP 复合材料力学性能				
Tab. 1 Mechanical propeties of phosphogypsum whisker /PP composite materials				
磷石膏晶须	弯曲强度	缺口冲击强度	断裂伸长率	拉伸强度
phosphogypsum whisker	bending strength / MPa	notch impact strength / (kJ·m <sup>-2</sup> )	elongation at break / %	tensile strength / MPa
纯 PP	30.4	3.69	58	21.8
改性磷石膏晶须/PP	31.6	4.64	217	19.5
未改性磷石膏晶须/PP	31.1	3.90	75	20.4

3.3 导电性能

Treinyte 等<sup>[16]</sup>研究磷石膏/PVA 复合材料的导电性能. 图 5 为磷石膏/PVA 复合材料的导电性能, 从图 5 看出随着磷石膏加入量的提高, 复合材料的导电性能也随之提高, 可以达到 10 mS/cm.

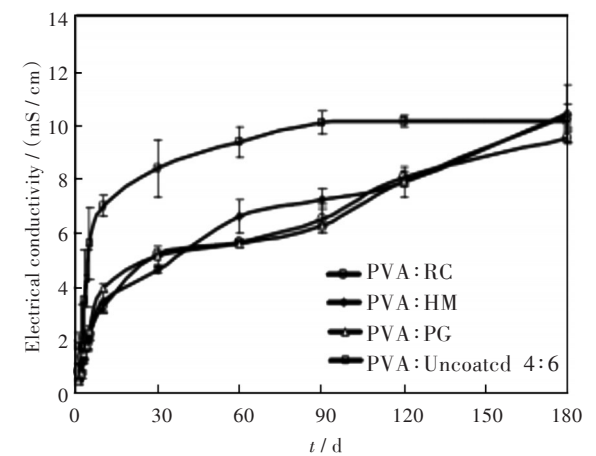


图 5 在蒸馏水中不同时间下没有封装以及 PVA 复合薄膜封装肥料的导电性, 复合薄膜材料为 PVA 与谷壳、油菜籽饼及磷石膏( $m(\text{PVA}):m(\text{填料})=4:6$ )

Fig. 5 Electrical conductivities of the uncoated fertilizers and those coated by films of the composites of PVA with horn meal rapeseed cake and phosphogypsum in distilled water as a function of time ( $m(\text{PVA}):m(\text{fille})=4:6$ )

3.4 吸湿性能

Treinyte 等<sup>[16]</sup>研究磷石膏/PVA 复合材料的吸湿性能, 如图 6 所示. 从图 6 可以看出 1 d~2 d 内复合材料的吸湿性能快速增大, 当达到 8 d 以后, 吸湿性能基本达到平稳, 源于复合材料的吸湿性能达到了饱和.

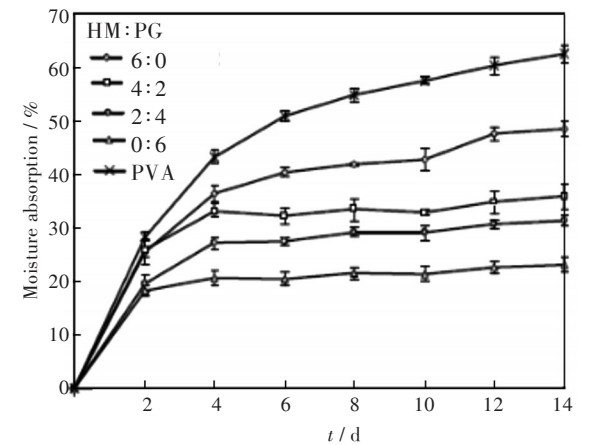


图 6 磷石膏/PVA 复合材料的吸湿性能

Fig. 6 Moisture absorption of phosphogypsum/PVA composite materials

4 前景展望

1) 可以对磷石膏进行改性, 制备纳米羟基磷

石膏, 羟基 HAP 经有机改性与高分子基体有较好相容性.

2) 可以充分利用磷石膏耐高温、耐化学腐蚀、强度高、韧性好, 且价格低廉、易进行表面处理、与聚合物亲和力强等特点, 制备磷石膏/高分子复合材料, 复合材料具有较好的机械性能和耐高温等性能.

