

Г. П. ОВЧИННИКОВА, М. Х. БИЧУРИН,  
С. Е. АРТЕМЕНКО

## ВЛИЯНИЕ СЛАНЦЕВОЙ ЗОЛЫ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

G. OVCHINNIKOVA, M. BICHURIN, S. ARTYOMENKO

## INFLUENCE OF SHALE ASH ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS

Наполнители играют важную роль в производстве полимерных композиционных материалов (ПКМ), так как обеспечивают снижение их стоимости, а в ряде случаев придают нужные свойства. В качестве наполнителей ПКМ используются различные органические и минеральные продукты, среди которых широко применяются дисперсные, такие, как мел, каолин, тальк и др. Однако такие наполнители подчас весьма дефицитны или требуют специальной подготовки перед использованием. Вместе с тем при сгорании горючих сланцев образуется значительное количество минеральной зольной части, которая может стать ценным наполнителем.

Сланцевая зола отличается низкой стоимостью ( $\sim 3$  р/т), не требует предварительной подготовки (измельчения, фракционирования, сушки). Утилизация золы в качестве наполнителя — положительный экологический фактор, поскольку способствует уменьшению загрязнения окружающей среды при открытом хранении золы, ведь в золоотвалы одного только предприятия ее поступает до 80 тыс. т в год. К тому же разрыв между ценами на наполнители и полимеры в последние годы постоянно увеличивается, так что экономическая целесообразность использования дешевых наполнителей типа сланцевой золы становится все более очевидной.

В публикуемой статье рассматриваются возможности и эффективность использования сланцевой золы в качестве наполнителя ПКМ и оценивается ее влияние на формирование структуры и свойств ПКМ.

В качестве объектов исследования были использованы:

- сланцевая зола-унос, образующаяся при сжигании сланца, отобранная с электрофильтров Сыранской ТЭЦ;
- полимерные связующие: термопластичные — ПВХ и терморезистивные — СФ-342А.

Установлено, что сланцевая зола отвечает основным требованиям, предъявляемым к дисперсным наполнителям ПКМ [1]: форма, размер частиц, распределение их по размерам, характер упаковки и т. д.

При помощи и оптического микроскопа определены форма и размеры частиц золы. По форме они ближе всего к сфере (рис. 1), причем на поверхности частиц просматривается множество сквозных и закрытых пор, которые образуются при выгорании органической части сланца в процессе сжигания. Преимущественные размеры зольных частиц 40...100 мкм. (рис. 2) — наиболее оптимальный для частиц дисперсных наполнителей.





Рис. 1. Структура композиционного материала: 1 — частица золы, 2 — полимерная матрица

Fig. 1. Composite material structure: 1 — ash particle, 2 — polymeric matrix

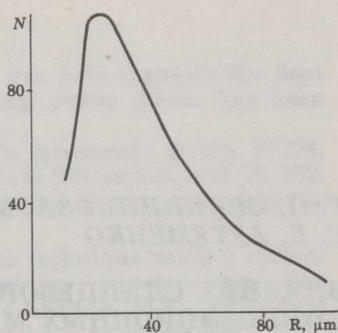


Рис. 2. Гранулометрический состав сланцевой золы

Fig. 2. Shale ash grain composition

Поскольку невозможно строго охарактеризовать форму частиц и, соответственно, нет возможности установить зависимость свойств системы полимер-наполнитель от этого показателя, то в качестве определяющих факторов приходится рассматривать размер частиц и площадь их поверхности.

Эффективность наполнителей определяется их удельной поверхностью, поскольку на поверхности адсорбируются или вступают во взаимодействие с ней поверхностно-активные вещества, диспергирующие агенты, полярные полимеры.

Удельную поверхность оценивают различными методами. К крупнодисперсным относят частицы с удельной поверхностью  $1,0 \dots 1,3 \text{ м}^2/\text{г}$ , к мелкодисперсным —  $1,8 \dots 2,3 \text{ м}^2/\text{в}$ .

Удельная поверхность исследуемых частиц золы оказалась следующей:

метод мутности —  $3,7 \text{ м}^2/\text{г}$ ;

метод проницаемости воздуха —  $4,0 \dots 4,5 \text{ м}^2/\text{г}$ ;

расчетная —  $3,6 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Расчет осуществляли по формуле

$$SA = K/\rho(\sum dW/X_m),$$

где  $K$  — коэффициент пропорциональности, учитывающий форму частиц (для сферических частиц  $K = 6$ );  $\rho$  — плотность частиц,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $dW$  — массовая доля отдельной фракции, г (2,24; 74,35; 7,85; 4,2; 6,45);  $X_m$  — среднее значение размера частиц соответствующей фракции (0,0125; 0,01; 0,008; 0,0045; 0,04).

