

Обзорная статья

УДК 66.022.389

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-4-294-299>

CC BY 4.0

Наполнители для полимерных композиционных материалов

Алия Карамовна Мазитова , Ильназ Ильгизович Зарипов* , Гулия Карамовна Аминова ,
Максим Вадимович Овод , Нина Леонидовна Сунцова 

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: ilnaz.zaripov1996@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Для производства изделий строительного назначения из ПВХ используются композиции, в которые наряду с полимером входят добавки: пластификаторы, стабилизаторы, модификаторы. Это приводит к снижению содержания хлора в композиции и повышает горючесть изделия. Поэтому в композиции добавляют наночастицы различных наполнителей. Наполнители ПВХ композиций (чаще неорганические, реже органические вещества) представляют собой твердые добавки, отличающиеся от полимерной матрицы химическим составом и структурой. В большинстве случаев основной функцией наполнителей является снижение горючести и удешевление получаемой продукции, в некоторых случаях они служат для придания или улучшения следующих свойств: снижение абсорбции пластификатора, изменение диэлектрических свойств, увеличение жесткости и твердости, снижение шумопоглощаемости, снижение токсичности продуктов горения. **Основная часть.** Наполнители классифицируются по различным признакам. По агрегатному состоянию делятся на газообразные, жидкие и твердые. По своей природе они делятся на органические и неорганические; по источнику получения – на армирующие, упрочняющие, усиливающие, нейтральные; по размерам, форме частиц и структуре – на 4 основных вида: дисперсные (порошкообразные), волокнистые (волокна, нити, жгуты и т.д.), листовые (пленочные) с заданной структурой (ткани, бумага, ленты, листы, пленки, сетки), объемные (каркасные) с непрерывной трехмерной структурой (объемные ткани, войлок, скелетные и пористые каркасы). Чаще всего используются твердые наполнители, которые также называют дисперсными. Введение в полимерные композиционные материалы (ПКМ) дисперсных наполнителей более целесообразно для создания материалов массового производства, более технологичных, с невысоким уровнем прочностных характеристик. Дисперсные наполнители вводят в термопласты с высокой энергией разрушения для снижения их стоимости, повышения жесткости и прочности при сжатии и улучшения их технологических характеристик при переработке. При этом их прочность при растяжении и ударная вязкость снижаются вследствие уменьшения доли полимера в наполненной композиции. Введение твердых и жестких частиц приводит к повышению модуля упругости (E), а мягких, эластичных или газообразных наполнителей – к его снижению. По механизму воздействия дисперсные наполнители можно разделить на инертные, которые не оказывают влияния на свойства матрицы и вводятся в ее состав для удешевления композиции, и активные. Дисперсные наполнители подразделяются на минеральные, органические и металлические. Наиболее распространенные из них – минеральные. **Заключение.** Таким образом, в настоящее время существует большое количество веществ и материалов, применяемых в качестве наполнителей и позволяющих получать ПКМ с низкой усадкой и стабильностью формы изделий, высокими механическими свойствами и необходимым набором специальных свойств. За счет наполнителей ПКМ могут в большинстве сфер человеческой деятельности конкурировать с другими материалами, такими как стекло, керамика и даже металл.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: наполнители, наночастицы, полимерные композиционные материалы, классификация.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Мазитова А.К., Зарипов И.И., Аминова Г.К., Овод М.В., Сунцова Н.Л. Наполнители для полимерных композиционных материалов // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 4. С. 294–299. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-4-294-299>. – EDN: EKR DWM.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время поливинилхлорид (ПВХ) является одним из самых распространенных много-тоннажных продуктов в мировой полимерной про-

мышленности [1]. ПВХ в своем составе содержит около 56% хлора, поэтому он относится к полимерам пониженной горючести и воспламеняемости. Для производства изделий строительного назначения из ПВХ используются композиции, в которые на-

