

го размера (около 1 мкм), тонкодисперсные частицы (около 0,1 мкм), и наночастицы (слоистые — толщиной 1 нм или 0,001 мкм, и длиной 200 нм или 0,2 мкм; интеркалированные — толщиной 30 нм, длиной 200 нм). Наночастицы не рассматриваются в качестве наполнителей, а скорее, в качестве добавок. Примерами частиц вышеупомянутых размеров являются *Biodac* (крупные частицы), молотый карбонат кальция (большой размер частиц), глина (средний размер частиц), осажденный  $\text{CaCO}_3$  (маленький размер частиц), некоторые специальные виды двуокиси кремния (мелкий размер частиц), расслаивающиеся частицы многослойных органоглин. Стоимость этих наполнителей увеличивается очень существенно при переходе от крупных и больших до маленьких и тонкодисперсных частиц, и особо — для наночастиц. Следовательно, только крупные и большие частицы наполнителей могут привести к экономии стоимости при замене полимера, если наполнители не придают композиционному материалу действительно полезные свойства, оправдывающие повышенную стоимость.

#### Перевод меш в микроны (0,001 мм) и милы (0,001 дюйма)

Меш	Микроны	Милы
4	4700	185
6	3330	131
8	2360	92,9
10	1680	66,1
12	1410	55,5
14	1190	46,9
16	1000	39,4
20	841	33,1
24	707	27,8
28	595	23,4
32	500	19,7
35	420	16,5
42	354	13,9
48	297	11,7
60	250	9,8
65	210	8,3
80	177	7,0
100	149	5,9
115	125	4,9
150	105	4,1
170	88	3,5
200	74	2,9
250	63	2,5
270	53	2,1
325	44	1,7
400	37	1,5

### Форма частиц

Эта характеристика частично, но не полностью связана с коэффициентом формы частиц. При одинаковом коэффициенте формы, равном 1,0, частицы могут быть сферическими или кубическими, и сферические частицы (типа технического углерода, диоксида титана, окиси цинка) улучшают текучесть и уменьшают вязкость расплава полимеров и обеспечивают равномерное распределение напряжения в отвердевшем профиле, тогда как кубические частицы (гидроокись кальция) дают хорошее упрочнение профиля. Хлопья (каолин, слюда, тальк) облегчают ориентацию полимеров. Вытянутые частицы, типа волластонита, стекловолокна и целлюлозного волокна, древесной муки (волокна), уменьшают усадку и термическое расширение–сжатие, и в частности, упрочняют монолитный материал.

### Распределение частиц по размерам

Частицы могут быть монодисперсными или обладают определенным распределением по размерам — широким, узким, бимодальным и так далее. Распределение может быть неоднородным, обычно имеет место смесь частиц различных размеров. Это свойство смеси частиц в значительной степени зависит от технологии измельчения и сортировки (просеивания) частиц. Широкое распределение или бимодальное распределение частиц минерального наполнителя могут быть полезными, поскольку они могут обеспечить лучшую плотность упаковки частиц в матрице. Распределение частиц по размерам может влиять на вязкость расплава.

### Площадь поверхности частиц

Она непосредственно связана с «топографией» поверхности и пористостью наполнителя. Она измеряется в квадратных метрах на грамм наполнителя и может варьироваться от долей  $\text{м}^2/\text{г}$  до сотен  $\text{м}^2/\text{г}$ . Например, удельная поверхность волластонита изменяется от 0,4 до 5  $\text{м}^2/\text{г}$ , кремнезема — от 0,8 до 3,5  $\text{м}^2/\text{г}$ , целлюлозного волокна — около 1  $\text{м}^2/\text{г}$ , талька — от 2,6 до 35  $\text{м}^2/\text{г}$ , карбоната кальция — от 5 до 24  $\text{м}^2/\text{г}$ , каолина — от 8 до 65  $\text{м}^2/\text{г}$ , глины — от 18 до 30  $\text{м}^2/\text{г}$ , диоксида титана — от 7 до 162  $\text{м}^2/\text{г}$ , осажденной двуокиси кремния — от 12 до 800  $\text{м}^2/\text{г}$  ([1], стр. 253). Удельная поверхность частиц очень сильно зависит от метода, который применяется для измерения площади. Чем меньше молекула, используемая для измерений, тем больше удельная поверхность, полученная на грамм материала. Однако, при смешении с расплавом полимера, маленький молекулярный размер пор в минеральном наполнителе является неподходящим. Большие открытые поры, напротив, могут обеспечить не только площадь адгезии расплава полимера, но также и дополнительное физическое взаимодействие между наполнителем и полимером после его затвердевания.