Наличие пор на поверхности обуславливает большую величину удельной поверхности, и это служит предпосылкой для лучшего взаимодействия золы с полимером. Плотность сланцевой золы меньше, чем у других наполнителей, —  $1820 \dots 1980 \text{ кг}/\text{м}^3$  против, например,  $2500 \dots 2700 \text{ кг}/\text{м}^3$  у талька и  $2100 \text{ кг}/\text{м}^3$  у двуокиси кремния. Следовательно, масса изделий, изготовленных из полимерных композиций со сланцевой золой, будет меньше.



В то же время из-за сферической формы частиц золы её насыпной вес больше, и это даст возможность повысить производительность перерабатывающего оборудования.

Химический состав является основной характеристикой наполнителей и в большинстве случаев определяет возможность их использования. Особое значение имеет реакционная способность наполнителей, которая является поверхностным свойством, непосредственно связанным с химическим составом. Химический состав сланцевой золы, определенный рентгеноструктурным способом, оказался сложным: по межплоскостным расстояниям обнаружены основные пики интенсивности, соответствующей основным фазам:  $\text{CaO}$  52 %;  $\text{SiO}_2$  23 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13—20 %;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$  1—6 %, то есть, зола состоит главным образом из окислов кальция, кремнезема и глинозема.

Очевидно, что химическая природа наполнителей определяет все процессы на их поверхности и связанные с ними эффекты. Известно [2], что минеральные оксиды отличаются хорошей стойкостью к кислотам, щелочам и различным другим средам. В частности,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  во многих случаях оказывает каталический эффект, имеет очень активную поверхность и проявляет как кислотные, так и щелочные свойства. Это дает широкие возможности различным образом подготавливать частицы наполнителя с учетом полимерного связующего и обеспечивать требуемый эффект наполнения.

Влияние химической природы поверхности оценивалось перед комплексный показатель pH водной вытяжки из наполнителя. Значение его равно 11—12, то есть поверхность проявляет щелочные свойства.

Наполнитель действительно проявил себя инертным по отношению к различным химическим средам (кислотам, щелочам, растворителям) и к действию повышенных температур (потеря массы, определенная методом ДТА при нагреве до 1000 °С, составила всего ~ 2 %).

Таким образом, сланцевая зола имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными наполнителями, на основании чего ее можно рекомендовать в качестве наполнителя ПКМ.

При формировании ПКМ важным первичным актом взаимодействия полимера с наполнителем является смачивание наполнителя полимером.

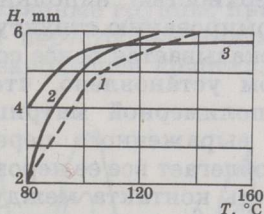


Рис. 3. Кинетические кривые смачивания сланцевой золы: 1 — не-обработанной, 2 — обработанной стеаратом натрия, 3 — предварительно нагретой

Fig. 3. Shale ash wettening kinetic curves: 1 — untreated shale ash, 2 — shale ash treated with sodium stearate, 3 — preheated shale ash

Смачиваемость сланцевой золы определяли методом капиллярного поднятия, используя раствор СФ-342А в ацетоне. Зола предварительно обрабатывали стеаратом натрия или нагревали. Оказалось (рис. 3), что воздействие стеаратом натрия не улучшает смачиваемости, а нагревание способствует некоторому увеличению капиллярного поднятия и, следовательно, нагревание целесообразно при получении ПКМ.



Эффективным способом изучения дисперсных систем является метод светорассеяния, в частности метод мутности [3], под которым понимается ряд построений, использующих данные зависимости  $\tau = f(\lambda)$ , где  $\tau$  — мутность;  $\lambda$  — длина волны падающего света. Этим методом получена информация о размерах частиц полимера и их концентрации на поверхности частиц сланцевой золы. Раствор спирто-бензольной смеси, содержащий частицы полимера СФ-342А, после введения порошка сланцевой золы претерпевает серьезные изменения вследствие процесса адсорбции (таблица).