© Мазитова А.К., Зарипов И.И., Аминова Г.К., Овод М.В., Сунцова Н.Л., 2022

ряду с полимером входят добавки: пластификаторы, стабилизаторы, модификаторы [2, 3]. Это приводит к снижению содержания хлора в композиции и повышает горючесть изделия [4]. Поэтому в композиции добавляют наночастицы различных наполнителей. Наполнители ПВХ композиций (чаще неорганические, реже органические вещества) представляют собой твердые добавки, отличающиеся от полимерной матрицы химическим составом и структурой. В большинстве случаев основной функцией наполнителей является снижение горючести и удешевление получаемой продукции, в некоторых случаях они служат для придания или улучшения следующих свойств: снижение абсорбции пластификатора, изменение диэлектрических свойств, увеличение жесткости и твердости, снижение шумопроницаемости, снижение токсичности продуктов горения [5–7].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Классификация наполнителей

Существует ряд подходов при классификации наполнителей по различным признакам (рис. 1). Все известные наполнители по агрегатному состоянию делятся на газообразные, жидкие и твердые. По своей природе они делятся на органические и неорганические; по источнику получения – на армирующие, упрочняющие, усиливающие, нейтральные; по размерам, форме частиц и структуре – на 4 основных вида: дисперсные (порошкообразные), волокнистые (волокна, нити, жгуты и т.д.), листовые (пленочные) с заданной структурой (ткани, бумага, ленты, листы, пленки, сетки), объемные (каркасные) с непрерывной трехмерной структурой (объемные ткани, войлок, скелетные и пористые каркасы) [8].

Газообразные наполнители – различные газы (азот, водород, аммиак, диоксид углерода и т.д.), низкокипящие углеводороды (пентан, изопентан и др.), а также твердые вещества органического и неорганического происхождения (карбонаты аммония, натрия, порофоры и т.д.), которые вспенивают полимеры. Пористая структура может создаваться и при протекании физических процессов, приводящих к возникновению в массе полимера парагазовой фазы или химических процессов, сопровождающихся выделением газообразных продуктов. Содержание порообразователей в композиции составляет обычно 1–10% от массы полимера. Газонаполненные пластмассы (пенопласты) характеризуются малой плотностью, хорошими тепло- и звукоизоляционными свойствами. В результате наполнения газом – легкие, тепло-, звукоизоляционные, эластичные и жесткие, с заданными демпфирующими свойствами пенопласты и поропласты, широко используемые в технике и в быту.

Жидкие наполнители – вода и минеральные масла [9]. Воду используют при получении жестких материалов на основе полиэфирных смол. Минеральные масла используют для сохранения слоя смазки на поверхности трения.

Пластмассы с жидким наполнителем получают отверждением (охлаждением) стабильных эмульсий, в которых наполнитель является дисперсной фазой, а полимер дисперсионной средой.

Как правило, в наполненных полимерных материалах дисперсной фазой является жидкость, а матрицей – полимер. В качестве жидкого наполнителя используют воду, минеральные масла, жидкие смазки, антисептические и другие вещества. Из полимеров, наполненных жидкостью, изготавливают огнезащитные экраны, самосмазывающиеся подшипники, ароматизирующие и др. материалы.

