

**Основные виды
наполнителей и
армирующих
элементов
полимерных
композиционных
материалов**

Классификация наполнителей

Наполнители, введение которых определяет комплекс общих свойств ПКМ (снижение усадки, растрескивание и т.д.

Наполнители оказывающие основное влияние на физико-механические свойства ПКМ

Классификация по химической природе наполнителя

неорганические

органические

Классификация по агрегатному состоянию

жидкие

твёрдые

газообразные

По роли в композиционном материале (КМ)

усиливающие

λσππλεαυοτπλε

дисперсные

οασηεβσηυε

армирующие

αβωππβλγοτπλ

Классификация по форме

частиц

дисперсные



зернистые



волокнистые

e



слоистые



Дисперсные наполнители

Порошкообразные вещества с размером частиц от **2-10** до **200-300 мкм**. Содержание частиц от нескольких процентов **до 70-80%** ПКМ с дисперсными наполнителями в основном изотропны.

Асимметричная форма частиц при условии ориентации в процессах переработки может приводить к возникновению анизотропии свойств, что характерно для волокон:



Требования к наполнителям

- способность совмещаться с полимером или диспергироваться в нем,
- хорошая смачиваемость расплавом или раствором полимера,
- отсутствие склонности к агломерации частиц,
- однородность их размера,
- низкая влажность,
- отсутствие взаимодействия

Наиболее распространенные наполнители

Карбонат кальция (мел, CaCO_3)

Дисульфид молибдена (MoS_2)

Древесная мука

Каолин (белая глина — гидратированный силикат алюминия)

Дисульфид молибдена (MoS_2)

Древесная мука

Тальк (гидратированный силикат магния)

Нитрид бора (BN)

Диоксид кремния (кварц, SiO_2)

Аэросил

металлические порошки

Крахмал

оксидные изотропные ферриты бария и стронция

Кварцевая мука

Кварцевая мука

Карбонат

кальция мел, CaCO_3

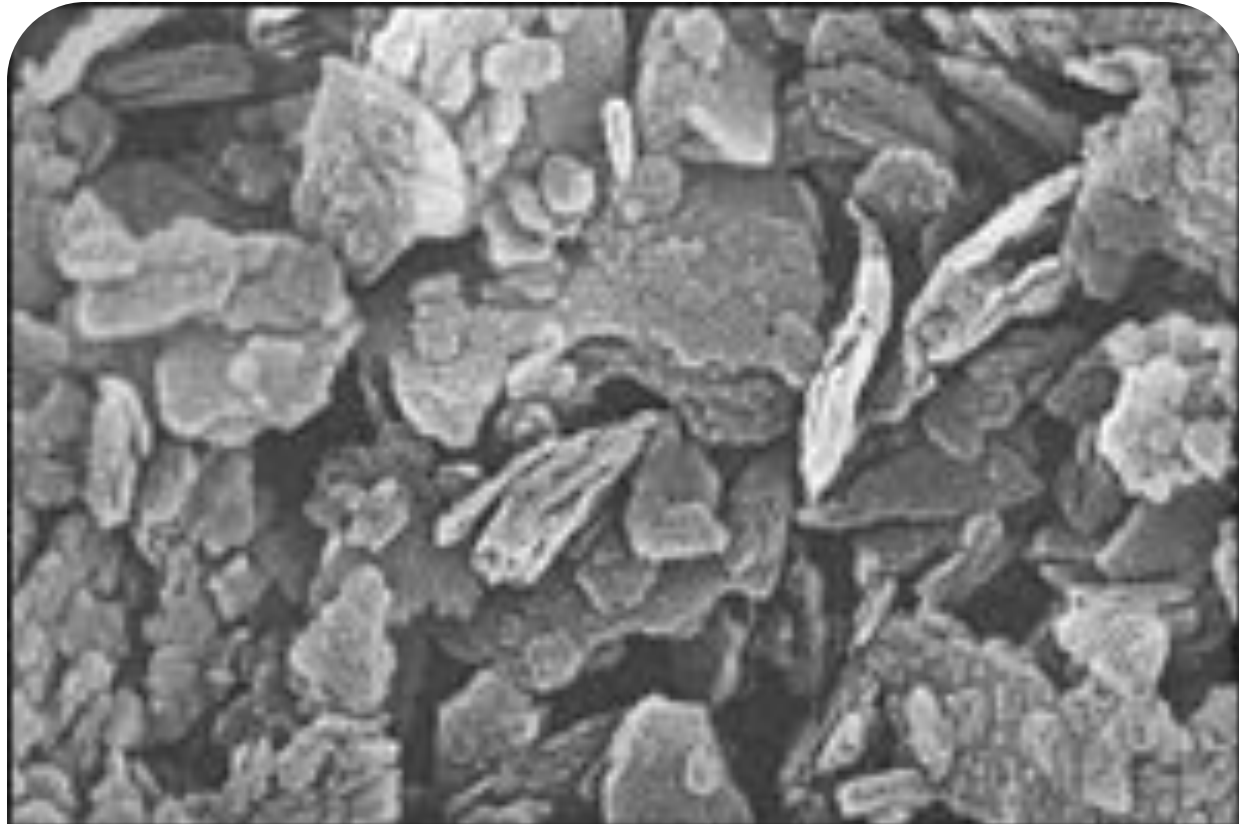
Наиболее дешевых и распространенных видов

