

КОМПОНЕНТЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.

**КЛАССИФИКАЦИЯ И ВИДЫ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.**

ЛЕКЦИЯ 3

- ***Наполнители*** – твердые, жидкие и газообразные органические и неорганические вещества, которые распределяются в непрерывной фазе матрице с образованием гетерофазной системы с выраженной границей раздела фаз.
- ***Наполнители вводят в КМ с целью:***
 - создания новых материалов с комплексом ценных эксплуатационных свойств;
 - улучшения технологических свойств и перерабатываемости наполненных КМ;
 - удешевления материалов;
 - утилизации отходов и решения экологических задач;
 - получения декоративных эффектов.

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ НАПОЛНИТЕЛЕЙ:

- *дисперсные* (мел, асбест, гидроксид алюминия, тальк и др),
волокнистые (металлические, стеклянные, углеродные, борные, органические, керамические, нитевидные кристаллы – усы),
- *листовые* (ткани, бумага, древесный шпон, ленты, холсты, сетки, нетканые материалы),
- *объемные* (объемные ткани, каркасные системы)

1. ДИСПЕРСНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

- Для оценки свойств дисперсных наполнителей известны свыше 40 различных показателей:
- физико-механические,
- электро-технические,
- теплофизические,
- оптические характеристики и др.

Например формулы значения плотности наиболее важных дисперсных наполнителей для полимеров приведены в табл. 2.

ПЛОТНОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ

| Наполнитель | Формула | Плотность, кг/м ³ |
|---------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Каолин | $Al_4[Si_2O_5]_2(OH)_8$ | 2600 |
| Тальк | $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ | 2788 |
| Слюда (мусковит) | $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH;F)_2$ | 2834 |
| Мел | $CaCO_3$ | 2600-2900 |
| Кварц (стекло) | SiO_2 | 2248 |
| Барит | $BaSO_4$ | 4480 |
| Аэросил | SiO_2 | 2350 |
| Асбест | $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ | 2100-2800 |
| Белая сажа | $SiO_2 \square H_2O$ | 2100-2200 |
| Технический углерод | C | 1820 |
| Литопон | $ZnS (30 \%) + BaSO_4 (70 \%)$ | 2500-3500 |
| Гидроксид алюминия | $Al(OH)_3$ | 2400 |
| Рутил | TiO_2 | 4200-4300 |
| Гипс | $CaSO_4 \square 2H_2O$ | 2317 |
| Корунд | Al_2O_3 | 3900-4000 |

***ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ЗАДАННОЙ СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНО-
НАПОЛНЕННОГО МАТЕРИАЛА НЕОБХОДИМО ИМЕТЬ
ДАННЫЕ ОБ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ
НАПОЛНИТЕЛЯ:***

- форме частиц;
- размере и распределении частиц по раз-мерам;
- удельной поверхности;
- пористости частиц;
- насыпной и истинной плотности;
- максимальной объемной доле;
- рН поверхности частиц

- *Коэффициент формы частиц k_e* (коэффициент Эйнштейна) влияет на вязкость композиции и распределение напряжений в наполненных пластиках.

Значение k_e определяется реологическим методом и меняется от 2,5 для шарообразных до 5,9 для эллипсоидных частиц с отношением длин полуосей, равным 10. С увеличением k_e возрастают вязкость и концентрация напряжений в наполненных полимерах. Большинство наполнителей имеют неправильную форму частиц.