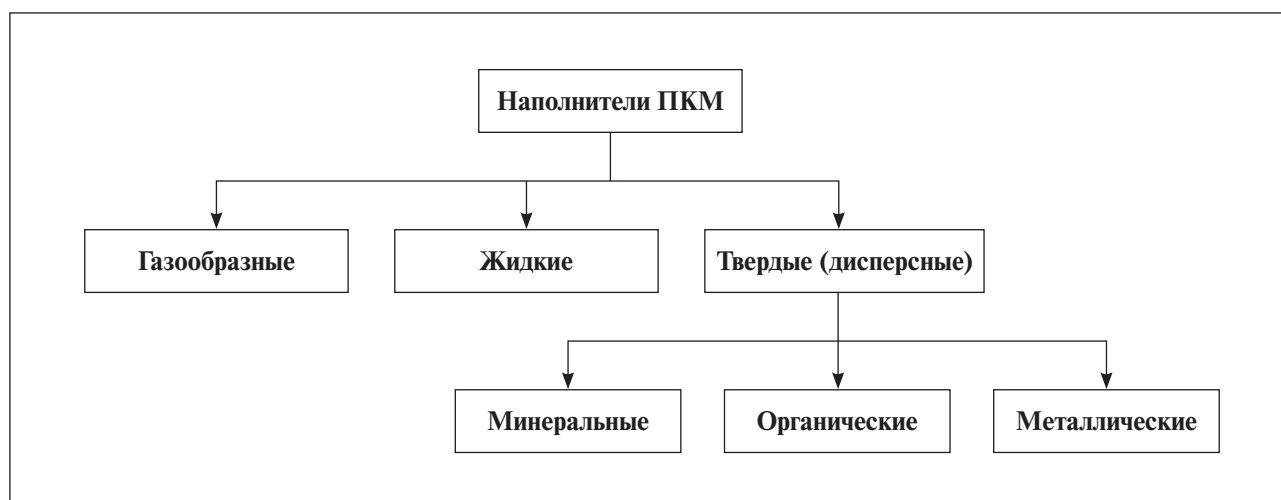


Рис. 1. Основные виды наполнителей

Чаще всего используются твердые наполнители, которые также называют дисперсными.

Дисперсные наполнители

Наиболее распространенный вид наполнителей для полимерных композиционных материалов (ПКМ) — это дисперсные наполнители различной природы. ПКМ, содержащие дисперсные наполнители, которые равномерно распределены в материале, как правило, характеризуются изотропией свойств, оптимум которых достигается при степени наполнения, обеспечивающей адсорбцию всего объема связующего поверхностью частиц наполнителя. При повышении температуры и давления часть связующего десорбируется с поверхности наполнителя, благодаря чему материал можно формовать в изделия сложных форм с хрупкими армирующими элементами. Дисперсный наполнитель уменьшает усадку при прессовании, повышает жесткость и твердость изделий из композиционных материалов (КМ), а в отдельных случаях изделия приобретает специфические свойства, например дугостойкость, электро- и теплопроводность, стойкость к действию электромагнитного и проникающего излучения и др. Введение в ПКМ дисперсных наполнителей более целесообразно для создания материалов массового производства, более технологичных, с невысоким уровнем прочностных характеристик. Дисперсные наполнители вводят в термопласты с высокой энергией разрушения для снижения их стоимости, повышения жесткости и прочности при сжатии и улучшения их технологических характеристик при переработке. При этом их прочность при растяжении и ударная вязкость снижаются вследствие уменьшения доли полимера в наполненной композиции. Введение твердых и жестких частиц приводит к повышению модуля упругости (Е), а мягких, эластичных или газообразных наполнителей — к его снижению [10].

К числу важнейших требований, предъявляемых к дисперсным наполнителям, относятся способность совмещаться с полимером или диспергироваться в нем, хорошая смачиваемость расплавом или раствором полимера, отсутствие склонности к агломерации частиц, однородность их размера, а также низкая влажность (как правило, необходима сушка).

Кроме того, тип связующего предъявляет также определенные требования к наполнителю. Так, при наполнении реактопластов наполнители могут оказывать каталитическое действие на процесс отверждения связующего, а при наполнении термопластов желательнее, чтобы частицы наполнителя имели шероховатую поверхность для лучшего сцепления с матрицей.

По механизму воздействия дисперсные наполнители можно разделить на инертные, которые не оказывают влияния на свойства матрицы и вводятся в ее состав для удешевления композиции, и активные. Активность наполнителя в основном определяется тремя факторами:

- соотношением между энергией адгезии полимера к наполнителю, которая может быть повышена путем введения в состав связующего активных соединений, и энергией когезии полимера;
- степенью дисперсности частиц наполнителя, которая определяет площадь поверхности контакта матрицы с наполнителем и может быть повышена путем его измельчения;
- количеством вводимого наполнителя, так как даже наполнители, считающиеся в большинстве источников инертными (доломит, мрамор, мел, барит и пр.), при так называемом критическом содержании начинают оказывать влияние на механические свойства композита, например, существенно снижая ударную вязкость [11].