### Влагосодержание: способность абсорбировать воду

Эти два свойства идут рука об руку и связаны до известной степени с «гигроскопичностью» наполнителя. Однако влагосодержание обычно отражает массу (процент) воды на единицу массы наполнителя в данных обстоятельствах (например, после или в процессе сушки), тогда как способность поглощать воду часто означает максимальное достижимое влагосодержание или влагосодержание после достижения кажущегося равновесия в условиях окружающей среды. Влагосодержание основной массы рисовой шелухи в летние месяцы может быть около 9,5 % масс. Влагосодержание высушенной рисовой шелухи может быть 0,2–0,5%. Высокое содержание влаги в наполнителе приводит к образованию пара в процессе компаундирования и экструзии, что может привести к высокой пористости (и низкой плотности) конечного экструдированного профиля. Это, в свою очередь, уменьшает его прочность и жесткость, и увеличивает скорость окисления в течение срока службы, следовательно, снижается долговечность.

Низкое содержание влаги в наполнителях обычно наблюдается в карбонате кальция и волластоните (0,01–0,5%), тальке и тригидрате алюминия, слюде (0,1–0,6%). Среднее содержание влаги может наблюдаться в гидроксиде титана (до 1,5%), глине (до 3%), каолине (1–2%) и *Biodac* (2–3%). Высокое влагосодержание часто обнаруживается в целлюлозном волокне (5–10%), древесной муке (до 12%) и зольной пыли (до 20%). *Biodac* поглощает до 120% воды при прямом контакте с избытком воды.

### Способность абсорбировать масло

Эта свойство может быть полезным для гидрофобных полимеров, типа полиолефинов, поскольку гидрофобные наполнители могут показать хорошее взаимодействие с матрицей. Кроме того, гидрофобные наполнители могут очень существенно влиять на вязкость матрицы, следовательно, ее реологию и текучесть. Наполнители обычно абсорбируют масло в гораздо более высоких количествах по сравнению с водой. Карбонат кальция поглощает 13–21% масла, тригидрат алюминия поглощает 12–41% масла, диоксид титана 10–45%, волластонит 19–47%, каолин 27–48 %, тальк 22–51%, слюда 65–72% и древесная мука 55–60%. *Biodac* поглощает 150% масла по массе.

Как правило, если маслосемкость низкая, наполнитель не изменяет вязкость расплава в большой степени. Из-за этого тест на поглощение масла часто используется для характеристики влияния наполнителей на реологические свойства наполненных полимеров.

### Огнестойкость

«Активные» антипирены, типа тригидрата алюминия или гидроксида магния, охлаждают область горения за счет выделения воды выше определенной температуры (см. главу 14). Многие инертные наполнители, типа карбоната кальция, таль-

ка, глины, стекловолокна и так далее, могут замедлять распространение пламени только за счет «устранения топлива» для распространения пламени или замедлить выделение тепла. Однако они существенно не меняют температуру воспламенения. Они действуют скорее путем растворения топлива в твердой (полимерной) фазе. Карбонат кальция выделяет инертные газы (углекислый газ) при температуре около 825 °С, которая слишком высока для растворения горючей газообразной фазы, воспламеняющейся значительно ниже этой температуры.

### Влияние на механические свойства композиционного материала

Минеральные наполнители обычно улучшают как прочность при изгибе, так и модуль упругости при изгибе наполненных пластмасс и ДПК (табл. 4.3), однако степень улучшения различна для прочности и модуля упругости при изгибе. Влияние на прочность при изгибе часто не более 10–20%. Влияние на модуль упругости при изгибе может достигать 200–400%, и это часто зависит от размера частиц наполнителя и его коэффициента формы. Чем выше содержание наполнителя и коэффициент формы, тем больше влияние наполнителя на модуль упругости при изгибе (хотя и не всегда, в частности, это относится к содержанию наполнителя).

