

УДК 678.742.2-13.046(088.6)

А. Я. Маркина, Н. Л. Тутаева, М. М. Ревяко

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЛИНИСТЫХ ШЛАМОВ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ

Глинистые шламы (ГШ) являются отходом производства калийных удобрений. Обоганительными фабриками ежегодно сбрасываются в шламохранилища миллионы тонн глиносолевых шламов, что приводит к засолению

почв и водных источников. Используя глинистые шламы в качестве наполнителя, можно частично решить вопрос утилизации этих отходов.

Глинистые шламы представляют собой порошок серого цвета с размером частиц не более 0,25 мм. Их химический состав (массовая доля) следующий: 39,9 %  $\text{SiO}_2$ ; 4,7 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 10,8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 11,4 %  $\text{CaO}$ ; 7,8 %  $\text{MgO}$ ; 2,1 %  $\text{SO}_3$ ; 0,5 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 7,8 %  $\text{K}_2\text{O}$ ; 0,35 %  $\text{TiO}_2$ ; 13,9 %  $\text{CO}_2$  и потери при прокаливании; 0,75 % примесей.

Для лучшего совмещения и обеспечения большего контакта между сополимером этилена с винилацетатом (СЭВА), который использовался в работе, и наполнителем предварительно была проведена модификация поверхности ГШ в таком варианте, как она была осуществ-

Таблица 1

Характеристика поверхности модифицированного наполнителя

Массовая доля винилацетата, % к массе наполнителя	Массовая доля ПВА на поверхности ГШ, %	Массовая доля химически связанного с наполнителем ПВА, %
1	0,4	0,3
2	0,7	0,5
5	2,4	1,9

влена при получении композиционных материалов на основе СЭВА и традиционных наполнителей: талька [1] и каолина [2].

Модификация поверхности ГШ проводилась в три этапа: перевод наполнителя в  $\text{Na}^+$ -форму, перевод наполнителя в  $\text{Zn}^{2+}$ -форму, полимеризация винилацетата в присутствии  $\text{Zn}^{2+}$ -формы наполнителя.

Содержание модификатора — поливинилацетата (ПВА) на поверхности ГШ определяли по потере массы при прокаливании образцов (750 °С). Экстракция наполнителя в ацетоне показала, что некоторая часть ПВА химически не связывалась с поверхностью наполнителя, она экстрагировалась ацетоном, другая часть — привитый к поверхности наполнителя ПВА — экстракцией не удалялась (табл. 1).

Композиционные материалы на основе СЭВА («Му-

gaviten» марки V-107 с долей ВА 29,7 %) при наполнении 10—30 % получали на лабораторных вальцах. Из отвальцованных композиций прессованием получали пластины, из которых вырубали образцы для исследований. Режимы получения композиционных материалов и образцов из них такие же, как в работе [2].

В соответствии с ГОСТ были определены следующие показатели: прочность при растяжении  $\sigma_p$ , относительное удлинение при разрыве  $\epsilon_p$ , плотность  $\rho$  и показатель текучести расплава (ПТР) полученных композиционных материалов.

В табл. 2 сопоставлены характеристики материалов,

Таблица 2

Некоторые характеристики композиционных материалов

№ композиции	Композиционный материал	Массовая доля наполнителя, %	Массовая доля ВА при получении модифицированных ГШ, % к массе наполнителя	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	ПТР, г/10 мин
1	СЭВА	—	—	19,5	750	1005	1,4600
2	СЭВА + ГШ	10	0	15,1	570	1050	1,4580
3	СЭВА + ГШ	10	1	15,7	670	1090	1,4710
4	СЭВА + ГШ	10	2	14,7	590	1120	1,4820
5	СЭВА + ГШ	10	5	13,8	600	1140	1,4880
6	СЭВА + ГШ	20	0	11,0	490	1175	1,1978
7	СЭВА + ГШ	20	1	12,9	530	1210	1,2410
8	СЭВА + ГШ	20	2	10,8	550	1240	1,2505
9	СЭВА + ГШ	20	5	10,6	500	1260	1,2580
10	СЭВА + ГШ	30	0	9,9	385	1260	1,1118
11	СЭВА + ГШ	30	1	9,7	410	1300	1,1200
12	СЭВА + ГШ	30	2	9,2	420	1335	1,1240
13	СЭВА + ГШ	30	5	7,8	400	1370	1,1280
14	СЭВА + каолин	10	—	17,1	660	1125	1,2840
15	СЭВА + каолин	20	—	14,1	520	1240	1,1630
16	СЭВА + каолин	30	—	10,2	380	1270	0,9650

содержащих ГШ и каолин. Используемые наполнители в соответствии с общепринятыми теоретическими положениями процессов наполнения полимеров дисперсными наполнителями [3] вызывают ухудшение прочностных показателей, эластичности, текучести сополимера, увеличивают плотность материала. Модификация поверхности ГШ поливинилацетатом приводит к некоторому возрастанию прочности композиционных материалов при растяжении. Так,  $\delta_p$  возрастает примерно на 15 % в присутствии 20 % наполнителя (композиция 7). Несколько увеличиваются при использовании модифицированных ГШ  $\epsilon_p$ , а также ПТР композиционных материалов. В композициях с модифицированными ГШ  $\rho$  выше, что, по-видимому, связано с лучшим смачиванием сополимером организованный поверхности наполнителя. В целом модификация ГШ оказывает такое же влияние на свойства композиционных материалов на основе СЭВА, какое наблюдалось при использовании и других наполнителей [1, 2].

Сопоставление ГШ как наполнителя с традиционным — каолином свидетельствует о том, что ГШ, даже в модифицированном виде, несколько уступают ему по прочностным характеристикам, но превосходят по технологическим: текучесть композиций с ГШ выше. Таким образом, глинистые шламы могут быть применены в качестве неупрочняющего наполнителя для термопластичных полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ревяко М. М., Маркина А. Я., Тутаева Н. Л. и др. Подготовка поверхности каолина при получении композитов на основе сополимера этилен + винилацетат // Химия и хим. технология. — Минск, 1981. — Вып. 16. — С. 61.
2. Маркина А. Я., Тутаева Н. Л., Ревяко М. М. и др. Физико-механические характеристики композитов, полученных на основе сополимера этилена с винилацетатом и модифицированного талька // Докл. АН БССР. — 1982. — Т. 26, № 2. — С. 145.
3. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. — М., 1977. — 304 с.