Активность наполнителя может быть повышена модифицированием его поверхности соединениями, придающими ему или связующему дополнительные свойства или оптимизирующими их характеристики [12]. Например, для улучшения реологических свойств и смачивания поверхность мела часто обрабатывают стеариновой кислотой, стеаратом кальция или аппретами, что способствует лучшему распределению частиц мела в матрице полимера [21]. При получении композиционных материалов инертные и активные наполнители могут использоваться одновременно.

К активным наполнителям относятся гидроксиды алюминия и магния. Гидроксид алюминия применяется в составе пластиков и многих других материалов, поглощает тепло, подавляет горение, адсорбирует горючие газы, исключает нагрев и дальнейшее разложение полимеров, снижает горючесть материалов. Гидроксид магния используется в качестве антипирена при производстве термопластов и полимерных композиций. Большую роль гидроксид магния играет в производстве негорючих проводов и кабелей (автомобильные и безгалогеновые кабели), в производстве кровельных листов.

Дисперсные наполнители подразделяются на минеральные, органические и металлические. Наиболее распространенные из них — минеральные [13].

Минеральные (светлые) дисперсные наполнители

К минеральным дисперсным наполнителям относятся: мел, аэросил, белая сажа, алюмосиликаты, а также оксиды металлов и сульфаты [14, 15].

Мел — порошкообразное вещество белого цвета без запаха, характеризуется малой гигроскопич-

ностью, является экологически безопасным нетоксичным продуктом, непожароопасен, взрывобезопасен. В качестве наполнителя находит широкое применение в материалах на основе ПВХ (в жестких и пластифицированных рецептурах), полипропилена, полистирола и его сополимеров, в полиэфирных стеклопластиках (премиксы, препреги). Также мел применяют в резиновых смесях на основе практически всех каучуков общего назначения в качестве дешевого инертного наполнителя. Он хорошо диспергируется в каучуках различных типов. Резиновые смеси, наполненные мелом, отличаются высокой пластичностью и хорошими рабочими свойствами.

Аэросил — тонкодисперсный пылящий порошок белого цвета, непожароопасен, взрывобезопасен, безвреден и не вызывает силикоза даже при высоких концентрациях. Является дорогостоящим наполнителем, поэтому его применение целесообразно в резинах с уникальными свойствами: в основном, его используют в резинах на основе силоксановых каучуков. Резины, наполненные аэросилом, характеризуются повышенным сопротивлением разрыву, высоким относительным удлинением, износостойкостью, высоким сопротивлением тепловому старению, хорошими диэлектрическими свойствами.

Белая сажа — аморфный нетоксичный белый порошок, пожаро- и взрывобезопасен. Она используется в качестве усиливающего наполнителя синтетических и полимерных материалов в шинной, резинотехнической, химической, легкой и других отраслях промышленности. Белая сажа улучшает механические характеристики, повышает теплостойкость и огнестойкость.

Каолин — порошкообразный экологически чистый, нетоксичный продукт, от белого до рыжего цвета в зависимости от содержания железа, непожароопасен, взрывобезопасен. Каолин применяется при наполнении термопластов для придания повышенных значений модуля упругости при растяжении, а также для улучшения электрических свойств, в производстве армированных волокнами пластиков на полиэфирных связующих — для повышения вязкости, а также для повышения объемного электрического сопротивления и водостойкости. Также он применяется в качестве полуусиливающего наполнителя каучуков общего назначения. Введение его в резиновые смеси приводит к повышению их вязкости, увеличению каркасности и уменьшению усадки.

Диатомит — природный алюмосиликат, представляет собой мягкую породу, нетоксичен, пожаро- и взрывобезопасен. В настоящее время наиболее широко используется в качестве добавки, препят-

ствующей слипанию в производстве пленок из полиэтилена низкой плотности. Также он применяется как технологическая добавка (абсорбент) в высокомаслонаполненных резиновых смесях. Введение диатомита в резиновые смеси повышает их каркасность и снижает усадку.

Бентонит — природный слоистый алюмосиликат, нетоксичен, пожаро- и взрывобезопасен. Благодаря активной поверхности бентонит является хорошим объектом для модификации с целью направления изменения свойств. Применяется в резиновых смесях различной твердости для изготовления формовых изделий.