наполнителей. Размер от 0,03 до 10 мкм. В качестве наполнителя находит широкое применение в материалах на основе ПВХ, полипропилена, полистирола и его сополимеров, в полиэфирных стеклопластиках (премиксы, препреги)

Каоли

(белая глина – гидратированный
с_иликат алюминия)

Имеет структуру *пластинчатых чешуек*, отличаются высокой степенью белизны, плохо диспергирующиеся в большинстве полимеров. Из-за большой величины площади поверхности введение каолина способствует значительному повышению вязкости. Применяется при наполнении термопластов для придания повышенных значений модуля упругости при растяжении, а также для улучшения электрических свойств (повышает объемное электрическое сопротивление и водостойкости)



MIKAO 05-90

1 μm 

MIKAO 02-90

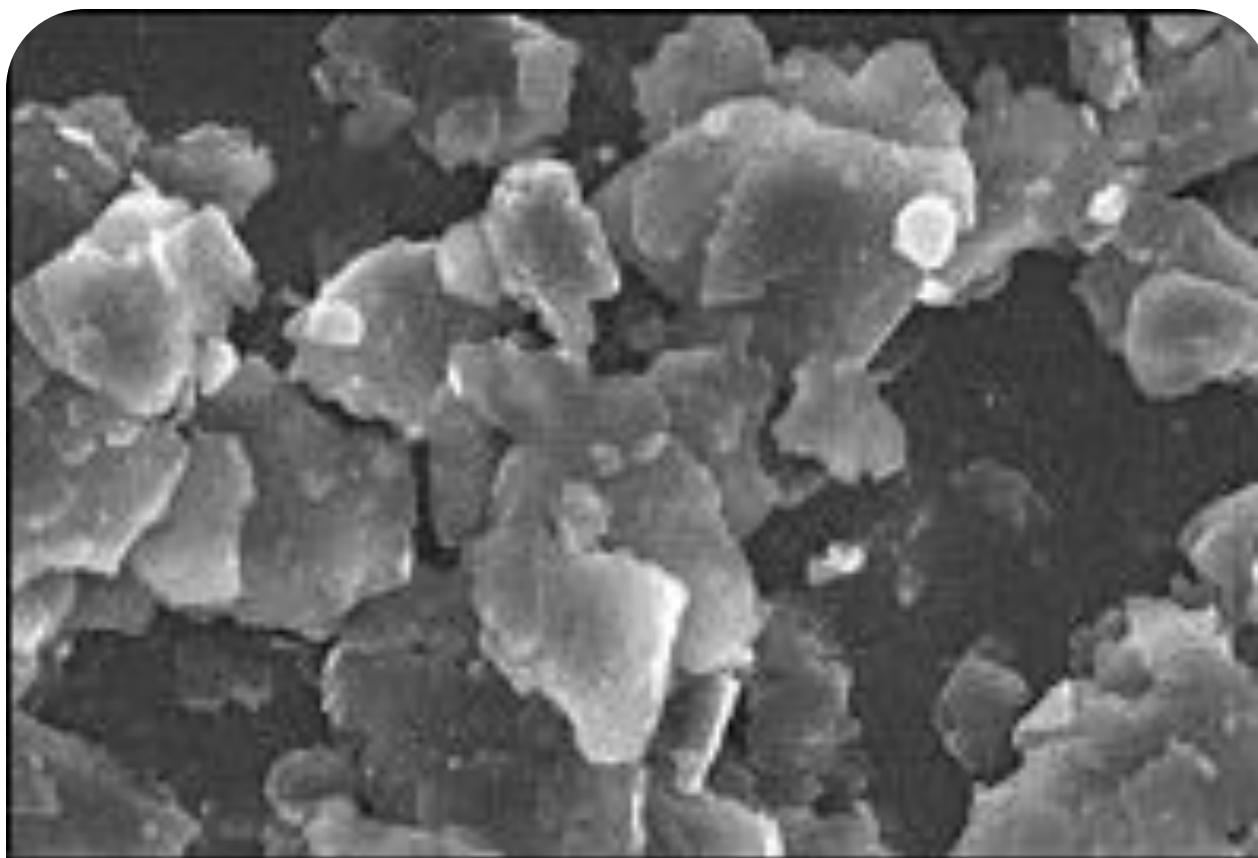
1 μm 



Таль

(гидратированный к силикат магния)

порошок белого цвета с пластинчатыми частицами различного размера (от 10 мкм до 70 мкм). Благодаря пластинчатой форме частиц тальк придает наполненным материалам повышенную жесткость. Применяется в качестве наполнителя термопластов, в первую очередь полипропилена (автомобилестроение, приборостроение).



МИТАЛ 07-97 x 2500 00000 10 μm

WNLAVU 03-03 x 5200 00000 10 μm



Диоксид кремния (кварц, SiO_2)