Приблизительные значения k_e :

с шарообразной формой частиц (стеклосферы, кварцевый песок) характеризуются k_e равным 2,5;

с кубической формой (кальцит, полевой шпат) – 3;

с чешуйчатой (каолин, тальк, слюда, графит) чешуйчатой (каолин, тальк, слюда, графит) - 2,0

- *Размеры частиц наполнителей*
- изменяются от 7 нм до 50 мм.
- Дисперсные наполнители по размеру частиц делятся на
- крупнодисперсные (диаметр > 40 мкм),
- среднедисперсные ($10 < d < 40$),
- высокодисперсные ($1 < d < 10$)
- и ультрадисперсные ($d < 1$ мкм).
- Выбор оптимальных размеров частиц наполнителя определяется целью его введения, уровнем свойств материала, скоростью седиментации и склонностью к агломерации частиц, конструкцией изделия (толщиной стенки) и методом формования.
- ***Скорость оседания наполнителя** (расплаивание композиции) возрастает с уменьшением вязкости полимера, увеличением плотности и размера частиц. **Агломерация (слипание)** частиц наблюдается в низ-вязких композициях при размерах частиц < 10 мкм.*
- *Практически все наполнители являются **полифракционными** с широким или узким распределением частиц по размерам.*
- *Различия в гранулометрическом составе наполнителей проявляются в упаковке частиц, в реологических физико-механических и других свойствах материалов.*

ПЛОЩАДЬ НАПОЛНИТЕЛЯ

- *Общая удельная поверхность $S_{об}$ (м²/г) является мерой площади поверхности 1 г дисперсного наполнителя. Величина удельной поверхности наполнителя в композиционном материале указывает на *протяженность* границы раздела фаз и *долю граничного слоя*. Для наполнения используются соединения с $S_{уд}$ от 0,01 до 300 м²/г.*
- *Общая удельная поверхность частиц наполнителя ($S_{об}$) характеризует *размер частиц, зависит от их пористости* и равна сумме внутренней ($S_{вн}$) и геометрической (S_r) поверхности наполнителей.*
- *Общую удельную поверхность $S_{об}$ наполнителя определяют методами сорбции газов, органических веществ и т. д. Наибольшее распространение получил метод низкотемпературной сорбции азота (метод БЭТ).*
- *Внутреннюю поверхность пористого наполнителя рассчитывают как разность $S_{об}$ и S_r . Значение $S_{вн}$ для пористых наполнителей может в 10-раз превышать S_r .*
- *Пористые наполнители бывают с *открытыми и закрытыми порами*. О внутреннем объеме пор судят по разности между истинной и кажущейся плотностью наполнителя, по количеству поглощенной низкомолекулярной жидкости.*

ПЛОТНОСТЬ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

К основным параметрам наполнителя относят его *истинную* $\rho_{\text{ист}}$ и *насыпную* $\rho_{\text{нас}}$ *плотности*. Для пористых и агрегирующих наполнителей насыпная плотность всегда ниже, чем для непористых частиц. Значения $\rho_{\text{нас}}$, $\rho_{\text{ист}}$ наполнителей пресс-порошков используются для расчета навесок материала и определения *максимальной объемной доли наполнителя* ρ_{max} .

- Для получения плотной упаковки используют наполнители гранулометрического состава (плотные составы), позволяющие увеличить ρ_{max} :
 - для двухфракционного наполнителя – до 0,7-0,75;
 - для трехфракционного – до 0,8-0,85;
 - для четырехфракционного – до 0,9.
- На практике редко применяют плотные составы, содержащие более трех фракций наполнителя. При прессовании дисперсные наполнители могут уплотняться и значение ρ_{max} может меняться от $\rho_{\text{нас}} / \rho_{\text{ист}}$ примерно до единицы. Это позволяет создавать двухфазные ПКМ с максимальным содержанием дисперсной фазы до 95 % (об.).
- *Химический состав и природу поверхности* наполнителя определить довольно сложно.
- Часто природу поверхности наполнителя оценивают по значению рН водной вытяжки из наполнителя. Природа поверхности наполнителя влияет на смачивание, кинетику и полноту отверждения, а также на

2. ВОЛОКНИСТЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

- Для создания конструкционных, высокопрочных, высокомодульных армированных материалов используют наполнители в виде
 - волокон,
 - нитей,
 - жгутов,
 - ровингов
 - рубленых жгутов

