

Міністерство освіти, науки, молоді та спорту України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Курта Сергій Андрійович

**НАПОВНЮВАЧІ—
СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ВИКОРИСТАННЯ**

Навчальний посібник

Авторські права захищені «Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір» № 52698, МОН Україна від від 19.12.2013 р. на навчальний посібник

Івано-Франківськ
2012

УДК 678.046(031)54:057:66.022.32
ББК24.217
К93

*Рекомендовано Вченою радою Інституту природничих наук Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
протокол № 3 від 13 грудня 2011 р.*

Рецензенти:

Тьортих В.А. доктор хімічних наук, професор, головний науковий співробітник Інституту хімії поверхні НАН України м.Київ;
Токарев В.С. доктор хімічних наук, професор кафедри органічної хімії університету „ Львівська політехніка ” м Львів ;
Сіренко Г.О. академік АТН України, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника, м. Івано-Франківськ.

Курта С.А.

К93 *Наповнювачі — синтез , властивості та використання: навчальний посібник /*,
Сергій Андрійович Курта — Івано-Франківськ: Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2012,—302 с.
ISBN 978-966-640-337-0

В посібнику викладено основи класифікації, способи одержання і переробки, хімічні та фізико-механічні властивості наповнювачів та наповнених полімерних композиційних матеріалів. Розглянуто головні характеристики та фізичні властивості дисперсних наповнювачів. Розкрито їх вплив на властивості наповнених полімерних композицій. Охарактеризовано основні види мінеральних, природних та синтетичних дисперсних наповнювачів. Особлива увага приділена способам одержання, та модифікації високодисперсних кремнеземів, їх властивостям та використанню в різних областях науки , техніки і побуту.

УДК 678.046(031)54:057:66.022.32
ББК24.217

ISBN 978-966-640-337-0

© Курта С.А. 2012
© Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2012

Зміст

Умовні позначення, символи, одиниці, скорочення і терміни.....	7
Передмова.....	8
Розділ 1. Основні характеристики дисперсних наповнювачів.....	16
1.1. Класифікація наповнювачів	16
1.2. Форма частинок наповнювачів.....	18
1.3. Розподіл частинок за розмірами	20
1.4. Питома поверхня наповнювачів.....	21
1.5. Характер упакування частинок наповнювачів.....	25
1.5.1. Метод безперервного підбору фракцій наповнювача.....	25
1.5.2. Системи з мінімальною щільністю упакування.....	26
1.5.3. Деякі узагальнення.....	27
1.6. Хімічний склад наповнювачів і пігментів.....	27
Розділ 2. Фізичні властивості дисперсних наповнювачів	33
2.1. Теплофізичні властивості	33
2.2. Фізико-механічні властивості	34
2.3. Електричні властивості	35
Розділ 3. Вплив дисперсних наповнювачів на властивості наповнених полімерних композицій.....	36
3.1. Вартість наповнених полімерних композицій.....	36
3.2. Фізико-механічні властивості наповнених полімерних композицій.....	39
3.2.1. Міцність при статичному згині	39
3.2.2. Подовження при розриві	39
3.2.3. Опір розриву	41
3.2.4. Ударна в'язкість	42
3.2.5. Міцність при стисненні	43
3.2.6. Повзучість і релаксація напруг	43
3.2.7. Твердість	44
3.2.8. Коефіцієнт тертя	45

3.2.9. Зносостійкість	47
3.3. Реологічні властивості наповнених полімерних композиційних матеріалів	48
3.4. Хімічна стійкість наповнених полімерних композиційних матеріалів	48
3.4.1. Корозійна стійкість	48
3.4.2. Газопроникливість.....	49
3.4.3. Реакції на межі розподілу фаз.....	50
3.4.4. Роль домішок.....	51
3.5. Теплофізичні властивості наповнених полімерних композиційних матеріалів	52
3.5.1. Термічний коефіцієнт розширення.....	52
3.5.2. Питома теплоємність.....	54
3.5.3. Вогнестійкість	55
3.6. Оптичні властивості наповнених полімерних композиційних матеріалів.....	56
3.6.1. Забарвлення.....	56
3.6.2. Коефіцієнт заломлення.....	57
Розділ 4. Мінеральні дисперсні наповнювачі.....	59
4.1. Кальцію карбонат	59
4.1.1. Основні типи карбонату кальцію.....	61
4.1.2. Неочищений грубозернистий кальцію карбонат.....	62
4.1.3. Осаджений кальцій карбонат.....	63
4.1.4. Кальцію карбонат, осаджений в процесі отримання натрію гідроксиду.....	64
4.1.5. Кальцію карбонат отриманий методом рекарбонізації.....	64
4.1.6. Фізичні властивості карбонату кальцію	67
4.1.7. Використання карбонату кальцію	68
4.2. Каолін	68
4.2.1. Способи отримання.....	69

4.2.2. Фізичні властивості каоліну.....	70
4.2.3. Хімічні властивості.....	71
4.3. Польовий шпат та нефелін	71
4.3.1. Способи отримання польового шпату	72
4.3.2. Способи отримання нефеліну.....	73
4.3.3. Хімічні властивості польового шпату і нефеліну.....	73
4.3.4. Фізичні властивості польового шпату і нефеліну.....	74
4.3.5. Оптичні властивості польового шпату і нефеліну....	75
4.3.6. Термопласти.....	76
4.3.7. Використання польового шпату та нефеліну.....	77
4.4. Кремнезем	77
4.4.1. Мікрокристалічний кварц-новакуліт.....	79
4.4.2. Природний целіт-діатоміт.....	89
4.4.3.Осаджений кремнезем,сілка гель і кварцит.....	93
4.4.4. Пірогенний аморфний кремнезем.....	96
4.4.4.1. Особливості синтезу пірогенного кремнезему....	97
4.4.4.2. Хімія поверхні кремнезему.....	106
4.4.4.3. Реакції поверхневих груп кремнезему.....	114
4.4.5.4. Класифікація реакцій за участю центрів поверхні кремнезему.....	124
4.4.6.5. Нові напрямки і перспективи використання високодисперсного кремнезему.....	136
4.5. Тальк	194
4.5.1. Добування тальку.....	196
4.5.2. Фізичні властивості тальку	197
4.5.3. Властивості полімерних композицій, наповнених тальком та їх використання.....	198
Розділ 5. Вуглецеві наповнювачі	200

5.1. Технічний вуглець	201
5.1.2. Методи виробництва технічного вуглецю (сажі).....	202
5.1.3. Властивості технічного вуглецю-сажі.....	205
5.1.4. Об'єм виробництва і вартість технічного вуглецю-сажі.....	208
5.1.5. Перспективи розвитку технічного вуглецю-сажі.....	208
Розділ 6. Лускові, пластинчаті наповнювачі	214
6.1. Слюда.....	215
6.1.1. Промислові методи розщеплення слюди.....	216
6.1.2. Класифікація слюди по характеристичному відношенню.....	217
6.1.3. Властивості слюди	219
6.1.4. Промислові марки слюди	224
6.1.5. Застосування слюди	226
Розділ 7. Коротковолокнисті наповнювачі	235
7.1. Воластоніт.....	235
7.1.1. Властивості воластоніту.....	235
7.1.2. Розподіл частинок за розмірами	236
7.1.3. Застосування	238
7.2. Асбест	239
7.2.1. Основні типи азбесту.....	239
7.2.2. Методи отримання	242
7.2.3. Хімічні і фізичні властивості азбесту і його застосування	244
7.3. Органічні волокна.....	245
7.3.1. Типи органічних високомодульних волокон.....	247
7.4. Металічні порошкоподібні наповнювачі.....	251
7.4.1 Порошки заліза.....	252
7.4.2 Порошки міді.....	254

7.4.3 Алюмінієві порошки.....	256
7.4.4. Порошки свинцю і цинку.....	258
7.4.5. Магнітні наповнювачі.....	262
7.5. Наповнювачі спеціального призначення.....	268
7.5.1. Оксиди металів.....	269
7.5.2. . Карбід кремнію.....	272
7.5.3. Сульфати і сульфіді.....	273
7.5.4. Силікати.....	274
7.5.5. Титанат барію.....	276
Розділ 8. Питання для самоконтролю.....	280
Список використаних літературних джерел	283
Предметний показчик.....	301

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ, СИМВОЛИ, ОДИНИЦІ, СКОРОЧЕННЯ І ТЕРМІНИ

PP - пірогенний спосіб з утворенням твердої речовини молекулярної дисперсності в газовій фазі;

TP - термічний процес (термічна обробка твердого матеріалу);

WP - мокрий процес (осадження з водних розчинів);

N - природний продукт (наприклад, глина);

NM - модифікований продукт ;

NH - природний продукт з гідротермальною обробкою;

E - етерифікована поверхня;

LP - слабо підсилюючий;

MP – середньо підсилюючий;

HP - сильно підсилюючий;

SP - з високим ступенем підсилення;

EP – надзвичайно підсилюючий;

ДЕС- діаметр еквівалентної сфери;

ВДК – високодисперсний кремнезем;

Передмова

Розвиток промисловості вимагає створення нових полімерних матеріалів із заданими властивостями, у першу чергу з підвищеною міцністю, твердістю й теплопровідністю, тепло- і термостійкістю, а також зі зниженим тепловим розширенням і низькою вартістю. Необхідні сполучення властивостей легко досягаються створенням наповнених полімерних (композиційних) матеріалів, компоненти яких при сумісній роботі здатні викликати синергічний ефект. По мірі переходу в «століття композиційних матеріалів» все більш необхідним стає систематичне виявлення факторів, що визначають технологічні й експлуатаційні властивості і вартість полімерних і інших композиційних матеріалів, а також потенційні можливості їх регулювання.

Наповнювачі завжди відігравали важливу роль у виробництві полімерних матеріалів. Термопластичні полімери, такі як полівінілхлорид, полістирол, поліетилен, поліпропілен самі по собі мають властивості, які задовільняють різні вимоги, тому довгий час використовувалися, в основному, у ненаповненому вигляді. Однак підвищення цін, пов'язане з постійними та все частіше виникаючими недостачами нафти і газу й зниженням виробництва полімерів, вихідною сировиною для яких вони служать, обумовили необхідність широкого й ефективного використання наповнювачів. Наповнення дозволяє значно зменшити об'єм використовуваних полімерів і поліпшити властивості матеріалів на їхній основі. Покращення властивостей матеріалів при наповненні супроводжується - також виграшем у багатьох випадках в економічній ефективності - зниженні вартості матеріалів, прискоренні процесів формування внаслідок підвищення теплопровідності і зменшення кількості браку внаслідок усадок та короблення.

Багато виробів з полімерних матеріалів не містить наповнювачів, незважаючи на те, що розумний вибір наповнювача може знизити вартість

виробу, не змінивши або навіть поліпшивши його властивості. Останні досягнення в технології наповнення полімерів, такі як механіко-хімічне наповнення при диспергуванні, полімеризаційне наповнення, що приймаються до уваги за рахунок можливості регулювання густини упакування наповнювача в полімерному композиті, не знайшли ще широкого висвітлення в літературі та використання на практиці.

Як наслідок цього існуючі в літературі дані по наповнених полімерах поступаються дійсно можливим показникам їхніх властивостей. Тому створення навчально посібника по вивченню курсу : "Наповнювачі — синтез властивості та використання" є дуже актуальною роботою для вивчення студентами вищих навчальних закладів України. В представленій роботі стисло, але на сучасному рівні викладені фундаментальні основи класифікації та вивчення способів одержання, переробки, хімічним та фізико-механічним властивостям наповнювачів та наповнених ними полімерних композиційних матеріалів. Особлива увага приділена способам одержання, модифікації поверхні високодисперсних кремнеземів їх властивостям та використанням в різних областях науки і техніки.

Оскільки широке використання наповнювачів стало важливим завданням у створенні нових типів полімерних композиційних матеріалів, з'явилася потреба в довідковому матеріалі, що був би основним джерелом інформації про ці матеріали. Метою роботи являється створення навчально посібника з дисципліни по курсу " Наповнювачі — синтез властивості та використання " направлена на освоєння студентами-хіміками основних положень, класифікації, хімічного складу, будови та способів синтезу наповнювачів та пігментів для полімерних композиційних матеріалів.

Завдання створення навчально посібника полягає в тому, що останнім часом досягнуто великих успіхів в удосконаленні процесів й устаткування для створення й формування нових та модифікованих форм наповнювачів та високонаповнених полімерних композицій. У більшості випадків

виробництво виробів з ненаповнених полімерів технічно менш обґрунтовано, ніж з наповнених полімерних матеріалів. Тому очевидно, що з розвитком технології наповнення й переробки наповнених полімерів буде збільшуватись ефективність використання наповнювачів.

Навчально-методичний посібник допоможе студентам одержати комплекс знань та практичних навиків по використанню теоретичних основ хімії і технології в лабораторних заняттях та на практиці в сфері синтезу, дослідження та вивчення властивостей різноманітних наповнювачів для полімерних композиційних матеріалів.

Значення терміну «наповнювач» досить широкий і включає велику кількість різноманітних матеріалів. Для того, щоб об'єм роботи був сприйнятливий, ми довільно визначили наповнювачі як тверді речовини, які додаються до полімерів або мономерів в достатньо більших кількостях (зазвичай значно більше 5%). Таке визначення виключає речовини, використовувані в низьких концентраціях - спеціальні добавки, барвники, каталізатори, антистатики, а також всі рідкі наповнювачі і пластифікатори. Усі ці речовини є важливими складовими частинами полімерних композицій.

Проведений пошук та аналіз 229 основних літературних джерел, книг, монографій та підручників, також статей по хімії та технології наповнювачів і пігментів і особливо кремнеземів та наповнених ними полімерних композиційних матеріалів, а саме відомих авторів за кордоном і в Україні, а саме: Г.С.Кац, Д.В.Милевські, И.Р. Гасман, E. Endter, Hurlbut G., Evans B., White T.E., Nielsen L.E., Mysels K.J., Garret M. D., Schubert B., Maine F. W. and Shepherd P. D., Xanthos M., Sharps T., Petkof B., Orenski P., Berger S. E. and Ranney M.W., Axelson J. W., Ancker F. H., Azrak R. G., Bertolucci M. D., Boonstra V. V., Р.Айлер, Киселев А.В., Давыдов В.Я., Неймарк И.Е., Чуйко О.О., Тьортих В.А., Беякова Л.О., В.И. Огенко, Ю.И. Горлов, Журавлев Л.Т., Гузеев В. В., Брык М.И., Рафиков М. Н, Стрелко В.В., Каниболоцкий В.А., Кольцов С.И., Алесковский В.Б., М.В. Хабер і інші

показав, що більшість із них написані як монографії, в яких представлені результати виключно наукових досліджень. Виклад усіх зроблених на російській та інших іноземних мовах, українською мовою такого підручника (навчального посібника), поки що не надруковано. Враховуючи все вище сказане автори *вперше* спробували в *стислій* формі, не більше 300 сторінок, *українською мовою* викласти та класифікувати величезний матеріал, опублікований у відомих книжкових виданнях, монографіях та наукових публікаціях в часописах по хімії та технології наповнювачів і пігментів для полімерних композиційних матеріалів.

До недавнього часу великі фірми-постачальники полімерів не мали бажання займатися розробкою наповнених композицій, але зараз є ряд наповнених полімерів, що містять до 60% (мас.) і більше мінеральних наповнювачів. Ці матеріали мають низьку вартість, а їх міцність перевищує міцність ненаповнених полімерів. Окрім того час формування виробів з них зменшується на 20-40% порівняно з більшістю ненаповнених термопластів, а також ці вироби мають високу твердість і незначне короблення і можуть бути пігментовані без попередньої обробки.

Представлена робота це навчальний посібник по хімії та технології пігментів та наповнювачів для полімерних композиційних матеріалів, що викладена на 302 сторінках і містить 34 рисунків і 38 таблиць і 229 посилань на літературні джерела, 58 хімічних формул і реакцій, може служити посібником або підручником для студентів-хіміків, які починають вивчати синтез, властивості та застосування різних наповнювачів і пігментів та полімерних композитів на їх основі. Невеликий об'єм посібника в 300 сторінок дає можливість за короткий період і швидко, ознайомитись з усіма типовими видами наповнювачів і пігментів, їх властивостями та способами синтезу в промислових умовах.

Серед фізичних властивостей дисперсних наповнювачів наведено відомості про теплофізичні, фізико механічні та електричні властивості,

оскільки наповнені полімери при експлуатації можуть піддаватися впливам високих температур, навантажень тощо.

Головний розділ роботи включає дані про вплив дисперсних наповнювачів на властивості наповнених полімерних композицій. Серед важливих чинників є вартість, міцність при статичному згині, подовження та опір розриву, ударна в'язкість, міцність при стисненні, повзучість та релаксація напруг, твердість, коефіцієнт тертя, зносостійкість, реологія, хімічна стійкість тощо.

В **першому розділі** посібника описані основні характеристики дисперсних наповнювачів та класифікація наповнювачів. Наведено дані про властивості та класифікації дисперсних наповнювачів (порошків) та їх зв'язок з властивостями наповнених полімерних матеріалів. Серед них класифікація за походженням, будовою, розміром частинок, способом одержання, хімічним складом та підсилюючими властивостями наповнювачів. Подано загальні характеристики форм та дисперсності частинок наповнювачів. Розглянуто також один з найважливіших параметрів дисперсних наповнювачів – питому поверхню. Систематизовано дані про характер упакування частинок. Хімічний склад наповнювачів визначає можливості їх використання. З огляду на це наведено дані про хімічну стійкість наповнювачів, які є основою класифікації за реакційною здатністю.

В **другому розділі** охарактеризовано ряд цінних фізико-механічних властивостей, що ними володіють мінеральні дисперсні наповнювачі, це механічні, теплофізичні та електричні властивості.

В **третьому розділі** наведено вплив дисперсних наповнювачів на властивості наповнених полімерних композицій, їх вартість. Особлива увага приділена фізико-механічним властивостям наповнених полімерних композицій, а саме міцності при статичному згині, подовженні при розриві, опору розриву, ударній в'язкості, міцності при стисненні, повзучості і релаксація напруг, твердості, коефіцієнту тертя, зносостійкості. Крім того

тут описані реологічні властивості наповнених полімерних композиційних матеріалів, корозійна стійкість, газопроникливість, реакції на межі розподілу фаз та роль домішок в наповнювачах, хімічна стійкість наповнених полімерних композиційних матеріалів, корозійна стійкість, газопроникливість

В четвертому розділі описані всі класи мінеральних дисперсних наповнювачів. Сюди віднесено добування, фізичні властивості та використання карбонату кальцію, каоліну, польового шпату, нефеліну, новакуліту, діатоміту, діоксиду кремнію кристалічного, осадженого та синтетичного, а також тальку, слюди, волоастоніту, азбесту, мінеральних і синтетичних волокон та металічних порошків та наповнювачів спеціального призначення.

Серед цього класу широке застосування знаходить кальцію карбонат завдяки низькій вартості, нетоксичності, нешкідливості, відсутності запаху, низькому показнику заломлення, низькій твердості, відсутності кристалізаційної води, великим запасам природної сировини.

Особлива увага в цьому розділі, більше 120 сторінок, приділена способам синтезу, властивостям та застосуванню кристалічного, осадженого та синтетичного високодисперсного кремнезему, одержаного пірогенним способом, спалювання терахлориду кремнію та силанів в гідроген-кисневому середовищі. Пірогенний кремнезем являє собою порошок, який складається з сферичних частинок колоїдальних розмірів, для якого характерна дуже висока питома поверхня, що сягає $500 \text{ м}^2/\text{г}$. Він проявляє тіксотропний та підсилюючий ефекти в полімерних композиціях, а також підвищує їх стійкість до розшарування та злипання.

Пірогенний кремнезем знаходить все ширше і широке застосування в якості наповнювача термопластів та реактопластів, гум та в інших галузях, що описано в підрозділі 4.4 дуже детально та на основі найновіших публікацій, серед яких є також і майже 14 публікацій автора посібника, тут

же приведені медичні та клінічні аспекти використання високодисперсного кремнезему .

В **п'ятому розділі** приведені способи одержання вуглецевих наповнювачів, технічного вуглецю та властивості сажі об'єми виробництва і вартість та перспективи розвитку всіх різновидностей технічного вуглецю-сажі. Основним вуглецевим наповнювачем технічний вуглець (сажа) став досить давно, його зазвичай розглядають як підсилувач для еластомерів (каучуку), при виробництві гуми. В пластичних масах технічний вуглець використовують в основному для економії полімерів. Найважливішою областю є застосування сажі як наповнювача зшитого поліетилену у виробництві ізоляції кабелів та дротів. З цього приводу розглянуто методи виробництва, властивості, об'єм виробництва, вартість та перспективи розвитку цього матеріалу.

У **шостому розділі** рукопис висвітлено наповнювачі з частинками лускової та пластинчастої форми – особливий клас підсилюючих наповнювачів для реактопластів і термопластів. Сюди віднесено слюду, особливості кристалічної будови якої дозволяють розщепити її на тонку та надтонку луску методами дроблення. Розділ присвячено методам одержання та властивостям слюди з високим характеристичним відношенням.

Сьомий розділ присвячений воластоніту та азбесту-волокнисто-голколивим та довго волокнистим наповнювачам а також тут описані властивості і способи одержання порошків металів, та наповнювачі спеціального призначення. Воластоніт належить до класу коротковолокнистих наповнювачів і є єдиним мінералом, що використовується в промисловому масштабі і характеризується чистим білим кольором кристалів з досконалою голчастою формою. Його характеристичне відношення дорівнює 15:1. Голчаста форма кристалів дає змогу використовувати даний матеріал в якості підсилюючого наповнювача полімерів, аналогічно іншим типам коротко волокнистих наповнювачів.

Сюди також включені основні типи азбесту, його методи одержання, хімічні і особливо теплофізичні властивості сфери та екологія застосування. Азбест інертний до атмосферних дій, а також до більшості хімічних реагентів, виключаючи кислоти і сильні підстави. Він використовується в пластмасах як підсилюючий наповнювач, додаючи виробам підвищені міцність і модуль пружності при вигині, покращуючи їх опір повзучості і особливо теплостійкість і термостабільність, знижуючи термічний коефіцієнт розширення, дозволяючи регулювати текучість композиції і знижуючи вартість матеріалу.

У **восьмий розділ** включені 80 питань для самоконтролю при вивченні способів синтезу та властивостей наповнювачів і їх використання в складі полімерних композиційних матеріалів.

Крім того на початку посібнику приведено і розшифровано всі використані скорочення та абривіатури, а також приведено предметний показчик більше як 100 хімічних, технічних та спеціальних термінів в предметному показнику в кінці книги.

Таким чином, очевидно є необхідність систематизації інформації, що визначає всі аспекти синтезу та використання різноманітних наповнювачів та полімерних композиційних матеріалів їх технологічні й експлуатаційні властивості, вартість і потенційні можливості їх регулювання.

Розділ 1. ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ

Цей розділ присвячений класифікації та властивостям дисперсних наповнювачів (порошків) і їх зв'язку з властивостями наповнених полімерних матеріалів. Наведені дані дозволяють ознайомитися з тими властивостями наповнювачів, які грають вирішальну роль у створенні наповнених матеріалів.

1.1 Класифікація наповнювачів

Велику кількість наповнювачів можна класифікувати за різними ознаками за походженням, будовою та розміром частинок, дією в полімерних композитах та каучуках. Гасманом була запропонована наступна класифікація наповнювачів за походженням [1-2]. Представлена в рис 1.1.

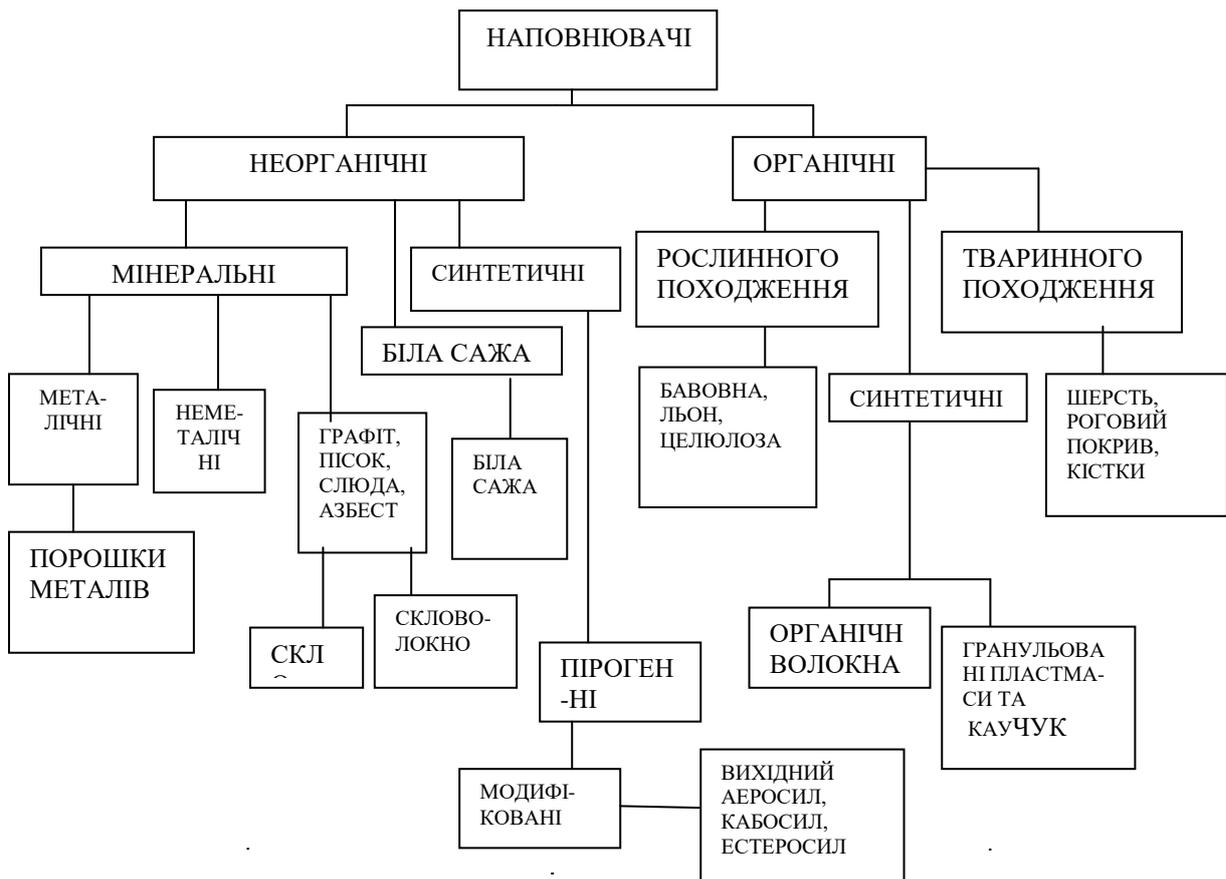


Рис. 1.1. Класифікація наповнювачів

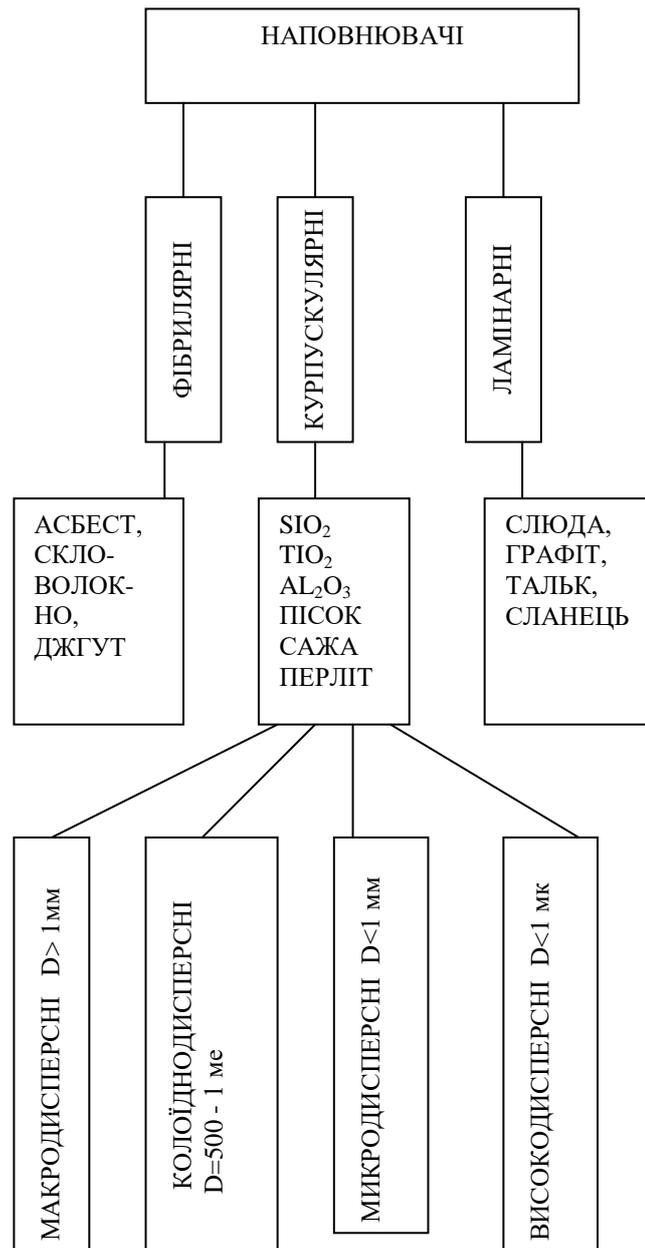


Рис 1.2. Класифікація наповнювачів за розмірами та будовою частинок

Класифікація наповнювачів за способом одержання, хімічним складом і підсилюючими властивостями була введена Е. Ендтером і Х. Вейстерлінінгом [3]. і позначається шифром:

Таким чином, виходячи з класифікації, аеросил може бути позначений слідуючим чином: PP - SiO₂- ER, а кальсил: WP - CaO /SiO₂ - NP.

1.2. Форма частинок

Вибір наповнювача визначається насамперед розмірами його частинок і їхнім розподілом за розмірами (полідисперсністю), а також формою частинок і характером їх упакування. Розглянемо спочатку загальні характеристики й класифікацію частинок як основних елементів дисперсного наповнювача.

Загальна класифікація й характеристики частинок наповнювачів наведені в рис. 1.1. Розподіл частинок на класи досить довільний і обумовлений на розходженні в площі поверхні частинок. Ця класифікація враховує дві загальні характеристики дисперсних наповнювачів - розміри часток й площі їхньої поверхні, які можуть бути реально обмірені, й тому є основою для систематизації наповнювачів за їхнім призначенням. Більшість традиційно використовуваних дисперсних наповнювачів являють собою мінерали, які добувають зі скальних порід або руд (з каменю) і відповідною обробкою перетворюють в порошки. При цьому подрібнення відбувається нерівномірно, й частинки наповнювачів звичайно мають неправильну форму. Деякі наповнювачі, такі як склосфери, осаджені силікати, карбонати кальцію мають більш правильну форму. Природний каолін має форму гексагональних пластин (лусочок), однак у реальному наповнювачі природного походження дуже рідко можна зустріти частинки правильної форми.

Багато типів наповнювачів містять частинки різної форми, що володіють вищим співвідношенням поверхні до діаметра еквівалентної сфери (ДЭС), що наведені у табл. 1.1. Прикладом неоднорідності частинок наповнювача за формою і розмірами на рис. 1.3 показана залежність відношення найбільшого розміру (діаметра) частинок каоліну до найменшого (товщини).

Мікроскопічний метод оцінки лінійних розмірів дисперсних частинок наповнювача є найточнішим, але досить трудомістким і тривалим.

Таблиця 1.1

Класифікація частинок наповнювача по формі

Клас частинок	Сфера	Куб	Паралелепіпед	Луска	Волокнисті
Опис форми частинок	Сферична	Кубічна	Брусчата, призматична	Пластинчата, лускоподібна	Гольчаста, витягнута, волокниста
Відносні розміри:	1	1	1,4 – 4,0	1	1
Довжина	1	1	1,0	< 1	< 0,1
Ширина	1	1	1 - < 1	0,01 – 0,25	< 0,1
Висота	1	ДЕС	ДЕС	ДЕС	ДЕС
Седиментаційний діаметр	1	1,24	1,26 -1,5	1,5 – 9,9	0,1 – 0,87
Еквівалентна площа поверхні частинок					0,05 – 2,3
Приклади	Скляні сфери, мікросфери	Кальцит, польовий шпат	Кальцит, польовий шпат, оксид кремнію, оксид барію	Каолін, слюда, тальк, графіт, гідроксид алюмінію	Силікат кальцію, деревна мука

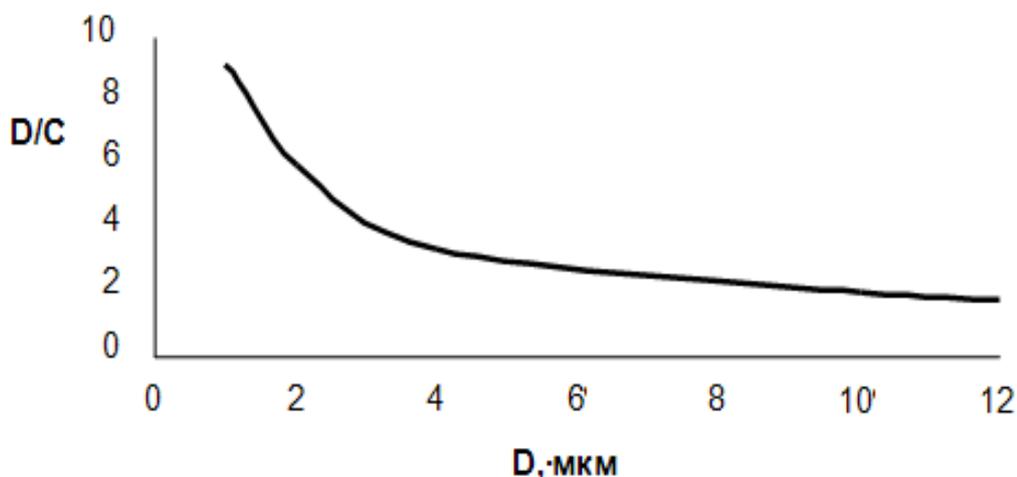


Рис. 1.3. Залежність відношення найбільшого розміру (діаметра D) частинок каоліну до найменшого (товщини C) від діаметра частинок

Він широко застосовується також для оцінки форми частинок і її впливу на ефективність дисперсних наповнювачів. Ситовий аналіз незамінний для досліджень частинок з розмірами не менше 40 мкм, тоді як метод седиментації для таких великих частинок дає великі помилки, особливо якщо в якості флотаційної рідини використовується вода.