Существует ряд модификаций диоксида кремния **аморфной** и **кристаллической** структуры. Часть из них имеет **минеральное** происхождение и получается на основе **природного** сырья (кварцит, трепел, диатомит, новакулит), часть получается синтетическим путем (пирогенетический, осажденный диоксид кремния). Эти модификации отличаются по своему химическому составу, форме и размеру частиц, стоимости, областям применения.

Наиболее распространённые

ВИДЫ:

-Кварцевая мука представляет собой измельченный кварцит со средним размером частиц от 5 до 150 мкм (чистый кварцевый песок). Для реактопластов с повышенными механическими и электрическими характеристиками

-Плавленый кварц — аморфный стеклообразный диоксид кремния. Для получения материалов, стойких к тепловым ударам, обладающих повышенной стабильностью размеров и высокими прочностными показателями

-Микрокристаллический кварц получается из ряда минералов класса трепелов путем измельчения и дробления породы. клеевых составах, в отверждающихся компаундах и герметиках

на основе полиуретанов, эпоксидных, полиэфирных и

-Аэросил — пирогенетический диоксид кремний — аморфная форма SiO_2 , имеющая вид сферических частиц коллоидных размеров (3–10 нм). Характеризуется максимальной удельной поверхностью из всех порошкообразных наполнителей, 380 м²/г. Широко применяется в эпоксидных, полиэфирных смолах и силиконовых каучуках.