Эффективность волокон возрастает с увеличением их длины

КРИТИЧЕСКОЙ ДЛИНЫ ВОЛОКНА $l_{кр}$

- Это длина (l) волокна, до которой напряжение, воспринимаемое собственно волокном, возрастает и при l равной $l_{кр}$ становится равным прочности волокна.
- При разрушении пластика, наполненного волокном с $l < l_{кр}$, наблюдается выдергивание коротких волокон из полимерной матрицы, т. е. пластик разрушается по границе волокно – полимер.
- Волокна с $l > l_{кр}$ сами разрушаются и полностью реализуют свою прочность в полимерной матрице.
- Критическая длина волокон в зависимости от их природы меняется от 100 мкм (углеродные волокна) до 400 мкм (стеклянные волокна).
- Чем меньше значение $l_{кр}$ волокна, тем эффективнее волокно с $l > l_{кр}$ упрочняет полимерную матрицу.

- Волокна длиной 0,2-14 мм (короткие волокна) используют для получения конструкционных литевых и экструзионных термопластичных материалов;
- длиной менее 1-2 мм – для заливочных отверждающихся компаундов с малой усадкой;
- длиной от 15 до 70 мм (длинные волокна) – для получения пресс-материалов (волокнитов и премиксов на основе фенолоформальдегидных и полиэфирных смол);
- непрерывные волокна (l более 70 мм) – для создания высокопрочных, высокомодульных армированных КМ.

СЕЧЕНИЯ ВОЛОКОН

- Сечения волокон могут быть:
- круглого
- треугольного
- квадратного
- ромбического и др. форм.
- Основные виды волокон (углеродные, стеклянные) выпускаются круглого сечения диаметром 8-20 мкм.

Оптимальное значение диаметра волокна $d_{\text{опт}}$ зависит от его природы и матрицы, а также от метода формования и размеров изделия.

- Значение параметров для непрерывных волокон можно увеличить, используя волокна различных диаметров (плотные составы) и сечений. Полимерные и металлические волокна уплотняются под давлением, перепрофилируются.
- Волокнистые наполнители получают из металла, керамики, полимеров.

3. ЛИСТОВЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

- Волокнистым наполнителям можно придать различную структуру зафиксировав их:
- плетением,
- склейкой и другими методами.

Такие наполнители приобретают листовую «пленочную» структуру.

Листовые (пленочные) наполнители с заданной структурой в виде:

тканей различного плетения (сатиновое, саржевое, полотняное),

бумаги,

древесного шпона,

лент,

холстов,

тканых ровингов,

сеток

и нетканых материалов используют для получения слоистых пластиков.

- Из слоистых пластиков наибольшее распространение получили текстолиты.
- Для изготовления текстолитов применяют
- легкие (масса 1 м² – до 150 г),
- средние (до 300 г)
- и тяжелые (более 300 г) ткани различного плетения
- Также нетканые волокнистые материалы массой до 820 г.

Широко используются хлопчатобумажные (бязь, миткаль, бельтинг, шифон) и синтетические ткани (вискозные, ацетатные, полиамидные, полиэфирные).

Самыми распространенными наполнителями являются стекло- и углеродные ткани и материалы на их основе – стеклотекстолиты и карботекстолиты.

По сравнению со стеклотекстолитами (плотность 1600-2100 кг/м³) органотекстолиты имеют меньшую плотность (1300-1400 кг/м³) и теплопроводность, лучше поддаются механической обработке, но уступают им по прочности, тепло- и химической стойкости.

- Природу волокна,
- вид плетения,
- массу 1 м²,
- пористость листовых наполнителей

выбирают в зависимости от требований, предъявленных к изделиям.

- *Например:* наполнители в виде сеток используют для армирования полимерных материалов в двух направлениях, а также получения антифрикционных ленточных материалов.
- Материалом для изготовления сеток чаще всего служат металлические, стеклянные, углеродные и полимерные волокна.

4. ОБЪЕМНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

К объемным наполнителям относятся:

- объемные ткани,
- открытопористые каркасные системы,
структура которых непрерывна в трех направлениях.

Открытопористая объемная структура наполнителя формируется в процессе ткачества либо путем вспенивания или спекания порошков металлов, керамик и полимеров.