相信随着研究的进一步深入, 磷石膏将会越来越多的用于制备磷石膏/高分子复合材料, 各类综合性能优异的复合材料将被开发出来, 磷石膏的综合利用率得到进一步提高.

参考文献:

[1] TIAN T, YAN Y, HU Z H, et al. Utilization of original phosphogypsum for the preparation of foam concrete [J]. Construction and Building Materials, 2016, 115: 143–152.

[2] ZHANG D Y, LUO H M, ZHENG L W, et al. Utilization of waste phosphogypsum to prepare hydroxyapatite nanoparticles and its application towards removal of fluoride from aqueous solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 241/242: 418–426.

[3] SINGH M, GARG M. Study on anhydrite plaster from waste phosphogypsum for use in polymerised flooring composition [J]. Construction and Building Materials, 2005, 19(1): 25–29.

[4] SAADAOUI E, GHAZEL N, ROMDHANE C B, et al. Phosphogypsum: potential uses and problems—a review [J]. International Journal of Environmental Studies, 2017, 74(7): 558–567.

[5] MECI N, KHIARI R, AMMAR M, et al. Preparation and application of Tunisian phosphogypsum as fillers in papermaking made from Prunus amygdalus and Tamarisk sp [J]. Powder Technology, 2017, 312: 287–293.

[6] ZHOU J, SHENG Z M, LI T T, et al. Preparation of hardened tiles from waste phosphogypsum by a new intermittent pressing hydration [J]. Ceramics International, 2017, 42(6): 7237–7245.

[7] 刁梦娜, 杨成志, 邱学剑, 等. 超声改性无水硫酸钙晶须对聚丙烯等温结晶行为的影响 [J]. 塑料科技, 2014, 42(8): 29–32.

DIAO M N, YANG C Z, QIU X J, et al. Study on the isothermal crystallization behavior of PP composites filled with ultrasound treated anhydrous calcium sulfate whisker [J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42 (8): 29–32.

[8] 石文建, 刘忠进, 赖寒, 等. 磷石膏晶须表面改性及其

在 PP 中初步应用[J]. 塑料工业, 2012, 40 (7) : 104-107.

SHI W J, LIU Z J, LAI H, et al. Surface modification of phosphogypsum whisker and its preliminary application in PP [J]. China Plastics Industry, 2012, 40 (7) : 104-107.

[9] MOUSA S, HANNA A. Synthesis of nano-crystalline hydroxyapatite and ammonium sulfate from phosphogypsum waste[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(2):823-828.

[10] DENEV Y G, DENEV G D, POPOV A N. Surface modification of phosphogypsum used as reinforcing material in polyethylene composites [J]. Journal of Elastomers & Plastics, 2009, 41(2):119-132.

[11] VERBEEK C J R, DU PLESSIS B J G W. Density and flexural strength of phosphogypsum-polymer composites [J]. Construction and Building Materials, 2005, 19 (4):265-274.

[12] 张晖, 马玉莹, 苏亚兰, 等. 磷石膏/聚丙烯复合材料制备[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(5):61-66.

ZHANG H, MA Y Y, SU Y L, et al. Preparation of phosphogypsum/polypropylene composites [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35 (5) : 61-66.

[13] TAZAWA E I. Effect of self stress on flexural strength of gypsum-polymer composites [J]. Advanced Cement Based Materials, 1998, 7(1):1-7.

[14] 王博, 邹榕, 刘洪杰, 等. 磷石膏制备高分子填料的工业化生产探索[J]. 四川化工, 2010, 13(2):30-32.

WANG B, ZOU R, LIU H J, et al. Exploring the approach of industrialization producing of phosphogypsum as the macromolecule stuffing [J]. Sichuan Chemical Industry, 2010, 13(2):30-32.

[15] 刘江, 石文建, 刁梦娜, 等. 磷石膏晶须/PP 复合材料的结构与性能研究[J]. 塑料科技, 2013, 41(5) : 71-74.

LIU J, SHI W J, DIAO M N, et al. Research on structure and performance of PSW/PP composites [J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(5):71-74.

[16] TREINYTE J, GRAZULEVICIENE V, OSTRAUSKAITE J. Biodegradable polymer composites with nitrogen and phosphorus-containing waste materials as the fillers [J]. Ecological Chemistry & Engineering S, 2014, 21(3):515-528.

本文编辑: 苗 变