-Осажденный диоксид кремния — аморфная форма порошкообразного SiO_2 с частицами коллоидальных размеров. Удельная поверхность достигает 150 м²/г. Находит применение в производстве материалов на основе ПВХ — как листовых (антиадгезионная добавка), так и пластизолей (как регулятор вязкости). Позволяет получать прозрачные наполненные термопласты. По сравнению с аэросилом значительно дешевле.

Оксиды металлов и соли

-оксиды алюминия, железа, свинца, титана, цинка, циркония и др.

-разнообразные соли (сульфаты, сульфиды, фториды и др.

Используются не в массовом порядке, а лишь в отдельных рецептурах для придания специальных свойств (химостойкость, теплопроводность, биостойкость и т. п.).

Древесная мука порошкообразная древесина

Получается путем измельчения на мельницах из древесины (опилки, стружки, щепа и т. д.).

Древесина состоит из целлюлозы, лигнина и некоторого количества природных смол. В качестве наполнителя пластмасс используется мука с размером частиц от **40–50** до **300 мкм**. Наиболее широко применяется в производстве фенольных и мочевино-формальдегидных пресс-материалов общего назначения.

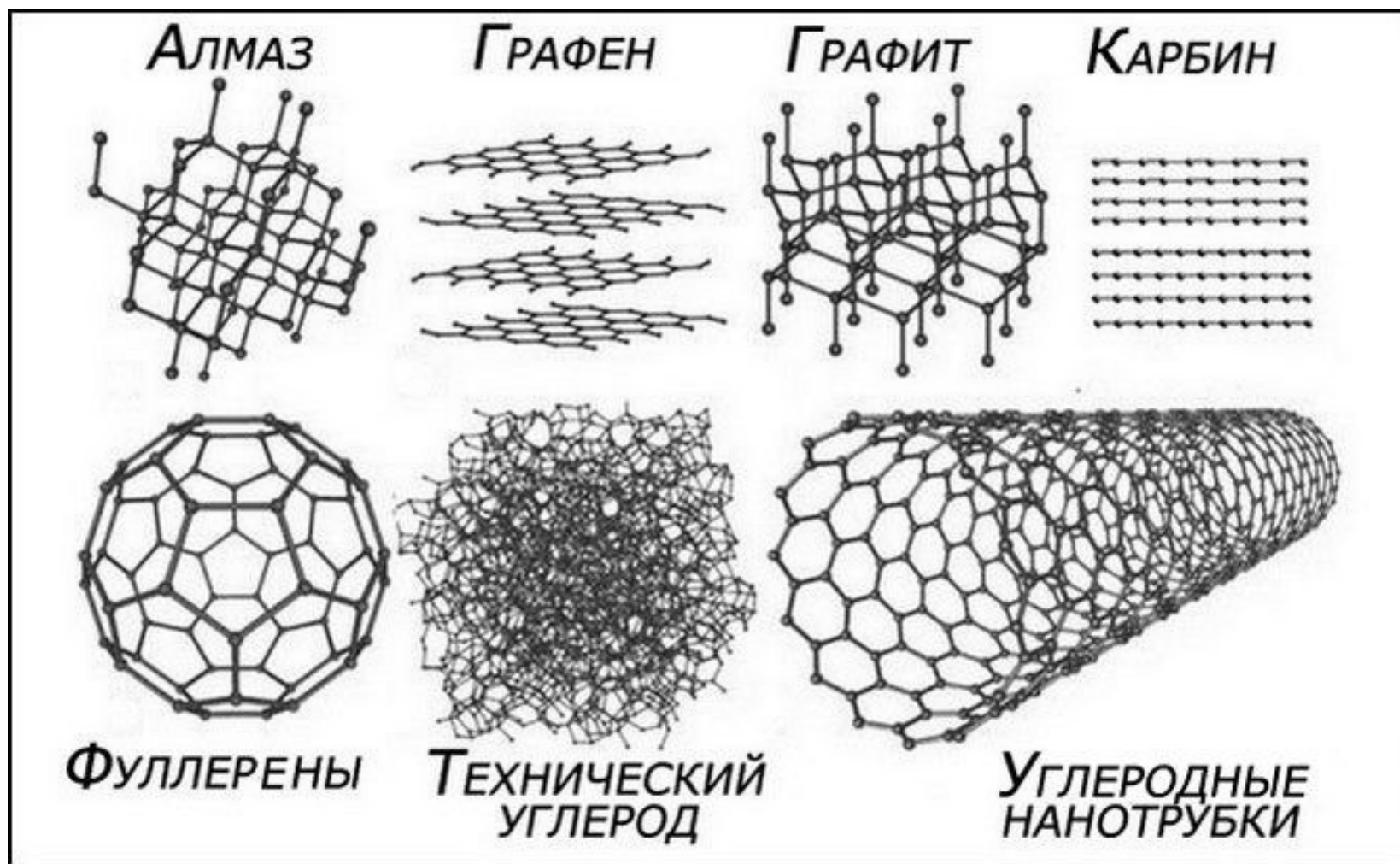
сажа (технический углерод)