Природная древесина также может быть использована в качестве объемного наполнителя.

К основным характеристикам таких наполнителей относятся

- объемная масса,
- общая, закрытая и открытая пористость
- размер пор.

- При заполнении пор каркасного наполнителя связующим формируется *взаимопроникающая структура материала*.
- Свойства таких систем в зависимости от концентрации наполнителя в разных направлениях могут быть изотропными или анизотропными и определяются свойствами исходных компонентов, их соотношением и степенью пропитки.

ПОЛУЧЕНИЕ ЗАГОТОВОК ДЛЯ КМ

- При производстве композиционных материалов широко используются промежуточные полуфабрикаты в виде *препрегов*.
- Для повышения изгибной жесткости конструкций используются *сотовые наполнители*.
- *Препрег* представляет собой полуфабрикат, хранящийся в виде рулонов или пакетов, слои препрега разделены пленкой.
- Полуфабрикаты обладают большой жизнеспособностью.
- При комнатной температуре срок хранения препрегов составляет ~ 3 месяца.
- Охлажденные препреги могут сохранять свои свойства до 1 года.
- При комнатной температуре препреги приобретают технологические свойства «чистых» материалов.
- Препреги могут раскраиваться на станках с числовым программным управлением.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕПРЕГОВ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ АРМАТУРЫ В СМОЛАХ

- Для изготовления препрегов используют пропиточные установки вертикального или горизонтального типов.
- Нити наполнителя поступают со шпулярика, формируются в ленту, сушатся нагревателем, после чего попадают в ванну со связующим. Пропитанная связующим лента отжимается в специальном устройстве и сушится в печи. Готовый препрег покрывается разделительной пленкой и сматывается в рулон.
- Препрег, полученный на специальных пропиточных установках, отличается высоким качеством пропитки, минимальными повреждениями волокон, равномерностью содержания связующего.