Результати, одержувані при ситовому аналізі, повинні бути приведені у відповідність з результатами, одержаними іншими методами, що дають розміри у вигляді діаметра еквівалентної сфери (ДЕС), якщо частинки не мають сферичної форми. Ситовий аналіз може давати велику похибку через механічні чинники і в кожному новому випадку повинен бути стандартизованим. Як було вказано, більшість частинок наповнювачів мають неправильну форму, тому найдрібніші частинки, які можуть проходити в осередки сита, повинні бути оцінені особливо ретельно. Це питання детально обговорюється в наступному розділі.

1.3. Розподіл частинок за розмірами

На рис. 1.2 показана типова крива розподілу за розмірами частинок одної густини. При цьому масові і об'ємні долі частинок, що пройшли через сито рівні. В даному конкретному випадку приведена крива для наповнювача з широкою полідисперсністю у всьому інтервалі розмірів частинок і їх же часток. Зазвичай в літературі (фірмами-постачальниками) не дається така повна характеристика полідисперсності наповнювачів. Як буде показано нижче, відсутність таких даних не дозволяє правильно пов'язати полідисперсність з питомою поверхнею і густиною упаковки, а також оцінити точно характер полідисперсності. Не дивлячись на те, що збір повних даних про полідисперсність наповнювача вимагає величезних зусиль, в кожному конкретному випадку це виправдовується, якщо вдається зібрати таку інформацію.

Оцінка зернистості є дуже важливим фактором. Середні розміри частинок можуть завести в оману, так як можливі значні відхилення від середнього значення. В загальному випадку необхідна повна характеристика дисперсності наповнювача, так як різниця в характері розподілу частинок за розмірами різко проявляється в реологічних властивостях, абразивних властивостях і стійкості до стирання в характері упаковки частинок, оптичних властивостях, хімічної стабільності і міцності наповнених композицій.

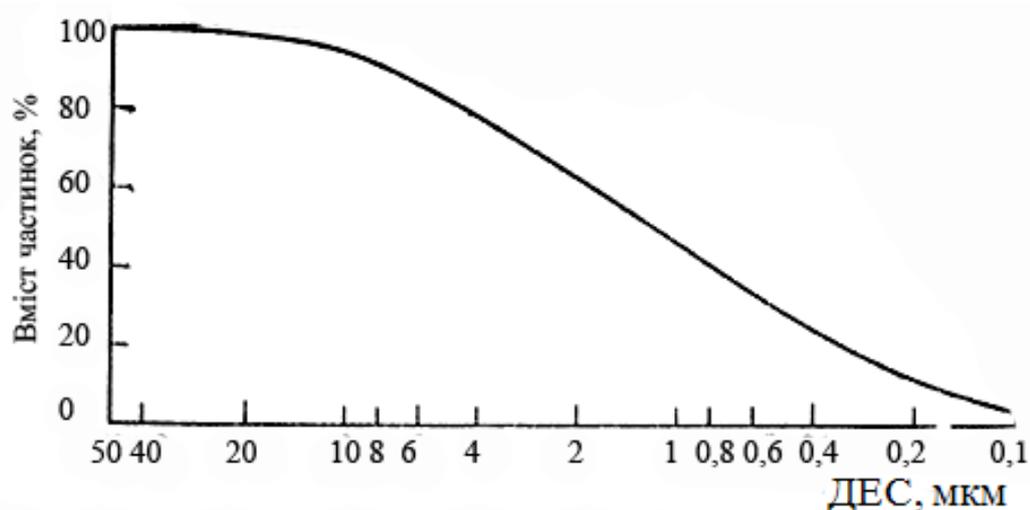


Рис. 1.3. Напівлогічна крива розподілу за розмірами частинок каоліну

1.4 Питома поверхня

Питома поверхня є одним з найважливіших параметрів дисперсних наповнювачів. Ефективність таких наповнювачів в багатьох випадках залежить від питомої поверхні.

Однаковий характер кривих розподілу частинок по ДЕС не є свідченням однакової поверхні без врахування форми частинок. Якщо вимагається точне значення питомої поверхні, то необхідно використовувати спеціальні методи. Стандартним є метод адсорбції азоту, оснований на рівнянні БЕТ [4]. Інший, менш відомий, заснований на адсорбції барвника (метиленового голубого).

Зазвичай питома поверхня не наводиться в специфікаціях постачальників, і її доводиться визначати. Вона може бути приблизно оцінена за даними, наведеними у таблицях, шляхом порівняння наповнювачів аналогічної природи із близьким розподілом часток за розмірами. Якщо це не вдається, то питому поверхню визначають розрахунковим шляхом по одному із двох методів - по діаграмах Гейтса або за величиною ДЭС.

Таблиця 1.2

Параметри дисперсних наповнювачів, необхідні для побудови діаграм Гейтса і розрахунку питомої поверхні частинок наповнювача

Великозернистий наповнювач			Дрібнодисперсний наповнювач		
вміст дрібніших частинок, %	ДЭС мкм	1/ДЭС, мкм ⁻¹	вміст дрібніших частинок, %	ДЭС, мкм	1/ДЭС мкм ⁻¹
99,9	40	0,025	99,9	20	0,050
97,7	30	0,033	98	15	0,067
87	25	0,040	91	10	0,100
55	10	0,100	83	8	0,125
45	8	0,125	71	6	0,167
34	0	0,167	03	5	0,200
29	5	0,200	5!	4	0,250
24	4	0,250	39	3	0,333
18	3	0,330	24	2	0,500
12	2	0,500	16	1,5	0,670
9	1,5	0,670	9	1,0	1,000
6	1,0	1,000	0	0,5	2,000
0	0.5	2,000			

Примітка. Площа під кривою для великозернистого наповнювача на рис. 1.4, визначена графічним методом, дорівнює 78 квадратних одиниць. Питома поверхня великозернистого наповнювача (визначена незалежним методом) 1 — 1,3 м²/г. Площа під кривою для дрібнодисперсного наповнювача на рис. 1.4, визначена графічно, дорівнює 140 квадратних одиниць. Співвідношення між площами, що визначаються з діаграми Гейтса, для дисперсних наповнювачів з відомою і вихідною питомою поверхнею 140/78 = 1,79. Розрахункове значення питомої поверхні в м²/г для дрібнозернистого наповнювача дорівнює 1,8—2,3.

Таблиця 1.3

Розрахунок питомої поверхні дисперсного наповнювача

Розподіл частинок	dw	X_m (ДЭС), мкм	dw/ X_m
100—97	0,03	35	0,0008
100—94	0,03	28	0,0011
100--87	0,07	23	0,0030
100—55	0,32	15	0,0213
100—45	0,10	9	0,0111
100—34	0,11	7	0,0157
100—29	0,05	5,5	0,0091
100—24	0,05	4,5	0,0111
100—18	0,06	3,5	0,0171
100—12	0,06	2,5	0,0240
100--9	0,03	1,8	0,0167
100--6	0,03	1,3	0,0231
100--0	0,06	0,8	0,0750
Усього	1,00		$\sum \frac{dw}{X_m} = 0,2291$

Примітка $SA = \frac{K}{\rho} \left(\sum \frac{dw}{X_m} \right)$

де SA — питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$; K — коефіцієнт пропорційності, що враховує форму частинок (для сфер $K = 6$; для призматичних часток — близько 12; для пластин — близько 18; для тонких лусочок — 18—30); dW — масова частка даної фракції; ρ — густина, $\text{г}/\text{см}^3$; X_T — середнє значення розміру часток (ДЭС) відповідної фракції.

Для грубозернистого наповнювача (за даними табл. 1.2), що має $\rho = 2,6 \text{ г}/\text{см}^3$, $K=12$, $SA=1,06$, що порівняно з експериментальними значеннями пит. поверхні $SA= 1-1,3 \text{ м}^2/\text{г}$

Діаграма Гейтса [5] являє собою залежність вмісту дрібніших часток від логарифма величини, зворотної розміру часток. Площа під кривою пропорційна до питомої поверхні. У цьому методі дані повинні охоплювати вміст дрібніших часток від 100 % з наближенням до 0, і паралельно повинна бути нанесена крива для цього ж типу часток, з відомою питомою поверхнею. Використовуючи пропорційність площ під кривими, можна визначити питому поверхню з достатньою точністю. Застосування цього методу показане в табл. 1.3 і на рис. 1.4.

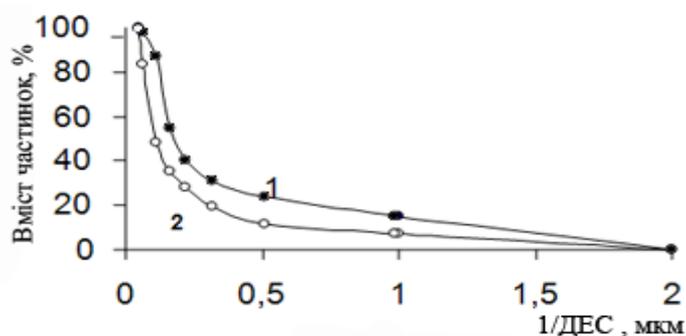


Рис.1.4. Діаграма Гейтса: 1 – дрібнодисперсна фракція; 2 – великозерниста фракція

Розрахункові значення питомої поверхні можна одержати з оцінки поверхні еквівалентної сфери. Якщо частки мають несферичну форму, то необхідно вводити коефіцієнти пропорційності, які враховують реальну форму часток. Розрахунки спрощуються при застосуванні сучасної обчислювальної техніки; при цьому одержують досить точні значення питомої поверхні, якщо відхилення форми часток від сферичної не занадто великі. У табл. 1.3 наведений приклад розрахунку питомої поверхні по ДЭС. Необхідно відзначити, що еквівалентні площі поверхні часток, наведені в

табл. 1.2, залежно від ДЕС, дані для часток правильної форми. Однак, частки дисперсних наповнювачів рідко мають правильну форму, тому коефіцієнти, що враховують ці відхилення, отримані емпірично по відомій питомій поверхні реальних часток різних класів. Відмінність експериментальних значень питомої поверхні від розрахункових звичайно не велика для часток з низькою питомою поверхнею, але може досягати двох і більше раз для часток з розгорнутою поверхнею.

1.5. Характер упакування частинок

Системи з максимально щільним упакуванням часток. З літератури, присвяченої питанню підбору наповнювачів з максимальним упакуванням частинок, найбільше значення має робота Фурнаса [6]. У ній розглянуто практично достатньо зручний метод визначення незайнятого об'єму частинок однакової форми із заданим набором розмірів. Для простоти й у відповідності з інтервалами розмірів частинок, обумовлених ситовим аналізом, Фурнас вибрав у якості одиничний інтервал розмірів від 1 до $\sqrt{2}$ тобто 1-1,414 . При визначенні незайнятого об'єму (об'єму порожнеч) для частинок з таким інтервалом розміру фактор форми, про який згадували раніше, виключається або компенсується при розрахунках. Цей метод дозволяє вибрати характеристичні розміри частинок для конкретного застосування наповнювача.

1.5.1. Метод безперервного підбору фракцій наповнювача

Цей метод є узагальненим і частіше використовується виробниками наповнювачів та їх споживачами для цілеспрямованого змішування різних фракцій й одержання мінімального незайнятого об'єму, що заповнюється зв'язуючим. Принцип підбору фракцій у цих методах ґрунтується на тому, що упакування найбільш доступних частинок дає загальний об'єм системи. При введенні дрібніших частинок вони займають пустоти між великими частинками, і сумарний об'єм не збільшується. Кожна добавка тоншого

порошку у свою чергу залишає незайнятий об'єм, який також може бути зайнятий ще тоншим порошком. Кінцевий результат цієї геометричної прогресії залежить від розмірів мінімальних порожнеч, що залишаються в наповнювачі, і ширини інтервалу розмірів використаних частинок. Для досягнення високого ступеня наповнення потрібні дуже широкі інтервали розмірів частинок.

На практиці можна використати суміші порошків, що розрізняються по формі частинок, але не занадто сильно. У цьому випадку розрахунки можуть не відповідати результатам, отриманим на практиці. Незалежно від того, який метод підбору фракцій використати – ступеневий або безперервний, вони обоє дають основу для передбачення з достатньою точністю необхідного розподілу частинок за розмірами, що забезпечує максимальну щільність упакування. В окремих випадках необхідно робити невеликі виправлення, але такий підхід відрізняється від традиційного методу проб і помилок.

1.5.2. Системи з мінімальною щільністю упакування

Для багатьох наповнених композицій немає необхідності в максимальному вмісті наповнювача. Хоча вплив ефекту упакування на властивості наповнених композицій буде розглянуто в розділах 4 й 5, мабуть, що цей ефект найшвидше повинен впливати на в'язкість наповнених композицій (компаундів). При цьому частое бажаним рихле впакування частинок і мінімальний вміст наповнювача. Якщо максимальна щільність упакування виходить при певному розподілі частинок за розмірами, то мінімальна щільність упакування повинна виходити при одному розмірі частинок. Абсолютна найменша щільність упакування частинок наповнювача отримується у випадку найменших розмірів, з високою питомою поверхнею й потребуючи велику кількість рідкого зв'язуючого для змочування й розподілу в ньому. Такий же ефект дають частинки з дуже високим коефіцієнтом форми. Ефективними є короткі й довгі волокна або

частинки голкоподібної форми, тому що їхня орієнтація при достатній об'ємній частці ускладнена і вони займають достатньо великий об'єм. Детальне обговорення упакування волокон і волокон зі сферами приводиться в розділі 3.

1.5.3. Деякі узагальнення

Метод маслопоглинання (ASTM D281) може служити основою при оцінюванні щільності упакування всіх дисперсних наповнювачів, що складаються з однакових частинок. Цей метод може бути також використаний для суміші наповнювачів і пігментів. Для визначення оптимального набору фракцій, що забезпечує одержання мінімальної або максимальної упаковки часток, може бути використано описаний вище спосіб Фурнаса. Побудувавши отриманий по методу Фурнаса розподіл частинок за розмірами, у вигляді залежності вмісту частинок від логарифма ДЕС, поруч із ідеальною кривою, можна оцінити відхилення розрахункових даних для максимальної густини упаковки від ідеальних.

Слід зазначити, що основою підбору фракцій дисперсних наповнювачів у всіх розглянутих випадках служить параметри розмірів часток – ДЕС. Специфічні ефекти упакування можуть бути отримані при змішуванні частинок, що мають задане розходження у факторі форми, наприклад, при використанні частинок одного типу наповнювача з змінним фактором форми, при постійному ДЕС (див. табл. 1.2).

1.6. Хімічний склад

Хімічний склад є основною характеристикою наповнювачів, у більшості випадків визначає можливості в їхньому використанні. Особливе значення має реакційна здатність наповнювачів, що є поверхневою властивістю, безпосередньо пов'язаною з їхнім хімічним складом. Залежність об'ємних властивостей наповнювачів від хімічного складу розглядається в розділі, присвяченому їхнім фізичним властивостям.

Виходячи тільки з хімічного складу наповнювачів, можна легко помилитися, передбачаючи можливі хімічні реакції на їхній поверхні. Наприклад, всі силікати містять кремнезем й можна припустити, що вони мають гарну стійкість до дії кислот і погану до дії лугів. Однак, це не завжди так, оскільки хімічний склад не визначає характер розподілу інших елементів у кристалічній решітці на поверхні частинок наповнювача. Зв'язок кристалічної структури з міцністю міжатомних зв'язків докладно розглянуто в спеціальній літературі [7].

У табл. 1.4 наведені дані про хімічну стійкість силікатів та інших типів наповнювачів, які можуть бути основою для їх класифікації за реакційною здатністю. У наступному аналізі основних класів дисперсних наповнювачів, що розрізняються хімічним складом, основну увагу буде приділено впливу поверхні й загального складу наповнювачів на їх хімічну активність.

Властивості основних типів дисперсних наповнювачів докладно аналізуються в розд. 2.1. В даному розділі розглянуті тільки принципові особливості й розбіжності хімічного складу з реакційною здатністю основних класів наповнювачів, що визначають вплив на властивості наповнених композицій. При цьому використана класифікація мінеральних наповнювачів по Харлбуту [8].

Оксиди. З оксидів найчастіше як дисперсний наповнювач використовується корунд або глинозем (оксид алюмінію) природного або штучного походження. Оксид алюмінію має хімічну формулу Al_2O_3 .

Промисловість випускає також гідроксид алюмінію $Al(OH)_3$ - гібсит, що утримує близько 35 % вологи, яка легко відщеплюється при нагріванні до $300\text{ }^{\circ}C$ або вище й перешкоджає горінню. Завдяки амфотерній природі алюмінію, оксид алюмінію і гібсит можуть взаємодіяти як з кислотами, так і з лугами та мають дуже активну поверхню. Гідроксильні групи поверхні гібситу можуть виявляти як кислотні, так і основні властивості, будучи донорами протонів. Це дає широкі можливості для підготовки поверхні

часток гібситу з врахуванням хімічної природи полімерного зв'язуючого і забезпечення необхідного ефекту наповнення.

Солі. При взаємодії між собою кислот і лугів утворюються солі. Найширше застосування як наповнювач одержав кальцію карбонат або кальцит- CaCO_3 . Відомо близько 300 природних кристалічних форм кальциту, які входять в основному у вапняки, що представляють собою осажені гірські породи. Одною із форм вапняку є мрамур. Так як кальцію карбонат має низьку стійкість навіть до слабких органічних кислот, він розчинний у воді і взаємодіє з багатьма хімічними реагентами.

Арагоніт є щільною, твердою з більш високим коефіцієнтом заломлення кристалічною формою карбонату кальцію і використовується у вигляді подрібненого ракушняка (муки). На відміну від кальциту арагоніт має меншу реакційну здатність. Звичайно осажений кальцію карбонат представляє собою суміш кальциту й арагоніту.

Доломіт $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ також іноді використовують у якості дисперсного наповнювача. Всі кристалічні форми карбонату кальцію, що містять магній, називаються доломітами. Завдяки присутності магнію ці сполуки більше реакційно здатні, ніж кальцит. Більшість кальцитів вміщують доломіти як домішки.

Ангідрид являє собою безводний сульфат кальцію, основними недоліками якого є добра розчинність та кисла реакція у воді, а також висока реакційна здатність з більшістю полімерних зв'язуючих. Біла земля-таку назву в мінералогії одержав повністю гідратований сульфат кальцію або гіпс, що за своїми властивостями аналог ангідриду.

Природний і осажений (білий стійкий) барит різко відрізняється за своїми властивостями від інших солей. Він хімічно стійкий, практично не розчинний у воді й здатний утворювати міцні зв'язки з металами внаслідок наявності на його поверхні сульфатних груп.

Силікати. Найбільш складними за хімічною формулою є наповнювачі, одержувані у вигляді суміші різних сполук після відповідної

обробки складних мінералів. Родовища чистих однотипних мінералів, придатні для промислової розробки, зустрічаються дуже рідко. У більшості випадків мінерали у вихідному стані містять різні домішки, що погіршують властивості основного продукту. Тому, наприклад, процес одержання каоліну з руди передбачає в першу чергу видалення порівняно простими методами таких домішок, як кремнезем, графіт, речовини рослинного походження. На наступному етапі — з каоліну видаляють ільменіт та й інші сполуки заліза, що змінюють його колір. При очищенні кремнезему навпаки необхідно видалити каолін й інші глини.

При цьому слід зазначити, що одержання однорідних за сполукою силікатів й інших мінеральних наповнювачів залишається в більшості випадків на теоретичному рівні. В рідкісних випадках наповнювач складається з одного типу або декількох подібних типів силікатів. Тому зазначення родовища та способу одержання наповнювача є дуже важливим.

Наведені в табл. 1.4 властивості основних класів наповнювачів можна віднести до практично чистих речовин. При використанні конкретних наповнювачів необхідно провести додатковий аналіз або зажадати від постачальника додаткових відомостей про можливі домішки, які можуть реагувати або здійснювати шкідливий вплив на полімерні зв'язуючі й інші компоненти наповнених композицій.

Силікати сильно відрізняються за властивостями, але, як правило, всі вони мають гарну стійкість до дії кислот (за винятком волластоніту) і погану або гарну стійкість до дії лугів, залежно від місця розташування атома кремнію в кристалічній решітці.

Синтетичні силікати одержують осадженням з водяних розчинів силікатів натрію іонним обміном з катіонами, що утворюють нерозчинні силікати, такі як кальцій. Вони значно відрізняються від сполук природних силікатів, і через малі розміри часток і високу питому поверхню синтетичні силікати мають низьку стійкість до дії кислот і лугів.

Монолітні скляні сфери також є синтетичними силікатами, зазвичай натрій-силікатним склом. Таке скло є переохолодженою рідиною, і воно не має кристалічної решітки, як це спостерігається у природних силікатів. Тому, незважаючи на створення спеціального кислото- та лугостійкого скла, їхня стійкість зазвичай нижча, ніж стійкість природних силікатів.

Таблиця 1.4

Класифікація дисперсних наповнювачів за хімічним складом і хімічною стійкістю.

Клас	Походження	Тип	Хімічна стійкість		
			до кислот	до лугів	До інших середовищ
Оксиди	Мінеральне	Оксид алюмінію	х	х	-
Оксиди	Мінеральне	Гібсит (тригідроксид алюмінію)	х	х	-
Солі	Мінеральне або синтетичне	Кальцію карбонат Сульфат барія (барит)	п	с:	Рочинний у воді
Солі	Органічне	Арагоніт, карбонат кальцію (ракушник)	п	с	Рочинний у воді
Силікати	Мінеральне	Силікат цирконію (циркон)	о	о	-
	Мінеральне	Силікаткальцію (воластоніт)	с	с	Розчинний у воді
	Мінеральне	СаMg-силікат (тремоліт)	с	х	-
	Мінеральне	Силікат алюмінію (каолініт)	х	х	-
	Мінеральне	К-алюмосилікат (слюда)	х	х	-
	Мінеральне	Силікат магнію (тальк)	х	х	-
	Мінеральне	Силікат магнію (серпентин, азбест)	х	х	-

Умовні позначки хімічної стійкості: о — відмінна, х — гарна, с — середня, п — погана

Окремі елементи. Різні метали й сплави не використовуються для виробництва дисперсних наповнювачів у вигляді лусочок, частинок сферичної або неправильної форми. Всі ці наповнювачі мають низьку стійкість до дії кислот, характерну для металів, а у випадку алюмінію - низьку стійкість до дії лугів. Їх частинки, які одержані з розплаву, зазвичай мають однакову форму й легко аналізуються за хімічним складом.

Графіт є кристалічною формою вуглецю й формується при геологічних процесах. Він однорідний за хімічним складом, стійкий до дії лугів і кислот.

Органічні наповнювачі. Кам'яне вугілля (антрацит) має тверду форму і складається з вуглецю, низькомолекулярних летких ароматичних сполук, низькомолекулярних смол і великої кількості продуктів окислення.

Розділ 2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ

2.1. Теплофізичні властивості

Оскільки наповнені полімери при експлуатації можуть піддаватися високим температурам, тому теплопровідність, питома теплоємність, фізичні і хімічні перетворення наповнювача при нагріванні мають велике значення.

Питома теплоємність характеризує сумарну кількість тепла, яке необхідне для нагрівання 1 г речовини на 1 °С. Одиниця виміру дж/г. Майже для всіх наповнювачів теплоємність дорівнює 0,84 Дж/г.

Метали характеризуються високою об'ємною теплоємністю. Для алюмінію, наприклад, вона дорівнює 2,68 Дж/см³.

Термічний коефіцієнт лінійного розширення визначається відносним збільшенням довжини, а термічний коефіцієнт об'ємного розширення - збільшенням об'єму при нагріванні на 1 °С в заданому інтервалі температур. Термічний коефіцієнт об'ємного розширення дорівнює приблизно потроєному термічному коефіцієнту лінійного розширення.

Більшість наповнювачів розширюються неоднаково в різних напрямках, внаслідок неоднорідності матеріалу або його кристалічної структури. Наприклад, термічний коефіцієнт лінійного розширення для соснової деревини (муки) дорівнює $5,4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ вздовж волокон та $34,1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ перпендикулярно до волокон. При підвищенні температури й наявності орієнтації волокон органічних наповнювачів у виробках з матеріалів на їхній основі, внаслідок теплового розширення можуть виникати значні напруги. Термічний коефіцієнт лінійного розширення неорганічних наповнювачів лежить в інтервалі $(1-8) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Для металів характерні більш високі значення термічного коефіцієнта лінійного розширення [біля $(1-3) \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$], однакові в усіх напрямках внаслідок кубічної ізометричної кристалічної решітки металів.

Хімічні перетворення в наповнювачах при підвищених температурах мають величезне значення при виборі наповнювачів. Вогнестійкість наповнювачів органічної природи досить обмежена, за винятком графіту, що стійкий при окисленні до 1000 °С. Гідратований оксид алюмінію починає помітно губити зв'язану воду при 230 °С із ендотермічним ефектом. Загальна кількість води, що виділяється з нього при нагріванні до 900 °С, досягає 35 % (мас). З гідратованих силікатів при нагріві також виділяється вода, але при більш високих температурах. Наповнювачі, що містять кальцію карбонат (вапняк), починають виділяти діоксид вуглецю, при 900 °С перетворюючись в оксид кальцію або негашене вапно. Алюмінієві пігменти-пудри, здатні до горіння, а інші металеві наповнювачі, будучи ефективними провідниками тепла, сприяють нагріванню й термічній деструкції пластиків.

2.2. Фізико-механічні властивості

Густина є дуже важливою властивістю наповнювачів, тому що вона в значній мірі визначає економічний ефект від їх використання. Густина металевих наповнювачів значно вища від густини органічних. Пористі або комірковмісні наповнювачі мають найнижчу густину, що залежить від об'ємного вмісту в них пор (табл. 2.1).

Твердість є одним з найважливіших показових фізико-механічних властивостей наповнювачів. Існують різні методи оцінки твердості матеріалів, з яких шкала Моса широко використовується для порівняння твердості мінералів і служить також показником абразивної здатності матеріалів. Шкала Моса є відносною й нелінійною. Нижче наведені показники твердості матеріалів по Мосу.

2.3. Електричні властивості

Розбіжності в електричних властивостях дисперсних наповнювачів проявляється при відсутності вологи. Фактично на всіх твердих поверхнях молекули води утворюють тонкий адсорбційний шар, густина зчеплення якого залежить від природи хімічної поверхні. Тому електричні властивості

окремих частинок в звичайних умовах залежать від властивостей порошків наповнювачів. У загальному випадку можна говорити про високу електропровідність металічних наповнювачів і низьку — наповнювачів з іонними й ковалентними зв'язками. Електропровідність деяких кристалів залежить від кристалографічного напрямку. Так, наприклад, електропровідність графіту уздовж пластинчастих кристалів вища, ніж у поперечному напрямку. При перекритті іонних і металевих зв'язків наповнювачі мають напівпровідникові властивості.

Таблиця 2.1.

Показники твердості матеріалів по Мосу

Показник	
Найм'якший матеріал	Тальк, вермикуліт 1,5
	Каолін, гіпс, олово, слюда 2-2,5
	Кальцит, барит, мідь, золото, 3-3,5
	Арагоніт, флюорит, залізо 4,5
	Тримоліт 5-0, волластоніт 5-5,5
	Корунд
	Хризотилловий азбест 2,0—5
	Нефелін, діоксид титану 6-6,5
	Кремнезем, цирконію
	Топаз
Найтвердіший матеріал	Алмаз

Наповнювачі, на поверхні яких перебувають гідроксильні групи, легко адсорбують вільні іони, сполуки полівалентних металів, воду й водорозчинні речовини, що підвищують їхню поверхневу електропровідність.

Очевидно, що використання наповнювачів може привести як до покращення, так і до погіршення електричних властивостей полімерних матеріалів, тому необхідно дуже ретельно підходити до вибору наповнювачів для матеріалів, що використовуються у виробках електротехнічного призначення.

Розділ 3. ВПЛИВ ДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ВЛАСТИВОСТІ НАПОВНЕНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

3.1. Вартість наповнених полімерних композицій

Однією з головних цілей використання наповнювачів є зниження вартості полімерних матеріалів. Саме ця мета визначає у вирішальній мірі той великий інтерес до наповнювачів і наповнених полімерних композиційних систем, що проявляється останнім часом. Хоча економічний ефект від використання наповнювачів є дуже важливим, велике значення має також здатність наповнювачів надавати нові властивості полімерним матеріалам у порівнянні з ненаповненими. Під терміном «наповнювач» розуміється заповнення, домішування. На жаль, до цього часу не запропоновано загального терміну, який би відобразив все різноманіття типів і призначень цих матеріалів.

Вміст наповнювача в % (мас.) використовується при оцінці вартості матеріалів. Так, вартість деталі визначається складом матеріалу в % (мас.), його густиною і може бути розрахована, як добуток $V \cdot n \cdot \rho$, (де V — об'єм деталі, n — вартість одиниці маси, ρ — густина).

Наповнювач заміняє частина об'єму матриці, тому при оцінці вартості деталей необхідно точне знання густини компонентів і матеріалу в цілому.

У табл. 3.1 наведені дані про масу, обсяг і вартість окремих компонентів, а також загальну та питому вартість ненаповнених і наповнених полімерних композицій в цілому для однієї партії.

На підставі наведених даних можна оцінити відносну вартість одиниці об'єму наповнених і ненаповнених полімерних композицій з врахуванням виробничих витрат (табл. 3.2).

Наведений принцип розрахунку може бути іншим для різних типів наповнених композицій; він дає загальну методику розрахунку та вказує основні фактори, на які необхідно звертати особливу увагу. Так, при вартості тільки вихідних компонентів можна легко помилитися.

Підвищення густини мінерального наповнювача може дати великий економічний ефект в порівнянні з дешевшим органічним наповнювачем в результаті збільшення маси однієї партії при одержанні наповнених композицій. Вище показаний ефект на прикладі сухого змішування компонентів. При мокрому змішуванні компонентів загальний обсяг суміші, що відповідає загальному об'єму змішувача; може бути легко розрахований за густиною інгредієнтів. Хоча наведені дані є досить наближеними, але вони показують, що витрати на переробку полімерних композицій можуть досягати 50 % від вартості компонентів.

Таблиця 3.1

Порівняльна вартість наповнених і ненаповнених полімерних композицій

Компоненти	Вартість одиниці маси, дол..	Густина г/см ³	Ненаповнені			Наповнені		
			Маса, кг	Об'єм, м ³	Вартість, дол..	Маса, кг	об'єм, м ³	Вартість, дол..
Полімер	0,5	1250	100	80	50	85	68	42,5
Модифікуючі добавки	1,0	950	1	1,05	1,0	1,25	1,316	1,25
Наповнювач	0,05	2	-	-	-	85,0	31,36 5	4,25
Всього			101	81,06	51,0	171,2	100,7	47,5
Питома варт		710	0,5дол./кг			0,27 дол./кг		

Переробка наповнених полімерних композицій екструзією може мати нижчу продуктивність через високу в'язкість їхніх розплавів. Лиття під тиском, навпаки, може в ряді випадків бути ефективнішим за рахунок зменшення часу охолодження виробу в прес-формі через точніше нарощування твердості наповнених матеріалів у порівнянні з ненаповненими.

Значення коефіцієнта A для полярних еластичних полімерів ($T > T_c$) і будь-яких склоподібних полімерів ($T < T_c$) може змінюватися в межах від 0,8 до 1,1, залежно від типу наповнювача.

Таблиця 3.2

Відносна вартість одиниці об'єму полімерних композицій

Параметр	Наповнен.	Ненапов.
Щільність, кг/м ³ розрахункова експериментальна	1246	1701
	1246	1700
Вихід, %	97	98
Вихід, кг	98,98	166,1
Тривалість виготовлення партії, год.	1,0	1,25 ^a
Витрати, дол./годину прямі ^б	20,00	25
Витрати, дол./годину накладні ^г загальні ^д	10,00	12,50
	5,00	6,25
Вартість одиниці маси, дол.	0,9698	0,6245
Загальна вартість партії, дол	96,00	103,75
Вартість одиниці об'єму (вартість від маси- густини), дол	1,2083	1,0622
Відносна вартість одиниці об'єму, %	100	82,79

^a Підготовка матеріалу і введення наповнювача вимагає додатково 15 хвилин.

^б Включаючи витрати на виробництво, енергію, експлуатаційні витрати й ін.

^в Включаючи витрати на амортизацію, податки, страхування, орендну плату.

^г Включаючи звичайні експлуатаційні витрати, витрати на пенсійне забезпечення службовців, вартість лабораторного контролю.

^д Включаючи адміністративні витрати, витрати на збут, фінансування, упакування, наукові дослідження.

Цей параметр зручно використати для оцінки ефективності наповнення таких полімерів, а також для оцінки точності отриманих даних. Для інших типів полімерів, у першу чергу, для аморфно-кристалічних, значення коефіцієнта A залежать від об'ємної частки полімеру $V_{\text{пр}}$, однак конкретні дані про фактори, що визначають значення коефіцієнта A (ступеня видовження одиниці об'єму полімеру, адгезії полімеру до наповнювача,

коефіцієнта Пуассона, ступеня кристалічності, молекулярної маси й інших), відсутні. Високі вимоги до межі текучості при розтяганні полімерів різко обмежують можливості використання дисперсних наповнювачів. Тільки в деяких випадках, як це було зазначено вище, використання наповнювачів, що підвищують межу текучості полімерів, стає вигідним. Наповнення орієнтованих полімерних волокон з високою в'язкістю руйнування є дуже перспективним з точки зору зниження орієнтовних напруг і підвищення міцності при розтяганні.