На основании влияния наполнителей на прочность наполненных полимеров, наполнители могут подразделяться как раз на наполнители и армирующие наполнители.

Таблица 4.3. Влияние неорганических наполнителей и древесной муки на прочность при изгибе и модуль упругости при изгибе полипропилена (гомополимер) [2]

Наполнитель	Процент наполнителя	Прочность при изгибе, <i>psi</i>	Модуль упругости при изгибе, <i>psi</i>
Нет	0	5902	174 000
CaCO <sub>3</sub>	40	5771	261 000
Тальк	40	7917	479 000
Стекловолокно	40	8497	508 000
Древесная (сосновая) мука	20	6337	247 000
	40	6482	450 000

Наполнители типа древесной муки, карбоната кальция, часто сохраняют прочность почти без изменения, обычно в пределах  $\pm 10\%$  ненаполненного полимера. С армирующими наполнителями, такими как древесное волокно с высоким коэффициентом формы, стекловолокно, прочность наполненного полимера всегда увеличивается.

Таким образом, некоторые минеральные наполнители повышают прочность при изгибе полипропилена на 30–45%, тогда как древесная мука повышает прочность при изгибе того же полимера только на 7–10%. Влияние наполнителей на жесткость пластмасс намного более выражено, и минеральные наполнители повышают модуль

упругости при изгибе полипропилена до 300%, а древесная мука повышает модуль упругости при изгибе того же полимера на 150–250%.

Прочность при растяжении чистого и наполненного полипропилена примерно одинакова, или несколько снижается при наполнении полимера древесной мукой (табл. 4.4).

Стекловолокно повышает прочность при растяжении полипропилена до 15%; тальк не дает почти никаких изменений; карбонат кальция и древесная мука снижают прочность при растяжении того же полимера на 15–30%. По отношению к модулю упругости при растяжении, повышение его составило до 3,6 раз (тальк, стекловолокно) и до 1,6–2,6 раз (древесная мука, карбонат кальция).

Трудно предсказать количественно, как на прочность при изгибе и модуль ДПК будет влиять введение минеральных наполнителей, поскольку могут вмешаться свойства и количество смазок (табл. 4.5).

**Таблица 4.4. Влияние неорганических наполнителей и древесного волокна на прочность и модуль упругости при растяжении полипропилена (гомополимер) [2]**

Наполнитель	Процент наполнителя	Прочность при растяжении, <i>psi</i>	Модуль упругости при растяжении, <i>psi</i>
Нет	0	4481	203 000
CaCO <sub>3</sub>	40	3161	319 000
Тальк	40	4684	725 000
Стекловолокно	40	5133	740 000
Древесная (сосновая) мука	20	3828	334 000
	40	3538	537 000

**Таблица 4.5. Влияние талька на прочность и модуль упругости при изгибе композиционного материала древесная мука–полипропилен в присутствии различных количеств смазки (данные были предоставлены *Luzenac America*)**

Соотношение тальк/древесная мука	Смазка, %масс.	Прочность при изгибе, <i>psi</i>	Модуль упругости при изгибе, <i>psi</i>
10/90	1	3100	595 000
	3	2390	513 000
	5	2020	431 000
50/50	1	4000	806 000
	3	3290	724 000
	5	2915	641 000

В табл. 4.5 показано, что, хотя прочность и модуль при изгибе увеличиваются с увеличением содержания талька по сравнению с этими же свойствами с древесной мукой, смазка снижает эффект.