**Показатели раствора смолы СФ-342А до и после введения в него сланцевой золы**

**Resin SF-342A solution indexes**

Мутность Turbidity	Частицы полимера Polymer particles fugires		
	Размер, мкм Size, $\mu\text{m}$	Число в единице объема Number per volume unit	Массовая концентрация, г/дл Weightpart concentration, g/dl
Исходный раствор Initial solution 0.874	0.347	$57 \cdot 10^6$	0.043
После взаимодействия с золой After shale ash injection 0.644	0.206	$84,2 \cdot 10^6$	0.58

Примечание. Концентрация полимера в растворителе 1,3 мг/л.  
 Note. Polymer concentration in the solution is 1.3 mg/l.

Мутность раствора уменьшается, что свидетельствует о том, что частицы полимера сорбируются на частицах золы. Очевидно также, что на зольных частицах осаждаются наиболее крупные частицы полимера, которые по размерам превосходят первые, поскольку в полимерном растворе остаются частицы с меньшими размерами.

Сорбция полимера поверхностью наполнителя и смачивание его полимером приводят к формированию структуру ПКМ, которая в присутствии сланцевой золы оказывается более совершенной. Электронно-микроскопическим методом установлено, что частицы наполнителя распределяются в среде полимерной матрицы равномерно. Налицо (рис. 1) отсутствие явно выраженного переходного слоя, полимер плотно связан с частицей, облегает все ее неровности и затекает в поры, что увеличивает поверхность контакта между компонентами, способствует лучшей совместимости и увеличивает адгезионное взаимодействие и прочность ПКМ. По сравнению с традиционными дисперсными наполнителями сланцевая зола обеспечивает более совершенную структуру ПКМ, поскольку формирует более плотный слой полимера ПВХ. Размер глобул полимера возле границы с наполнителем меньше, чем в объеме, и ближе к границе наблюдается складчатость глобулярных структур полимера (рис. 1).

Будучи термостойким компонентом, зола придает термостойкость всей композиции. Так, по данным термогравиметрии, потеря массы композицией зависит от содержания в ней сланцевой золы как для СФ-342А, так и для ПВХ (рис. 4). Однако сравнение фактических потерь массы в композициях с их аддитивными значениями показывает, что в отдельных случаях зола способна инициировать процесс



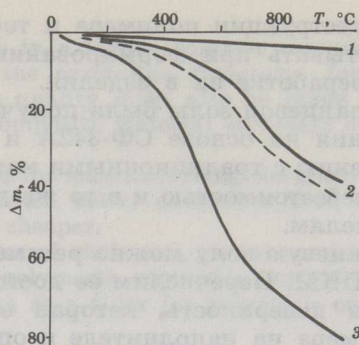


Рис. 4. Данные ТТ-исследования: 1 — зола; 2 — зола-полимер 1 : 1; 3 — полимер (сплошной линией) — экспериментальные данные, пунктиром — расчетные данные)

Fig. 4. TG study results: 1 — ash; 2 — ash-polymer ratio 1 : 1; 3 — polymer (experimental data are given with continuous curve, calculated data — with dotted line)

деструкции полимеров. Видимо, поры наполнителя могут служить ловушкой для паров и жидкостей, в частности влаги, HCl и других компонентов наполнителей, активирующих термодеструкцию полимеров.

В состав золы входит некая часть несгоревшей органической составляющей, которая, разлагаясь, может тоже образовывать н.м.с., усиливающие деструкцию полимера.

Дополнительным подтверждением физического взаимодействия является вариант изменения фазового состояния полимера в присутствии сланцевой золы, обнаруженный методом инфракрасной спектроскопии. Причем, чем больше наполнителя введено в полимер, тем в большей степени он рекристаллизуется, то есть кристаллическая фаза ПВХ переходит в аморфную. Следовательно, сланцевая зола либо тормозит образование кристаллических структур, либо разрушает существующие. С увеличением доли наполнителя увеличивается и скорость роста аморфной фазы (рис. 5). Эти данные тоже свидетельствуют об отсутствии значительного взаимодействия наполнителя с полимером. Вероятно, полярные группы, присутствующие на поверхности золы, препятствуют перестройке молекул, что затрудняет процесс образования и роста зародышей кристаллизации. Эти моменты —

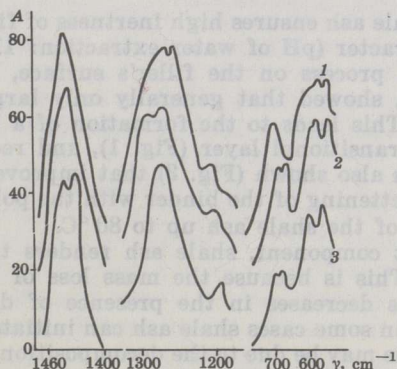


Рис. 5. Структура ПВХ, определенная ИК-спектроскопией: 1 — ПВХ + 7 % наполнителя; 2 — ПВХ + 2 % наполнителя; 3 — ПВХ

Fig. 5. PVCh IR-structure: 1 — PVCh + 7 % of filler; 2 — PVCh + 2 % of filler; 3 — PVCh



иницирование термодеструкции полимера и торможение кристаллизации — следует учитывать при формировании структуры ПКМ со сланцевой золой и переработке их в изделия.