3.2. Фізико-механічні властивості наповнених полімерних композицій

3.2.1. Міцність при статичному згині

При випробуванні на трьохточковий згин у відповідності зі стандартом ASTM D 790 верхня частина зразка стискується, а нижня розтягається.

Максимальні напруги при цьому спостерігаються в розтягнутій частині зразка. Зменшення деформації по перетину зразка від розтягання до стиску обумовлює вищу міцність при згині, ніж при розтяганні. Це насамперед відноситься до матеріалів на основі матриць, подовження яких перевищує 5 %.

Полімери з високою в'язкістю руйнування при наповненні дисперсними частинками з високим коефіцієнтом форми або обробленими апретивом володіють більш високою міцністю при статичному вигині, ніж при розтягу.

3.2.2. Подовження при розриві

Всі існуючі теорії не можуть описати випадок, який часто зустрічається на практиці незмінності або збільшення міцності й подовження при розриві при невеликому об'ємному вмісті наповнювача (V_1). Цей ефект дуже часто проявляється для тонкодисперсних наповнювачів при температурі більше $T_{ст}$ полімерної матриці. Однією з причин, що

затрудняють пояснення цих ефектів, є неточність експериментальних даних, у першу чергу чіткого розмежування між подовженням при розриві й подовженням при границі текучості. Наповнювачі рідко збільшують подовження при границі текучості, але є багато прикладів збільшення відносного подовження при розриві, при об'ємному вмісті наповнювача біля 5 %.

Пояснення таких розбіжностей при наповненні пов'язане з побілінням наповнених композицій при високому вмісті наповнювача, або великим розміром частинок. Очевидно, що в цьому випадку матриця стиснена частинками наповнювача, й при розтяганні спостерігається відрив й одержання порожнин, що обумовлюють ефект побіління. Дрібнодисперсні частинки наповнювача при їхній низькій концентрації вільно переміщуються з матрицею, яка вільно розтягується. При цьому в'язкий опір переміщення дрібних частинок з високою адгезією до матриці може підвищувати міцність подовження при розриві.

Якщо міцність зчеплення фаз перевершує когезійну міцність матриці, спостерігається деяке стиснення останньої, що й призводить до зниження подовження й підвищення руйнівного напруження. Низька адгезійна міцність навпаки, приводить до легкого відриву матриці від частинок, і утворення порожнин починається при малому подовженні.

Оскільки лінійний розмір пропорційний кореню кубічному з об'єму, подовження при розриві наповнених композицій може бути розраховане за формулою:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m [1 - (V_f/P_f)^{1/3}] \quad (3.1)$$

де ε_c і ε_m — подовження композиції й матриці відповідно.

Це співвідношення дає задовільне узгодження з великим числом експериментальних фактів, хоча воно не враховує такі фактори, як адгезійну взаємодію матриці з наповнювачем, коефіцієнт Пуассона матриці, коефіцієнт Ейнштейна наповнювача та T_c матриці.

3.2.3. Опір розриву

Опір розриву наповнених еластичних полімерних композицій визначається рядом факторів, основним з яких є зв'язок матриці з наповнювачем. Аналогічно ударній в'язкості твердих матеріалів, що характеризується площею під кривою, напруга-деформація або енергія руйнування зразка, опір розриву еластичних матеріалів характеризується енергією, що затрачається на ріст надрізу або тріщини. Вплив адгезійної взаємодії між наповнювачем і матрицею на опір розриву показано в табл. 3.3. Наведені дані показують, що у випадку наповнювача без поверхневої обробки опір розриву наповнених еластичних полімерів залежить від розміру частинок і їхньої питомої поверхні. У випадку апретованих наповнювачів міцність при розриві й опір розриву істотно поліпшуються. Вплив розміру частинок і поверхневої обробки наповнювача на міцність при розтяганні та опір розриву пластифікованого ПВХ [пластифікатор — діоктилфосфат (30 %), наповнювач — польовий шпат (50 %)].

Таблиця 3.3.

Вплив адгезійної взаємодії між наповнювачем і матрицею на опір розриву

Середній розмір частинок наповнювача, мкм	Кремній органічний апрет ^а	Розтягуюче напруження, МПа		Відносне видовження при розриві, %	Опір до розриву ^в , МН/м
		При 100% роздовженні	При розриві ^б		
-	-	17,9	26,7	210	0,088
9	без апретування	15,5	17,2	160	0,07
9	обробка апретивом ^а	16,5	18,1	180	0,092
4	без апретування	16,1	17,6	170	0,075
4	обробка апретивом ^г				

а) марка А-100; б) метод ASTM638; в) метод ASTM1000, С; г) оптимальна к-сть апретиву

3.2.4. Ударна в'язкість

Докладний аналіз ударної в'язкості дисперсно-наповнених полімерних композицій проведений Нільсеном [9]. При цьому підкреслюється, що хоча ударна в'язкість має величезне практичне значення, існуючі методи її визначення не завжди відповідають реальним умовам експлуатації.

У загальному випадку ударна в'язкість пропорційна до площі під кривою напруга—деформація, одержаної при порівняно високій швидкості випробування, причому, як було вказано вище, руйнуюча напруга і видовження взаємозв'язані.

Доведено, що різні включення в матриці, відмінні від неї по податливості (кристаліти, пори, частинки наповнювача, волокна, подряпини і тріщини), є концентратами напруг наповненими дисперсними частинками. Слід зазначити, що частинки з більшою пластичністю, ніж матриця, повинні підвищувати ударну в'язкість наповнених композицій. Такими властивостями володіють пластифікатори, що підвищують ударну в'язкість крихких полімерів. Більшість дисперсних наповнювачів володіють високим модулем пружності і нижчим видовженням при розриві і звичайно підвищують крихкість полімерів. Проте, якщо такий наповнювач забезпечує когезійну міцність композицій на рівні ненаповненої матриці, а його частинки допомагають рівномірному розподілу ударних напруг в площині перпендикулярній дії навантаження, спостерігається підвищення ударної в'язкості. Особливо різко цей ефект виявляється для волоконистих наповнювачів і жорсткої матриці. Як вказувалося в розділі 3.2.5, наповнювачі з хорошою адгезією до полімерної матриці покращують ударну в'язкість і опір розриву еластичної матриці, особливо при низькій концентрації тонкодисперсного наповнювача. Такі наповнювачі у разі склоподібної матриці зазвичай підвищують її крихкість внаслідок виникнення залишкових напруг.

Характер упаковки частинок наповнювача відноситься до чинників, що визначають ударну в'язкість дисперснонаповнених полімерних композицій. При крихкій упаковці наповнювач займає більший об'єм, і тому в композиції спостерігається більша кількість концентраторів напруги або, розглядаючи композицію як єдине ціле, такий наповнювач більш ефективно зменшує безперервність матриці. Оскільки матриця в основному поглинає енергію удару, наповнювачі, що мають високу густину упаковки частинок, зменшують ударну в'язкість значно менше при однаковій їх об'ємній частці, ніж наповнювачі з менш густою упаковкою частинок.

3.2.5. Міцність при стисненні

Міцність при стисненні визначається тільки для жорстких матеріалів, в деякому розумінні вона зворотня до міцності при розтягуванні. Відмінність обумовлена тільки величинами деформацій. Тому адгезія між наповнювачем і матрицею і когезійна міцність найслабкішого компоненту композиції визначають міцність при стисненні так, як при розтягуванні. М'які, що легко стискаються, наповнювачі, такі як деревна мука, молота горіхова шкаралупа знижують міцність при стисненні і, навпаки, тверді наповнювачі підвищують її при умові, що адгезія наповнювача до зв'язуючого рівна або вища від когезійної міцності матриці.

Гранична деформація при стисненні (ASTM D621) залежить від відносної частки наповнювача так само, як це було описано в розділі 3.2.4 для видовження при розриві.

3.2.6. Повзучість і релаксація напруг

Повзучість відноситься до в'язкопружних властивостей наповнених композицій [9] і її практичні аспекти описані в [10].

Наповнювачі підвищують відносну в'язкість термопластів і, відповідно, зменшують повзучість або деформацію за визначений період часу прикладеного навантаження.

Докладніший вплив наповнювачів на в'язкість полімерів описано в розд. 3.3. Щільність упакування часток наповнювача є чинником, що визначає повзучість наповнених композицій, як і інших їхніх властивостей. Відносна щільність упакування визначає частку вільної матриці, отже, найменша повзучість повинна спостерігатися при максимальній щільності упакування, тобто при найбільшій P_f . Повзучість наповнених композицій можна оцінити зі співвідношення модулів пружності: $\varepsilon(f) = \varepsilon_1(f) - (E_1 - E)$ де $\varepsilon(f)$, $\varepsilon_1(f)$ — деформації повзучості композиції і матриці відповідно за час t ; E_1 , E — модулі пружності композиції й матриці відповідно [9].

Оскільки модулі пружності наповненої композиції й ненаповненої матриці можуть бути легко визначені, це співвідношення дозволяє заощаджувати час при оцінці повзучості наповнених композицій при однакових умовах випробувань. Тому що подовження матриці при введенні наповнювача може різко знижуватися, то це співвідношення стосується тільки початку відшаровування матриці від наповнювача. Після початку відшаровування відбувається катастрофічне руйнування композиції. Модулі пружності композицій легко обчислити (розд. 3.2.1) для різних концентрацій наповнювача, що дозволяє розрахунковим шляхом оцінити повзучість наповнених композицій і може слугувати відправною межею при виборі наповнювача.

3.2.7. Твердість

Твердість лінійних матеріалів при використанні більшості розроблених для них методів випробувань характеризує їхній модуль пружності. Тому ці методи не узгоджуються з методом визначення твердості мінералів (шкала Моса), металів (твердість по Бринеллю), покриттів (методи Хармана, Тукона) і інших. Методи визначення твердості пластмас дозволяють зручно й швидко оцінювати твердість (модуль пружності), пружне відновлення, повзучість, деформацію під навантаженням, руйнівне

напруження при розтяганні й стиску, а також інші властивості залежно від типу методу випробування й можливостей його використання.

Наповнювачі, що збільшують модуль пружності полімерних композицій на основі термопластів і еластичних реактопластів, звичайно підвищують їхню твердість. Методи визначення твердості по Барколю або за допомогою склероскопів, засновані на впровадженні (пенетрації) індентора, на відміну від методів, заснованих на вдавлюванні індентора (по Роквеллу). У випадку затверджених реактопластів у склоподібному стані, вони не чутливі до присутності наповнювача і його типу, внаслідок високої твердості полімерної матриці (якщо тільки наповнювачі не володіють дуже низьким опором проникнення як, наприклад, деревне борошно, здрібнена шкаралупа горіхів, пробка, кора й т.п.).

Твердість наповнених композицій залежить головним чином від відносної густини упаковки частинок наповнювача і його модуля пружності. Іншими факторами, що визначають твердість наповнених композицій, є дисперсність наповнювача, адгезійна взаємодія компонентів, ступінь затвердження реактопластів, механічна деструкція полімерів у процесі змішування з наповнювачем, характер розподілу наповнювача при виготовленні зразків, руйнування або утворення міцних зв'язків між кристалами, адсорбція на поверхні наповнювача, стабілізаторів, добавок, що поліпшують технологічні й інші властивості композиції, і, можливо, багато інших факторів.

3.2.8. Коефіцієнт тертя

Безпосередній вплив наповнювача на коефіцієнт тертя наповненої композиції $\mu = F/W$, де F — тангенціальна сила, необхідна для руху однієї поверхні по іншій при нормальній дії сили W , проявляється у тому випадку, коли наповнювач знаходиться на поверхні. Звичайно поверхневі шари відформованих зразків наповнених композиції збагатять полімером, нерівномірна усадка якого може зумовлювати значну нерівність поверхні.

Цей ефект найсильніше проявляється для невеликої кількості великих частинок і використовується для підвищення шорсткості поверхні плівок, одержуваних методом роздування, або деталей, що виготовляються методом пневмоформування, для поліпшення друкування на них. Для деталей, отриманих пресуванням, шорсткість поверхні, обумовлену наповнювачем, дуже важко виявити. Якщо концентрація наповнювача, що вводиться для зниження термічної або хімічної усадки достатньо висока, отримана поверхня практично гладка, що знижує шороховатість при терті, виникаючу через шорсткість поверхні.

Якщо для зменшення тертя композицій використовуються наповнювачі-мастила, тобто наповнювачі з низьким коефіцієнтом тертя, їх ефективність різко зростає при зніманні поверхневої полімерної плівки. Наповнювачі можуть зменшувати коефіцієнт тертя, якщо вони досить тонкодисперсні і здатні ефективно підвищувати T_c матриці поблизу поверхні тертя, оскільки розм'якшення матриці внаслідок тепловиділень при терті часто є головною причиною високого коефіцієнта тертя.

Найгладша поверхня і низький коефіцієнт тертя наповнених композицій отримується при використуванні наповнювачів, забезпечуючих найбільшу густину упаковки частинок в концентрації, близькій до P_f . Граничні умови залежать від фактичного об'єму матриці між частинками наповнювача, оскільки матриця має вищий термічний коефіцієнт розширення і великі усадки при охолодженні в порівнянні з більшістю традиційно використовуваних мінеральних наповнювачів. Мінімальний об'єм матриці між частинками наповнювача досягається при найщільнішій упаковці частинок.

Порошкоподібний фторопласт і сульфід молібдену особливо часто використовують для зниження коефіцієнта тертя полімерних композиційних матеріалів, широко вживаних у виробництві шестерень і вкладишів підшипників. Зі всіх відомих матеріалів фторопласт має найнижчий коефіцієнт тертя.

3.2.9. Зносостійкість

Зносостійкість матеріалів звичайно оцінюється за наслідками дії на зразок середовищ з високою абразивною здатністю. Розроблені стандартні методи А5ТМ Э394, 1044, 1242, 1526 і 1630, що враховують специфічні умови експлуатації матеріалів.

Тертя в значній мірі пов'язане з абразивним зносом, тому згадувані в останньому розділі чинники, що визначають коефіцієнт тертя наповнених композицій, також впливають на їх зносостійкість. Три фактори в основному визначають абразивну здатність і опір зносу наповнених полімерних композицій: твердість наповнювача за шкалою Моса, адгезивна міцність і відносна об'ємна доля частинок. Найбільша абразивна здатність властива композиціям, що містять оксид кремнію, корунд і інші порошки з твердими і міцними частинками без зв'язуючого, нанесеного на підкладку або зв'язані крихкою матрицею. Якщо наповнювач м'якший за абразив (твердість за шкалою Моса нижча), то наповнені композиції легко піддаються подрібненню і стиранню. Адгезійна взаємодія між матрицею і наповнювачем є дуже важлива у разі, коли абразивна здатність наповнювача вища, ніж матриці, оскільки частинки наповнювача можуть легко відділятися від матриці. Цей ефект найрізкіше виявляється при великому розмірі частинок наповнювачів. Слід зазначити, що непластифікований (жорсткий) ПВХ має гарну зносостійкість, яка може бути подвоєна при введенні невеликої кількості твердих жорстких наповнювачів.

Крейда відноситься до м'яких наповнювачів, і введення її суттєво знижує зносостійкість ПВХ в порівнянні із зносостійкістю наповненого полімеру. Пластифіковані еластичні композиції на основі ПВХ, які володіють слабким опором зносу в жорстких умовах випробувань, дають зворотний ефект при введенні карбонатних наповнювачів, через низьку руйнуючу напругу матриці і міцності її зчеплення з наповнювачами. Пустоти, що виникають після видалення крупних частинок наповнювача, добре помітні

під мікроскопом. Зменшення розмірів частинок наповнювача дещо збільшують адгезійну міцність. За умови, що зносостійкість наповнювача принаймні дорівнює зносостійкості матриці, апретування наповнювача також повинне сприяти поліпшенню зносостійкості наповнених композицій.

Зносостійкість композиційних матеріалів істотно залежить від умов експлуатації. Якщо пружне відновлення і ковзання матриці є визначальними чинниками, то велике значення має об'ємна частка матриці. Якщо ж наповнювач визначає зносостійкість композиції, то його об'ємна частка буде вирішальною. Так як всі системи еквівалентні об'ємній частці наповнювача, рівній P_f -, але в усіх випадках визначаючою є відносна чи об'ємна частка наповнювача V_f / P_f і, отже, наповнювачі з найбільшим значенням P_f забезпечують підвищену зносостійкість композицій.

3.3. Властивості реологій наповнених полімерних композиційних матеріалів

Реологія — наука про текучість, яка є досить складною для гомогенних матеріалів і ще більше ускладнюється при аналізі складних полімерних суспензій з наповнювачами. Загальним питанням реології присвячена книга Гріна [11]. Більш детально реологія колоїдних систем, дисперсій і суспензій зустрічається в книзі Майзля [12].

3.4 Хімічна стійкість наповнених полімерних композиційних матеріалів

3.4.1 Корозійна стійкість.

Пористість наповнювачів типу деревної муки, кори, пробки, діатоміта практично не впливає на тимчасову стійкість композицій до дії хімічно активних речовин і вологи при рівномірному розподілі наповнювача в полімерній матриці. Пори, що утворюються при високотемпературній переробці наповнених композицій, можуть служити коміркою для парів або рідин, що проникають в матрицю. Дія термоциклів таких композицій

прискорює деструктивні процеси в них, тому прискорені випробування, засновані на термоциклах, широко використовуються для оцінки їх довговічності. Різниця в термічних коефіцієнтах розширення наповнювача, матриці і порожнок обумовлює виникнення великих термічних напружень, що викликають утворення тріщин і навіть повне руйнування матеріалу.

Таким чином, хімічна стійкість наповнених композицій визначається в першу чергу безперервною фазою, роль наповнювачів при цьому є менш важливою [13].

3.4.2. Проникність

Неорганічні дисперсні наповнювачі звичайно знижують проникність полімерів для газів і рідин за умови, що адгезійні зв'язки не руйнуються під дією пенетранта. Полімерні композиції з наповнювачами, водопоглинання яких досягає 0,04 % або більше (крейда, воластоніт, ангідрит, біла глина) зазвичай різко гублять міцність після витримки у вологому середовищі і особливо у воді. Адсорбовані речовини або модифікатори полімерних композицій можуть викликати розрив зв'язків на межі розподілу наповнювач — матриця з утворенням порожнок, що різко збільшує вологопоглинання композитів. З другого боку, ці порожнок сприяють видаленню летючих компонентів з матеріалу. Так, в композиціях на основі крейди і поліефірного зв'язуючого часто спостерігається утворення морозного візерунка на поверхні в результаті виділення в порах розчинених у воді речовин. Наповнювачі з низькою адсорбційною здатністю, проникливістю істотно знижують загальну проникність композицій пропорційно до їх об'ємної частки внаслідок подовження шляху проходження молекулами. При цьому особливо ефективні наповнювачі з плоскою формою частинок, такі як, наприклад, слюда.

Всі полімери володіють граничними значеннями адсорбційної здатності і проникності, і при зменшенні їх об'єму за рахунок введення

наповнювачів, що не адсорбують, досягнення граничних значень сповільнюється.

3.4.3. Реакції на межі розподілу фаз

До хімічних ефектів в наповнених полімерних композиціях відносяться реакції поверхневих груп або домішок, що містяться в наповнювачах, з полімерами або модифікуючими добавками. Більшість наповнювачів, а можливо і всі, є хімічно реакційно здатними (див. розд. 2.5). Полімери, як правило, також містять хімічно активні групи або добавки, здатні реагувати між собою або з активними групами, що є на поверхні наповнювачів. В більшості випадків хімічна активність наповнювачів виявляється в хемосорбції полімерних молекул з утворенням іонних і Ван-дер-Ваальсових зв'язків.

На поверхні практично всіх порошкоподібних речовин звичайно присутня вода в сконденсованому або хімічно зв'язаному стані. У композиціях на основі карбонатів кальцію або магнію і ненасичених полієфірів вода каталізує реакції між поверхнею наповнювача і вільними карбоксильними групами полієфірів, особливо при температурі, не нижчій 100 °С. В результаті реакції виділяється діоксид вуглецю, що викликає утворення мікропор.

Реагування між компонентами наповнених систем, яке спостерігається при підвищених температурах з використанням вакууму для видалення вологи, сприяє отриманню матеріалів з поліпшеними властивостями, за винятком тих випадків, коли вода є пластифікатор полімерної матриці, як, наприклад, у разі поліамідів. Реакція затвердження в епоксидних смолах каталізується в присутності слідів вологи, а в процесі отримання поліуретанів взаємодія ізоціанатних або ізоціануратних груп з водою призводить до виділення діоксиду вуглецю і спінення композицій.

Силікати зазвичай містять на поверхні силанольні або алюмініольні групи, які входять в їх склад або утворюються в процесі отримання порошків.

Ці групи є донорами протонів. Тому акцептори протонів, такі як аміни і інші онієві сполуки здатні міцно зв'язуватися з поверхнею силікатних наповнювачів. Епоксидні смоли, реакції яких каталізуються донорами протонів, здатні затверджуватись у присутності каоліну, оксиду кремнію і інших наповнювачів з кислотною природою поверхні. Очевидно, що життєздатність епоксидних композицій на основі таких наповнювачів невисока, якщо поверхня наповнювача заздалегідь не оброблена нейтралізуючими агентами або в систему не введені інгібітори затвердження.

Солі важких металів, наприклад, стабілізатори ПВХ також можуть взаємодіяти з кислотними групами наповнювача, що приводить до зниження їх активності і ефективності. Оскільки для підвищення технологічності наповнених композицій в них вводять різні добавки (стабілізатори, змазки і т. п.), що є полярними речовинами, здатними взаємодіяти з поверхнею наповнювачів, то порівняння властивостей деяких стандартних композицій, може не відповідати їм в реальних умовах.

Самі різні складні процеси, що протікають на межі розподілу наповнювач — матриця, проаналізовані детально в матеріалах двох симпозіумів [14].

3.4.4. Роль домішок

Основні типи домішок, що містяться в наповнювачах і викликають небажані реакції з полімерами і модифікуючими добавками, приводяться в таблицях розділу 5. Роль цих домішок в наповнених полімерних композиціях дуже складна і її виявлення вимагає більшої уваги, ніж йому приділялося доданого часу.

До домішок, від яких найбільшою мірою може залежати окислювальна стійкість і стійкість композицій до дії температури, ультрафіолетового випромінювання і ін., відносяться домішки, здатні безпосередньо взаємодіяти з полімером і впливати на взаємодію полімеру з наповнювачем. Звичайно це неорганічні речовини, присутні як додаткові

компоненти мінеральних наповнювачів. Найпоширенішою домішкою є діоксид марганцю, який відноситься до сильних окислювачів. Оксид міді викликає деполімерізацію деяких полімерів і інгібує процеси затвердження неорганічних олігомерів. Оксид ванадію є каталізатором великого числа органічних і фотохімічних реакцій. Ці та інші домішки здатні утворювати солі з вільними кислотами і карбоксильними групами ненасичених полієфірів, викликаючи специфічні ефекти і зміну забарвлення. За певних умов навіть слідів домішок (декілька частин на мільйон частин полімеру) буває досить, щоб викликати помітний небажаний ефект.

Ефекти домішок в наповнювачах органічного і рослинного походження ще більш багатоманітні і складні, оскільки їх дуже важко відрізнити від основної речовини наповнювача. Існуюче величезне число наповнених полімерних композицій складного складу на основі мінеральних і органічних наповнювачів не дозволяє в даний час узагальнити вплив домішок, що містяться в наповнювачах, на властивості композицій.

3.5. Теплофізичні властивості наповнених полімерних композиційних матеріалів

3.5.1 Термічний коефіцієнт розширення

При оцінці термічного коефіцієнта розширення наповнених полімерних композицій необхідно враховувати ряд факторів. По-перше, в процесі створення переробки композиційних матеріалів об'ємні зміни матриці внаслідок хімічних і термічних ефектів значно більші, ніж об'ємні зміни твердих наповнювачів. Термічний коефіцієнт розширення полімерів зазвичай на десятичний порядок більший, ніж твердих наповнювачів, тому після охолодження матеріалів від температури переробки до кімнатної температури частинки наповнювача знаходяться у стислому стані, а в полімерній матриці навколо частинок виникає високий рівень залишкових напруг розтягування. При цьому в полімерах, затвердлених густо сітчастих,

можуть виникати мікротріщини, імовірність утворень яких зростає при використанні частинок з малою розбіжністю за розмірами або низькою густиною упаковки. Мікротріщини, що утворюються в композиційних матеріалах, можуть служити площинами ковзання, що викликають зменшення термічного коефіцієнта розширення. При підвищенні залишкових напруг на межі розділу матриця — наповнювач, що можна бачити при використанні, наприклад, апретів, помітно знижується термічний коефіцієнт розширення наповнених композицій. За визначенням, максимальна об'ємна частка наповнювача при заданому характері упаковки його частинок відповідає максимально можливій концентрації частинок наповнювача, при якій досягається їх повна змочуваність і дисперсність в полімерній матриці. Тобто частинки наповнювача завжди відокремлені один від одного тонкою полімерною плівкою. Очевидно, що чим тонша полімерна плівка, тим вищі в ній залишкові напруги.

Якщо зняти ці залишкові напруги, наприклад, підігрівом наповнених композицій, що практично досягти дуже важко, а частіше неможливо, то термічний коефіцієнт розширення композицій може бути розрахований за простим правилом суміші:

$$\alpha = \alpha_1 V_m + \alpha_2 V_f \quad (3.2)$$

де α , α_1 і α_2 — термічні коефіцієнти розширення композиції матриці і наповнювача; V_m , V_f — об'ємні частки матриці і наповнювача відповідно.

Значний вплив на термічний коефіцієнт розширення наповнених композицій надає орієнтація луски і волокон, тому в залежності від методу виготовлення і типу зразка для випробувань полягає значення термічного коефіцієнта розширення таких композитів, які будуть суттєво залежати від напрямку. Волокна і частинки пластинчастої форми трохи зменшують термічне розширення композицій в поздовжньому напрямку за рахунок в'язкого тертя і механічних обмежень. У трансверсальському напрямку матриця повинна розширюватися більше, щоб зменшити виникаючі напруги. Різниця термічного розширення композицій в поздовжньому і

трансверсальському напрямку часто викликає короблення виробів. Як вже згадувалось у розд. 3.2, термічний коефіцієнт розширення кристалічних наповнювачів залежить від напрямку, що може також викликати анізотропію термічного розширення наповнених композицій.

3.5.2 Питома теплоємність

Питома теплоємність визначається кількістю тепла в Дж, яке необхідно для підігріву 1 г матеріалу на 1 °С. Якщо значення питомих теплоємностей невідомі, то їх можливо розрахувати, використовуючи правило вкладів елементів в питому теплоємність рідких і твердих тіл [14]. Так розрахункове значення для крейди – 0,838 Дж/г (довідникове значення – 0,859 Дж/г) [15]. При формуванні листових матеріалів, коли нагрів листів здійснюється з двох сторін, знання коефіцієнтів теплопровідності і питомої теплоємності дає можливість визначити швидкість нагріву. При цьому необхідно зробити поправку на густину матеріалу, тобто розрахувати питому теплоємність в Дж/см³. Для жорсткого ПВХ і крейди це значення при температурі формування 200 °С дорівнює 1,96 і 2,32 Дж/см³ відповідно.

Якщо процеси формування супроводжуються екзотермічним ефектом, наприклад, при затвердженні ненасичених полієфірів, аналогічні розрахунки можуть бути використані для оцінки різниці в температурах або часі нагрівання для наповнених і ненаповнених полімерів.

Проте такі розрахунки не можуть бути застосовані для оцінки ефектів наповнювачів при динамічному нагріванні як, наприклад, в циліндрах екструдерів або у високошвидкісних мішалках, оскільки при цьому виникає ряд чинників, що важко враховують ефекти захоплення повітря, тепловиділення при терті, випаровування сорбованої вологи і ін.

На практиці для нагрівання порошкоподібних сумішей полімерів і наповнювачів до температури формування звичайно потрібно більше часу, ніж для нагрівання гранульованих полімерів. Тому доцільно проводити

попередню грануляцію наповнених композицій для зниження часу їх формування в екструдерах або ливарних мішалках.

3.5.3. Вогнестійкість

Застосування наповнювачів для зниження горючості полімерів є найбільш багатообіцяючою областю їх використання [16]. Гідрат оксиду алюмінію є найважливішим наповнювачем-антипіреном, що вживаються для цієї мети. Його ефективність обумовлена зниженням температури наповнених композицій при дії відкритого вогню внаслідок інтенсивного виділення при 230 °С з зв'язаної води. Температура 230 °С близька до температури запалювання багатьох органічних речовин. Хоча гідрат оксиду алюмінію володіє достатньо високими вогнезахисними властивостями при відповідних концентраціях, проводяться інтенсивні дослідження по його поєднанню з іншими антипіренами на основі фосфор- або хлорвмісних сполук, здатних виконувати також роль пластифікаторів.

В даний час для характеристики вогнестійкості матеріалів і їх небезпеки для людини використовуються два основні показники — кисневий індекс і димоутворення. Кисневий індекс характеризується вмістом кисню в суміші з азотом, необхідним для підтримки процесу горіння, а димоутворення — оптичною густиною або масою диму.

Традиційним наповнювачем-антипіреном є оксид сурми, що використовується в кількості 1—7 %, який дає з фосфор- і хлорвмісними сполуками синергічний ефект.

Новим наповнювачем-антипіреном є «Даусоніт» — складна сіль гідратованого карбонату натрію-алюмінію. Його одержують синтетичним шляхом у вигляді частинок голчатої форми і використовують, як підсилюючий наповнювач антипірен [16]. Іншим новим продуктом є органічний наповнювач, одержуваний з соєвих бобів, який має низьку густину і використовується звичайно в поєднанні з гідратом оксиду алюмінію [17].

Загалом всі наповнювачі, що містять в своєму складі гідратовану воду, можуть дещо знижувати горючість полімерних композицій, особливо в поєднанні з іншими антипіренами, проте їх ефективність незначна при малих концентраціях і температурах нижче 1000 °С. У деяких затверджених полімерах кальцію карбонат (крейда), використовуваний як наповнювач, при 1000 °С починає розкладатися, проте швидкість виділення діоксиду вуглецю при цьому така велика, що він не встигає перешкоджати горінню. Крім того, розкладання наповнювача приводить до руйнування композиційного матеріалу в цілому і може сприяти горінню полімерної матриці. Найважливішою властивістю наповнювачів з погляду зниження горючості полімерів є зменшення об'ємної частки горючих компонентів, оскільки самі по собі наповнювачі, особливо мінеральні, є негорючими.

3.6. Оптичні властивості наповнених полімерних композиційних матеріалів

3.6.1. Забарвлення

Фарбування виробів з композиційних матеріалів часто визначає вибір наповнювача. У загальному випадку фарбування виробів поліпшується при використанні безбарвних наповнювачів. На жаль тільки наповнювачі з порівняно великими частками (скляні сфери й лусочки, нефеліни й польовий шпат) практично не впливають на фарбування композицій. До таких наповнювачів відноситься також тонкодисперсний пірогенний або осаджений діоксид кремнію, але тільки при невеликих концентраціях. Гідрат оксиду алюмінію, високоочищений каолін, оксид кремнію й деякі види тальку незначно впливають на забарвлення композицій.

Про ефект забарвлення наповнювачів свідчать розбіжності у фарбуванні пігментованої полімерної матриці з наповнювачем і без нього. Домішки в мінеральних наповнювачах можуть впливати на фарбування композицій. Велике значення мають коефіцієнти заломлення й двопрорене

заломлення наповнювача. Просте диспергування наповнювача в матриці не дозволяє оцінити забарвлюючий ефект наповнювача, якщо він не надає системі специфічне фарбування як, наприклад, деревне борошно, кам'яне вугілля й ін. Наповнювачі, що забезпечують прозорість композиції, звичайно дають ясно-сіре фарбування й мало впливають на фарбування композиції пігментами.

Всі оптичні (як й інші) властивості наповнених композицій різко залежать від якості диспергування наповнювача. Наявність білих плям у композиції свідчить про неповне диспергування наповнювача й присутності агломератів частинок, що містять повітря. Вода, що уримується в агломератах, може випаровуватися в процесі виробництва й переробки композицій і приводити до утворення пор, що роблять опалесцентний ефект. Якість диспергування наповнювача можна оцінити за допомогою лупи й мікроскопа. Такі ефекти, як відфільтровування великих частинок наповнювача на тканинах або матах, апретування часток, неоднорідний розподіл пігментів, отримання смуг текучості, побіління під дією напруг, утворення мікротріщин в областях, шорсткість поверхні, утворена в результаті усадки зв'язуючого навколо наповнювача, сліди вібрації на відформованій поверхні, що виникають при дилатантній текучості композицій з високою концентрацією наповнювача й малим розкидом його часток по розмірах, проявляються візуально або при невеликому збільшенні й позначаються на фарбуванні матеріалу й виробу.