Важнейшими характеристиками являются **интенсивность черного цвета** (обратно пропорциональная размеру частиц) и **структурность** (способность образовывать цепочные структуры).

С уменьшением среднего размера частиц нарастает вязкость наполненных систем.

В качестве наполнителей используются крупнозернистые сажи, а также сажи, имеющие низкую структурность. Сажа может также выполнять функцию **светостабилизатора, защищая полимер от УФ-излучения**. Кроме того, важной функцией сажи является придание **электропроводящих свойств**, способствующих стеканию статического электрического разряда

Виды аллотропии углерода



Графи

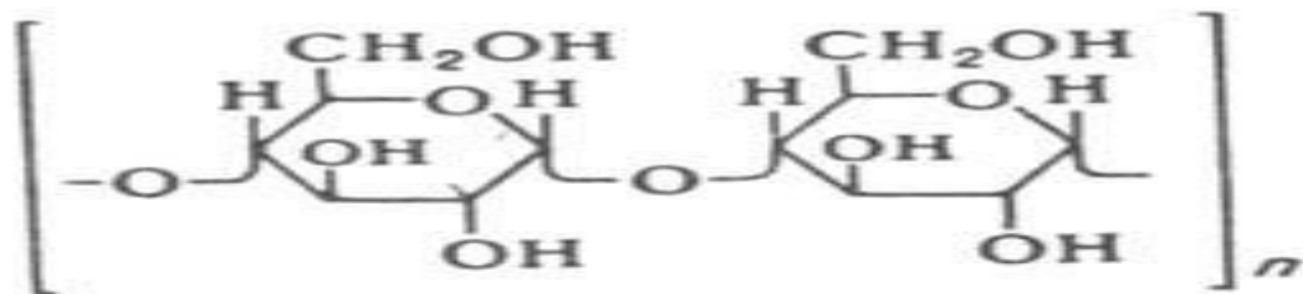
т

представляет собой минерал, имеющий **слоистую структуру**; может быть получен искусственным путем из антрацита при нагревании без доступа воздуха.