Тальк — природный минерал в виде мягкого, жирного на ощупь белого порошка. Продукт нетоксичен и пожаробезопасен. Наиболее широко применяется в качестве наполнителя термопластов, в первую очередь, полипропилена (автомобилестроение, приборостроение). Полимерные композиции, наполненные тальком, характеризуются более высокой жесткостью и сопротивлением ползучести. Также он применяется в резиновой промышленности в основном как опудривающий материал. В меньшей степени используется как наполнитель для резин, к которым предъявляются повышенные требования по жесткости, твердости и диэлектрическим свойствам. Введение в эластомер талька повышает сопротивление раздиру, тепловому старению и обеспечивает низкую остаточную деформацию при сжатии.

Диоксид титана — порошок белого цвета без запаха. Физиологически он безопасен, относится к четвертому классу опасности, пожаро- и взрывобезопасен. Широкое использование диоксида титана в качестве белого пигмента в полимерной промышленности обусловлено эффективным рассеиванием видимого света: при введении дисперсии в пластиковую массу создается эффект белизны и непрозрачности, обеспечивается яркость окраски.

Оксид цинка — белый, слегка желтоватый или серый порошок без запаха, относится ко второму классу опасности, пожаро- и взрывобезопасен. Применяется в качестве активатора серной вулканизации всех диеновых каучуков, вулканизирующего агента хлоропеновых каучуков. Ограниченно применяется в качестве теплостойкого и теплопроводного наполнителя светлых и темных резин.

Литопон — нетоксичный и непожароопасный порошок белого цвета. Применяется для пигментирования лакокрасочных материалов на основе любых пленкообразователей, особенно пригоден он для водно-дисперсионных красок, так как не вызывает коагуляции. Из-за недостаточной свето- и атмосферостойкости покрытия, пигментированные литопон краски пригодны к эксплуатации только внутри

помещений. Также литопон применяется в качестве белого пигмента для изготовления цветных резин и наполнителя кислотно-щелочестойких резин.

Органические дисперсные наполнители

К органическим дисперсным наполнителям относятся графит, древесная мука, кокс, сажа.

Графит — практически чистый углерод, имеет высокие тепло- и электропроводность, является хорошей сухой смазкой. Он широко используется в полимерных композитах, по отдельности или в сочетании с армирующими волокнами, а также в различных неорганических наполнителях и смесях, например, со слюдой, тальком. Такие композитные материалы с графитом включают в себя свойства сухого скольжения, уплотнения (которые важны в автомобильных и микро-механических запасных частях и комплектующих).

Древесная мука состоит в основном из целлюлозы и лигнина. При введении в КМ улучшает стабильность их размеров, прочность при растяжении, электроизоляционные свойства. Недостатки (особенно из древесины лиственных пород) — низкие тепло-, влаго- и химическая стойкость.

Сажа представляет собой высокодисперсный углеродистый материал, образующийся при неполном сгорании и термическом разложении углеводородов, которые содержатся в природных или промышленных газах и в жидких продуктах (маслах) нефтяного и каменноугольного происхождения. Упрочняющее действие сажи в КМ определяется дисперсностью, шероховатостью, удельной активностью. При введении в ПКМ увеличивает стабильность размеров, жесткость, теплостойкость, тепло- и электропроводность [16, 17].