3.6.2. Коефіцієнт заломлення

Якщо наповнювач має одне значення коефіцієнта заломлення, що дорівнює коефіцієнту переломлення матриці, то композиції на їх основі будуть оптично прозорими при $V_f < P_f$, за умови повної змочуваності частинок наповнювача. Тільки скло й ізометричні кристали повністю задовільняють ці вимоги. Тому що більшість наповнювачів кристалічні й мають два або більше коефіцієнти переломлення, близькі їхні значення для

наповнювача й матриці не є достатньою умовою прозорості композицій на їхній основі. Ці питання обговорювалися в розділі 3.1, де особлива увага була приділена інтерференційним ефектам у кристалічні наповнювачах, що залежать від подвійної променезаломлюваності, орієнтації й товщини частинок. Ці ж фактори визначають інтерференційні ефекти в наповнених полімерних композиціях, причому внесок розмірів частинок наповнювача і їхньої орієнтації є переважаючим. При певній орієнтації частки кварцу товщиною, що дорівнює 30 мкм або більше, будуть пропускати видиме світло. Частки менших розмірів пропускатимуть промені певних кольорів (довжини хвилі), що залежать від товщини частинок. При відсутності орієнтації частинок полімерні матеріали, що наповнені діоксидом кремнію, мають зазвичай сіре забарвлення. Деякі наповнювачі з рівномірною товщиною частинок, наприклад, слюда можуть надавати специфічне забарвлення композиціям при заданій орієнтації частинок. Більшість мають неоднакову неоднорідну кристалічну структуру і при рівності $K_{зал}$ наповнювача і матриці в основі мають сіре забарвлення .

При невеликій різниці в $K_{зал}$ наповнювача і матриці проявляється ефект Френзеля.

Розділ 4. МІНЕРАЛЬНІ ДИСПЕРСНІ НАПОВНЮВАЧІ

4. 1. Кальцію карбонат

Кальцію карбонат (CaCO_3) знаходить широке застосування в якості наповнювача полімерних композиційних матеріалів завдяки ряду цінних властивостей, з яких необхідно відзначити наступні:

- низька вартість;
- нетоксичність, нешкідливість, відсутність запаху;
- білий колір і низький показник заломлення, що дозволяє легко регулювати забарвлення полімерних матеріалів;
- низька твердість (для стандартних продуктів вона дорівнює 3 по шкалі твердості по Мосу);
- відсутність кристалізаційної води;
- великі запаси природної сировини;
- широкий інтервал розмірів частинок всіх відомих дисперсних наповнювачів);
- простота регулювання розподілу частинок за розмірами, що дозволяє одержувати оптимальну упаковку частинок в різних полімерних системах;
- можливість нанесення покриття на поверхню частинок наповнювача для поліпшення властивостей реологій розплавів полімерних композицій, причому покриття легко наносяться на сухий порошок при використуванні високопродуктивних змішувачів;
- легкість розприділення частинок наповнювача в більшості полімерів і здатність полегшувати введення інших інгредієнтів композицій;
- здатність очищати поверхню технологічного оснащення в процесі переробки композицій на його основі;
- здатність нейтралізувати кислоти і надавати вторинний стабілізуючий ефект на композиції на основі ПВХ внаслідок нейтралізації іонів хлору;

- здатність зменшувати усадку при формуванні і затвердінні, наприклад, безусадних поліефірних прес-композицій, наповнених скляним волокном;

- відносно низька жорсткість полімерних матеріалів на його основі навіть при високих ступенях наповнення (іноді це може виявитися недоліком);

- стабільність властивостей в широкому інтервалі температур (кальцію карбонат розкладається з утворенням оксиду кальцію (CaO) діоксиду вуглецю (CO₂) при температурах близько 800-900 °C).

Полярність і висока реакційна здатність карбонату кальцію обумовлює ряд його недоліків при використуванні як наповнювача полімерних композиційних матеріалів:

- виділення діоксиду вуглецю і утворення розчинних солей при дії кислот, хоча матеріали на основі епоксидних і поліефірних зв'язуючих, рівномірно змочуючих і міцно з'єднуючих CaCO₃, достатньо кислотостійкі навіть приєднуючі CaCO₃, достатньо кислотостійкі навіть при розкладанні з виділенням і отриманням CaO, при нагріванні до 800- 900 °C;

- окришування поліетилену і полістиролу при наповненні (для зменшення крихкості поліетиленових композицій можна використовувати еластичні співполімери етилену, додавати поліетилену сітчасту будову, використовувати апретиви і інші спеціальні покриття на поверхні частинок, а для зниження крихкості композицій полістиролів — використовувати удароміцний полістирол);

- слабкий підсилюючий ефект порівняно з іншими наповнювачами внаслідок тригональної кристалічної структури;

- нижча жорсткість, модуль пружності при вигині і деформаційна теплостійкість поліпропілену, наповненого CaCO₃, в порівнянні з аналогічними матеріалами, наповненими тальком або азбестом (поліпропілен, наповнений карбонатом кальцію, володіє більш високою

стійкістю до ударних навантажень, що обумовлено міцнішим адгезійним зчепленням по межі розділу полімер - наповнювач);

- необхідність додаткової термообробки при виготовленні матеріалів, до яких ставляться підвищені вимоги по вологостійкості, оскільки вміст води навіть в очищеному карбонаті кальцію звичайно складає 0,06-0,20 %.

Кальцію карбонат вигідно відрізняється від інших широко поширених наповнювачів, таких як глина, тальк, кремнезем, силікати і азбест, які часто мають темний колір і більш високу жорсткість, а також силікатів і глин, які містять кристалізаційну або гідратаційну воду. Отримання прожареної глини, що не містить гідратаційної води, вимагає додаткових витрат, що здорожує вартість готового продукту.

Очищений кальцію карбонат представляє собою дешевий порошковий наповнювач без домішок, м'який, білий, запаси якого в даний час практично невичерпні, який забезпечує збереження еластичності композицій на основі пластифікованого ПВХ і підвищення жорсткості і якості поверхні поліефірних склопластиків.

4.1.1. Основні типи карбонату кальцію

Очищений мелений кальцію карбонат

Кальцію карбонат цього типу знаходить найширше застосування як наповнювач полімерних матеріалів, оскільки він не містить домішок заліза і діоксиду кремнію, які сприяють деструкції ряду полімерів, і має достатньо високу дисперсність частинок, що забезпечує високі фізико-механічні показники наповнених полімерних композицій при мінімальній вартості. Кальцію карбонат є білим порошком з низьким показником заломлення, що дозволяє одержувати на його основі матеріали практично будь-якого кольору від білого при використуванні пігменту діоксиду титану або до чорного — при використуванні технічного вуглецю.

Технологія отримання карбонату кальцію з природної сировини описана у роботі [18] . Можна виділити наступні основні стадії технологічного процесу:

- подрібнення в конусній або щічній дробарці або на вальцах великих шматків до частинок розміром близько 75 мм;
- подрібнення в камерній або ротаційній дробарці, дезинтеграторі з сітчастим (ребристим) барабаном, в млині, роликовій фарботерці, кульовому або бігунковому млині до частинок, що проходять через сито з діаметром отворів 147 мкм (100 меш);
- флотація для видалення домішок;
- мокре або сухе подрібнення, наприклад в кульовому млині, без додавання або з додаванням речовин, сприяючих більш швидкому подрібненню;
- ретельно контрольоване фракціонування, відділення твердих домішок, сушка, операції якнайтоншого помолу з отриманням порошоків з середнім розміром частинок порядку 1 —10 мкм і відповідності з ASTM D422.

4.1.2. Неочищений грубозернистий кальцію карбонат

Для деякої мети, наприклад, у виробництві килимових підкладок зі спіненого ПВХ і недорогих облицювальних плиток для підлоги темних тонів, використовується грубозернистий неочищений кальцію карбонат. Процес отримання грубозернистого карбонату кальцію відносно простий і включає операції подрібнення і тонкого помолу з подальшим фракціонуванням — відділенням частинок з розмірами, що перевищують допустимі межі, за допомогою центрифуги або багатолопастного дефлектора.

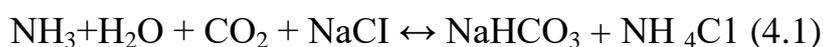
Операції дроблення і подрібнення виконуються на звичайному устаткуванні: щічних або молоткових дробарках або за допомогою млинів,

забезпечених пиловловлювачами або вакуумними витяжними вентиляторами.

Порошкоподібний кальцію карбонат, отриманий цим способом, має середній розмір частинок не менше 12 мкм з широким розподілом частинок за розмірами і характеризується наявністю домішок. Колір порошку залежить від якості початкових продуктів.

4.1.3. Осаджений кальцію карбонат

В 1884 р. бельгієць Ернест Солвей запропонував одержувати карбонат натрію (соду) по наступній схемі:

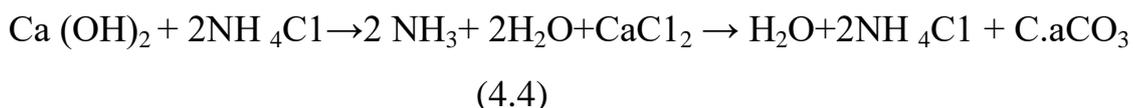


Кальцію карбонат в цьому процесі проходить через такі перетворення:

H_2O
t°C



CO_2

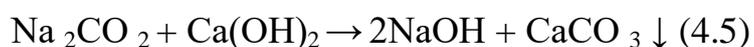


При цьому природний кальцію карбонат є початковим продуктом, а випадальний осад в процесі отримання карбонату натрію — побічним. Дані технологічні реакції протікають при осадженні карбонату кальцію в процесі отримання натрію гідроксиду і при отриманні карбонату кальцію методом переосадження, які описані нижче. Кількість карбонату кальцію, що осаджується у процесі одержання карбонату натрію, визначається об'ємом виробництва основного продукту (Na_2CO_3). Кальцію карбонат, що випав у осад, промивають водою для видалення розчинених солей, висушують і розтирають у тонкий порошок. Розміри частинок можна регулювати, змінюючи умови осадження: температуру, концентрацію, швидкість. При цьому частинки можуть змінюватися від 0,03-0,05 мкм до 8-10 мкм, в залежності від умов осадження. Це є дорогий метод отримання карбонату

кальцію і застосовується в якості наповнювача полімерних матеріалів спеціального призначення, коли до дисперсного наповнювача ставлять підвищені вимоги по чистоті, мікродисперсності, однорідності частинок за розміром та кольором (білизні).

4.1.4. Кальцію карбонат, осаджений в процесі отримання натрію гідроксиду

З 1940 р. гідроксид натрію одержують головним чином електролітичним методом. Описаний в даному розділі процес отримання натрію гідроксиду з вапна і соди знаходить в даний час обмежене застосування. За цим способом початковий кальцію карбонат нагрівають до утворення оксиду кальцію, обробляють водою і до отриманого гідроксиду кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ додають карбонат натрію:

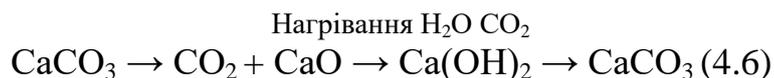


Випадаючий в осад кальцію карбонат збирають на фільтрі і промивають для видалення NaOH . Цей спосіб дозволяє одержувати тонкодисперсний кальцію карбонат. Оскільки такий процес отримання гідроксиду натрію економічно не вигідний і в даний час замінюється досконалішими способами, різко скорочується і об'єм виробництва карбонату кальцію як побічного продукту. В більшості випадків кальцію карбонат, отриманий осадженням, замінюють обчищеним дрібнодисперсним карбонатом кальцію, процес отримання якого, описаний в розділі 2.1.(див вище). В тих випадках, коли така заміна не забезпечує необхідного комплексу властивостей наповнених полімерних матеріалів, використовують кальцію карбонат, отриманий методом рекарбонізації.

4.1.5. Кальцію карбонат отриманий методом рекарбонізації

1. Початковий кальцію карбонат прожарюють до утворення оксиду кальцію і діоксиду вуглецю. Потім оксид кальцію обробляють водою для

отримання гідроксиду кальцію, який у свою чергу реагує з тим, що виділився діоксидом вуглецю:



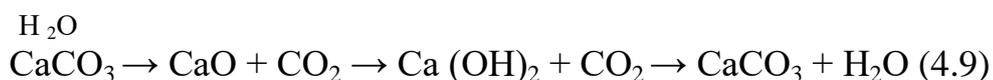
Кінцевим продуктом даного процесу є арагоніт — кристалічна модифікація CaCO_3 , що має більшу густину в порівнянні з карбонатом кальцію. Середній розмір частинок карбонату кальцію, отриманого методом рекарбонізації, знаходиться в межах 0,2-2,0 мкм. Розподіл частинок по розміру в цьому випадку ширший, ніж при осадженні карбонату кальцію в процесі отримання карбонату або натрію гідроксиду.

Основними перевагами карбонату кальцію, отриманого даним способом є висока чистота (що дозволяє застосовувати його в матеріалах, контактуючих з харчовими продуктами), а також малі розміри частинок (що робить його особливо ефективним для отримання високов'язких нестікаючих пластизолей і поліефірних зв'язуючих). До його недоліків слід віднести порівняно високу вартість і енергоємність процесу отримання, а також необхідність ретельного контролю вмісту іонів води в готовому продукті. Висока дисперсність частинок в окремих випадках може приводити до надмірного зростання в'язкості (наприклад, при його введенні в поліефірні зв'язуючі).

2. Осадженням карбонату кальцію як побічного продукту процесу отримання карбонату натрію (метод фірми «Вайандотт»):



3. Переосадженням карбонату кальцію з «вапна» (метод фірми «Пфайзер»):



4. Подрібненням карбонату кальцію сухим і мокрим методами з подальшим очищенням і фракціонуванням, що вимагає менших затрат енергії, ніж при одержанні карбонату кальцію осадженням в процесі хімічних

реакцій. Кальцію карбонат при нагріванні або дії кислот вступає в наступні хімічні реакції:



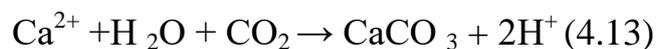
Нижче приведений хімічний склад (в %) очищеного карбонату кальцію: CaCO_3 — (98,2), MgCO_3 — (1,2), SiO_2 — 0,25, Al_2O_3 — 0,12, Fe_2O_3 — 0,06, H_2O — < 10, MnO_2 — 0,0035, Cu — 0, важкі метали (Pb) — < 20 млн.⁻¹

Таблиця 4.1

Хімічний склад марок карбонату кальцію, що використовуються у контакті з харчовими продуктами

Вміст, %	Подрібнений вапняк (крейда)	Осаджена крейда
CaCO_3 після сушки, не менше	94,0	98,0
Втрати при сушці, не більше	2,0	2,0
Солі магнію і лужних металів, н.б.	3,5	1,0
Нерозчинні в кислотах сполуки, н.б.	2,5	0,2
Фториди, не більше	0,005	0,004
Важкі метали, не більше	0,004	0,003
Свинець, не більш	0,0003	0,001
Миш'як, не більше	0,000050	0,0003
Ртуть, не більше	0,5 млн. ⁻¹	-

При взаємодії водорозчинних солей кальцію з діоксидом вуглецю повітря утворюється нерозчинний кальцію карбонат (ця реакція протікає в природі):



Частини тіла живих організмів від найпростіших морських до високохребетних тварин, що містять карбонат і фосфат кальцію, володіють підвищеною захисною здатністю, жорсткістю і сумісністю з багатьма хімічними системами. Вони можуть зберігатися значно довше, ніж які-небудь інші частини організмів.

4.1.6. Фізичні властивості карбонату кальцію

Кальцію карбонат як наповнювач полімерних матеріалів володіє наступними найважливішими властивостями [19].

1. Показник заломлення CaCO_3 близький до показника заломлення більшості полімерів і їх пластифікаторів і дозволяє одержувати полімерні матеріали практично будь-якого кольору.

2. CaCO_3 легко вступає в реакцію з кислотами, будучи таким чином додатковим стабілізатором наповненого ПВХ.

3. Нешкідливість при високій чистоті, що дозволяє одержувати матеріали, дозволені до вживання у контакті з харчовими продуктами Управлінням по контролю за якістю харчових продуктів, медикаментів і косметичних засобів при Міністерстві торгівлі США і Фармакопеею США.

4. Стійкість при температурах до 550°C .

5. Широкий діапазон варіювання розмірів частинок і розподілу частинок за розмірами.

6. Легкість нанесення на поверхню частинок різних поверхонь для поліпшення властивостей реологій наповнених полімерних композицій.

7. Уповільнення димовиділення і інгібування процесу горіння композицій на основі ПВХ.

Електричні властивості карбонату кальцію приведені нижче:

кальцит, в напрямі, перпендикулярному оптичній- 8,5 осі, 10^4 Гц;

кальцит, в напрямі паралельному оптичній 8,0 осі, 10^4 Гц;

доломіт, в напрямі, перпендикулярному оптичній 8,0 осі, 10^6 Гц;

доломіт, в напрямі паралельному оптичній 6,8 осі, 10^8 Гц;

4.1.7. Використання

Очищений кальцію карбонат широко використовується в якості дисперсного наповнювача для еластичного ПВХ, пластизолів і поліефірних зв'язуючих у виробництві склопластиків, прескомпозиційних матеріалів (які використовуються в суднобудуванні), для нанесення електроізоляції на дріт методом екструзії.

Композиції на основі жорсткого ПВХ широко використовуються для виробництва труб різного призначення.

Кальцію карбонат також використовують в якості дисперсного наповнювача поліетилену високої та низької густини, дисперсного наповнювача епоксидних та феноло-формальдегідних смол, а також у виробництві пінополіуретанів, де його частинки виступають в ролі центрів піноутворення.

4.2. Каолін

Каолін, або біла глина, - мінерал, гідратований силікат алюмінію. На практиці використовують каолін двох основних типів природний каолін, що містить гідратну воду, і прожарений, обезводнений, каолін. Частинки каоліну середніх розмірів складаються з декількох пластинчатих лусок, сполучених між собою. Найдрібніші фракції є головним чином одиничними тонкими пластинчатими лусками.

Каолін, що містить гідратаційну воду, є хімічно стійким, а його частинки мають відносно високу площу поверхні, що сприяє різкому збільшенню в'язкості наповнених композицій. При введенні каоліну в реакційно здатні системи необхідно враховувати кислотність створюваного середовища. Каолін, що містить гідратаційну воду, легко диспергується в більшості полімерів і зв'язуючих, особливо у присутності диспергуючих агентів або поверхнево-активних речовин. Використання каоліном

терморективных (отвержденных) смол, армированных короткими волокнами, улучшает равномерность их течи, что позволяет одерживать композиционные материалы с более однородными свойствами.

Для прожаренного (обезводненного) каолина характерна значно вища твердість, а термо- і реактопласти на його основі володіють підвищеними електричними характеристиками.

Для забезпечення підвищеної водостійкості, поліпшення електричних властивостей і досягнення максимального зміцнюючого ефекту використовують каолін із спеціально обробленою поверхнею частинок.

4.2.1. Способи отримання

Каолін відноситься до класу глин. Глини - це осадові гірські породи, які при змішуванні з водою стають пластичними. Величезні родовища білих глин знаходяться на території США в штатах Джорджія і Південна Кароліна, а також в Техасі. До складу глин входять кварц, слюда, вуглець, залізо і оксиди титану, а також ряд інших мінералів. Видобування глини звичайно здійснюється кар'єрним методом.

Метод повітряної флотації

Для отримання каоліну цим способом використовують висушену глину, яку пропускають через валкові млини з висушеним повітряним класифікатором для видалення грубозернистих домішок і для подрібнення глини до розмірів, характерних для її природних кристалів. У такий спосіб одержують каолін двох марок: «Південна» та «Джорджія». Перший широко використовується в якості наповнювача завдяки високій питомій поверхні і малим розмірам частинок, другий характеризується більш великими частинками і ступенем кристалічності.

Метод вилуговування водою

Для отримання каоліну цим способом використовують водні суспензії, які обробляють обезбарвлюючими агентами, фракціонують в центрифугах для забезпечення заданого розподілення частинок за

розмірами, а потім фільтрують за допомогою вакуум-фільтра для видалення розчинних домішок. При отриманні великозернистого каоліну осад, що зібрався на фільтрі, піддають сушці, тоді як при отриманні дрібнодисперсного каоліну фільтрат повторно суспендують у воді і сушать розпиленням. В обох випадках висушені продукти подрібнюють за допомогою млинів для руйнування агрегатів частинок, що утворилися на попередніх стадіях переробки, перш ніж їх використовують як наповнювач полімерних композиційних матеріалів.

Обчищений каолін

Очищений каолін одержують за допомогою ряду патентованих способів, що дозволяють фізичними або хімічними методами видаляти шкідливі фарбуючі речовини і одержувати дуже чисті порошкові наповнювачі з високим ступенем білизни.

Каолін, підданий поверхневій обробці частинок

Каолін, отриманий запропонованими вище способами, може піддаватися обробці агентами, які модифікують поверхню його частинок, що необхідно для забезпечення підвищеної здібності до диспергування, покращення електричних властивостей, підвищення водостійкості і досягнення максимально зміцнюючого ефекту в наповнених полімерних матеріалах.

4.2.2. Фізичні властивості каоліну

Монокристал каоліну - двошаровий силікат, який вміщує гідратаційну воду і складається з хімічно зв'язаних шарів діоксиду кремнію і гідратованого оксиду алюмінію. Він має форму гексагональної пластини. В процесі формування окремі монокристали можуть міцно з'єднуватися один з одним, що приводить до утворення природних частинок достатньо великих розмірів. Частинки з діаметром еквівалентної сфери близько 10 мкм і вище представляють собою пачки пластинчатих кристалів, висота яких приблизно дорівнює їх середньому попередньому діаметру. Частинки з діаметром

еквівалентної сфери близько 2 мкм і менше представляють собою тонкі пластинки, середній діаметр яких в 4-10 разів більший за їх товщину.

4.2.3. Хімічні властивості

Каолін, звичайно, погано диспергується в полімерах, утворюючи агломерати частинок, що є наслідком його двошарової структури і високої активності радикалів, що виникають при руйнуванні зв'язків на бічних поверхнях кристалів. Цей ефект особливо помітно виявляється при зменшенні розмірів частинок. В той же час активні поверхні кристалів каоліну можуть легко взаємодіяти з органосиланами, різними солями металів, у тому числі стабілізаторами полівінілхлориду полярними полімерами, замаслювачами і т. п., що сприяє покращенню диспергованості каоліну. Поверхнева обробка частинок каоліну, який вміщує воду, так і прожареного каоліну покращує фізичні властивості композицій на його основі внаслідок підвищення міцності адгезійного зчеплення з полімерною матрицею, полегшує диспергування, покращує текучість і сприяє стабілізації властивостей в різних умовах експлуатації.

Якщо не проводити поверхневої обробки частинок каоліну, то при введенні його в полімер утворюється кисле середовище, яке може викликати небажані реакції, наприклад, епоксидних, хлорвінільних та інших груп. На практиці звичайно використовується каолін з поверхневою обробкою частинок.

4.3. Польовий шпат та нефелін

Польовий шпат та нефелін – близькі за складом мінерали, які представляють собою безводні лужні алюмосилікати і використовуються в ролі дисперсних наповнювачів полімерних матеріалів. Вони володіють високою хімічною стійкістю. Їх виготовляють у вигляді порошків, що мають відносно низьку питому поверхню. Польовий шпат та нефелін використовуються в тих самих галузях що й кальцію карбонат та кремнезем.

Слід зазначити наступні переваги польового шпату та нефеліну як дисперсних наповнювачів полімерних матеріалів:

- прозорі або напівпрозорі наповнені ними полімерні композиції;
- хороша змочуваність і диспергованість у більшості полімерів;
- легкість видалення повітря, що потрапляє в процесі приготування композицій;
- незначний їх вплив на активність промоторів, прискорювачів і інших інгредієнтів полімерних композицій;
- низька в'язкість і висока текучість полімерних композицій на їх основі, навіть при високих ступенях наповнення;
- мала витрата барвників (пігментів) для досягнення необхідного забарвлення композицій на їх основі;
- підвищеній хімічній, атмосферній та зносостійкості;
- придатність для використання у виробництві матеріалів, експлуатованих у контакті з харчовими продуктами;
- нешкідливість для здоров'я людини, навіть при попаданні в організм.

До недоліків польового шпату і нефеліну як наповнювачів полімерних матеріалів слід віднести їх великозернистість і підвищену абразивність. Для низьков'язких композицій може спостерігатися розшарування внаслідок осідання крупних частинок наповнювача.

4.3.1. Способи отримання польового шпату

Початковою сировиною для отримання наповнювачів з польового шпату служить білий граніт, що видобувається кар'єрним способом, який піддають подрібненню до частинок, що проходять через сито 20 меш (740 мкм), промивці водою і флотації в псевдокиплячому шарі для видалення кремнезему, слюди і інших домішок. Після цього отримані продукти сушать і додатково подрібнюють в кульовому млині, що продувається повітрям, який футерований глиноземом. На заключній стадії технологічного процесу порошки піддають фракціонуванню з метою досягнення заданого розподілу

частинок за розмірами. Вихід порошоків складає близько 50 % від початкового граніту. Великі родовища білого граніту знаходяться на території США в західній частині штату Північна Кароліна.

4.3.2. Способи отримання нефеліну

Джерелом нефеліну служать сієнітні гірські породи, тому нефелін часто називають «ніфеліновим сієнітом», підкреслюючи його походження. Багаті родовища вміщують мало домішок, проте видобуток високоякісної сировини вимагає спеціальної шахтної техніки. Для додаткового очищення вибраної породи від високоабразивних домішок (суміші чорного оксиду заліза і глинозему) використовують методи магнітного або електростатичного розділення. Устаткування, яке використовується при дробленні, подрібненні і фракціонуванні нефеліну, аналогічно устаткуванню, що використовується при виробництві польового шпату. Родовища високоякісних сієнітних гірських порід налічують мільйони тон. Вони розташовані і розробляються на північному сході від Торонто.

4.3.3. Хімічні властивості польового шпату і нефеліну

Польовий шпат і нефелін — мінерали, що відносяться до класу тектосилікатів, які складають 75 % земної кори і разом з гранітом в поєднанні з іншими мінералами особливо часто входять до складу гірських порід. Польовий шпат і нефелін є спорідненими мінералами, причому нефелін відноситься до класу похідних польового шпату, який утворився з магми або розплавленої гірської породи з пониженим вмістом кремнезему. Польовий шпат і нефелін відрізняються один від одного насамперед співвідношенням кремнезему і глинозему в їх складі. Проте це ніяк не позначається при їх використуванні в якості наповнювачів.

Як і в інших силікатах, елементи, що входять до складу кристалічних решіток польового шпату і нефеліну, зв'язані киснем, що обумовлює відсутність елементів або іонів, здатних вступати в хімічні реакції, за

винятком окремих дефектів і зруйнованих зв'язків в кристалічних решітках. В порівнянні з полімерами, польовий шпат і нефелін володіють більш високою хімічною стійкістю, навіть при дії дуже агресивних середовищ; рН польового шпату змінюється залежно від типу вільних іонів, що є на поверхні частинок. При руйнуванні кристалічних решіток рвуться, як правило, найслабші зв'язки-містки між оксидами натрію, калію і кальцію. Вільні іони, що утворилися на поверхні частинок, взаємодіють з водневими іонами води (хемосорбція) з утворенням вільних гідроксилів, що обумовлює лужне рН польового шпату, яке збільшується із зменшенням розміру частинок. На відміну від польового шпату, кристали якого розколюються по площинах, розташованих майже під прямими кутами один до одного, кристали нефеліну розколюються переважно уздовж площини кристалів, оголюючи при цьому поверхні оксидів лужних металів. Тому розмір частинок нефеліну практично не впливає на його рН. Натрієві або калієві силікати в чистому вигляді володіють високою стійкістю до кислот, а кальцієві - дещо нижчою. Технічні продукти є твердим розчином різних силікатів, що називається «анортотоклазом» і характеризується підвищеною кислотостійкістю.

«Нефелін» — в перекладі з грецького означає «хмара». Така назва походить від того, що при зануренні в 10 %-ну соляну кислоту кристали нефеліну стають мутними. Більш високий вміст вільних катіонів на поверхні частинок нефеліну обумовлює дещо нижчу його кислотостійкість. Обидва мінерали – і польовий шпат, і нефелін – є стійкими до лужних середовищ.

4.3.4. Фізичні властивості польового шпату і нефеліну

Обидва наповнювачі — не індивідуальні силікати, а тверді розчини. При їх подрібненні утворюються частинки неправильної форми розколювання відбувається по площинах, розташованих під кутом 90° , його порошок складається з частинок, які є блоками і осколками. Нефеліновий

сієніт при дробленні і подрібненні розколюється паралельно до площин кристалів, тому його частинки утворюють плоскопаралельні пластинки неправильної форми. Порошкоподібні наповнювачі з польового шпату і нефеліну містять частинки з мінімальними розмірами 0,5 мкм внаслідок важкості дроблення таких в'язких матеріалів.

Нижче приведений хімічний склад і деякі властивості польового шпату:

Хімічний склад, % (мас.)

Кремнезем - 67,8

Оксид алюмінію - 19,4

Оксид кальцію - 1,7

Оксид натрію - 7,0

Оксид заліза н.б. 0,08

Діоксид титану сліди

Оксид магнію сліди

Оксид марганцю немає

Оксид міді немає

Втрати при спалюванні - 0,2

Вміст вільної води (100 °С),% н. б. 0,5

4.3.5. Оптичні властивості польового шпату і нефеліну

Основною перевагою польового шпату та нефеліну як наповнювачів полімерних матеріалів є їх відносно низький показник заломлення – 1,53.

Завдяки хорошій змочуваності та диспергованості цих мінералів в більшості полімерів вдається забезпечити хороший контакт на межі поділу фаз. А так як при цьому більшість полімерів має показник заломлення приблизно 1,53, то отримуються прозорі або напівпрозорі наповнені композиції, чого не можна досягнути при використанні інших наповнювачів.

4.3.6. Термопласт

и

Приготування композицій. При отриманні наповнених полімерних композицій поєднанням компонентів сухим або мокрим способом (з розплаву або розчину) наповнювачі з польового шпату і нефеліну вводять звичайно в останню чергу. На відміну від дрібнодисперсних наповнювачів, грубозернисті порошки польового шпату і нефеліну легко змочуються полімерними зв'язуючими і рівномірно розподіляються в них, практично не утворюючи агломератів. Саме цим пояснюється можливість їх введення на завершальних стадіях отримання композицій, що зменшує знос устаткування, а при отриманні композицій у вигляді дисперсій в рідких середовищах — виключає стадію додаткового перемішування, оскільки зменшується кількість потрапляючого повітря.

Переробка. Композиції, наповнені польовим шпатом і нефеліном, переробляються всіма відомими способами. Вибір композиції з наповнювачем тієї або іншої марки для даного методу -формування визначається товщиною стінок і конфігурацією виробу. Композиції, що переробляються литтям під тиском, при дії високих напруг звичайно наповнюють тоншими порошками, щоб уникнути абразивного зносу технологічного оснащення. Польовий шпат і нефелін надають значно менший вплив на перебіг розплаву і в'язкість наповнених полімерних композицій порівняно з іншими типами дисперсних наповнювачів при одному й тому ж середньому розмірі частинок.

Фізико-механічні властивості. Для наповнених полімерних композицій на основі польового шпату і нефеліну характерні близькі показники фізико-механічних властивостей, помітно перевищуючі аналогічні показники композицій, наповнених частинками карбонату кальцію того ж розміру. Використання наповнювачів з польового шпату та нефеліну дозволяє одержувати композиції з підвищеною зносостійкістю і високими показниками міцності при розтягуванні, які обумовлені міцним адгезійним

зчепленням наповнювача з полімерною матрицею на межі розподілу фаз. У випадках, коли не вдається забезпечити добру змочуваність частинок наповнювача полімерним зв'язуючим і міцне зчеплення на межі розподілу фаз, наповнені композиції отримуються з низьким опором до стирання, внаслідок крихкості частинок наповнювача.

4.3.7. Використання польового шпату та нефеліну

Використовується дуже мало через їх крупнозернистість в порівнянні з тальком та каоліном. Отримання наповнювачів з польового шпату та нефеліну з частинками, меншими 10 мкм зменшить їх абразивність і суттєво збільшить міцність при розтягненні та поздовженні при розриві композицій на основі різноманітних полімерів, а також дасть можливість збільшити термостабільність композицій на основі ПВХ.

4.4. Кремнезем

На даний час відомі 22 різні модифікації діоксиду кремнію, які мають один і той же хімічний склад SiO_2 . Більшість з них, хоча і не всі, знаходять застосування у якості дисперсних наповнювачів полімерних матеріалів. При цьому кожна модифікація, і навіть різні її різновиди, мають свої переваги та недоліки. Наприклад, різновид синтетичного колоїдного аморфного діоксиду кремнію володіє високою питомою поверхнею і при наповненні полімерів має яскраво виражені тиксотропний та підсилюючий ефекти. В'язкість таких полімерних композицій дуже висока, що може створювати деякі труднощі при їх переробці. Відомий пластино подібний різновид колоїдального діоксиду кремнезему, властивості якого відрізняються від властивостей колоїдного діоксиду зі сферичними частинками. Вказані синтетичні модифікації діоксиду кремнію мають такі дрібні частинки, що практично не проявляють абразивної дії при наповненні полімерів. Наявність домішок та поглинання води є одними з основних недоліків синтетичних форм діоксиду кремнію. Мікрокристалічні форми діоксиду

кремнію, які містяться в природних мінералах у кварциті та трепелі, відносяться до природних мікрокристалічних кварців. Вони мають меншу цінність, ніж синтетичні колоїдальні різновиди. До їх переваг можна віднести низьку питому поверхню, що обумовлює можливість досягнути високого ступеня наповнення, покращення реологічних властивостей наповнених полімерних композицій, високих електроізоляційних та механічних характеристик наповнених композицій, а також малий підсилюючий ефект внаслідок їх високої твердості та малої питомої поверхні. Діатомітовий кремнезем характеризується великим вмістом SiO_2 (90 %). При прокалюванні діатоміту вміст вологи зменшується від 4 до 0,5%, а питома поверхня - від 15 до 3,0 $\text{m}^2/\text{г}$. Для діатоміту характерне високе маслопоглинання (90-150 г/100г). Його можна поставити за властивостям технологічними та експлуатаційними в ряд між синтетичною колоїдальною формою діоксиду та мікрокристалічним кварцом. Виробництво всіх перерахованих вище типів наповнювачів на основі діоксиду кремнію в даний час повністю задовільняє запити промисловості. Ціни на наповнювачі з синтетичного аморфного діоксиду кремнію коливаються в межах від 0,26 до 5,53 дол. за 1 кг, залежно від ступеня їх дисперсності і вмісту домішок. Ціни на наповнювачі з природних мінералів, що відносяться до класу природного кварцу, складають 2-44 центи за 1 кг. Ціни наповнювачів на основі діатоміту складають 22 центи за 1 кг, а на основі плавленого кварцу - 49 центів за 1 кг.