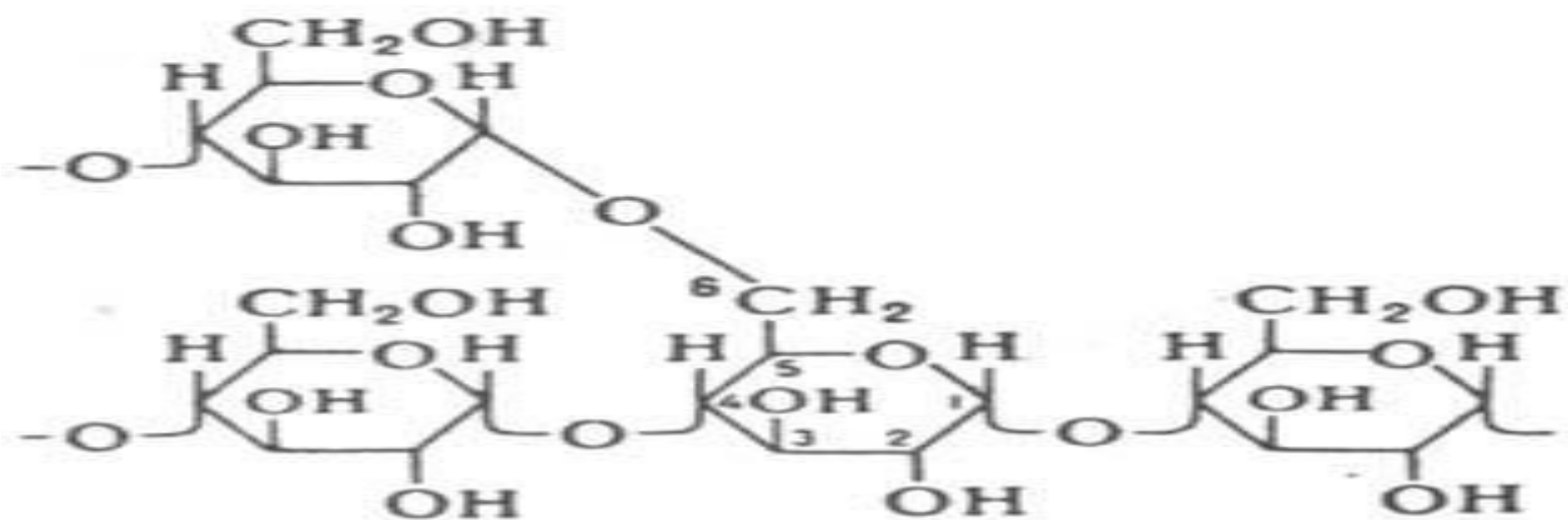
Обладает хорошей **тепло-** и **электропроводностью**. В качестве наполнителя используется аморфный графит в тонкоизмельченном виде (коллоидный графит). Основное преимущество графита в качестве наполнителя — **снижение коэффициента трения** благодаря присущей ему слоистой структуре.

Крахма

тонкодисперсный **белый** порошок с частицами размером **от 3 нм до 100 нм**; не плавится, стоек к нагреванию в отсутствие влаги, что делает возможной его переработку в качестве наполнителя в ряде пластиков на основе таких полимеров, как полиэтилен, полистирол, полипропилен и др. Такие материалы в земле полностью разрушаются микроорганизмами в течение **2–3 месяцев** с образованием CO_2 и H_2O .



Амилоза



Участок молекулы амилопектина

металлические

порошки

- мало влияют на прочностные характеристики наполненного материала;
- позволяют в широких пределах изменять тепло- и электропроводность, теплоемкость;
- менять магнитные характеристики;
- электрические свойства;
- придают материалам защиту от электронного и проникающего излучения;
- изменяют плотности и горючесть.

В качестве дисперсных наполнителей чаще всего используются медь, алюминий, железо, бронза, олово, серебро, свинец, ЦИНК.

Наполнители ПКМ с магнитными свойствами

В основном это оксидные изотропные ферриты бария и стронция, а также порошки из легированных сплавов редкоземельных металлов с железом и бором ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) и бинарные сплавы самария и кобальта (SmCo_5 , SmCo_{17}). Для получения необходимых магнитных характеристик содержание магнитных наполнителей в полимерных магнитах достигает **88–92 %масс.** Наибольшей эффективностью обладают частицы продолговатой формы, обеспечивающие более высокий уровень намагничивания.