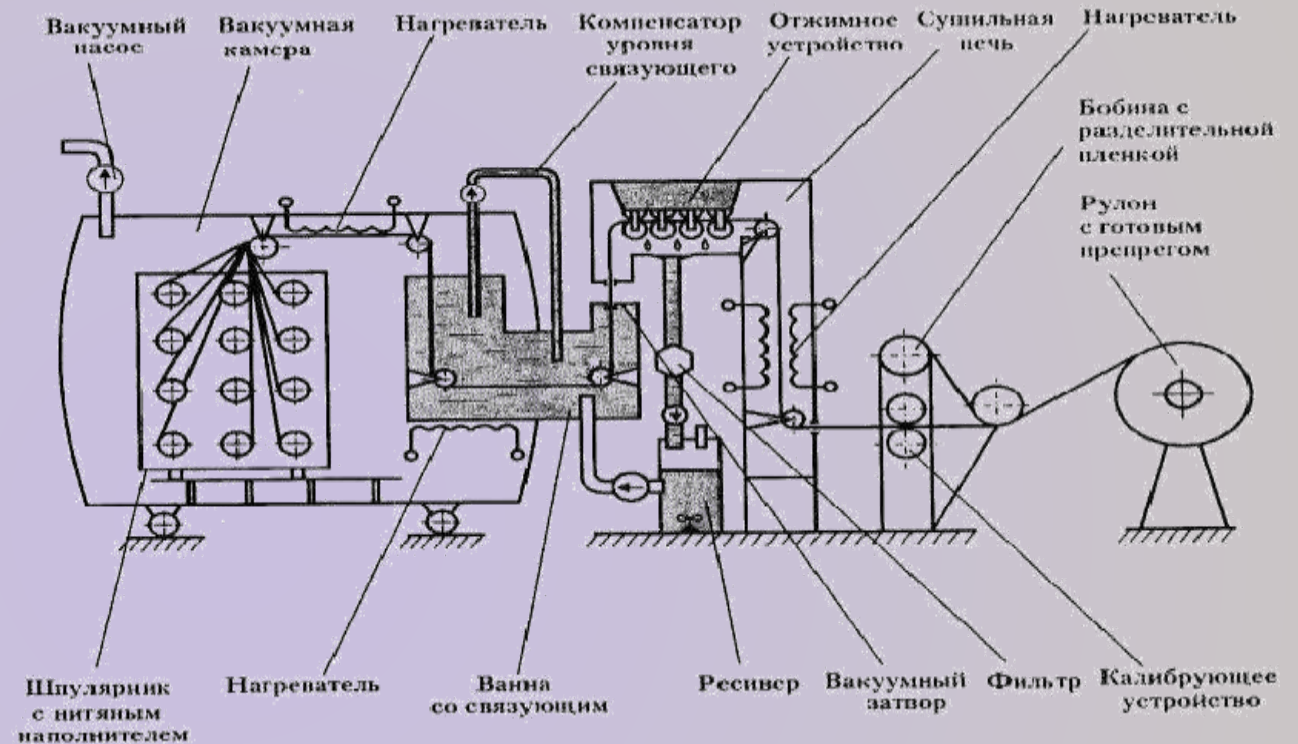


Схема пропиточной установки для получения препрега

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕПРЕГОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРОШКОВЫХ ДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРОВ

- В последние годы разрабатываются и применяются методы получения препрегов с использованием наполнителей, находящихся в тонкодисперсном порошкообразном состоянии.
- Для нанесения порошковых материалов на волокнистый наполнитель их переводят в псевдосжиженное («кипящее») состояние в результате продувки газа, под действием механических колебаний (вибросжижение) или при совместном воздействии продуваемого газа и механических колебаний (вибрации)
 - Процесс нанесения полимеров заключается в *электрoзаряжении* частиц порошка, переносе их во внешнем электрическом поле, осаждении удержании на волокнах. В результате этого в объеме волокнистого наполнителя формируется электроосажденный слой заряженных частиц.