Отримання наповнювачів на основі діоксиду кремнію з модифікованою поверхнею частинок за рахунок реакцій з гідроксильними групами мають великий інтерес. Залежно від типу наповнювача активність силанольних груп на поверхні частинок може бути різною. Хімічна обробка частинок дозволяє отримати на їх поверхні органічні функціональні групи, що додають поверхні гідрофобність або хімічну активність. В даний час випуск дисперсних наповнювачів на основі кремнезему з поверхневою обробкою частинок обмежений, але слід сподіватися, що в найближчому

майбутньому об'єм їх виробництва буде різко збільшений. Поверхнева обробка частинок дозволяє спрямовано регулювати їх взаємодію з полімерним зв'язуючим і одержувати полімерні композиції та матеріали з необхідним поєднанням експлуатаційних властивостей. Багатим джерелом однієї з модифікацій діоксиду кремнію - опалини - служить рисове лушпиння, яке містить приблизно 15-25 % SiO_2 . Протягом десятиліть рисова шкаралупа вважалася відходами сільського господарства. Дослідження дозволили розробити процеси отримання деяких типів наповнювачів з рисового лушпиння, яке володіє низьким показником заломлення та іншими цінними властивостями.

4.4.1. Мікрокристалічний кварц-новакуліт

Новакуліт являється ще одною мікрокристалічною модифікацією діоксиду кремнію і відноситься до мінералів класу трепела, діставши свою назву від плато Новакуліт, розташованого на заході центральної частини Арканзаса представляючого собою цілий гірський ланцюг, складеного із трьох пластів цього мінералу. Мікрокристалічний новакуліт образує нижній пласт. Матеріал, використовуваний в якості наповнювача, розташований на дні цього пласту і складається з малих частин, більшість з яких мають розміри менше 10мкм. Новакуліт містить найменше число домішок на відміну від інших природних мінералів на основі діоксиду кремнію. В ньому практично відсутні лужні метали, що зумовлює його широке використання в матеріалах для електронної техніки. На відміну від ілінойського трепела, складеного із дуже тонких частин, утворюючих агломерати, новакуліт складається із не агрегованих мікрокристалів.

Одержання новакуліту

Як уже було сказано, природний новакуліт представляє собою тонкий білий пісок, який містить доволі великі куски породи. Ці куски полегшують механічну подачу піску в млин. При відсутності кусків подача новакуліта утруднена. Великі куски подрібнюють за допомогою

млина Хаммера. Одержані після подрібнення продукти сушать в печі з обертаючою камерою для видалення вільної води.

Для одержання порошоків загального призначення після повітряної флотації 90% молотого піску готового для використання, а решта 10% піддають додатковому подрібненню в шарових млинах. Одержані порошки з новаку літа часто піддаються обробці бі- і монофункціональними апретами чи гідрофобізацією. Фірма «Малверн Мінерелз» випускає порошки новакуліта в широкому асортименті, в тому числі і з поверхневою обробкою частинок різними апретами, використовуючи при цьому запатентовану технологію і прилади.

Склад і основні властивості

Новакуліт має ряд цінних властивостей, зумовлюючих його широке застосування в якості дисперсного наповнювача. Із цих властивостей потрібно виділити наступні:

1. Низьке масло поглинання;
2. Покращені реологічні властивості композицій на його основі на відміну від властивостей інших мінеральних порошоків;
3. Стабільність дисперсії на його основі;
4. Гарні електроізоляційні властивості;
5. Низька абразивність у порівнянні з абразивністю інших природних мінералів на основі діоксиду кремнію;
6. Висока реакційна здатність силанольних груп, які знаходяться на поверхні його частин;
7. Низький вміст домішок;
8. Висока хімічна стійкість;
9. Низьке водопоглинання при довгій витримці у воді;
10. Підвищена сприйнятливості до обробки біфункціональними силановими апретами;
11. Відсутність іонних домішок.

Нижче в приведений хімічний склад типового порошку новакуліта марки Новасайт в % (масс.):

1. SiO ₂	99.12
2. MgO	0.0
3. Fe ₂ O ₃	0.04
4. втрати при спал.	0.20
5. TiO ₂	0.015
6. Al ₂ O ₃	0.61
7. CaO	0.0

Для новакуліта марки Новасайт характерні наступні показники фізичних властивостей:

1.	Щільність при 21 ⁰ С, кг/м ³	2650
2.	Твердість по Мосу	7.0
3.	Твердість по Кнупу	820
4.	Коефіцієнт заломлення	1.550
5.	Насипна щільність, кг/м ³	
•	рихлого порошка	848
•	уплотненого порошка	1324
6.	Кільк. функт. груп на поверхні 1г част.	1.2·10 ¹⁹
7.	Маслопоглинання (сире лляне масло), г/100г масло поглинання при втиранні шпателем, %	20
•	великозернисті фракції	17
•	дрібнодисперсні фракції	20
8.	Водопоглинання, г/100наповнювача	8.7
9.	pH(в дистильованій воді)	6.0-6.3
10.	Кислотне число	0
11.	Термостійкість, °С	573
12.	Температура переходу в α-кварц, °С	

- при нагріванні 573.7
 - при охолодженні 573.8
13. Середня пит.. теплом. при 0-200 °С,кДж/(кг·К) 0.804
14. Ступінь дисперсності по Хегману 7.5

Новакуліт прозорий для ультрафіолетового випромінювання і для видимої частини спектра,але поглинає інфрачервоне випромінювання з довжиною хвилі більше 7мкм.Мікроскопічні дослідження при малих дозволах показали,що новакуліт має кристалічну структуру, при чому кристали мають форму правильних дисків, слабо агрегованих. При великих збільшеннях (біля 2000х) було виявлено що в кристалах є багато тонких тріщин і дефектів. Їх поверхня сильно полярна і легко взаємодіє з апретами.

Використання

Ціна 1кг порошку новакуліта складає 4-44 цента в залежності від ступеня його дисперсності; 1кг порошка новаку літа з поверхневою обробкою частин силанами або іншими апретами становить 20-57 центів. Сировинна база для його одержання і об'єм виробництва повністю задовольняють сьгоднішні запити. Новакуліт використовується в якості наповнювача епоксидних , поліефірних і фенол формальдегідних смол, поліетилену високої щільності, поліпропілену, полікарбоната, полібутилені поліетилен-терефталата, поліфеніленсульфона, діаллілфталата, поліамідів, поліуретанів, поліамідів, силоксанових каучуків і кремнійорганічних герметиків вулканізованих при кімнатній температурі. Механічні властивості композицій на основі широко розповсюджених термопластичних полімерів, таких як поліпропілен, поліетилен і полістирол, суттєво покращуються при введені наповнювачів із новакуліта, поверхня частинок якого оброблена спеціальними апретами. В даний час досліджується можливість використання новаку літа з поверхневою обробкою частинок в якості підсилюючих наповнювачів силоксанового та інших синтетичних каучуків. Хоча ці роботи почалися

зовсім недавно, уже сьогодні одержані результати, дозволені говорити про перспективність використання таких наповнювачів в гумових сумішах.

Для полімерних композицій, наповнених новаку літом, у порівнянні з іншими аналогічними композиціями, наповненими іншими модифікаціями діоксиду кремнію, характерні підвищеним опором зносу завдяки низькій абразивності частинок новаку літа, більш низька в'язкість і покращені реологічні властивості внаслідок пластинчастості частинок і низькому маслу поглинанні, а у випадку термопластичних композицій – більш високий індекс розплаву і менша тривалість технологічного циклу внаслідок більш низької питомій теплоємності, рівній 0.804 кДж/(кг·К) на відміну з 1.34 кДж/(кг·К) для інших модифікацій діоксиду кремнію. Крім того, у випадку композицій, наповнених новаку літом, досягаються більш високі степені наповнення. Нижче наведені показники властивостей композицій на основі силіконових каучука і новакуліту марки Новасайт L-207-A (100 мас.ч. силіконових каучука, Дженерал Електрик SE900 і 1.5 мас.ч. модифікуючої добавки):

1. Вміст новакуліта, мас.ч.	25	85
2. Твердість по Шору, А	61	71
3. Руйнівна напруга при розтязі, МПа	6.86	4.41
4. Відносне подовження при розриві, %	400	370
5. Щільність, кг/м ³	1.29	1.56
6. Вулканізація при 150°С протягом 1 г		
7. Твердість по Шору, А	63	72
8. Руйнівна напруга при розтязі, МПа	7.38	4.41
9. Відносне подовження при розриві, %	430	340
10. Опір розриву, Н/м·10 ⁻²	1.2	1.4

100 мас.ч. силіконових каучука, Дженерал Електрик SE900 і 1.5 мас.ч. модифікуючої добавки) при вулканізації при 250°С протягом 24 год (в чисельнику) Чи 96 год (в знаменнику):

1. Твердість по Шору,А	62/65	73/78
2. Руйнівна напруга при розриві,МПа	5.27/4.93	4.96/4.79
3. Відносне подовження при розриві,%	260/260	180/150
4. Діелектрична проникність при частоті		
• 10^2 Гц	2.94	3.16
• 10^3 Гц	2.93	3.13
• 10^2 Гц	2.91	3.12
• 10^5 Гц	2.90	3.11
5. Коефіцієнт діелектр. втрати при частоті:		
• 10^2 Гц	0.006	0.008
• 10^3 Гц	0.00186	0.0036
• 10^4 Гц	0.0014	0.0022
• 10^8 Гц	0.0006	0.0011
6. Тангенс кута діелектричної втрати при частоті:		
• 10^2 Гц	0.01756	0.02528
• 10^3 Гц	0.00545	0.01127
• 10^4 Гц	0.00409	0.00686
• 10^5 Гц	0.00175	0.00342
7. Питомий об'єм. Електр. опір,Ом·см	$7.8 \cdot 10^{15}$	$6.9 \cdot 10^{15}$

Табл. 4.4.1. Вплив поверхневої обробки наповнювача і дія води на властивості епоксидних композицій, наповнених новакулітом

Композиція	Аппрет	Вміст Аппрета %	Руйнівна напруга при Згині(МПа)після кипятіння У воді протягом			Діелектрична Прникність після Витримки у воді При 23°C протягом		Коефіцієнт діелектричної Втрати після витримку у воді при 23°C протягом	
			0 г	2 г	72 г	0 г	24 г	0 г	24 г
1736-119-1	Без обробк		117.90	99.98	77.91	4.25/3.96	4.29/4.01	0.0055/0.028	0.0057/0.028
119-2	и z-6020	0.01	125.49	97.91	91.01	4.16/3.90	4.23/3.96	0.0056/0.028	0.0054/0.029
119-3	z-6020	0.03	139.97	108.94	104.80	4.09/3.84	4.14/3.88	0.0054/0.027	0.0059/0.029
119-4	z-6020	0.05	133.76	126.87	115.15	4.22/3.96	4.32/4.02	0.0054/0.026	0.0052/0.029
119-5	z-6020	0.10	137.21	117.22	96.53	4.17/3.89	4.24/3.94	0.0060/0.029	0.0048/0.026
119-6	z-6040	0.01	129.63	117.22	106.87	4.00/3.77	4.10/3.85	-	0.0053/0.029
119-8	z-6040	0.05	131.69	102.74	106.87	4.07/3.82	4.14/3.89	0.0052/0.027	0.0058/0.029
119-10	z-6040	0.10	141.35	109.63	96.53	4.16/3.89	4.21/3.95	0.0052/0.027	0.0056/0.030
129-1	z-6040	0.50	144.11	108.25	114.46	4.16/3.90	4.19/3.94	0.0047/0.027	0.0048/0.027
119-11	xz-8-5106	0.01	155.14	100.67	114.46	4.02/3.81	4.05/3.84	0.0044/0.024	0.0048/0.027
119-12	xz-8-5106	0.03		110.32	106.18				0.0050/0.028
119-13	xz-8-5106	0.05		135.14	94.46				0.0050/0.029
119-14	xz-8-5106	0.10			105.49				0.0051/0.028
					104.11				0.0042/0.026

Табл. 4.4.2. Властивості ненаповненого поліаміда 12 фірми «Мобей Кемікл» і наповненого необробленого новаку літом(Новасайт L-337) і обробленим 1% силану А-1100 (Новакап L-337)

№	Показники	Без наповнювача	Новасайт L-337	Новакап L-337
1	Руйнівна напруга при згині, МПа в початковому стані	57.92	68.95	77.91
2	Після витримки у воді при 50°C протягом 16год.	42.75	59.99	68.26
3	Стандартне відхилення	0.80	2.4	0.83
4	Модуль пружності при згині, Гпа в початковому стані	1.24	2.14	1.93
5	Після витримки у воді при 50°C протягом 16г	0.62	1.24	1.45
6	Руйнівна напруга при розтязі, МПа в початков. стані	39.99	41.37	44.82
7	Після витримки у воді при 50°C протягом 16год.	35.16	31.72	44.13
8	Стандартне відхилення	0.41	0.78	0.32
9	Відносне видовження при розриві	7.5	3.5	24.6
10	Ударна в'язкість по Ізоду, кДж/м	1.70	0.19	1.18
11	Деформаційна теплостійкість при напрузі 1.82МПа, °С	52	68	70

Завдяки високому рівню експлуатаційних властивостей полімерні матеріали на основі новакуліта будуть знаходити все більше застосування. Відповідно, повинен значно зрости об'єм виробництва цього наповнювача. Особливо привабливий в якості наповнювача новаку літ з поверхневою обробкою частинок, об'єм виробництва якого повинен зрости виключно швидкими темпами. В сьогодні важко судити про конкретне вираження цього росту, але можна стверджувати, що для цього є всі перспективи.

4.4.2. Природний целіт–діатоміт

Діатоміт (діатомітів кремнезем, целіт) також являється природним мінералом ,належить до класу опалінів. Його джерелом являються скелетні залишки планктону. Назва цього мінерала -діатоміт- походить від терміна «діатоми», використовуваного в біології для одноклітинних водних рослин.

Одержання та основні властивості діатоміту

Природний діатоміт представляє собою м'яку, схожу на крейду, породу, характеризується дуже низькою щільністю. Процес отримання наповнювачів із діатоміта складається із ряду послідовних операцій: виборчої вибірки із кар'єра породи, збагаченої діатомітом, транспортування до місця переробки, подріблення, зменшення розмірів, сушка в струмені гарячого повітря, розділення в циклоні і прокалювання в печах з обертаючою камерою. Одержані в результаті порошки білого кольору фракціонують по розмірам частинок з допомогою повітряної системи. Для спеціальної мети, наприклад для використання в якості добавок, перешкоджають злипанню плівкових полімерних матеріалів, випускається діатоміт з дуже вузьким розподілом частинок по розміру. Нижче наведений типовий хімічний склад прокаленого діатоміта, випускається фірмою «Джон Менвіл Корпорейшн» під маркою «Целіт».

1. H ₂ O	0.1%
2. CaO	0.5%
3. Втрати при спал, %	0.2
4. MgO	0.5%
5. SiO ₂	91.9%
6. Na ₂ O	1.8%
7. Al ₂ O ₃	3.3%
8. K ₂ O	0.3%
9. Fe ₂ O ₃	1.2 %

10. Домішки, % 0.5

Табл.4.4.3. Типові фізичні властивості діатоміта різних сортів.

	Показники	Супер Флосс	Сільвер Фрост К-5	Целіт Вайт Міст
1	Зовнішній вигляд	Тонкий рихлий пор.	Порошок	–
2	Колір	Білий	Білий	Білий
3	Залишок на ситі 325меш, %	0.1	Сліди	Сліди
4	Масло поглинання по Гарднеру Колеману, г/100г	120	115	160
5	Щільність, кг/м ³	2300	2300	2300
6	Водневий показник водної суспензії, рН	9-10	9-10	9-10
7	Показник заломлення	1.48	1.48	1.48
8	Питома поверхня	0.7-3.5	0.7-3.5	0.7-3.5

Діатоміт являється широко поширеним мінералом, місце народження якого є у всьому світі. Приблизно 19% від загального об'єму технічних продуктів на його основі використовується в якості дисперсних наповнювачів полімерних матеріалів. При цьому вартість 1 кг наповнювача становить коло 7 центів США.

Застосування

Найбільш широко діатоміт застосовується в якості добавки, перешкоджає злипанню плівок із поліетилену низької щільності. Його вводять в поліетилен низької щільності у вигляді 10-50% суміші в кількості, що забезпечує 500-3000 точок контакту на 1 м плівки.

Діатоміт випускається промисловістю в надмірній кількості по відносно низькій ціні. В наш час він не знаходить належного застосування у виробництві полімерних матеріалів, хоча для цього є всі перспективи. Очевидно, що по мірі збільшення запитів на високоякісні наповнювачі порошкоподібний діатоміт знайде більш широке застосування в

полімерних матеріалах, а поки що він інтенсивно використовується в інших областях техніки, наприклад для виготовлення фільтрів.

4.4.3.Осаджений кремнезем, силікагель і кварцит

Осаджений діоксид кремнію-кремнезем являє собою порошок з частинками колоїдних розмірів, отриманий в результаті хімічних реакцій, що протікають в водному середовищі- одержаний так названим «мокрим способом».Розміри частинок – біля 0,2-0,002 мкм. Силікагель являє собою порошковидний діоксид кремнію, що складається з пористих частинок розміром 2 – 25 мкм і утворюється в результаті реакцій силікату натрію з мінеральними кислотами. Питома поверхня осадженого діоксиду кремнію і силікагелю дорівнює відповідно 143 м²/г і 175-800 м²/г. За своїми властивостями осаджений аморфний діоксид кремнію і силікагель багато в чому подібні на пірогенний діоксид кремнію. Експлуатаційні властивості полімерних матеріалів на їх основі багато в чому залежать від розміру частинок і їх геометрії, а також від вмісту в них домішок. Використання осадженого діоксиду кремнію і силікагелю у визначеній степені обмежуються їх досить високою вартістю .

Способи одержання і властивості

Осаджений аморфний діоксид кремнію, отриманий в результаті хімічних реакцій, що протікають в водному середовищі (мокрим способом) являє собою гідроксид кремнію, що виділяється із розчину у вигляді ультратонких сферичних частинок.

Силікагель – це аморфний діоксид кремнію, отриманий після реакції силікату натрію з мінеральною кислотою, наприклад сірчаною. Утворений на початкових стадіях процесу колоїдний кремнезем золь полімеризується до утворення набухлого у воді гелю – кремнезем гідрогелю, який промивають водою для видалення розчинних солей, що утворюються в процесі хімічних реакцій, і за допомогою спеціальних технологічних прийомів перетворюють в аерогель або ксерогель. При необхідності отриманий продукт

подрібнюють на частинки необхідних розмірів. Готовий силікагель характеризується малим вмістом домішок, високою пористістю та інертністю до хімічних середовищ. Найважливішими контрольованими параметрами силікагелю являється рН створеного ним середовища, розміри і об'єм пор, а також розміри самих частинок. Обробка внутрішніх та зовнішніх поверхонь частинок дозволяє отримувати наповнювачі спеціального призначення.

Хімічний склад та фізичні властивості промислових продуктів на основі осадженого діоксиду кремнію і силікагелю наведені нижче в Таб.4.4.4. :

№	Хімічний склад, %	Осаджений діоксид кремнію	Силікагель
1	SiO ₂	94,0	99,5
2	Al ₂ O ₃		0,06
3	NaCl	1,0	-
4	CaO	0,63	0,08
5	Cu чи Mn	0,003	-
6	H ₂ O	5,3	0,01 – 0,04
7	TiO ₂	-	0,03
8	Na ₂ O	-	0,06
9	MgO	-	0,05
10	Сліди інших оксидів	-	0,02
11	Питома поверхня, м ² /г	143	175 - 800
12	Розмір частин, мкм	0,2-0,002	20 – 25,0 середній
13	Показник заломлення	1,46	1,46
14	Товщина, кг/м ³	2050	2100
15	рН	7,0	2,0 -8,0
16	Поглинання, ДБФ, г/100 г	164	-
17	Поглинання масла г/100 г		50 - 310
18	Зовнішній вигляд	Рихлий порошок	Зернистий порошок
19	Хімічна стійкість	стійкий	стійкий
20	Розчинність	В плавиковій кислоті	В плавиковій кислоті
21	Запах і смак	Без запаху і смаку	Без запаху і смаку

Застосування

В теперішній час ціна 1 кг не розфасованого осадженого діоксиду кремнію складає 26-30 центів США; ціна 1 кг розфасованого продукту на 7-9 центів США вища. Силікагель звичайно постачається в коробках або паперових мішках. Ціна 1 кг порошковидного продукту складає 1,32 – 2,20 дол. США, а в гранулах – 1,10 – 2,20 дол. США. Осаджений діоксид кремнію і силікагель випускаються промисловістю в такій кількості, яка повністю задовільняє потреби споживачів.

Осаджений діоксид кремнію вводиться в якості антиадгезійної добавки до складу листових матеріалів на основі ПВХ, що формуються в каландрах. Введення осадженого діоксиду кремнію в композиції на основі ПВХ підвищує їх твердість і жорсткість без наглядного погіршення інших фізико - механічних властивостей. Він також вводиться до складу пластизолів, що використовуються при фарбуванні тканин, для підвищення їх стійкості до забруднення і надання їм площинності. Осаджений діоксид кремнію успішно використовується також у виробництві прозорих термопластичних матеріалів, особливо в тих випадках, коли застосування інших, більш стислих і крупнозернистих наповнювачів, являється неможливим. Експлуатаційні властивості композицій на основі ПВХ і осадженого діоксиду кремнію наведені в таблиці 4.4.5. Для порівняння в цій же таблиці наводяться властивості композицій на основі ПВХ, наповнених крейдою і карбонатом кальцію.

Добавки силікагелю, що вводяться в термопласти, перешкоджають злипанню листових і плівкових матеріалів, полегшують диспергуванню пігментів, регулюють реологічні властивості порошковидних полімерних композицій і в'язкість рідких композицій, забезпечують вибіркочувальну адсорбцію і видалення вологи, покращують технологічні властивості полімерних композицій, регулюють адгезію між покриттями.

Використання осадженого діоксиду кремнію в якості наповнювача композицій на основі фенол-формальдегідних смол, що використовуються в

виробництві тормозних прокладок, сприяють підвищенню їх стійкості до теплового старіння і опору до стирання. Осаджений діоксид кремнію і силікагель в композиціях на основі застигаючих зв'язуючих речовин так же само впливає на їх властивості, як і в композиціях на основі термопластичних полімерів.

Таб. 4.4.5. Експлуатаційні властивості композицій на основі ПВХ і осадженого діоксиду кремнію

№	Вид наповнювача-діоксиду кремнію	Текучість при 70*С, %	Відносна зносо-стійкість, %	Твердість по Шору, D	Температура хрупкості, °С
1	Без наповнювача	22	100	13	-60
2	Осаджений діоксид кремнію				
3	HiSil 233	3	41	34	-40
4	HiSil EP	6	34	28	-30
5	HiSil 422	8	38	24	-40
6	Механічно подрібнений	12	32	21	-50
7	Осаджений карбонат кальцію	11	35	21	-45

Високі показники експлуатаційних властивостей полімерних матеріалів на основі осадженого діоксиду кремнію, а також відносно низька вартість цього наповнювача дозволяють рахувати, що скорому часі він знайде більш ширше застосування. Його виробляють в достатній кількості, хоча ціни на нього звичайно будуть рости разом з ростом інфляції. Зараз розробляються склади полімер-полімерних композицій, наповнених осадженим діоксидом кремнію, наприклад на основі сополімера етилена і вінілацетата і модифікованих полімерних добавок.

Розширення об'єму і областей застосування силікагелю, як наповнювача полімерних матеріалів, в скорому часі не очікується.

Подрібнений кварцит

Промисловість випускає наповнювачі на основі подрібненого кварциту з низьким вмістом домішок в вигляді порошків (кварцової муки) з середніми розмірами частинок від 5 до 150 мкм. Їх звичайно одержують з чистого кварцового піску або кварцитного піщаника, що складається з сферичних частинок кварциту, з'єднаних між собою аморфним кремнеземом.

Великі місцезнаходження кварцового піску і кварцитного піщаника є в багатьох регіонах світу. Приблизно 9,7% від загального об'єму виробництва технічних продуктів на їх основі використовуються в якості дисперсних наповнювачів полімерних матеріалів, в основному пластику і полімерного покриття. В 1968 р. це складало 130 950 т.

Таблиця 4.4.6. Властивості кварцової муки

№	Показники	5	10	15	30
1	Питома поверхня, м ² /г	2,06	1,1	0,84	0,54
2	Середній розмір частин, мкм	1,9	3,5	4,0	8,8
3	Дисперсність по Хегману (ASTM D1210)	7,5	7	6,5	5 – 5,5
4	Насипна вага, кг/м ³	653	735	831	1011
5	Імперична насипна вага	651	717	829	1008
6	Масло поглинання по Гарднеру і Колеману (ASTM D1883), г/ 100 г наповнювача	39,5	36,2	31,5	26,9
7	Маслопоглинання при втиранні шпателем (ASTM D281), г/100 г наповнювача	36,2	32	29,3	24,1
8	Водопоглинання при втиранні шпателем (ASTM D281), г/100 г наповнювача	43,5	40	35,5	32,5
9	Колір сухого порошку (коефіцієнт відбивання на сірому фільтрі)	90	91,5	91	90,5
10	Кількість вологи, %	0,05	0,05	0,05	0,05
11	Упаковка	Мішки	ємністю	23	кг

Вихідна сировина (кварцовий пісок або кварцитний піщаник) добувають відкритим способом і подрібнюють спочатку в крупних подрібнювачах, витримують у відстійниках для видалення забруднень і домішок і подрібнюють у трубчастих млинок. Заключною стадією технологічного процесу являється просіювання одержаних продуктів або їх повітряна флотація в залежності від вимог, які представлені до гранулометричного складу. Типові властивості тонко дисперсних марок подрібненого кварциту наведені в таблиці 7. Випускаються також більш крупно дисперсні марки. Промисловість виробляє два основні типи подрібненого кварциту, які відрізняються розмірами частинок. До першого типу відносяться порошки з розмірами частинок більше 44 мкм (залишаються в ситі 325 меш), об'єм виробництва яких нічим не обмежується, а ціни досить низькі (всього 0,2-0,4 цента США за 1 кг). До другого типу відносяться порошки з розмірами частинок менше 44 мкм (проходять через сито 325 меш).

Типовий хімічний склад (в %) і деякі властивості кварцової муки марки Min-U-SiL 30 наведені нище і Таб. 4.4.7. :

№	Складові частини кварцової муки	Вміст
1	SiO ₂	9,46
2	Fe ₂ O ₃	0,048
3	Al ₂ O ₃	0,210
4	TiO ₂	0,027
5	CaO	0,021
6	MgO	Сліди
7	Втрати при спалюванні при 650*С, %	0,25
8	Густина	2650
9	Показник заломлення	1,547
10	Водневий показник водної суспензії, рН	7,0
11	Пористість	Непористі частини
12	Насипна вага, кг/см ³	2657
13	Насипний об'єм, м ³ /кг	0,377*10 ⁻³

Промисловість ще випускає подрібнений кварцит з більш вузьким розподілом частинок по розмірах ніж зазначено вище . Але для виробництва таких наповнювачів необхідно використовувати більш досконалі технологічні процеси і спеціальне обладнання, що дозволяє проводити точне фракціонування частинок по розмірах, а також здійснювати ретельний контроль якості готової продукції. Для підприємств, що виробляють наповнювачі з вузьким розподілом частинок по розмірах, характерні велика чисельність обслуговуючого персоналу і менший об'єм виробництва. В наслідок чого ціни на такі наповнювачі в 3-4 рази вищі і складають 0,7-1,3 цента США за 1 кг.

Крупнозернисті фракції кварцової муки випускаються в великій кількості і об'єм їх використання в скорому часі втримається на тому ж самому рівні. Дрібнодисперсні наповнювачі, особливо з розміром частинок 10 мкм і менше, випускаються періодично, малими партіями. Оскільки запаси кварцового піску і кварцитного піщаника великі. Ціни на отримані на їх основі наповнювачі для полімерних матеріалів особливо міняться не повинні.

Використання наповнювачів на основі подрібненого кварциту в термопластичних матеріалах з метою зниження їх вартості обмежується досить високою твердістю наповнювачів (7 по шкалі Моса). При високих ступенях наповнення кварцева мука підвищує хрупкість термопластів, що є небажаним. На даний час такі наповнювачі застосовуються в основному в термопластах конструкційного призначення. Обробка їх апретами приводить до значного підвищення властивостей термопластів, в основному поліамідів. Але підвищена твердість частинок наповнювача обумовлює прискорений знос технологічного обладнання, що використовується при змішуванні інгредієнтів полімерних композицій і їх переробці екструзією. Очевидно, що виготовлення технологічної оснастки з більш твердих матеріалів, ніж застосовується на даний час, в більшості повинно сприяти розширенню асортименту термопластів, наповнених подрібненим кварцитом.

Використання подрібненого кварциту в якості дисперсного наповнювача реактопластів дозволяє одержувати матеріали з високими механічними і електричними показниками. При формуванні виробів з реактопластів, які звичайно здійснюються при підвищеній температурі і тиску, внаслідок процесів, які при цьому протікають, відчуження зв'язуючих речовин проходять значні хімічні і термічні усадки. Введення подрібненого кварциту в композиції підвищує стабільність розмірів деталей, поліпшує електроізоляційні властивості і теплопровідність, знижує їх вартість.

В гумовій промисловості тонко дисперсні наповнювачі з подрібненого кварциту використовуються в основному для підсилення силосанових каучуків і герметиків на їх основі, що вулканізуються при кімнатній температурі. Введення таких наповнювачів суттєво знижує вартість силосанових гум, при чому зберігає їх високі електроізоляційні характеристики.

Достатньо висока твердість і відносно великий розмір частинок подрібненого кварциту, обумовлює підвищений знос технологічного обладнання, що використовується при одержанні і переробці полімерних композицій на його основі, в певній степені обмежує об'єм їх застосування на даний час. Тонко дисперсні наповнювачі цього типу, особливо з частинками розміром 10 мкм, вже зараз достатньо широко використовуються в промисловості пластмас і, очевидно, в майбутньому потреба в таких наповнювачах буде рости.

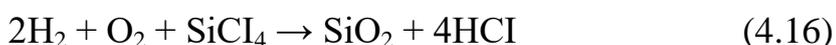
4.4.4. Пірогенний аморфний кремнезем

Пірогенний кремнезем являє собою порошок, який складається з сферичних частинок колоїдальних розмірів, для якого характерна дуже висока питома поверхня порядку до 500 м²/г. Він проявляє тиксотропний та підсилюючий ефекти в полімерних композиціях, а також підвищує їх стійкість до розшарування та злипання. До недоліків пірогенетичного діоксиду кремнію можна віднести надмірне підвищення в'язкості та

погіршення текучості полімерних композицій. Пірогенний кремнезем знаходить широке застосування в якості наповнювача термопластів та реактопластів, а також гум.

4.4.4.1. Особливості синтезу пірогенного синтезу кремнезему

Вперше пірогенний кремнезем був отриманий і 1911 р. в Німеччині Клепфером (фірма «Дегусса»), який намагався знайти високоефективний підсилюючий наповнювач зі світлим забарвленням для застосування в гумових сумішах замість широко поширеної для цієї мети вуглецевої сажі. Пірогенний кремнезем одержують в процесі гідролізу тетрахлориду кремнію в струмені киснево-водневого полум'я [20]:

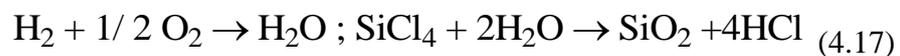


Гомогенна суміш пари тетрахлориду кремнію, водню і повітря згоряє в охолоджуваній зовні камері. Варіюючи концентрацію пари тетрахлориду кремнію і інертного газу в суміші, температуру полум'я і час перебування діоксиду кремнію, що утворюється, в камері згорання, можна направлено регулювати розмір частинок і структуру їх поверхні, а звідси, і питому поверхню одержуваного продукту. З реакційної камери продукти згорання, що містять чистий кремнезем у вигляді аерозоля, поступають в зону коагуляції, де під дією турбулентного потоку відбувається осадження діоксиду кремнію у вигляді пластів діаметром 1-200 мкм (в залежності від умов осадження). Далі для видалення продуктів згорання, що містять хлорид водню, їх центрифугують і вловлюють в циклонах та фільтрах. Зниження змісту HCl до 0,025 % досягається в процесі додаткової термообробки діоксиду кремнію в потоці зволоженого гарячого повітря та високої температури-гідротермальної обробки. Насипна густина свіжоприготованого пірогенного діоксиду кремнію (15 кг/м³) за допомогою спеціальної

вакуумної обробки доводиться до 60 кг/м^3 або 1250 кг/м^3 (ущільнений продукт), і у такому вигляді він поставляється споживачам.

Технологія отримання високодисперсного пірогенного кремнезему, що створена в 50-их роках минулого століття, виявилася настільки ідеальною, що й до даного часу не піддається серйозним змінам. Проте хімічні процеси, що лежать в основі полум'яного гідролізу тетраклориду кремнію, які призводять до утворення частин пірогенного SiO_2 (аеросилу), практично не були описані й диференційовані до появи роботи [20]. Тому, є логічним розглянути хімічні аспекти пірогенного синтезу кремнезему на основі даного матеріалу. [20]

В роботах, що стосуються отримання і властивостей аеросилу, зазвичай не розглядають структуроутворюючі реакції або ж наводять брутто-схему процесу синтезу



Таблиця 4.2.