Порошкообразные полимерные наполнители

Используются для повышения химической стойкости и триботехнических свойства. Чаще всего применяют порошкообразные **ПВХ, ПЭ, полиформальдегид, политетрафторэтилен** и др. Они способствуют улучшению таких характеристик, как износостойкость, коэффициент трения, диэлектрические характеристики. Процесс получения и переработки наполненного материала происходит при температуре не превышает их температуру плавления.

Наполнители пластинчатой структуры

Эти наполнители обладают высокой анизотропией свойств, что приводит при условии создания ориентации их частиц в полимере к формированию значительной анизотропии свойств

(теплопроводность, электрическая прочности и др.) Тальк, графит, дисульфид молибдена, нитрид бора и некоторые виды глины.

Дисульфид молибдена (MoS_2)

Обладает низкой твердостью, применяется в высокодисперсном виде (размер частиц менее 1 мкм) для :

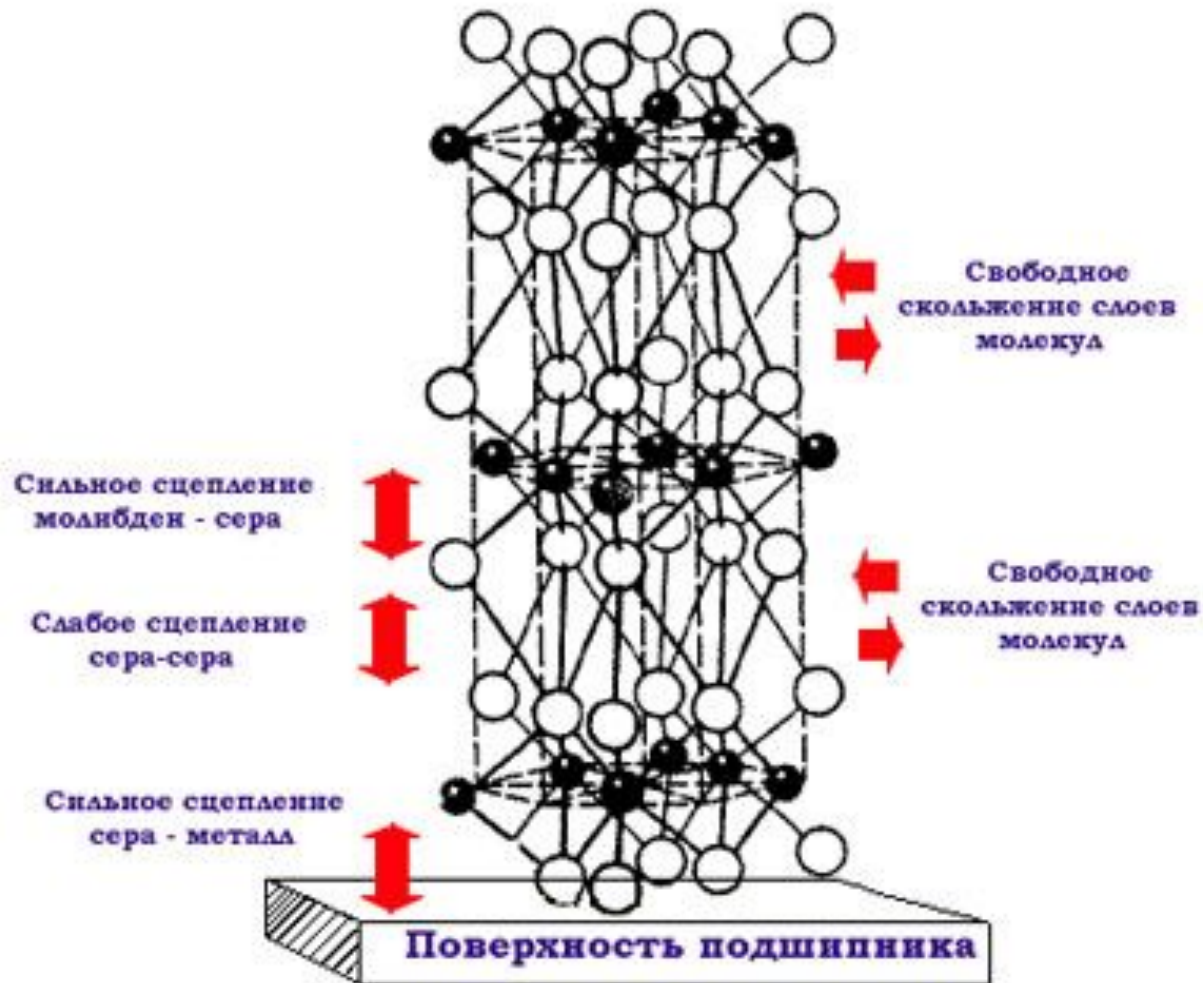
-снижения коэффициента трения

-повышения износостойкости

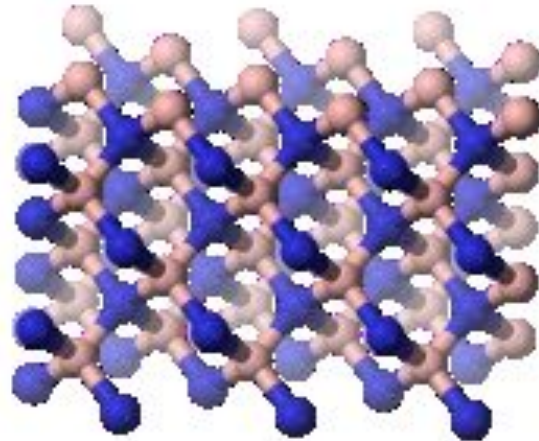
В наполненных дисульфидом молибдена материалах повышается теплопроводность (до 300%), снижается коэффициент линейного расширения.

Обладает высокой термостойкостью, его плотность около 4800 кг/м³

Принцип работы смазки на основе дисульфида молибдена



Нитрид бора (BN_3)



Используется в виде частиц графитоподобной α -модификации. Придает наполненным материалам способность работать **без смазки**, существенно увеличивает **теплопроводность**. Хорошо диспергируется в расплавах и пастообразных композициях