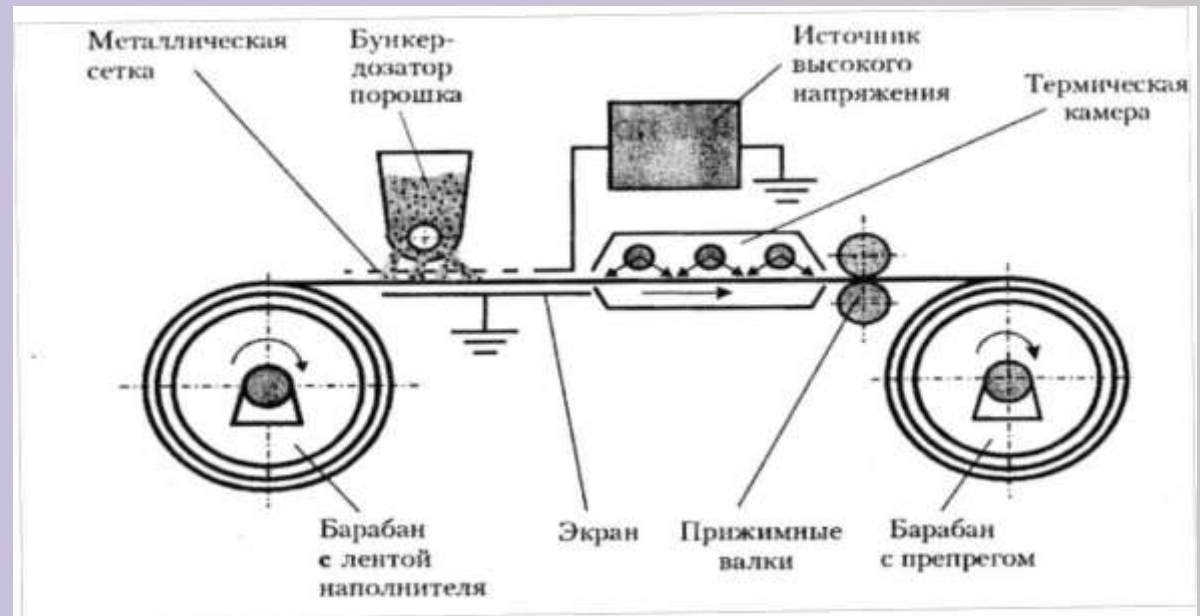


Схема получения препрегов на основе дисперсного порошка полимера

ПОЛУЧЕНИЕ СОТОВЫХ КОНСТРУКЦИЙ

- Особую форму композиционных материалов представляют так называемые *сэндвичевые (сотовые) конструкции*. Они применяются практически во всех видах гражданских и военных самолетов и вертолетов.

- Сотовая конструкция содержит две прочные облицовочные пластины, наполнитель (легкую жесткую сердцевину) и два адгезионных слоя, связывающих облицовочные пластины с наполнителем, имеющим различную форму ячеек (рис.9).

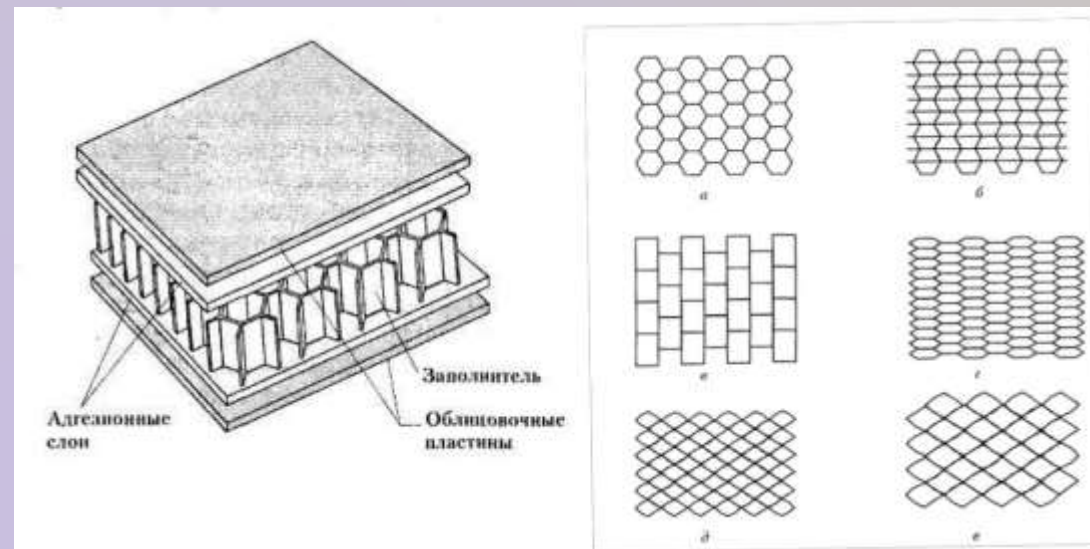
- *Материалами несущих (облицовочных) пластин* в сэндвичевых конструкциях могут служить стекловолоконистые препреги, препреги на основе углеродных волокон, алюминиевые, титановые сплавы, стали и др.

- Основные функции сотового наполнителя: обеспечения устойчивости несущих поверхностей и передаче сдвиговых нагрузок по толщине композита.

- Наполнитель должен быть жестким и легким.

- В качестве материала для изготовления сотовых наполнителей используются:

- дерево,
- металл,
- крафт-бумаги,
- арамидные бумаги,
- пены (пенополистирол, вспененный металл).



Сотовая конструкция формы ячеек наполнителя

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- Какие существуют наполнители КМ, какие требования к ним предъявляют?
- 2. Дайте характеристику дисперсных наполнителей, какова основная цель их введения?
- 3. Дайте характеристику волокнистых наполнителей, какова основная цель их введения?
- 4. Дайте характеристику листовых и объемных наполнителей, какова основная цель их введения?
- 5. Что такое препреги?
- 6. Какие технологические методы получения препрегов существуют?
- 7. Что такое сотовый наполнитель, как он изменяет свойства материала?