Показники марок аеросилів

Показники	Марки аеросилів					
	A-130	A-200	A-300	A-380	R972	MOX 170
1. Зовнішній вигляд	Рихлий білий порошок					
2. Питома поверхня, визначена по методу БЕТ, $\text{м}^2/\text{г}$	130±25	200±25	300±30	380±30	12±030	170±30
3. Середній розмір частинок $\times 10^3 \text{ мкм}$	16	12	7	7	16	15
4. Об'єм утрамбованого порошку (DIN53 194), $\text{см}^3/100 \text{ г}$						
стандартні марки	~ 1700	~ 1700	~ 1700	~ 1700	~ 2000	~ 1700
ущільнені марки	~ 1000	~ 1000	~ 1000	~ 1000	~ 1000	~ 1000
5. Зміст води (105 °С, 2 ч, DIN53 198, метод А)%, не більш	1,5	1,5	1,5	1,5	0,5	1,5
6. Втрати при прожаренні ^а при 1000 °С протягом 2 год (DIN52 911 194), %, не більш	1	1	2	2,5	2	1
pH 4%-ний дисперсії у воді (DIN53 200)	3,6-4,3	3,6—4,3	3,6—4,1	3,6—4,3	3,5-4,1 ^б	3,6-4,2
7. Хімічний склад %						
SiO ₂ , не менше	99,8	99,8	99,8	99,8	98,3	98,3

Al ₂ O _{3,6} , не більше	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,3—1,3
Fe ₂ O ₃ , не більше	0,003	0,003	0,003	0,003	0,01	0,01
TiO ₂ , не більше	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
HCl, не більше	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
8. Залишок на ситі по Мокеру (DIN53 580) %, не більш	1,05	0,05	0,05	0,05	—	0,1
9. Розфасовка (нетто), кг						
стандартні марки	10	10	10	10	5	5
ущільнені марки	20	20	20	20	10	12,5

без будь-якої деталізації [21-24]. Тому закономірності формування частин аеросилу на різних етапах технологічного процесу до недавнього часу не були описані у вигляді хімічних перетворень, в процесі синтезу, за умов значних градієнтів температури та концентрації реагентів, а також продуктів в зоні реакції.

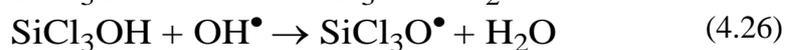
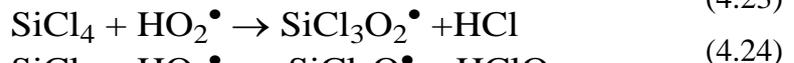
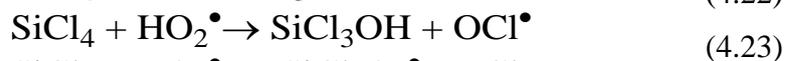
Нижче будуть розглянуті особливості протікання сукупності реакцій пірогенного синтезу SiO₂ та їх вплив на формування структури, і функціональної поверхні мікроглобул аеросилу.

Насамперед, варто відзначити ряд принципових відмінностей пірогенного синтезу кремнезему від його рідкофазного способу отримання з допомогою гідролізу розчинних у воді сполук кремнію (силікатів лужних металів, ефірів, ортокремнієвої кислоти, тетрахлориду кремнію). Формування частин SiO₂ в умовах полум'яного гідролізу починається при температурах ~1300 К [20,23,24], тоді як процес поліконденсації кремнієвих кислот, які лежить в основі рідкофазних методів отримання кремнезему, протікає при низьких температурах [25,26]. До важливих факторів, що визначають закономірності структуроутворення, ріст і агрегацію первинних частинок SiO₂ в розчині, варто віднести кислотність дисперсійного середовища [25]. В жорстких умовах турбулентного потоку реагентів і продуктів при полум'яному гідролізі тетрахлориду кремнію поняття кислотності втрачає суть та головну роль відіграють такі фактори, як температура, швидкість потоку та співвідношення концентрацій реагентів. Очевидним є те, що для

двох принципово різні шляхи синтезу дисперсного кремнезему суттєво відрізняються не тільки густиною реакційного середовища, кінетикою утворення та ростом зародків твердої фази SiO_2 , але й хімічною природою та механізмом елементарних процесів генерації силоксанових зв'язків і структуроутворення. Силоксанові зв'язки при поліконденсації силіцієвої кислоти утворюються за допомогою елементарних гетеролітичних реакцій взаємодії силанольних груп по механізму S_{Ni} -заміщення ОН-групи гідроксильованого атома кремнію силікатним аніоном $\equiv \text{SiO}^-$ [27].

Утворення структури в такому випадку реалізується шляхом низькотемпературних гетерофазних конденсаційних перетворень і коагуляційних процесів. Для пірогенного синтезу кремнезему є характерним ширший спектр реакцій гемолітичної і гетеролітичної природи. Перш за все, варто відзначити, що реакція горіння водню на повітрі, котра генерує гідролізуючий агент — воду, є розгалуженим ланцюговим процесом [28]. Створювані проміжні активні частинки OH^\bullet , H^\bullet , O , HO_2^\bullet , концентрація яких набагато перевищує концентрацію тетрахлориду кремнію — це відіграє важливу роль в його хімічних перетвореннях та структуроутворенні. Розглянемо основні реакції пірогенного синтезу кремнезему.

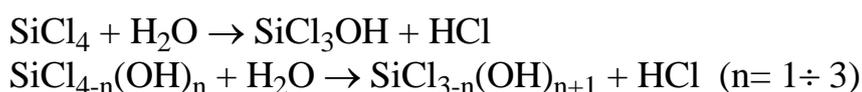
1. Радикальні реакції SiCl_4 і галогеновмісних продуктів його перетворень з компонентами воднево-кисневого полум'я. В якості найбільш типових із них можна запропонувати наступні.



2. Гомолітичні реакції розриву зв'язків $\equiv \text{Si}-\text{Cl}$ і $\equiv \text{Si}-\text{OH}$.

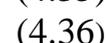
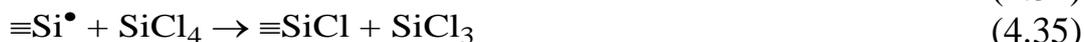
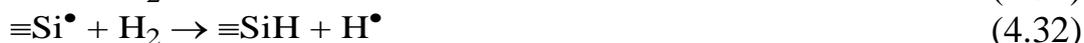
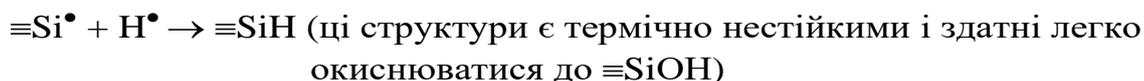
Основою для розгляду подібних реакцій може слугувати робота [29], де за допомогою десорбційної маспектроскопії зареєстрована часткова деструкція гідроксильного покриву пірогенного SiO₂ в вакуумі при 1000К з утворенням радикалів ≡SiO•. Оскільки зв'язок Si-O міцніший ніж Si-Cl[30], можна вважати, що при температурах 1000-1300 К сполуки зі зв'язками Si-OH і Si-Cl здатні частково дисоціювати, генеруючи порівняно малоактивні радикали ≡Si•.

3. Гетеролітичні реакції гідролізу SiCl₄ і галогеновмісних продуктів його перетворень. До них відносять процеси:



4. Реакції взаємодії радикалів ≡Si• з компонентами полум'я.

Можна розглядати наступні процеси:

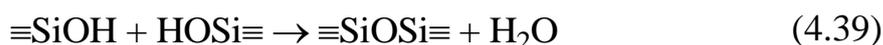


5. Гетеролітичні реакції гідролізу SiCl₄ і галогеновмісних продуктів його перетворень. До них відносять процеси:

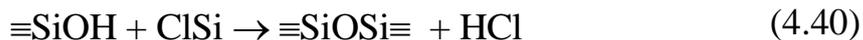


А також реакції гідролізу галогеновмісних олігомерів Si_mCl_nO_k(OH)_l, що утворилися внаслідок конденсаційних перетворень.

6. Гетеролітичні реакції утворення силосанових зв'язків в результаті конденсації силанольних груп:



7. Гетеролітичні реакції утворення силоксанових зв'язків при взаємодії силанольних і хлорсилільних груп:



8. Гетеролітична реакція нуклеофільного заміщення гідроксилу біля атома Si(OH) на атом хлору:



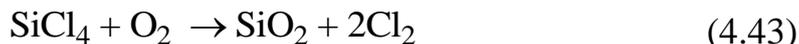
Хлороводень реагує з групами $\equiv\text{SiOH}$ при температурах ≥ 820 К. Ефективність взаємодії зростає з температурою [31].

9. Відновлення SiCl_4 і галогеновмісних сполук молекулярним воднем. У випадку тетрахлориду кремнію реакція протікає за схемою:



Утворений при цьому елементарний кремній відразу буде окислюватися до SiO_2 .

10. Пряме окиснення тетрахлориду кремнію молекулярним киснем:



Очевидним є те, що галогеновмісні сполуки — продукти перетворень SiCl_4 , здатні окиснюватися в жорстких умовах полум'яної труби.

Варто звернути увагу ще на один фактор формування структури частинок пірогенного кремнезему. При температурі 1300 К пружність пари SiO_2 над масивним кремнеземом складає близько 10^{-8} мм. рт. Ст. [25]. Хоча дана величина незначна, велика кількість ультрадисперсних первинних частин аеросилу забезпечує вагому участь цього каналу нашарування діоксиду кремнію у формуванні його структури.

Даний аналіз вказує на існування великої кількості каналів генерації зв'язків Si-O-Si і ріст ланцюгів силоксанових структур та високу швидкість формування мікроглобул аеросилу. Зважаючи на це, стає зрозумілим той факт, чому вже на початковому відрізку полум'яної труби практично завершується процес утворення структури [24]. Різноманітність шляхів утворення зв'язку Si-O-Si і силоксанових ланцюгів забезпечує високу густину структури утворених частинок пірогенного SiO_2 . При цьому варто

відзначити, що температура реакційного середовища в початковій зоні полум'яної труби перевищує температуру Таммана, по досягненні якої починаються активні дифузні процеси в твердій фазі. Дифузні процеси [32] з перенесенням маси в поверхневому шарі частин разом з процесами нашарування за допомогою різноманітних хімічних реакцій і вміст SiO_2 на поверхні із газової фази, що мають хаотичний характер, служать причиною високої рухливості речовини в поверхневій області і обумовлює аналогію структури мікроглобул аеросилу при високій температурі зі структурою розплаву діоксиду кремнію. Невипадково деякі дослідники вважали, що аеросил складається з мікросфер плавненого кварцу. Мінімальній вільній енергії частин аеросилу відповідає їх сферична форма, що узгоджується з результатами експерименту [25]. Цьому ж критерію відповідає поверхня частин аеросилу з мінімальною кількістю термінальних функціональних груп. Якщо провести аналогію між будовою поверхні аморфних мікроглобул пірогенного кремнезему і визначеною межею елементарної комірки однієї з кристалічних модифікацій кремнезему, то найбільша структура поверхневого шару аеросилу близька до структури грані β -кристобаліту з мінімальною кількістю обірваних зв'язків. Така аналогія була виявлена експериментально при дослідженні будови поверхні і топографії гідроксильного покриву пірогенного кремнезему методом ЯМР-спектроскопії на ядрах кремнію-29. На порівняно рівномірне розміщення структурних гідроксилів на поверхні аеросилу вказують і більш ранні результати хімічного дослідження з допомогою хімічно активних молекул-зондів, що здатні заміщувати практично всі термінальні силанолі групами найбільш стерично допустимих розмірів [33].

Розглядаючи деякі питання внутрішньої будови частинок пірогенного кремнезему [20] на різних стадіях формування їх структури, що реалізуються в широкому інтервалі температур по мірі проходження технологічної лінії [24]. В початковій частині реакційної зони, на якій відбираються зразки SiO_2 ($T=1200$ K), коли геометричний розмір мікроглобул в основному уже

досягнутий, внутрішня структура частинок ще далека до кінцевої. Дійсно, стохастичний характер хімічних процесів, достатньо динамічних при високих температурах, не гарантує повного перетворення хлорсилільних груп в сукупність силоксанових зв'язків. До того ж, при достатньо високих температурах силанольні групи здатні взаємодіяти з хлоридом водню, що залишається всередині глобул під час структуроутворення, тобто реакція гідролізу Si-Cl в таких умовах є зворотною. Присутність груп $\equiv\text{SiCl}$ (а також $\equiv\text{SiCl}_2$, $-\text{SiCl}_3$) в кремнеземному скелеті сумісна з руйнацією основних структурних елементів кремнезему і силікатів — кремній-кисневих тетрадрів, розривом безперервної силоксанової сітки з утворенням пустот (каверн), розміри яких змінюються відповідно до ступені хлорування атомів кремнію, що визначає генерацію каверн. Такі пустоти в умовах високого вмісту води в реакційному середовищі, будуть захоплювати значну її кількість. Про можливість існування вказаних пустот, насичених водою. Свідчить дещо менша питома поверхня (великий середній розмір частинок) зразків з високотемпературної зони труби [24]. В ІЧ-спектрах таких зразків виявлена інтенсивна широка смуга поглинання в області $3600\text{-}3000\text{ см}^{-1}$, що обумовлена різними формами молекулярно-зв'язаної води [24]. Подібні зразки можуть містити значну кількість негідролізованих зв'язків Si-Cl та багато хлористого водню, який не встиг дифундувати на поверхні частинок SiO_2 . Різде охолодження зразків (від температури 1100 К до кімнатної) на етапі від їх відбору до реєстрації ІЧ-спектрів або вимірювання рН робить реакцію гідролізу хлорсилільних груп незворотною, але з дещо сповільненою швидкістю у випадку просторово найменш доступних хлорсилільних груп. Дані зразки виявилися достатньо кислими (за даними рН [24] аеросилу А-175 складало 2,30) .

Пересування вздовж технологічної лінії в межах полум'яної труби супроводжується значним зниженням температури потоку, що містить частини пірогенного кремнезему. Це створює кращі умови для гідролізу залишкових зв'язків Si-Cl, а також звільняє певну кількість H_2O і HCl з

внутрішніх пустот, що супроводжується частковим «заліковуванням» внутрішніх дефектів – пустот, і утворенням більш суцільної силоксанової сітки в структурі SiO_2 . Як і було передбачено, зразки, що відібрані із зони з нижчою температурою (1000 K), містили меншу кількість води, про що свідчить аналіз їх ІЧ-спектрів в області валентних коливань О-Н, і більш кислими, ніж розглянуті раніше (рН 1,45) [24]. При подальшому зниженні температури потоку (900 K) проходить симбатне вирівнювання вмісту води в зразках, чіткіше з'являється смуга 3749 см^{-1} валентних коливань О-Н силанольних груп і знижується кислотність суспензії аеросилу.

Ці характеристики не терплять радикальних змін і після виходу з полум'яної труби [24]. Кислотність зразків пірогенного SiO_2 десорбції дещо зростає в інтервалі рН 2,27-2,65. Кислий характер вказаних зв'язків обумовлений недостатньо повним газофазним гідролізом стерично важкодоступних хлорсилільних груп в структурі аеросилу, котрі повністю гідролізуються в рідкій фазі в суспензії аеросилу, приготовленого для вимірювання рН. Утворення внутрішніх силанольних груп і їх подальша конденсація приводить до значних внутрішніх напруг в структурі мікроглобул SiO_2 і їх стискання (це відповідає збільшенню питомої поверхні відповідних зразків) [24].

Розглянемо нарешті питання утворення в процесі синтезу небажаних в кінцевому продукті твердих агломератів (грит) із частинок кремнезему. Кількість гриту [24] безпосередньо зв'язано із вмістом води в сформованих частинках аеросилу і різко зменшується з температурою на проміжку від кінцевої частини полум'яної труби до циклонів. Формування вказаних агломератів можна пояснити зшиванням частинок аеросилу за допомогою розчинених кремнієвих кислот, утворених внаслідок протікання процесів часткового розчинення поверхневих структур мікроглобул, ефективність яких змінюється симбатно з температурою, вмістом води і дисперсністю SiO_2 [20]. Певним підтвердженням таких уявлень може бути виявлене суттєве

зменшення [24] вмісту гриту в кінцевому продукті, якщо в десорбер подається вода.

Таким чином, проведений аналіз хімічних процесів структуроутворення дає можливість пояснити визначення закономірності формування структури пірогенного кремнезему в умовах технологічного процесу і деякі властивості отриманих зразків SiO₂.

4.4.4.2. Хімія поверхні кремнезему

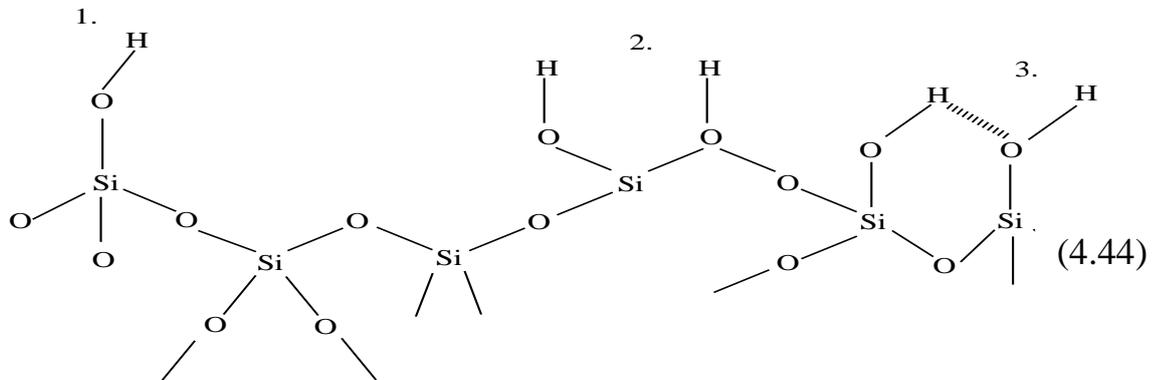
Відповідно до даних рентгеноструктурного аналізу пірогенний кремнезем повністю аморфний. Він не шкідливий і не викликає силікозу навіть при високих концентраціях.

Пірогенетичний кремнезем широко використовується як наповнювач пластмас і гум. Основними його перевагами є загущуючий і тиксотропний ефекти в рідинах, запобігання розшаруванню наповнених композицій, різко виражений підсилюючий ефект в гумах, запобігання злипанню полімерних плівок, добра диспергованість в більшості полімерів.

На поверхні частинок діоксиду кремнію зазвичай знаходяться силанольні групи, тоді як зв'язки $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ локалізовані усередині частинок. Утворення силанольних груп в процесі отримання діоксиду кремнію перешкоджає злипанню частинок при їх зростанні. В середньому на кожні 100Å² поверхні доводиться Si-OH-групи [34]. Наявність силанольних груп на поверхні сусідніх частинок сприяє утворенню між ними водневих зв'язків. Виникнення при цьому тримірної решітчастої структури, що складається з частинок діоксиду кремнію, обумовлює нарощування в'язкості рідких систем при введенні в них колоїдного діоксиду кремнію. При прикладанні малих зсувів напруг відносно слабкі водневі зв'язки руйнуються. Крім підвищення в'язкості і тиксотропного ефекту, присутність силанольних груп на поверхні частинок діоксиду кремнію визначає можливість її хімічної модифікації. Розмір частинок пірогенного діоксиду кремнію, визначений методами

електронної мікроскопії і дифракції рентгенівських променів, складає 30-100Å, а питома поверхня визначається по методу БЕТ, 50-380 м²/г [34].

Попри надійні дані про концентрації структури ОН-груп, для більш або менш повного уявлення про будову поверхні кремнезему необхідна достовірна інформація про їх взаємне розміщення в поверхневому шарі. Гідроксильвані атоми кремнію випадково розподілені на поверхні, що ілюструє:

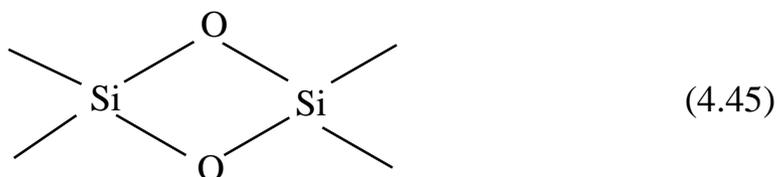


Форм. 4.44 відображає типи ОН-груп, що складають гідроксильний покрив аморфного кремнезему. Представлена схема передбачає присутність декількох типів термінальних гідроксилів: ізольовані одиночні (1), подвійних або гемінальних в силандіольних групах (2), сусідніх або віцинальних (3). Її особливою відмінністю є значний вміст близько розміщених структурних гідроксилів (між деякими з них можливі водневі зв'язки). Така модель описує гідроксильовані стани кремнезему[36], котрі існують лише в вузькому температурному інтервалі. Навіть помірне нагрівання зразків (приблизно до 370-470 К) може супроводжуватися їх частковим дегідроксилюванням внаслідок конденсації близько розміщених гідроксилів, не пропонуючи, однак даних про енергетику подібних перетворень. В послідовній формі ці уявлення сумовані у порівняно недавніх роботах Л.Т. Журавлева [37-39].

Подібна схема будови гідроксильного покриття кремнезему приведена в [40]. Її головна відмінність від схеми А.В. Кисельова полягає в тому, що на свіжоутвореній з водного розчину поверхні SiO₂ допускалося існування наряду з силанольними і силандіольними групами метастабільних

силанольних груп. Передбачалось, що при висушуванні гідрогелей відбувається конденсація частин термінальних гідроксилів і залишаються лише силанольні групи, що випадково розміщені на поверхні.

Високий вміст на поверхні віцинальних гідроксилів і можлива легкість їх дегідроксилювання при низьких температурах термообробки зразків кремнезему потребує розгляду ще одного виду структурних поверхневих елементів – напружених дисилоксанових мостиків (ДСМ) [35].



Подібні циклічні структури, утворені стиканням ребрами двох кремній-кисневих тетраедрів, повинні як і волокнистий W-кремнезем [41], володіти високою реакційною здатністю [42]. Їх утворення на поверхні частково дегідратованих зразків SiO_2 супроводжувалося би різким підвищенням їх хемосорбційної активності, чого в реальності не спостерігається.

Таблиця 4.3.

Залежність концентрації поверхневих гідроксильних груп від питомої поверхні зразків пірогенного кремнезему

Зразок	Питома поверхня, м ² /г	Відносна концентрація ОН-груп, $C_{\text{ОН}}/\alpha_{\text{ОН}}$		Відносна похибка, %
		Експеримент	Розрахунок	
1	330	0,39	0,39	0
2	333	0,39	0,38	-2,03
3	330	0,37	0,36	-2,12
4	323	0,39	0,50	2,03
5	310	0,51	0,52	1,96
6	320	0,50	0,51	2,00
7	356	0,35	0,33	-2,22

8	310	0,53	0,52	-1,89
9	216	0,67	0,67	0
10	253	0,60	0,59	-1,67
11	290	0,53	0,52	-1,89
12	316	0,51	0,52	1,96
13	383	0,31	0,30	-2,33
14	369	0,33	0,31	-3,65
15	333	0,38	0,38	0
16	283	0,53	0,53	-1,85
17	266	0,58	0,59	1,72

Відзначимо, що вірогідність реалізації ДСМ на поверхні пірогенного кремнезему дуже мала. Разом з тим передбачалось [43], що дисилоксанові мостики – типові поверхневі структури дисперсних кремнеземів, дегідратовані в широкому інтервалі температур, котрі відіграють важливу роль в хемосорбції таких реагентів, як галогеніди і оксогалогеніди деяких елементів, елементорганічні сполуки та ін., в процесах етерифікації, регідроксилування і т.п.

Деталізація взаємного розміщення і типу гідроксильних груп можлива шляхом введення їх в хімічні реакції з реагентами, молекули яких володіють різноманітною просторовою будовою; можуть відігравати роль структурних зондів. В багатьох роботах як модифікатори, придатні для отримання структурної інформації, використовувалися галогеніди бору, алюмінію, кремнію, диборан, тетрахлорид титану, хлорсилани, алкосилани та інші заміщені силани. Аналіз продуктів реакцій і структури модифікованої поверхні здатний полегшувати вплив топографії гідроксильного покритву кремнезему. Отриманий обширний матеріал і представлені варіанти його інтерпретації мають певні протиріччя, що в значній мірі зв'язано з біографією зразків SiO₂. Наприклад, в праці [44] на основі прорахованого порядку реакцій тетрахлориду кремнію і хлорзаміщених метилсиланів з

гідроксильованою поверхнею кремнезему, дегідратованого при ~ 1100 К, зроблено висновок про доцентровий характер взаємодії цих сполук зі структурними гідроксилами, що свідчило про порівняно малу відстань між ОН-групами. Було виявлено [45,46] монофункціональну взаємодію SiHCl_3 з поверхневими гідроксилами силікагелю після м'якшої термовакuumної обробки зразків (900 К), що в більшій мірі допомагало полідентантному закріпленню молекул модифікатора. За даними досліджень тетрахлорид кремнію взаємодіяв з термінальними гідроксилами поверхні кремнезему, приготовленого при різних температурах, переважно по двоцентровому механізму. Навіть після жорсткої термообробки (1100 К) більше 30 % молекул SiCl_3 [47] відповідно реагували з парними гідроксильними групами. На основі даних ІЧ-спектроскопічного вивчення механізму [48], швидкості і стехіометрії реакції пірогенного кремнезему з гексаметилдисилазаном отримано інше співвідношення парних (гемінальних і просторово близьких) та ізольованих гідроксилів (60 % парних і 30 % ізольованих ОН-груп).

Дослідження хемосорбції AlCl_3 і SiCl_3 на поверхні аерогелю виявило аномально високий вміст парних гідроксильних груп на різних стадіях термічної обробки (95 % після вакууму при 700 К і 85 % - при 900К). З урахуванням даних статистичного моделювання гідроксильованої поверхні аерогелю їй приписується структура грані β -кристобаліту. При жорсткій термообробці кремнезему [49] можливе утворення в значних кількостях віцінальних пар гідроксилів, що важко уявити з позиції А.В.Кисельова і його послідовників. В той же час хемосорбція TiCl_3 на поверхні аеросилу, дегідратованого при 1100 К [50], супроводжувалось монофункціональною взаємодією модифікатора з силанольними групами, які вдалося повністю ввести в реакцію. Це вказало на відсутність близько розміщених ОН-груп, що суперечить позиції автора. Аналогічний висновок на основі даних по адсорбції води на силікагелі Porasil зроблені в [51]. При цьому передбачалось, що поверхня силікагелю в структурному аспекті нагадувала грань β -кристобаліту.

Вивчення розподілу гідроксильних груп на поверхні кремнеземів з використанням в якості структурних зондів галогенідів бору і диборату показано високий вміст віцинальних гідроксилів в поверхневому шарі досліджуваних зразків [35]. В той же час, якщо для галогенідів алюмінію або кремнію утворення угруповань:



(El=Si,Al) в стеричному аспекті допускається то реалізація аналогічних структур з El=B мало ймовірна через несприятливі стеричні умови. Внаслідок того, що зв'язок B-O значно коротший (на ~20 % від зв'язку Si-O) [42,51], борвмісні циклічні структури повинні відрізнятися підвищеною напруженістю циклу. Варто відзначити, що в силу гідролітичного нестійкого зв'язку $\equiv\text{Si-B}$ присутність в ІЧ-спектрах зразків SiO_2 , оброблених послідовно парами галогенідів бору і води, смуги валентних коливань B-O в області $3695 - 3707\text{cm}^{-1}$ [35,52], хоча і вказує на наявність груп $=\text{BOH}$, не може бути підтвердженням утворення структур $\equiv\text{SiOB}(\text{OH})_2$.

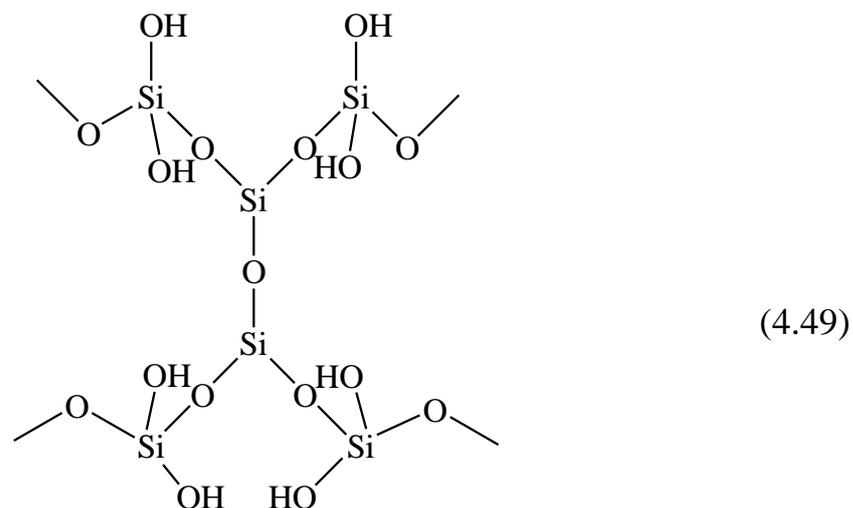
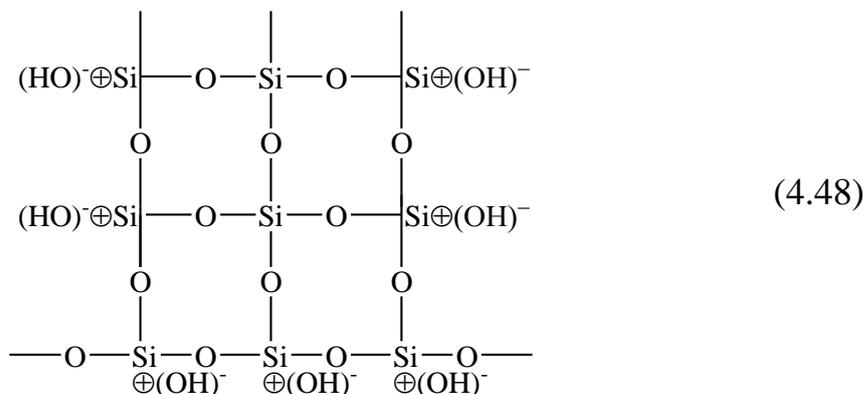


Для вивчення будови поверхні SiO_2 використовувались не тільки молекули модифікаторів, що утворюють порівняно короткі зв'язки якірних атомів El з атомами кисню поверхневих OH-груп (при El=B, Si, Al), але і молекули, якірні атоми яких закріплювались довгими зв'язками O-El (наприклад, при El=Ti, Sn), що розширювало просторові можливості зондування термінальних гідроксилів, можна, однак, констатувати, що і доповнення набору хімічних зондів похідними титану і олова не внесло

ясності в питання, що стосується топографії гідроксильованого покриття поверхні дисперсних кремнеземів. Передбачалась [53] можливість тридентантної взаємодії тетраклориду титану з поверхневими гідроксилами. Така можливість відкрилася пізнішими дослідженнями, [54] що давало підстави стверджувати, що молекула $TiCl_4$ взаємодіє з силанольними групами, що пояснювалась присутністю залишкової води. Її видалення при більш жорсткій дегідратації аеросилу супроводжувалось [55] виключно монодентантним закріпленням молекул модифікатора, стехіометрія взаємодії алкілхлорстаннатів з поверхнею SiO_2 [56], визначається термічним режимом проведення реакції. При цьому дентантність закріплення молекул цих сполук змінилося симбатно температури реакції, що можна пояснити тільки їх гідролізом сорбованою водою.

Зі співставлення результатів дослідження, дія поліфункціонального реагенту з поверхнею залежить як від умов проведення реакцій модифікування кремнезему [43], так і від попередньої підготовки зразків, що визначає стан їх гідратного покриття. Очевидно, що вплив останнього фактору на структуру і густину модифікуючого покриття є досить значним. Залишкова вода на кремнеземах, приготовлених при нормальних температурах, здатна взаємодіяти з якірними групами молекул модифікаторів-зондів [57-59], що викликає в ряді випадків зшивання привитих функціональних груп. За цією причиною відзначені розбіжності в оцінках концентрації і числа гідроксилів, що взаємодіють з молекулами модифікатора, а також висновки про будову поверхні сполук можна віднести на рахунок не тільки реальних відмінностей в топографії гідроксильного покриття поверхні досліджуваних зразків, але й різної повноти її дегідратації. Неоднозначність інформації про взаємне розміщення термінальних ОН-груп, отриманої на основі їх хімічного зондування, що спричинче труднощі поточного аналізу відповідних літературних даних. Варто зупинитися на своєрідній моделі будови гідроксильної поверхні кремнезему [60] на основі аналізу диференціальних ІЧ-спектрів силікагелю в діапазоні коливань О-Н і

Si-O зв'язків. Будову силікагелю можна представити комбінацією таких суттєво різних структур як каркасна, стрічкова (рис. 3.2.). при цьому поверхневі гідроксили не тільки віднесені до конкретних елементів запропонованих структур, але й диференційовані за хімічними властивостями. Вважалося, що силанольні групи, що зв'язані з тримірною каркасною сіткою і ті, які відповідають за тримірну смугу 3750 см^{-1} , мають основну природу.



Аргументація цього незвичайного припущення обумовлена відсутністю спектрально зафіксованої взаємодії між ізольованими поверхневими гідроксилами, відмінності їх реакційної здатності в Н-D обміні з D_2O і D_2 , відсутність в ІЧ-спектрах характерних онак протонування піридину після його адсорбції, а також на відсутність здатності ОН-груп цього типу до йонного обміну з катіонами Na^+ смуги $3680, 3650$ і 3520 см^{-1} відносяться до ОН-коливань гемінальних гідроксилів ксонотлітової смуги,

що відрізняються за ступенем збудження найближчих ОН-груп і адсорбційною активністю.