### Влияние на вязкость расплава

Она зависит от размера частиц, формы частиц, коэффициента формы, удельной массы наполнителя и других свойств наполнителей. Следующий пример иллюстрирует это «общее» свойство наполнителей. Когда полипропилен, имеющий показатель текучести расплава 16,5 г/10 мин., наполнили небольшим количеством минерального и целлюлозного наполнителей, его ПТР (в г/10 мин.) был следующим [2]:

- 40% CaCO<sub>3</sub> 15,1;
- 40% талька 12,2;
- 40% стекловолокна 9,6;
- 20% древесной (сосновой) муки 8,6;
- 40% древесной муки 1,9.

Очевидно, древесная мука оказывает намного большее влияние на вязкость расплава по сравнению с неорганическими наполнителями.

### Влияние на технологическую усадку

Она, очевидно, зависит от содержания наполнителей (следовательно, содержания полимера) и способности наполнителей препятствовать кристаллизации полимера. Чем меньше кристаллиты в наполненном полимере, тем меньше усадка. Чем меньше полимера в наполненном композите, тем меньше усадка. При одинаковом содержании наполнители с нуклеирующим эффектом приводят к меньшей технологической усадке. Например, если полипропилен, имеющий технологическую усадку 1,91%, был наполнен небольшим количеством минерального наполнителя и целлюлозным волокном, его технологическая усадка стала следующей [2]:

- 40% CaCO<sub>3</sub> 1,34%;
- 20% древесного — волокна 0,94%;
- 40% талька — 0,89%;
- 40% древесного волокна — 0,50%;
- 40% стекловолокна — 0,41%.

Видно, что все наполнители снижают технологическую усадку, причем древесная мука показывает лучшие результаты по сравнению с карбонатом кальция и тальком, но более высокую усадку по сравнению со стеклянным волокном.

### Термические свойства

Термическое расширение–сжатие неорганических наполнителей значительно ниже по сравнению с полимерами. Поэтому, чем выше содержание наполнителя, тем ниже коэффициент расширения–сжатия композиционного материала (см. главу 10). Многие неорганические неметаллические наполнители уменьшают теплопроводность композиционного материала. Например, по сравнению с теплопроводностью алюминия (204 Вт/град·К·м) для талька она составляет 0,02, диоксида титана 0,065, стекловолокна 1 и карбоната кальция 2–3. Поэтому неметаллические минеральные наполнители являются скорее теплоизоляторами, чем

проводниками тепла. Это свойство наполнителей влияет на текучесть наполненных полимеров и композиционных материалов на полимерной основе при экструзии.

### Цвет: оптические свойства

Цвет наполнителей должен непременно учитываться при их высоком содержании, особенно если необходимо изготовить профиль светлых тонов. Однако композиционные материалы обычно содержат достаточно многие красители для предотвращения окраски наполнителями, за исключением очень темных, типа технического углерода. Наполнители дают непрозрачность продукта, что является несущественным фактором в цветных композиционных материалах.

### Влияние на выцветание и долговечность полимеров и композитов

Минеральные наполнители часто содержат примеси (типа свободных металлов), которые являются катализаторами термо- и/или фотоокисления наполненного полимера. Эта тема будет рассматриваться более подробно в главе 15. Здесь мы дадим только два примера выцветания наполненного  $\text{CaCO}_3$  ПЭВП и полипропилена, с 76 и 80 %масс. наполнителя, соответственно. Матрица имела показатель текучести расплава, равный 1 г/10 мин. (ПЭВП) и 8 г/10 мин. (полипропилен). Озоление обоих наполненных полимеров при 525 °С показало содержание золы 76,0±0,1% (ПЭВП– $\text{CaCO}_3$ ) и 79,9±0,1% (ПП– $\text{CaCO}_3$ ). Через 250 часов в атмосферной камере (*Q-SUN* 3000, УФ фильтр: дневной свет, УФ датчик: 340, 0,35 Вт/м<sup>2</sup>, черная пластина 63 °С, *ASTM G155–97*, цикл 1: свет 1:42, свет + распыление 0:18) коэффициент обесцвечивания увеличился с 83,7 до 84,3 ( $\Delta L = +0,6$ ) [ПЭВП– $\text{CaCO}_3$  76%] и с 85,6 до 88,8 ( $\Delta L = +3,2$ ) [ПП– $\text{CaCO}_3$  80%]. Поскольку карбонат кальция в этом эксперименте имел одинаковое происхождение, повышенное обесцвечивание должно быть отнесено к более высокой чувствительности полипропилена к термо- и/или фотоокислению в поверхностном слое.