Металлические дисперсные наполнители

Металлические порошки мало влияют на прочность, но позволяют в широких пределах изменять тепло- и электропроводность, теплоемкость, магнитные характеристики, электрические свойства, а также придавать материалам защиту от электронного и проникающего излучения, изменять их плотность, горючесть и т.д. В качестве металлических дисперсных наполнителей чаще всего используются медь, алюминий, железо, бронза, олово, серебро, свинец, цинк. Поверхность металлических порошков часто аппретируют для повышения адгезии и уменьшения адсорбции влаги, а также покрывают защитными пленками (например, в виде слоя лака), чтобы исключить их влияние на отверждение и деструкцию. Особой группой металлосодержащих наполнителей являются магнитные наполнители. К этим наполнителям относятся оксидные изотропные ферриты бария и стронция, порошки из легированных сплавов редкоземельных металлов с железом и бором ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{11}\text{B}$), а также бинарные сплавы самария и кобальта (SmCo_5 , SmCo_{17}) [18–20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящее время существует большое количество веществ и материалов, применяемых в качестве наполнителей и позволяющих получать ПКМ с низкой усадкой и стабильностью формы изделий, высокими механическими свойствами и необходимым набором специальных свойств. За счет наполнителей ПКМ могут в большинстве сфер человеческой деятельности конкурировать с другими материалами, такими как стекло, керамика и даже металл.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Хрулев М.В. Поливинилхлорид. М.: Химия, 1964. 264 с.
2. Jackson W.I. Polymeric materials // Advanced Chemistry. 1965. (48): 185–189.
3. Маслова И.П. Химические добавки к полимерам. Справочник. М.: Химия, 1981. 264 с.
4. Копылов В.В. Полимерные материалы с пониженной горючестью. М.: Химия, 1986. 224 с.
5. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие. Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2013. 118 с.
6. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
7. Кац С., Милевски Д. Наполнители для полимерных композиционных материалов. М.: Химия, 1981. 736 с.
8. Ксантос М. Функциональные наполнители для пластмасс. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. С. 28.
9. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989. 432 с.

10. Ферричио Т.Х. Основные принципы выбора и использования дисперсных наполнителей. М.: Химия, 1981. 30 с.
11. Мельниченко М.А., Ершова О.В., Чупрова Л.В. Влияние состава наполнителей на свойства полимерных композиционных материалов // Молодой ученый. 2015. (16). 199–202.
12. Ершова О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В., Бахаева А.Н. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. (4–1). 14–18.
13. Теряева Т.Н., Касьянова О.В. Влияние состава и свойств минеральных наполнителей на реологические характеристики композиций // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2003. 32 (1). 60–63.
14. Титорский И.А., Покидько Б.В. Эластомерные нанокомпозиты со слоистыми силикатами. Свойства нанокомпозитов // Каучук и резина. 2004. (6). 33.
15. Архиреев В.П., Готлиб Е.М., Ибрагимов М.А., Наумов С.В. Нанокомпозиты на основе силоксановых каучуков и слоистых силикатов // Вестник Казанского технологического университета. 2010. (11). 514–518.
16. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов // Фундаментальные исследования. 2017. (10–3). 459–465.
17. Бабич Р. Наполнители для полимеров // Полимеры – деньги. 2006. (3). 30–33.
18. Панова Л.Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Саратов: СГТУ, 2010. 64 с.
19. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
20. Пахаренко В.А., Зверлин В.Г., Кириенко Е.М. Наполненные термопласты. Киев: Техника, 1986. 182 с.
21. Ивановский С.К. Использование дисперсных наполнителей для создания композиционных материалов на основе полимерной матрицы // Молодой ученый. 2015. 95(15). 91–93.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мазитова Алия Карамовна – доктор химических наук, профессор, заведующий каф. «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, elenaasf@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2304-1692>

Зарипов Ильназ Ильгизович – ассистент каф. «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, ilnaz.zaripov1996@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2051-831X>

Аминова Гулия Карамовна – доктор технических наук, профессор каф. «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, aminovagk@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7830-9954>

Овод Максим Вадимович – аспирант каф. «Строительные конструкции», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, Maхов001@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4008-6294>

Сунцова Нина Леонидовна – канд. филол. наук, доцент кафедры «Иностранные языки», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Республика Башкортостан, Уфа, Россия, sunc-nina@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1384-3598>

ВКЛАД АВТОРОВ

Мазитова А.К. – научное руководство; итоговые выводы.

Зарипов И.И. – концепция исследования; написание исходного текста; доработка текста.

Аминова Г.К. – развитие методологии.

Овод М.В. – сбор материала.

Сунцова Н.Л. – участие в разработке материала.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 02.06.2022; одобрена после рецензирования 21.06.2022; принята к публикации 27.06.2022.