Антипирены

№ п/п	Класс антипиренов	Типичные представители	Примечания и пояснения
1	Бромированные углеводороды, в том числе: а) реактивные; б) аддитивные;	а) тетрабромбисфенол А (ТВА), бромированные полиолы, тетрабромфталевый ангидрид; б) декабромдифенилоксид (DBDPO), гексабромциклодекан, бромированный полистирол, производные ТВА	Применяют совместно с синергистами — оксидами сурьмы (3:1). Бесперспективны с точки зрения токсичности — с 1.06.2006 г. директивой RoSH ограничено применение в электротехнике
2	Соединения фосфора, в том числе: а) эфиры фосфорной кислоты; б) неорганические соединения фосфора, фосфинаты и N/P-системы	а) трис(хлорпропил)фосфат, три-дихлоризопропилфосфат, триарилфосфат, триалкилфосфаты; б) красный фосфор и полифосфаты аммония, фосфинаты Al (Zn)	Органические фосфаты одновременно являются пластификаторами для ПВХ. Механизм интумесценции — коксование и вспучивание поверхности горящего полимера и образование защитного слоя
3	Гидроксиды металлов	Алюминия тригидрат (ATH) магния гидроксид	ATH эффективен для пластиков, перерабатываемых до 230 град. (полиолефины, ПВХ). Гидроксид магния более перспективен из-за лучшего дымоподавления и низкой стоимости
4	Хлорированные углеводороды	Олигомерные хлорпарафины	Одновременно являются пластификаторами для ПВХ. Применяют совместно с синергистами — оксидами сурьмы (3:1)
5	Производные меламина	Цианураты и фосфаты меламина	Механизм интумесценции
6	Другие	Борат цинка, соединения молибдена	Проявляют высокие дымоподавляющие свойства, конкурируют с оксидами сурьмы