4.4.4.3. Реакції поверхневих груп кремнезему

Хімічне модифікування є одним з найважливіших засобів змін природи поверхневого шару дисперсних кремнеземів і служить основним методом отримання широкого різноманіття матеріалів з заданими властивостями поверхні. Суть хімічного модифікування заключається в ціленаправленій варіації будови і складу функціонального покриття поверхні шляхом введення вихідних функціональних груп в хімічній реакції з різними реагентами (модифікаторами), до даного часу реалізована велика кількість реакцій в поверхневому шарі SiO_2 (переважно заміщення одних функціональних груп або їх фрагментів іншими) та зібраний великий об'єм експериментальних матеріалів, що стосується закономірностей протікання хімічних процесів в тих чи інших умовах та властивостей отриманого функціонального покриття. Узагальненням цього матеріалу, необхідного для створення наукових основ хімічного модифікування поверхні дисперсних кремнеземів, присвячено чимало монографій [61-69], в яких акцентується увага на конкретних наукових або прикладних аспектах такої проблематики.

За типами перетворень поверхневих структур кремнезему при хімічних взаємодіях розрізняють реакції заміщення їх рухомих елементів, сполучення по силосанових зв'язках (з їх подальшим розщепленням) і деструкції (з елімінуванням летких продуктів).

Як відомо, реакції на поверхні кремнезему протікають в діаназоні із значним альтернуванням заряду за гетеролітичними механізмами. З перших робіт А.В.Кисельова склалося враження про структурні гідроксили як основні функціональні групи поверхні діоксиду кремнію. За їх участю реалізована більшість описаних в літературі хімічних перетворень в поверхневому шарі кремнезему. З цієї причини існуюча класифікація гетеролітичних реакцій на поверхні SiO_2 [64,70], розглядаючи перетворення функціонального покриття, оперує переважно з заміщенням протонів

полярних груп $\equiv\text{Si-OH}$ або ж самих гідроксилів. Як початковий об'єкт дослідження варто вибрати багаточисельну групу — група S_{Ei} — реакцій електрофільного заміщення протонів поверхневих силанольних груп.

Реакції електрофільного заміщення протонів силанольних груп.

Електрофільні реагенти здатні взаємодіяти з силанольними групами поверхні кремнезему, що містять, як правило, полівалентний атом з порівняно невисокою електронегативністю, з котрим зв'язані один або декілька інших атомів значно більшої електронегативності. На цьому полівалентному атомі локалізований значний позитивний заряд, що визначає його найвищу спорідненість до електрона, тобто електрофільність. Іншими словами, молекули запропонованих реагентів можна розглядати як кислоти Люїса. До їх числа відносяться молекули галоген-, псевдогалоген-, аміно- і алкоксізаміщених алкілсиланів, галогенідів бору, алюмінію, олова, фосфору, оксогалогенідів ряду елементів IV-VI груп і ін. Досить багато зроблено досліджень, що стосується взаємодії силанольних груп з метилхлорсиланом, що дає основу для початку огляду вивчених S_{Ei} -реакцій в поверхневому шарі SiO_2 хемосорбції цих сполук.

Взаємодія силанольних груп поверхні кремнезему з метилхлорсиланами

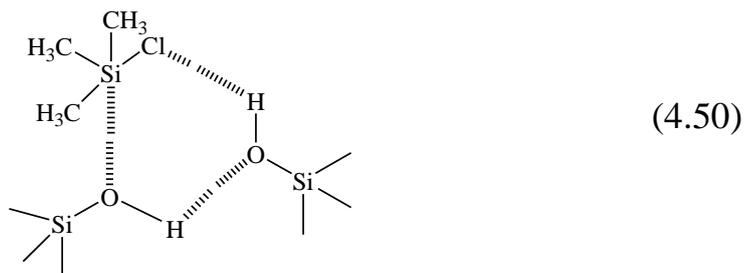
Підвищена увага дослідників до вивчення хемосорбції алкілхлорсиланів визначалася практичною значимістю гідрофобізації поверхні оксидних матеріалів [71] і перш за все дисперсних кремнеземів. З гідрофобізуючих агентів цього класу з однією активною якісною групою варто виділити триметилхлорсилан, що забезпечує одностадійне формування однорідного хімічно стійкого гідрофільного покритву. Триметилсилільна поверхня SiO_2 , поряд з її очевидною гідрофільністю, характеризується низькою адсорбційною здатністю не тільки молекул полярних сполук, але і вуглеводів, азоту, а також атомів криптону [72-74]. Пояснення таких фактів [72,73] віднесене на рахунок ослаблення дисперсійної взаємодії молекул адсорбенту з модифікованою поверхнею (внаслідок видалення привитих груп

від кремній-кисневого каркасу) виділяє лише один вторинний фактор впливу будови функціонального покритву на адсорбцію різноманітних сполук. Детальніший аналіз змін адсорбційних властивостей кремнезему по мірі заміщення поверхневих гідроксильних груп на триметилсилільні, а також природи гідрофобного ефекту запропонований в [75]. Різні аспекти цієї проблематики були докладно розглянуті раніше тому зараз доцільно звернути увагу на особливості взаємодії гідратного і гідроксильного покриттів з молекулами алкілхлорсиланів, в особливості ТМХС.

Встановлено, що кінетика, а не рідко і повнота протікання реакції силанольних груп з ТМХС, суттєво залежить від стану гідратного покритву кремнезему, точніше від ступеня його дегідратації. Така залежність є природною, якщо враховувати гідролітичну нестійкість алкілхлорсиланів [76]. Різна реакційна здатність молекул води і поверхневих гідроксилів при взаємодії з ТМХС, здавалося, могла би стати окремим джерелом корисної інформації для диференціації структурної і сорбованої води. Разом з тим в ряді ранніх і більш пізніх праць представників школи А.В. Кисельова [77-80], виходячи з ІЧ-спектроскопічних даних і на основі інтуїтивних уявлень про можливість повної дегідратації поверхні кремнезему в умовах його вакуумування при кімнатній температурі, зроблено необґрунтована спроба диференціювати по реакційній здатності ізолювані і зв'язані ОН-групи. Зокрема, в деяких роботах [77,78] ізолюваним і Н-зв'язаним поверхневим гідроксилам аеросилу, дегідратованого при 500 К, приписувалась суттєво різна хімічна активність в низькотемпературних реакціях з парами ТМХС (при ~ 330 К). При цьому вважалось, що ізолювані силанольні групи мають більшу реакційну здатність, про що свідчила зменшена інтенсивність смуги валентних $\equiv\text{SiOH}$ -коливань у 3750 см^{-1} і незмінність поглинань в діапазоні $3500\text{-}3600\text{ см}^{-1}$, які відповідають коливанням зв'язаних ОН-груп. В випадку справедливості такої інтерпретації спектральних даних, варто чекати відчутного силілювання поверхні дегідратованого при 1020 К аеросилу, що містив виключно ізолювані структурні гідроксили [61-65,79] при досить

помірних температурах контакту з парами ТМХС, що протирічать результатам [81,82].

Тому логічно вважати, що в таких умовах взаємодії ТМХС з незбудженими силанольними групами забезпечується впливом залишкових молекул води, котрі міцно тримаються поверхні SiO_2 і при вищих температурах попередньої підготовки зразків [64,65]. Існують докази, що широка смуга поглинання в діапазоні $3500\text{-}3600\text{ см}^{-1}$ відповідає валентним коливанням зв'язку О-Н молекул міцно зв'язаної води [64,65,83,84]. В той же час уявлення про низьку реакційну здатність так званих «зв'язаних» гідроксилів не витримують критики, оскільки водневі зв'язки між ними нелінійні, а кутові і тому, не можуть бути достатньо міцними, щоб перешкоджати хімічним взаємодіям, тим більше при підвищених температурах. Для порівняння відзначимо, що досить міцні водневі зв'язки в плавииковій кислоті не мають інгібуючого впливу на процеси розчинення кремнезему. Сумніви щодо справедливості згаданих уявлень закріплюються і результатами роботи, в якій вивчалась хемосорбція SiO_2 парів ТМХС при 500K . В умовах підвищеної температури проведення процесу більш реакційно здатними виявилися зв'язані гідроксили, про що свідчило першочергове зникання з ІЧ-спектрів зразків смуги 3550 см^{-1} , які відповідають за поглинання найбільш активних збуджених ОН-груп. Елементарний акт хемосорбції ТМХС протікає з утворенням шестицентрового перехідного комплексу, сформованого з двох водневозв'язаних силанольних груп та молекули цієї сполуки:



Можливість реалізації такої структури запропонованого комплексу в загальному випадку викликає сумніви. Вона допускається лише в тих

випадках локалізації близько розміщених гідроксилів на протилежних стінках вузьких пор або на контактуючих глобулах SiO_2 , тоді як за участю типовіших віціальних силанольних або силандіольних груп з поглядів геометрії, розміщення найближчих сусідів до подібних комплексів повинна відповідати суттєво викривленим і тому важко реалізується структура.

Дегідратовані (при температурах, що перевищують 700 K) кремнезему при кімнатній температурі практично не хемосорбують ТМХС [64,82,85,86]. Умовою помітного протікання процесу буде підвищення температури реакції до 520-700 K [63,64,82,85]. В той же час в присутності сорбованої води ізольовані гідроксили і при кімнатній температурі здатні взаємодіяти з цим модифікатором [64,82]. На основі аналізу кінетичних даних визначена енергія активації реакції ізольованих гідроксилів з ТМХС, котра складає 159 кДж на 1 моль привитих триметилсилільних (ТМС) груп. Є досить наглядною залежність концентрації цих груп ($a_{\text{ТМС}}$) від температури попередньої підготовки зразків аеросилу в термінах інтенсивності поглинання в діапазоні С-Н коливань і $a_{\text{ТМС}}$ ілюструє графічний матеріал (рис. 4.1 і рис. 4.2.) [84]. Вміст ТМС груп, закріплених при кімнатній температурі, змінюється антибатно до температури вакуумування T аеросилу (тобто, симбатно до ступеня гідратації поверхні). Характерна особливість впливу режиму попередньої термовакуумної обробки зразків на хемосорбцію ТМХС в умовах інтенсивної взаємодії (при 600 K) проявляється в екстремальному характері залежності $a_{\text{ТМС}}-T$ з максимумом в діапазоні ~ 420 K (рис. 4.2.). при цьому максимальна величина $a_{\text{ТМС}}$ приблизно в 2 рази перевищує її значення для практично повністю дегідратованого кремнезему (при 920 K). Зростання атому $a_{\text{ТМС}}$ в процесі порівняно довготривалої низькотемпературної обробки зразків і наступні динамічніший хемосорбції ТМХС при 600 K дозволяє припустити досить сповільнене дегідроксилування поверхні в цих умовах. З цього можна зробити висновок, що концентрація близько розміщених (сусідніх) структурних гідроксилів на поверхні дегідратованого ~ 420 K аеросилу в умовах хемосорбції ТМХС

близька до вмісту ізольованих ОН-груп. При вищих температурах вакуумування зразків аеросилу вміст сусідніх гідроксильних груп, судячи за величиною $a_{\text{ТМХС}}$, практично лінійно спадає по мірі зростання температури.

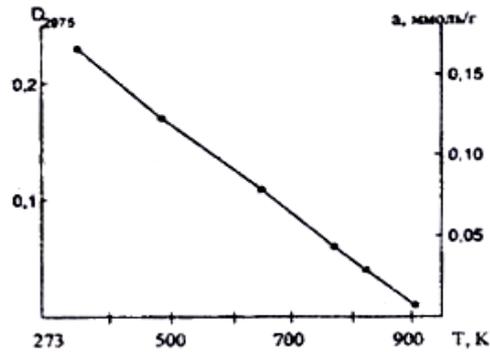
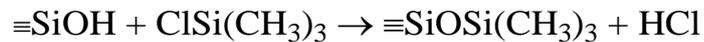


Рис.4.1. Вплив температури попереднього вакуумування кремнезему на хемосорбцію ТМХС при кімнатній температурі [82].

Механізм S_E -реакції силанольних груп дегідратованої поверхні кремнезему з ТМХС, яку зазвичай представляють схемою



Можна вважати твердо встановленим. Разом з тим, уявлення про механізм хемосорбції ТМХС в присутності води у поверхневому шарі SiO_2 не є достатньо однозначними. Для прикладу, деякі автори [87] заперечували вплив залишкової вологи на протікання реакції силіювання поверхні кремнезему хлорсиланами, але варто враховувати її суттєву роль в хемосорбції ТМХС, так як реакція протікає з утворенням шестицентрових комплексів різної будови, в склад яких входить молекула H_2O або HCl [64].

В силу гідролітичної нестійкості молекули ТМХС при контакті з молекулами H_2O піддаються гідролізу з утворенням триметилсиланолу і HCl



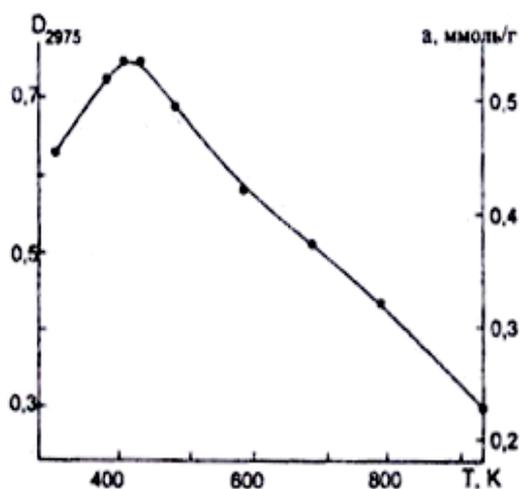
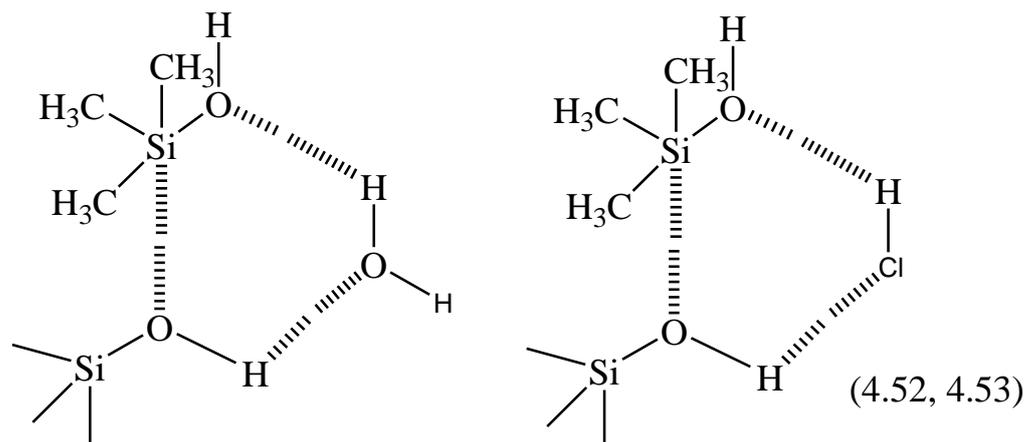


Рис. 4.2. Вплив температури попереднього вакуумування кремнезему на хемосорбцію ТМХС при 590 К [82].

Хоча триметилсиланол і не володіє більшою хімічною активністю ніж ТМХС [64], можна вважати, що він є більш схильний до утворення циклічних перехідних комплексів, що визначають протікання реакції силілювання поверхні кремнезему. Дійсно, згідно дорозрахункових даних, для рівноважної структури (МО ЛКО ССП) молекули триметилсиланолу заряд на атомі кремнію (Z_{Si}) на 8,7 % перевищує Z_{Si} в молекулі ТМХС, а відношення відємних зарядів складає $Z_O/Z_{Cl} \approx 1,57$. Тому логічно вважати, що силілювання частково гідратованої поверхні буде протікати з утворенням шести центрових комплексів, що включають молекули $(CH_3)_3SiOH$.

З урахуванням кількісних даних [84], що свідчать про присутність на поверхні вакуумованого при 740 К кремнезему води в кількості 2 молекули H_2O на силанольну групу, така схема може використовуватись для опису реакції на поверхні зразків, підготовлених при помірних температурах. Природно вважати, що по мірі дегідратації у зв'язку із зменшенням вмістом води механізм перетворень буде змінюватись. Можна припустити, що в умовах зростаючого дефіциту води значну роль відіграє хлороводень, що виділяється [64]. Таке припущення підтверджується виявленим фактом каталітичного впливу хлористого водню на низькотемпературну конденсацію

силанолів. В цьому випадку шестицентрові комплекси будуть включати молекули HCl.



Варто відзначити, що ця схема пропонувалася [64] в якості основної у випадку силілювання гідратованої поверхні. Однак, з цим важко погодитись, особливо, якщо оцінити можливу міцність водневих зв'язків, утворених молекулами H_2O і HCl в реакційних комплексах. Враховуючи переважаючу електростатичну природу H-зв'язку, достатньо співставити заряди на атомах цих сполук. За даними неемпіричних розрахунків методом молекулярних орбіталей $Z_O / Z_{Cl} \approx 3,50$, $Z_H(H_2O) / Z_H(HCl) \approx 1,75$, що свідчить про перевагу структури комплексу, що містить молекули води. На поверхні зразків кремнезему, дегідратованих при температурах ~ 700 К, джерелом води можуть бути процеси конденсації сусідніх, в тому числі гемінальних гідроксилів [65]. Жорсткіша попередня обробка зразків безпосередньо підвищує роль звичайного S_Ei -механізму реакції силанольних груп з ТМХС, який стає домінуючим по мірі подальшого дегідроксилювання.

Залишається відзначити, що на гідратованій поверхні SiO_2 можливе утворення молекул гексаметилдисилоксану внаслідок конденсації молекул триметилсиланолу. Маючи нижчу реакційну здатність вони все ж здатні у присутності хлористого водню при порівняно низьких температурах взаємодіяти з силанольними групами, утворюючи шестицентрові комплекси за участю молекул води. Аномально швидка S_{Ni} -реакція заміщення структурних гідроксилів атомами хлору молекул ТМХС, хоча й може вести

до утворення хлорсилільних груп, ідентифікованих атомами, є не реальними. Швидше за все, джерелами таких груп є гемінальні гідроксили та структури з подовженими силоксановими зв'язками, що утворилися внаслідок термічної деструкції віціальних силанольних, а також сусідніх силанольних груп.

Інші хлорсилани $\text{Cl}_N\text{Si}(\text{CH}_3)_{4-N}$ ($N=2\dots4$) на відміну від ТМХС є поліфункціональними. Окрім того, що вони містять 2-4 активні якірні групи, заміщення метильних груп атомами хлору з високою ЕО призводить до суттєвого зростання позитивного заряду на атомі кремнію в молекулах $\text{Cl}_N\text{Si}(\text{CH}_3)_{4-N}$ по мірі підвищення N і зниженні енергії нижчої вакантної молекулярної орбіталі, тобто до підвищення електроноакцепторної здатності (електрофільності) кремнію [65]. Ще одним наслідком такого заміщення буде зростання поляризації електронних оболонок молекул хлорсиланів. Все це повинно сприяти зростаючому підвищенню реакційної здатності цих сполук в реакціях електрофільного заміщення протонів силанольних груп. Наочним виявом симбатної зміни числа атомів хлору і реакційної здатності хлорсиланів служить відповідне зменшення енергії деформації структури цих молекул, апроксимований активаційний бар'єр їх взаємодії зі структурними гідроксилами поверхні кремнезему.

Наявність декількох якірних груп у молекул хлорсиланів з $N \geq 2$ зумовлює формування різноманітнішого функціональні поверхні при модифікуванні, особливо гідратованої поверхні SiO_2 . Варто відзначити також, що використання молекул поліфункціональних модифікаторів і метилхлорсиланів в якості структурних зондів створює додаткові можливості для деталізації будови поверхневого шару кремнезему, зокрема, топографії його гідроксильного покриву. Така деталізація дозволяє встановити стехіометрію взаємодії молекул метилхлорсиланів з структурними гідроксильними групами.

Згадана стехіометрія визначається числом f якірних груп молекули поліхлорсилану, які здатні прореагувати з поверхневими ОН-групами [65]. У випадку метилхлорсиланів $\text{Cl}_N\text{Si}(\text{CH}_3)_{4-N}$ ($N=1\dots4$) допустиме значення f

обмежується нерівністю $1 \leq f \leq 4$. Передбачити з загальних уявлень можливу величину f в реакції електрофільного заміщення можна в двох випадках $f=1$ при $N=1$ а $f < 4$ при $N=4$. Якщо число атомів хлору $2 \leq N \leq 4$ значення величини f важко попередньо оцінювати, тому що воно залежить від ряду факторів, насамперед від стану гідратного покриву поверхні SiO_2 . Разом з тим зростаючі можливості комп'ютерного моделювання поверхневого шару аморфних твердих тіл дає передумови чекати суттєвого прогресу в достовірності таких оцінок, хоча останнє слово у визначенні f в кожному конкретному випадку залишається для експерименту.

Природно, що число зв'язків Si—Cl в молекулах поліхлорсиланів, котрі можуть вступати в реакції обміну з гідроксильним покривом поверхні дегідратованих зразків, залежить від його топографії. Попередня підготовка зразків кремнезему при високих температурах (≥ 700 K) залишає на його поверхні переважно ізольовані силанольні групи [61-65]. У випадку аеросилу середня відстань між найближчими OH-групами складає 0,6-0,7 нм. З урахуванням цього на основі даних елементного аналізу в працях [40,88] зроблено висновок про монодентатне закріплення силанів $\text{Cl}_N\text{Si}(\text{CH}_3)_{4-N}$ ($N=2\dots 4$) на дегідратованій поверхні пірогенного кремнезему, незалежно від числа атомів хлору в молекулі модифікатора:



Виразуване з кінетичних даних [64] енергії активації вивчених S_{Ei} -реакцій змінювалися антибатно кількості атомів хлору. Показано, що для всіх силанів спостерігається перший порядок реакції за модифікатором. Переважно монофункціональна взаємодія хлорсиланів (тобто $f=1$) з поверхневими гідроксильними групами силікагелю Fisher S-157, де гідратованого при 470 K, на основі аналізу крос-поліризаційних спектрів ЯМР ^{29}Si . Полідентатна іммобілізація хлорсиланів допускалась в багатьох ранніх дослідженнях їх хемосорбції на кремнеземах, приготовлених при низьких і помірних температурах. Все ж більшість дослідників вважають, що трицентрове закріплення хлорсиланів в $N=3\dots 4$ не реалізується без зшивання

сусідніх привитих груп з допомогою залишкової води (тобто попередньо фактор f , як число зв'язків молекули модифікатора з поверхнею, не перевищує двох). Невизначення уявлень про будову продуктів хемосорбції метилхлорсиланів поверхнею кремнеземів стимулювала систематичні дослідження методом ЯМР ^{29}Si поверхневих сполук, що утворилися при взаємодії заміщених силанів ряду $\text{Cl}_N\text{Si}(\text{CH}_3)_{4-N}$ ($N=1\dots3$) з дегідратованою (при 1020 К) поверхнею аеросилу, а також особливостей гідролізу і алкохолізу привитих груп.

4.4.4.5. Класифікація реакцій за участю центрів поверхні кремнезему

Розглянуті основні типи гетеролітичних реакцій за участю центрів поверхні кремнезему, що відносяться до процесів заміщення, сполучення, відщеплення (елімінування). Проаналізовані експериментальні та розрахункові дані, накопичені до даного часу, що стосуються дослідження закономірностей реакцій електрофільного заміщення протона в силанольних групах поверхні кремнезему особливо для серії монофункціональних реагентів, триметилсиліційну групу. Особливості реакцій елімінування, що розглянуті на прикладі взаємодії силанольних груп поверхні з хлоридами та оксохлоридами різних елементів. Показані нові синтезуючі можливості отримання хімічно модифікованих кремнеземів при використанні реакцій електрофільного та нуклеофільного сполучення, зокрема твердофазного гідроксилювання.

Накопичені до даного часу експериментальні дані показують, що більшість досліджених реакцій за участю центрів поверхні кремнезему відносяться до гетеролітичних процесів заміщення, сполучення та відщеплення або ж перегрупування [91]. При розробці класифікації гетеролітичних реакцій, що протікають в поверхневих шарах кремнеземів використовуються підходи [92-94], досліджені Інгольдом [95] для реакцій, в яких беруть участь сполуки вуглецю, а також Іборном [96] і Семмером [97]

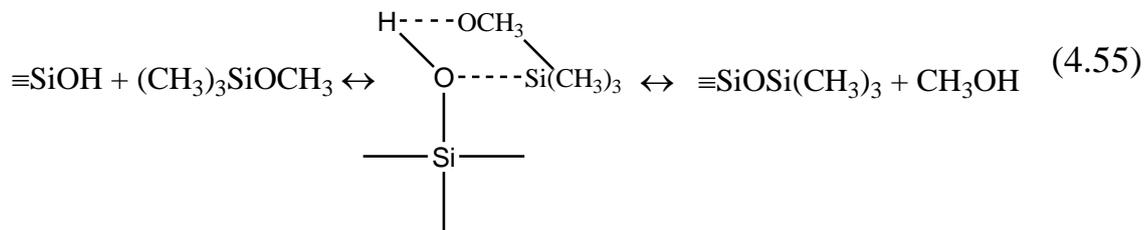
для хімічних перетворень сполук кремнію. При цьому зафіксовані на поверхні групи доцільно розглядати в якості центрів атаки, напрям якої буде визначатися характером розподілу електронної густини на атомних центрах поверхні, що беруть участь в хімічній реакції [91]. Визначення поверхневої реакції за певною типологією в багатьох випадках визначається також і природою відповідного електрофільного або нуклеофільного реагенту. З такої точки зору можна стверджувати [98], що атоми кремнію поверхні кремнезему (в складі груп $\equiv\text{SiOH}$ або $\equiv\text{SiOSi}\equiv$) доречні для атаки нуклеофільними реагентами. Атоми кисню в складі груп поверхні кремнезему є більш підходящими для атаки електрофільними реагентами.

Типи гетеролітичних реакцій за участю поверхні кремнезему

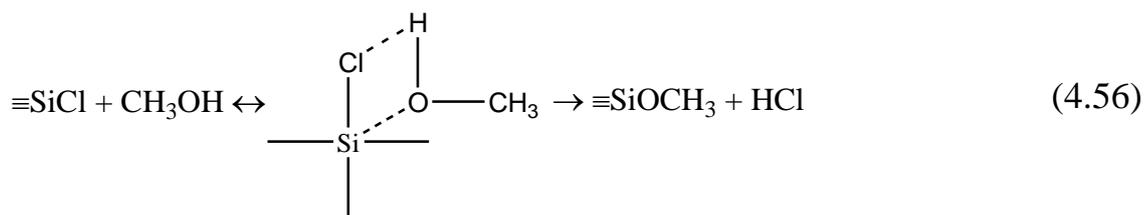
Найімовірнішими напрямками атаки для реакцій за участю поверхні кремнеземних матеріалів були розглянуті в роботі Бадда [92]. На основі аналізу реакцій між силікатним склом і різними реагентами він дійшов до висновку, що найвигідніший центр електрофільної атаки—не містковий атом кисню (наприклад, в групах $\equiv\text{SiO-Me}^+$). Для сильних нуклеофільних реагентів (OH^- або F^-) активними центрами виступають атоми кремнію кремнійкисневого острова. Бадд вважав також, що взаємодія за участю мостикового кисню може відбуватися в таких випадках, коли одночасно проходить нуклеофільна атака на один із сусідніх атомів кремнію в групі $\equiv\text{SiOSi}\equiv$ (такі умови реалізуються при обробці кремнезему плавиковою кислотою).

В роботі Стрелко і Каніболоцького [93] відзначено, що підхід атакуючого реагенту з тилу до поверхні кремнезему виключається, відповідно, повинен реалізовуватися механізм реакцій близький до процесу внутрішньо-молекулярного заміщення (S_{Ei} або S_{Ni}). Вважається [96,97], що за таким механізмом відбувається більшість реакцій за участю кремнійорганічних сполук. При чому, на стадії, що визначає швидкість реакції відбувається утворення квазіциклічних (в основному чотирицентрових) перехідних комплексів з подальшим розщепленням

існуючих зв'язків та утворенням нових сполук. Такі уявлення переносяться на реакції за участю центрів кремнезему взаємодії структурних силанових груп поверхні, наприклад, триметил-метоксісилоксаном (механізм S_{Ei}), що можна представити схемою:



Для процесу метанолізу хлорованого кремнезему можливий інший механізм реакції (S_{Ni}) з атакою атома кремнію поверхні:



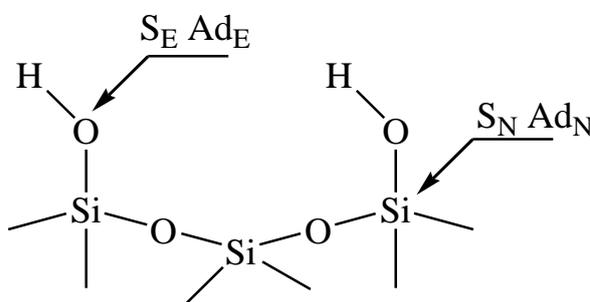
Реакції внутрішньомолекулярного заміщення [97] за участю сполук кремнію істотно відрізняються від подібних процесів для сполук карбону. Так процеси по механізму S_{Ni} -Si можуть здійснюватися атакою відповідних нуклеофільних реагентів без утворення йонної пари, в той час як реакція внутрішньо молекулярного заміщення біля атома карбону зазвичай протікає з іонізацією. Вважається [96,97], що участь 3d-орбіталей кремнію може знижувати для таких процесів вільну енергію перехідного стану, при чому в значній мірі впливає великий об'єм атома кремнію.

При аналізі можливої структури перехідних атомів для реакцій за участю центрів поверхні кремнезему зазвичай враховують наступні умови. В загальному випадку для сполук з координаційним числом 5 варто очікувати утворення структур, що близькі до тетрагональної піраміди або тригональної біпіраміди. У відповідності з теоретичними посиланнями про процеси нуклеофільного заміщення біля атома кремнію атака «збоку» по відношенню до зв'язку Si-X, де X—відщеплюваний замісник, відповідає перехідному комплексу зі структурою тетрагональної піраміди. Атака тим самим

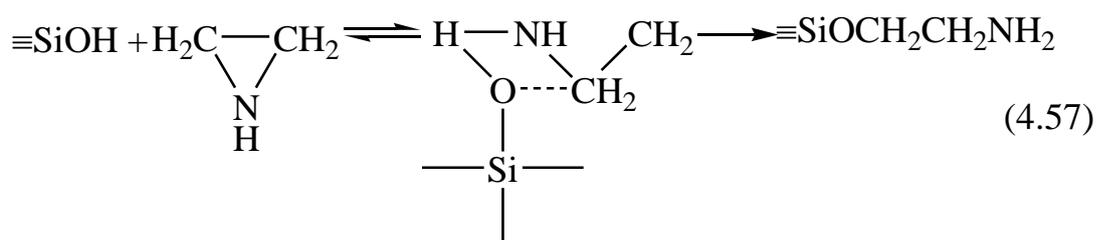
нуклеофільним реагентом, але зі сторони передньої грані та по ребру кремнієвміного тетраєдра повинно відбутися через перехідний стан зі структурою тригональної біпіраміди (з розміщенням атомів, що в кожному конкретному випадку відрізняється). Через відсутність надійних експериментальних даних для механізму S_Ni-Si застосовується введений Соммером загальний термін «фронтальна атака».

Серед досліджуваних в даний час реакцій за участю функціональних груп поверхонь кремнеземів [94], попри процеси заміщення, визначають також реакції нуклеофільного і електрофільного сполучення (Ad_A , Ad_E , $Ad_{N,E}$), елімінування.

Можливі типи гетеролітичних реакцій за участю центрів поверхні вихідного кремнезему можна показати наступною схемою [98]:



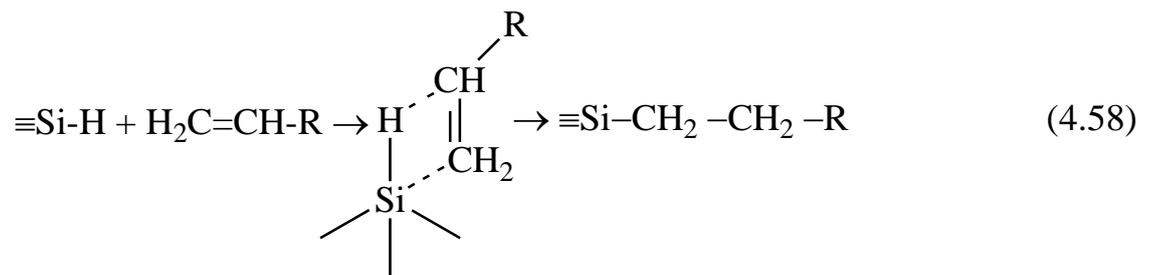
Можна виділити велику групу реакцій, в котрих атака здійснюється електрофільним реагентом по атому кисню силанольною групою поверхні. Це реакція електрофільного заміщення протону (S_{Ei}) при взаємодії з різноманітними хлор- і алкоксисилоксанами, органосилоксанами, органосилоксанами, численними елементорганічними сполуками, галогенідами різноманітних елементів, а також реакції електрофільного сполучення (Ad_E), наприклад, етиленаміну:



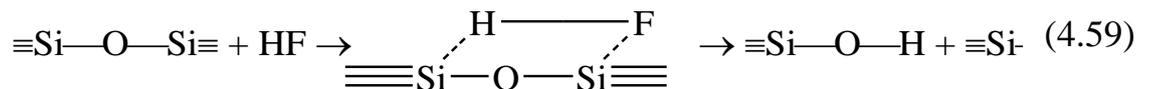
Варто зазначити, що хоча процеси електрофільного сполучення відносять до окремого класу реакцій, їх можна розглядати першочергово як

стадію електрофільного заміщення протону в силановій групі поверхні з подальшим приєднанням водню до атома азоту. Більш вірогідним є те, що процеси відбуваються синхронно.