Другой пример, показывающий здесь влияние минеральных наполнителей на окислении ДПК (на основе ВОИ, то есть, времени окислительной индукции), — это долговечность экспериментальных террасных досок *GeoDeck*, изготовленных с тальком и слюдой в дополнение к обычному составу. Доска *GeoDeck* без добавления антиоксидантов имела ВОИ 0,50 мин. В присутствии 3 и 10% талька значение ВОИ составило 0,51 и 0,46 минут, соответственно. В присутствии 12,5 и 28,5% слюды значения ВОИ были 0,17 и 0,15 мин., соответственно. Это означает, что в последних двух примерах слюда фактически исключила стойкость (хотя она очень низкая) композиционного материала к окислению.

### Здоровье и безопасность

Некоторые наполнители являются опасными материалами и требуют специального обращения и переработки. Ниже перечислены некоторые наполнители, которые ис-

пользуются или легко могут использоваться в композиционных материалах, классифицированных согласно основным параметрам, принятым в промышленности. Индексы означают: нет опасности, 0; небольшая опасность, 1; умеренная, 2; серьезная, 3; чрезвычайная опасность, 4. Коды хранения: общий, оранжевый; специальный, синий; опасный, красный.

- *Здоровье*: зольная пыль и древесная мука, не классифицируются; карбонат кальция, каолин, 0; гидроксид алюминия, глина, стекловолокно, гидроксид магния, слюда, кварц, тальк, волластонит, 1.

- *Воспламеняемость*: зольная пыль и древесная мука, не классифицируются; все другие, перечисленные выше, 0.

- *Реактивность*: зольная пыль и древесная мука, не классифицируются; все другие, перечисленные выше, 0.

- *Цветовой код хранения*: древесная мука, не классифицируется; все другие, перечисленные выше, оранжевый.

- *Токсичность* (мг/кг): все перечисленные выше не классифицируются; исключение — гидроксид алюминия, 150.

- *Канцерогенность*: все перечисленные выше, нет (кроме талька — если содержит асбест).

- *Силикоз*: карбонат кальция, глина, слюда, да; все перечисленные выше, нет.

- *Среднее взвешенное время* (СВВ, среднее значение воздействия в течение 8-часовой рабочей смены), в мг/м<sup>3</sup>: тальк, 2; слюда, 3; зольная пыль, карбонат кальция, стекловолокна, каолин, кремнезем, древесная мука, 10; гидроксид алюминия, глина, гидроксид магния, волластонит, не классифицируется.

Как видно, перечисленные наполнители обычно рассматривают как достаточно безопасные, если это не обозначено особо.

## Наполнители

### Карбонат кальция (CaCO<sub>3</sub>)

Очевидно, ни один из производителей ДПК не добавляет карбонат кальция в качестве наполнителя в свои продукты. *LDI Composites*, которые используют *Biodac*, состоящий примерно из 25% CaCO<sub>3</sub> и 25% каолина (глина), также не использует отдельные минералы в качестве наполнителей. Тем не менее, имеется много публикаций, главным образом, поставщиков минеральных наполнителей и академических исследователей, описывающих преимущества карбоната кальция в ДПК.

Удельная масса (плотность) карбоната кальция обычно составляет 2,7–2,9 г/см<sup>3</sup>, твердость по Моосу 3–4. Линейный коэффициент термического расширения CaCO<sub>3</sub> — от 2 до 6 × 10<sup>-6</sup> 1/°F, который примерно в 10–20 раз ниже, чем для ПЭВП. Следовательно, наполненный CaCO<sub>3</sub> ПЭВП обычно имеет пропорционально более низкое значение коэффициента расширения. Частицы карбоната кальция имеют неправильную форму. Размеры частиц промышленного CaCO<sub>3</sub> изменяются для различных марок от 0,2 до 30 мкм. Осажденный CaCO<sub>3</sub> может иметь более мелкие частицы, например,