С использованием сланцевой золы были получены изделия электротехнического назначения на основе СФ-342А и строительного — на основе ПВХ. По сравнению с традиционными материалами они характеризуются меньшей себестоимостью и в то же время не уступают им по остальным показателям.

Таким образом, сланцевую золу можно рассматривать как перспективный наполнитель ПКМ. Перечислим ее достоинства:

— Большая удельная поверхность, которая обеспечивает высокую степень сорбции полимера на наполнителе и определяет адгезионное взаимодействие.

— Значительная пористость, которая способствует хорошему смачиванию наполнителя полимером и равномерному распределению напряжений в наполненных ПКМ.

— Химический состав сланцевой золы и характер ее поверхности, которые обеспечивают высокую термостойкость и химическую инертность наполнителя и материалов на его основе к воздействию повышенных температур, химических сред, к горению.

— Низкая стоимость сравнительно со стоимостью других типов дисперсных наполнителей.

— Благотворное влияние сланцевой золы на процессы структурообразования, обуславливающие свойства ПКМ.

## SUMMARY

This work discusses the effectiveness of shale ash used as a filler for polymeric composite materials (PCM). Shale ash has several advantages which make its application possible in place of traditional dispersed fillers such as talk, chalk, caoline, etc.

Shale ash generally has a spherical shape (Fig. 1) and a large quantity of voids on its surface resulting from the burning of the shale's organic component. Shale ash has a high specific surface (calculated value:  $3.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ; defined by different methods: 3,7 and  $4.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Grane composition (Fig. 2) demonstrates that shale ash meets all requirements of dispersed fillers, which usually have particles not exceeding 40—100  $\mu\text{m}$ . Spherical shape and a large number of voids on the ash surface increase contact of components and improve compatibility. This results in a better structure of PCM (Fig. 1) because the polymer firmly binds with filler particles penetrating the voids and covering all roughnesses.

The composition of shale ash ensures high inertness of filler, and demonstrates an alkaline surface character (pH of water extraction: 11—12).

The polymer sorbtion process on the filler's surface, the starting stage of components' interaction, showed that generally only large polymeric particles deposit on the surface. This leads to the formation of a better PCM structure, eliminates the evident transitional layer (Fig. 1), and reduces the size of globular formations. It was also shown (Fig. 3) that improvement of the adhesion interaction and better wetting of the binder with the polymer can be achieved by preliminary heating of the shale ash up to 80 °C.

Being a heat-resistant component, shale ash renders the entire composition heat-resistant (Fig. 4). This is because the mass loss of composition with different polymeric binders decreases in the presence of different quantities of shale ash. Nevertheless, in some cases shale ash can initiate the polymer destruction process (Fig. 5). This may be due to the decomposition of the shale's residual organic component or initiated by water which may be caught by filler vapours. This is an important fact to consider when manufacturing products containing shale ash as a filler.

In the presence of shale ash, the components exhibit a physical interaction which may be defined by infrared spectroscopy. It should be noted that a larger



quantity of filler results in a larger polymer recrystallisation, that is, shale ash either slows down the crystalline structures formation or destroys the existing structures. This quality must also be taken into consideration when forming the polymeric composite material structure or processing it into products.

Shale ash has been used for manufacturing electrical and structural elements. These elements demonstrated better properties than elements made of traditional materials and are cheaper.

Therefore, the properties of shale ash, its favourable influence on structural formation processes in polymeric composite material, and its low cost are reasons for its application as a filler for polymeric composite materials.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски. — М., 1981.
2. Энциклопедия полимеров. — М., 1968.
3. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. — Саратов, 1947.

Саратовский политехнический институт  
г. Саратов,  
Российская Федерация

Представил В. Г. Каширский  
Поступила в редакцию  
15.07.91

Saratov Polytechnical Institute  
Saratov,  
Russian Federation

Presented by V. Kashirsky  
Received 15 July 1991