Наступна група реакцій протікає з атакою нуклеофільного реагенту по атому кремнію поверхні кремнезему. До них відносять процеси нуклеофільного заміщення (S_Ni), наприклад, взаємодія силанових груп поверхні галогеноводнями, спиртами і процеси нуклеофільного сполучення (Ad_N), наприклад, реакції твердофазового гідрування олефінів [99,100] за участю закріплених на поверхні кремнезему $\equiv SiH$ -груп:



В ряду випадків реакційноздатними центрами поверхні можуть одночасно виступати атоми кремнію і кисню силоксанових зв'язків (процеси по механізму $Ad_{N,E}$), наприклад:



Необхідно також враховувати можливість протікання процесів відщеплення (E) і перегрупування за участю поверхневих хімічних сполук [101].

При введенні в поверхневий шар кремнезему з допомогою хімічних реакцій нових центрів (наприклад, груп $\equiv SiR$, $\equiv SiOR$, $\equiv SiNH_2$, $\equiv SiHal$, $\equiv SiH$ і ін., де R—аліфатичний або ароматичний радикал, Hal—атом галогену) зростає число потенційних гетеролітичних перетворень за їх участю. Привиті органічні радикали можуть брати участь і в гомолітичних процесах заміщення і сполучення (S_N або Ad_N).

При систематичному вивченні особливостей хімічних процесів за участю поверхні дисперсних кремнеземів запропоновано два підходи, в яких

однотипний ізольований центр піддається атаці реагентом з різною електронною і геометричною структурами або, навпаки, розглядається взаємодія різних зафіксованих груп з одним і тим самим реагентом.

Закономірності реакцій електрофільного заміщення протону в силанових групах поверхні кремнезему.

Молекулярно-статистичний підхід до розрахунку структури мономолекулярних хемосорбційних шарів, що сформовані на поверхні твердого тіла з енергетично однорідними центрами [102,103]. З використанням даних по кінетиці хемосорбції триметилхлорсилану [104] і тетрахлориду кремнію [105] ізольованими силанольними групами аеросилу, були розраховані радіальні функції розподілу хемосорбційних центрів поверхні. Автори [102,103] прийшли до висновку, що силанольні групи дегідратованого первинного кремнезему в межах окремих регулярних ділянок поверхні розміщуються рівномірно з найбільш ймовірною відстанню між ними близько 6,5Å. Положення максимуму радіальних функцій розподілу достатньо узгоджується з відстанню (6,5-6,9Å) між ізольованими структурними гідроксилами, котрі оцінюються на основі даних по хемосорбції н-аліфатичних спиртів на попередньо хлорованій (з допомогою SiCl₄) поверхні аеросилу.

З цієї причини взаємодія ізольовані силанольної групи пірогенного кремнезему з хлорсиланами загальною формулою Cl_nSi(CH₃)_{4-n}, де n=1÷4 протікає в загальному за схемою:



При цьому енергія активації процесу зменшується з ростом n і становить 159; 126; 105; і 80 кДж/моль привитих груп n=1÷4 відповідно [105]. В розглянутій реакційній серії в найпростішому випадку кількісний зв'язок між реакційною здатністю і будовою може бути описано рівнянням Гамета на принципі лінійності в зміні вільної енергії (ЛЗЕ). Залежність lgk/k₀ від Σ_iσ_i^{*} (рис. 4.3.а) являється лінійною (k₀ і k—константи швидкостей

процесу хемосорбції триметилсилану, вибраного за стандарт в даній серії та розглянутого хлорсилану відповідно; $\Sigma_i\sigma_i^*$ —сумарний індукційний ефект замісників в молекулі реагенту). Суттєвою є зміна енергії активації реакції в залежності від $\Sigma_i\sigma_i^*$ також відповідає принципу ЛЗЕ (рис 4.3. б), що підтверджує можливість застосування не тільки для вільної енергії реакції, але і для енергії активації процесу. Очевидно, що зв'язок між енергіями активації і відносними константами швидкостей процесу також має лінійний характер. Вирахуване із нахилу прямої $\lg k/k_0 = f(\Sigma_i\sigma_i^*)$ значення реакційної константи Тафта (ρ_i^*) для даної реакційної серії становить +0,53.

Відомо, що позитивне значення ρ^* характеризує реакції, які проходять в присутності в молекулі реагенту електронегативного замісника. При однаковій температурі константи швидкості реакції електрофільного заміщення протона силанольної групи поверхні кремнезему в ряду від $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ до SiCl_4 послідовно зростає. Низька абсолютна величина реакційної константи Тафта в порівнянні зі значенням ρ^* для реакцій гідролізу і алкоголізу кремнійорганічних сполук в розчинах обумовлена тим, що структурна силанольна група поверхні кремнезему вступає в реакції з хлорсиланами, слабшими реагентами ніж гідроксильні групи в молекулах води і спиртів.

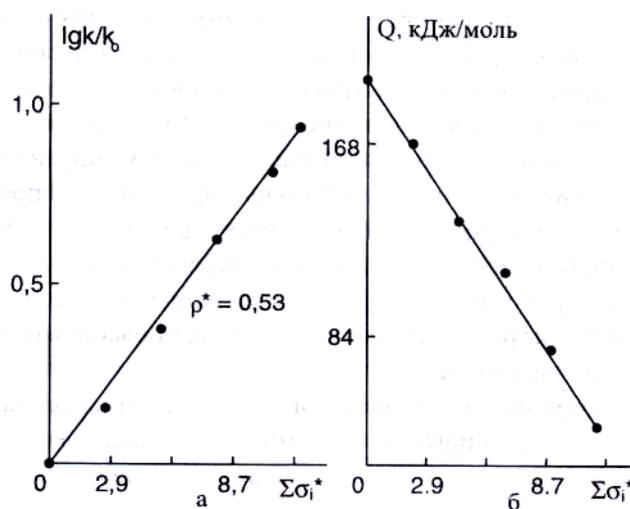


Рис.4.3. Залежність відносних констант швидкостей (а) і енергій активації (б) від сумарного індукційного ефекту залежностей в реагенті для

хемосорбції метилхлорсиланів загальною формулою $\text{Cl}_n\text{Si}(\text{CH}_3)_{4-n}$, де $n=0\div 4$ ізольованими силанольними групами поверхні кремнезему.

При порівнянні реакційної здатності триметилзамісників хлор- і алкосилоксанів, активність відповідних органосилоксанів і аміносиланів в реакції електрофільного заміщення протону в ізольованій силановій групі поверхні кремнезему був отриманий наступний ряд:



Для даної серії досліджуваних сполук спостерігається лінійна кореляція між енергіями активації хемосорбційного процесу протону акцепторними властивостями атомів, котрі безпосередньо зв'язані з атомом кремнію в реагуючій функціональній групі модифікуючого реагенту.

З даних, представлених на рис. 4.4. можна побачити, що спостерігається достатньо задовільна кореляція між знайденими величинами енергії активації процесу і спорідненості з протоном в атома вуглецю, хлору, кисню та азоту. В той же час не варто переоцінювати значення цієї кореляції, так як спорідненість вказаних атомів з протоном залежить від природи інших замінників, а прямі експериментальні дані, що характеризують спорідненість до протону тих же атомів в досліджуваних кремнійорганічних сполуках, відсутня. Разом з тим, акцепторні властивості цих атомів в певній мірі характеризує величина зміщення смуги 3750cm^{-1} , відповідно до валентних коливань O—H в ізольованих силанових групах поверхні кремнезему ($\Delta\nu_{\text{OH}}$), при адсорбції парів досліджуваних реагентів. Величини $\Delta\nu_{\text{OH}}$ залежать від міцності водневих зв'язків, що виникають при адсорбції використаних кремнійорганічних сполук. Між величинами $\Delta\nu_{\text{OH}}$ і значеннями теплоти активації процесу хемосорбції відповідних сполук по силанольних групах поверхні спостерігається лінійна залежність (рис. 4.4. б) [94].

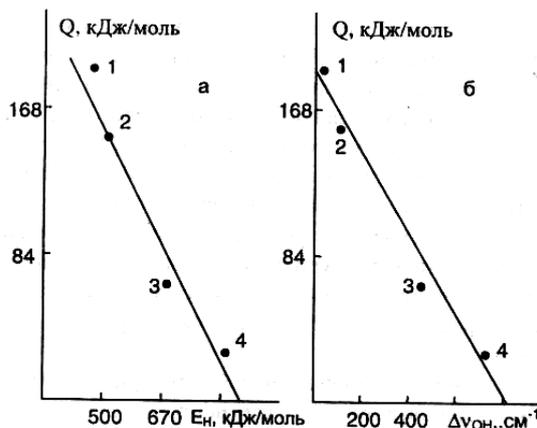


Рис.4.4. Залежність енергії активації реакції електрофільного заміщення протону в ізольованій силановій групі поверхні кремнезему від протоноакцепторних властивостей атомів, що зв'язані з атомами кремнію (а) та величини зміщення смуги 3750 cm^{-1} (б) після адсорбції кремній органічних сполук: 1-Si(CH $_3$) $_4$; 2-(CH $_3$) $_3$ SiCl; 3-(CH $_3$) $_3$ OCH $_3$; 4-(CH $_3$) $_3$ SiN(CH $_3$) $_2$.

Для пояснення відмінностей в реакційній здатності молекул, що взаємодіють з ізольованими силановими групами за механізмом S_{Ei} [106-108] було зроблено висновок, що в області перехідних станів основний склад в активаційний бар'єр таких реакцій вносять енергії деформації молекули відповідного реагенту. Проте, для реакцій, що здійснюються за механізмом S_{Ni-Si} , передбачається, що їх активаційний бар'єр визначається енергією деформації тетраедра активного центру поверхні запропонований підхід (деформаційна модель) щодо пояснення розбіжностей в реакційній здатності молекул, що атакують один і той самий центр поверхні, виявився найкращим лише для тих випадків, коли група, що відходить і атоми, що входять в структуру чотири центрових перехідних комплексів, були ідентичні.

Така модель пояснює розбіжності в реакційній здатності хлорсиланів в ряду від SiCl $_4$ до (CH $_3$) $_3$ SiCl в реакціях з ізольованими силанольними групами кремнезему (табл. 4.4.)

Таблиця 4.4. .

Оптимальні температури та енергії активації реакції метилхлорсиланів з ізольованими силанольними групами поверхні кремнезему.

Модифікуючий реагент	Енергія деформації молекули, кДж/моль [106]	Оптимальна температура реакції, °С	Енергія активації, кДж/моль
SiCl ₄	67	200	80
CH ₃ SiCl ₃	100	250	105
(CH ₃) ₂ SiCl ₂	113	300	126
(CH ₃) ₃ SiCl	165	380	159

Однак розгляду тільки енергії деформації електрофільних реагентів недостатньо в тих випадках, коли вихідні групи відрізняються, наприклад, для реакцій з (CH₃)₃SiN(CH₃)₂, (CH₃)₃SiOCH₃, та ін. триметилсилілзаміщених сполук. Крім того, застосування деформаційної моделі виявилось малоефективними і в випадку різних триметилсиланів для активності яких, в реакції C≡SiOH груп кремнезему був отриманий ряд:



Розрахунки енергій деформацій молекул (CH₃)₃SiI, (CH₃)₃SiBr і (CH₃)₃SiCl дали результати, які не дуже відрізняються: 128, 144 і 165 кДж/моль відповідно. За розрахунковими даними Лобанова [109], врахування поверхневого електростатичного поля веде до зниження енергії деформації атакуючого електрофільного реагенту зі збільшенням зовнішнього поля. Так, при зовнішньому полі 0,04 ат. од. енергії деформації триметилпохідних йод-, бром- і хлорсиланів становить відповідно 86, 114 і 148 кДж/моль триметилсилільних груп. В той же час експериментальні дані свідчать [110], що реакційна здатність триметилгалогенсиланів відрізняється досить суттєво. Для хемосорбції триметилхлорсилану по ізольованих силанольних групах поверхні кремнезему потребує достатньо високої температури (вище 300 °С), реакція з триметилбромсиланом протікає з високою швидкістю при 50 °С, а повне заміщення протонів силанольних груп в реакції з триметиліодсиланом здійснюється вже при кімнатній температурі. При цьому досягнута максимальна концентрація триметилсилільних груп однакова для всіх досліджуваних триметилгалогенсиланів і відповідає вмісту ізольованих силанольних груп на поверхні вихідного кремнезему.

Взаємодія триметилгалогенсиланів з поверхнею дисперсного кремнезему може здійснюватися декількома шляхами, а точніше за механізмом електрофільного заміщення протонів в ізольованих силанольних групах на триметилсиланольні угруповання або за рахунок приєднання молекул модифікованого реагенту до силанольних зв'язків (механізм $Ad_{N,E}$). Варто також враховувати і можливість протікання гомологічних реакцій, особливо в випадку $(CH_3)_3SiI$, хоча радикальні процеси для сполук кремнію не є характерними. Аналіз отриманих результатів показує, що радикальні реакції та приєднання молекул $(CH_3)_3SiI$ і $(CH_3)_3SiBr$ по силосанових зв'язках при певних температурах не спостерігається. В поверхневих сполуках присутність галогенів (у вигляді груп $\equiv SiI$ або $\equiv SiBr$) не фіксується, що свідчить про відсутність певного ряду процесів, пов'язаних з приєднанням молекул триметилгалогенсиланів по силанольних зв'язках поверхні. Прививання триметилбром- і триметиліодсиланів на метоксіяеросилі при визначених температурах не відбувається, відповідно, радикальні процеси також не протікають. Той факт, що концентрація триметилсилільних груп в продуктах реакції рівна вмісту гідроксильних груп на поверхні вихідного аеросилу, підтверджує перевагу протікання реакції між центрами поверхні і молекулами триметилгалогенсиланів по механізму електрофільного заміщення протонів в структурних силанольних групах (S_EI). Вилучення протону із реакційного центру (в результаті повного метоксилювання поверхні де гідратованого аеросилу) веде до того, що реакції з $(CH_3)_3SiI$ і $(CH_3)_3SiBr$ за звичайних умов не протікають. Необхідно відзначити, що зменшення довжини і зростання міцності зв'язку кремній-галоген проходить в тому ж напрямку, як і падіння хімічної активності триметилгалогенсиланів по відношенню до силанольних груп поверхні. При наявній відмінності в реакційній здатності триметилгалогенсиланів варто враховувати і меншу поляризацію атомів більшого радіусу (та відповідних зв'язків кремній-галоген), а також розбіжності в протон-акцепторних властивостях атомів галогенів, що зв'язані з кремнієм.

Для триметилсилілівмісних сполук з Si—N зв'язком, наприклад, для триметпсевдогалогенсиланів, в яких загальна формула $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$, де $\text{X}=\text{N}_3$, NCO , NCS , $\text{NCNSi}(\text{CH}_3)_3$, було визначено [111], що дані реагенти хемосорбуються поверхнею пірогенного кремнезему при $600\text{ }^\circ\text{C}$ і навіть при кімнатній температурі (рис. 4.5).

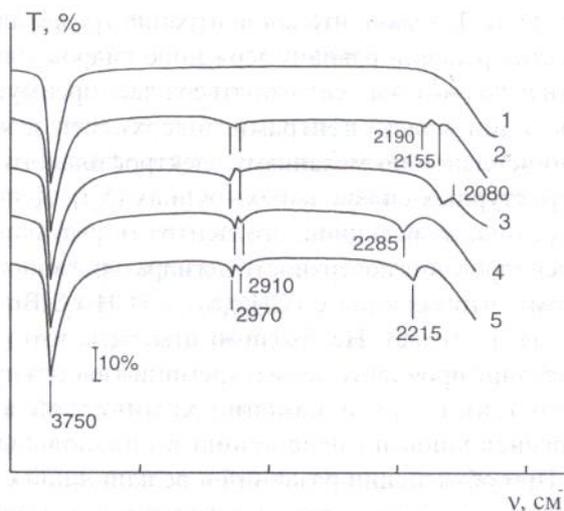
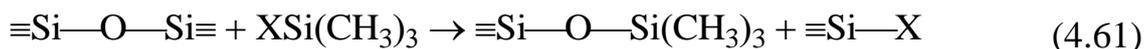


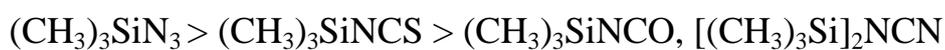
Рис. 4.5. ІЧ-спектри поглинання пірогенного кремнезему з температурою $600\text{ }^\circ\text{C}$ (1) і модифікованого протягом 1 год. при $20\text{ }^\circ\text{C}$ парами $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (2), $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$ (3), $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ (4), або $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCN}$ (5).

Відсутність суттєвих змін в інтенсивності смуги поверхневих силанольних груп (3750 cm^{-1}) разом з появою характерних смуг поглинання хемосорбованих триметилсилілівмісних груп і азотовмісних поверхневих сполук $\equiv\text{SiN}_3$, $\equiv\text{SiNCO}$, $\equiv\text{SiNCS}$, $\equiv\text{SiNCNSi}(\text{CH}_3)_3$, обумовлено участю в реакції силоксанових містків (механізм $\text{Ad}_{\text{N,E}}$):



Реєстрація для характерних хемосорбованих $\equiv\text{SiX}$ груп смуг поглинання в ІЧ-спектрах метоксікремнезему, в яких всі OH -групи були заміщені на ефірні, після його контакту з парами N-вмісних триметилзаміщених силанів є додатковим аргументом на користь протікання процесу безпосереднього приєднання молекул $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ по силоксанових зв'язках. Закріплені на поверхні кремнезему $\equiv\text{SiN}_3$, $\equiv\text{SiNCO}$, $\equiv\text{SiNCS}$, $\equiv\text{SiNCNSi}(\text{CH}_3)_3$ групи легко піддаються гідролізу або алкохолізу.

При підвищенні температури протікає також процес електрофільного заміщення протону в ізольованих силанольних групах поверхні з утворенням привитих триметилсилільних груп. Однак, на відміну від інших кремній азотовмісних сполук, наприклад, гексаметилдисилазану[104], триметилсилілмі-дазолу, триметилсилілпіперидину[112], три метил-(диметиламіно)силану [105], диметиламінотриетоксісилану[94], котрі реагують з $\equiv\text{SiOH}$ -групами уже при кімнатній температурі, для повного залучення структурних силанолів в реакцію з триметилазідсиланом необхідно нагрівати до 400 °С, в випадку триметилтіоізоціанатсилану—до 500 °С, при використанні триметилізо-ціанатсилану—до 550 °С. реакційна здатність досліджуваних триметил-псевдогалогенсиланів зі зв'язком Si—N по відношенню до OH-групи поверхні падає:



Характерно, що активність тих самих реагентів в реакціях розщеплення силоксанових зв'язків змінюється у зворотному порядку.

4.4.4.6. Нові напрямки і перспективи використання високодисперсного кремнезему

Внаслідок постійних змін в розвитку та потребах виробництва спостерігається оновлення асортименту комерційних кремнеземових золів: появляються нові види, а деякі зникають з продажу; тому неможливо передбачити, які види золів залишаться в майбутньому. Деякі типи золів, які застосовувалися в минулому і ті, які використовуються в даний час, представлені в таблиці 4.5. Більша частина золів містять частинки діаметром 5-50 нм при вмісті 30-50 мас % SiO_2 . Більшість таких золів стабілізовано гідроксидом натрію, або аміаком при рН 8-10. Декілька типів золів стабілізовано при низьких значеннях рН безпосередньо проведенням спеціальної очистки, заміщенням води певним полярним органічним розчинником або ж за рахунок утворення на частинках позитивного заряду

нанесенням оксиду алюмінію. Комерційні золі складаються з дискретних частин з достатньо невеликим ступенем агрегації, так як при високих концентраціях кремнезему, значна ступінь агрегації повинна в достатній мірі викликати підвищення в'язкості.

Дисперсні кремнеземні системи можуть бути виготовлені із деяких різновидів пірогенних кремнеземних порошоків. В порошках, які мають об'ємну густину меншу ніж $\sim 0,08$ г/см³ індивідуальні частинки виявляються настільки слабо зв'язані між собою, що їх можна диспергувати, по крайній мірі до агрегатів колоїдних розмірів, в водному середовищі при рН 9 шляхом енергійного механічного перемішування. Порошки, що мають найнижчі значення об'ємної густини і питомої поверхні або ж найбільші розміри первинних частин, можуть бути дисперговані до стану золів найповніше. Постільки в багатьох бібліографічних посиланнях, що стосуються питань використання золів, не повідомляється про джерела отримання таких золів, то подібні питання будуть розглянуті в подальших розділах.

Ніякого систематичного застосування колоїдний кремнезем не знаходив, поки не стали доступними концентровані, стандартизовані стійкі комерційні золі. Шверін в 1915 р. отримав розбавлений золь в результаті процесу електролізу розчину силікату натрію. В 1933 р.

Гріссбах склав бібліографію, що стосувалася приготування і використання колоїдного кремнезему. 10 %-ий золь, що стабілізований аміаком, почала виробляти фірма I.G. Farbenindustries. Більшість із можливих на той час способів застосування на сьогодні реалізовані: використання в паперовому та текстильному виробництві, в якості наповнювача гумових виробів, в кераміці та вогнетривких матеріалах. 1945 р. Уайт від фірми [113] Monsanto Chemical запропонував спосіб перетворення безпосередньо автоклавної обробки лужного гелю кремнезему в відносно слабкий 20 %-ий золь з неоднорідними за розмірами частинками. 1941 р. Берд із National Aluminate Co., а 1951 р. Бертольд і Снайдер від фірми E.I. du Pont de Nemours Co. запатентували способи виділення натрію із розчину силікату натрію

шляхом йонного обміну та вирощування частин до бажаного розміру в процесі концентрування золю випарюванням. Завдяки цим роботам були створені стабільні прозорі золі, що містять 30 % кремнезему у вигляді однорідних частин діаметром 10-15 нм. З того часу масштаби практичного застосування колоїдного кремнезему зросли. Нижче перераховуються види його використання у відповідності з тими завданнями, де потрібен кремнезем.

1) приготування силікагелів з необхідними характеристиками: питомою поверхнею, розміром пор, визначеними розмірами частин колоїдного кремнезему, наприклад, для використання таких силікагелів в якості основних каталізаторів і адсорбентів;

2) отримання загущених і в'язких волокнистих і гранульованих матеріалів безпосереднім введенням золю і подальшим висушуванням систем до утворення жорсткої системи гелю. Це знаходить застосування при виготовленні, наприклад, точних літійних форм, відформованих вогнетривких виробів та високотемпературних ізоляційних матеріалів;

3) Збільшення коефіцієнту тертя між поверхнями («невидимий пісок»), що використовується, наприклад, на залізничних шляхах, для текстильних волокон;

4) приготування засобів для зменшування, склеювання і зліплювання органічних плівок а також для зняття статичних зарядів з таких плівок;

5) обробка поверхонь для усунення можливості їх забруднення. Це досягається шляхом заповнення золем мікропор пористих матеріалів і отримання ультра полірованої оліфобної їх поверхні, щоб виключити накопичення на них забруднюючих часток. Такій обробці можуть піддаватися, наприклад, тканини, папір та пофарбовані поверхні;

б) надання різним поверхня гідрофільним, олеофобних властивостей завдяки присутності на поверхні кремнеземних частин високо полярних груп SiOH. Прикладом можуть слугувати поліграфічні форми; що використовуються для офсетного друку;

7) підвищення та пониження адгезії між поверхнями в залежності від способу нанесення колоїдного кремнезему. Це знаходить застосування при обробці поверхонь, наприклад, органічних плівок, скла та металів;

8) використання в якості компоненту: а) для створення тонких тугоплавких, безпровідних плівок на електропровідних поверхнях, наприклад, при обробці металічних пластинок на безпровідних матеріалах, наприклад, при отриманні графітових покриттів на папері;

9) Використання в якості агентів, що викликають формування попередніх зв'язків, згущувачів і наповнювачів в органічних полімерних матеріалах, що забезпечується безпосереднім зв'язуванням полімерних ланцюгів з рівномірно роз приділеними колоїдними частинами кремнезему. Це знаходить застосування при отриманні, наприклад, штучної шкіри, виробів із пінного латексу, еластомерів;

10) використання в якості агента для полірування кремнієвих пластин;

11) Надання системам певних поверхнево-активних властивостей: флокулюючих, коагулюючих, диспергуючих, стабілізуючих, емульгуючих, суспензійних, надання антипірин них властивостей;

12) Регуляція в'язкості системи;

13) Утворення адсорбційних плівок на поверхні, отримання оптичних ефектів;

14) Використовується в фотографії в якості компоненту в багатошарових плівкових системах;

- 15) Застосування в біологічних дослідженнях, відповідних середовищ в дослідженнях методом центрифугування;
- 16) отримання реакційно здатного кремнезему.

Приготування каталізаторів, силікагелів, адсорбентів.

Процес приготування кремнеземвмісних матеріалів із колоїдного кремнезему, а не із силікату натрію мають наступні переваги, пов'язані з легкістю сполучення колоїдного кремнезему з іншими компонентами каталізатора, мінімальною процедурою промивання для видалення небажаних солей та можливостей отримання більш пористої однорідної структури за рахунок формування гелю з відносно великих однорідних колоїдних частин. Перевагою приготування основного каталізатора із сферичних частин колоїдного кремнезему, розміщених в щільно упаковану систему, що при підвищеній температурі маса каталізатора не може легко стискатись і розширюватись, або ж спікатись, і таким чином, однорідні пори, утворені між однорідними частинами з однотипною упаковкою, забезпечують постійне значення питомої поверхні і високу ступінь каталітичної активності.

Маатман і Пратер обговорили отримання із колоїдного кремнезему каталізатора з однорідним розподілом необхідних для каталізу компонентів, створеного на основі силікагелю. Важко досягти однорідного розподілу шляхом просочування попередньо таблетованого гелю розчином каталізатора. Золь кремнезему, що містить солі металів, може бути висушений розпиленням або виморожуванням з утворенням невеликих сферичних частин гелю, котрі при потребі можна знищувати до потрібної ступені. Золь можна перетворити в тонко дисперсний порошок шляхом диспергування в органічному розчиннику, що частково змішується з водою, гелеутворення кремнезему і відгонку рідкої фази.

Після того як каталізатор був осаджений на частинках кремнезему, для підвищення міцності можна осаджувати і висушувати силіцієву кислоту [114].

Каталітичній активності частин колоїдного кремнезему, що додається до дизельного палива, пояснюється можливість попередження утворення забруднення.

Наповнення хроматографічних колонок проводиться з застосуванням багатошарового способу. З ціллю досягнення найбільшої ефективності хроматографічних розділень необхідно так заповнити колонки, щоб з'явилася невелика поверхня і невеликий об'єм пор адсорбенту при мінімальній товщині останнього. Такого результату вдалося досягти Кіркленду, котрий осаджував декілька шарів кремнеземних колоїдних частин на поверхні скляних шарів і тим самим отримав однорідну пористу плівку. Процеси дифузії в такій плівці протікають швидко. Відсутність пор в самих шарах відмежовує можливість появи повільної дифузії при хроматографічних вимірюваннях. Структура і застосування набивок для хроматографічних колонок було описано в ряду статей відомих авторів [115,116].

Використання колоїдного кремнезему в неорганічних речовинах для зв'язування і згущування.

Одним із порівняно давно запропонованих способів застосування колоїдного кремнезему, що отриманий із силікату натрію йонним обміном, було його використання для підвищення міцності керамічних цементів. При подібного роду застосування колоїдний кремнезем діє при звичайній температурі як зв'язуючи і загущуючи речовина, наскільки він перетворюється в твердий гель. Ефективність цементів знаходиться в прямій залежності від міцності гелю.

В деяких випадках колоїдний кремнезем використовувався завдяки своїй високій хімічній активності. Так, коли порошок скла покривається колоїдним кремнеземом, то його можна формувати. При нагрівання кремнезем плавиться в склі тому утворюється твердий спечений виріб [117]. Міцність при додаванні колоїдного кремнезему в якості зв'язуючого компоненту, очевидно, посилюється при зануренні системи в спиртове середовище та утворенні суміші з етилсилікатом [118]. В тому випадку, коли

необхідно використовувати колоїдний кремнезем як зв'язок для кремнеземного порошку, що міцніші зв'язки будуть утворюватися при нижчій температурі розклування, що досягається додаванням до золю кремнезему борної кислоти (1-5 %) з ціллю пониження температури спікання. Співвідношення колоїдного кремнезему і кислих фосфатів полівалентних металів проводять при нагріванні до утворення міцних зв'язків, внаслідок того, що появляється певна кількість сполук кремнезему з фосфат-йонами. Однак при високій температурі у фосфатів, як правило, виникає пониження міцності.

Підвищена міцність зв'язків в керамічних виробих досягається за рахунок використання суміші, що складається з первинного кислого фосфату алюмінію та колоїдного кремнезему, при їх додаванні до тонко дисперсних тугоплавких порошків цирконію, оксиду цирконію або оксиду алюмінію [119]. В результаті реакції P_2O_5 з кремнеземом при відносно низькій температурі утворюється висока міцність зв'язків в тугоплавких композитах. Золь кремнезему може змішуватися з фосфатом амонію або з іншими первинними фосфатами при відносно низьких значеннях рН, а такий золь при мінімальних його кількостях знаходить застосування в якості зв'язуючи речовин для тугоплавких порошків. Згідно з даними Лі, зв'язуючи властивості колоїдного кремнезему покращуються за рахунок додавання розчинного силікату амонію, такого наприклад, як силікат тетраметиламонію, котрий в достатній мірі є лужним, щоб взаємодіяти з колоїдним кремнеземом, коалесценцією в цементуючій структурі. Рейтер показав можливість типового застосування колоїдного кремнезему в якості зв'язку для тугоплавких частин з ціллю отримання вогнетривкої кераміки. Автор описав здатність відливати в форму суміш колоїдного кремнезему і подрібнених в порошок зерен разом з агентом же латинізації, щоб викликати згущування суміші. Мазіяускус пропонував огляд робіт, що знайшли застосування 1958 року пр. Використанні колоїдного кремнезему в

керамічних виробів. Інші зв'язки в подібних керамічних речовинах утворюються при порівняно низьких температурах.

Шоун приготував гелі кремнезему, що володіли високою міцністю, з суміші силікату калію та колоїдного кремнезему. Такі компоненти можуть мати високу міцність зв'язків в тих випадках, коли допускається присутність невеликих кількостей солей калію.

Використання колоїдного кремнезему для формування тугоплавких виробів.

Тугоплавкі вироби різних типів готувалися з чистого кремнезему або при використанні кремнезему в якості зв'язку для керамічних частин. Бергна описував виготовлення прозорих брусків, які подібні до брусків з «плавленого кварцу», шляхом гарячого пресування (при 1200 °С та тиску 140 кг/м² на протязі 5 хв) чистого кремнеземового порошку з додаванням отриманого розпиленого сушкою колоїдного кремнезему.

Бергна і Сімко за рахунок ущільнення і спікання попередньо очищеного і висушеного розпиленням колоїдного кремнезему отримали непрозорі вироби, які були схожі на вироби з «плавленого кварцу», але мали в два рази більшу міцність при поперечному розриві. Такого результату було досягнуто утворенням у виробів циліндричних або тунелеподібних пор, які були наче «обмежувачі пор». Така нова, раніше не існуюча структура з'явилася в процесі ущільнення сферичних гранул гелю кремнезему діаметром 1 мкм.

При пресуванні, перед тим як вся маса піддається обпіканню, залишаються мікропори між гранулами. Всередині сферичних гранул первинні частини колоїдного кремнезему повністю спікаються, утворюючи непористий кремнезем, тоді як між сферами залишаються макропори, що залишають зв'язану тримірну сітку каналів, які не повністю скорочуються в процесі спікання всієї маси. Такі вироби мають густину, рівну 91-99 % розрахованої. Якщо ж температура підвищується до такої точки, коли всі макропори повністю скорочуються, і при цьому досягається 100 %-а

розрахована теоретично густина матеріалу, то міцність виробу падає до міцності звичайного плавленого кварцу.

Сформовані вироби з чистого кремнезему можуть готуватися в результаті спікання міцного і густого гелю кремнезему, що складається з суміші силікату калію і силікату натрію, як це описував Шоуп. Тугоплавкий матеріал готується змішуванням колоїдного кремнезему і основного хлориду алюмінію, взятих в таких відношеннях, щоб утворити муліт. Використовуючи колоїдний кремнезем в якості зв'язку для мулітового порошку, формують мулітові вогнетривкі вироби при 1300 °С. Подібним способом вогнетривкі вироби із силіманіту отримують в результаті зв'язування силіманітного порошку сумішню колоїдного кремнезему і основного хлориду алюмінію, що діє на порошок як зв'язків компонент. Для отриманого виробу вся маса піддавалася обпиканню при 1300-1400 °С [120].

Металічні вироби, що не відносяться до кераміки і формуються при звичайних температурах, можуть готуватися із металічних порошків з додаванням колоїдного кремнезему і латексу в якості зв'язуючої суміші. Коли колоїдний кремнезем змішують з частинами тугоплавкого порошку і така суміш відливається в форму, то при цьому керамічна частина може осідати і сегментуватись. До того ж по мірі висушування всієї маси колоїдний кремнезем буде мігрувати до поверхні межування з водою і тому внутрішня частина залишатиметься позбавленою від зв'язуючих речовин. У зв'язку з цим, як правило, необхідно приймати міри, щоб гель кремнезему залишався всередині маси, або ж потрібно створювати умови для розвитку тиксотропії, яка попереджає міграцію колоїдного кремнезему. Це досягається шляхом регулювання рН до області значень, де проходить застигання на протязі відомого періоду часу, або ж додаванням агента, що здатний загальмувати процес гелеутворення. Таким компонентом може бути сіль кремнійфторводневої кислоти, яка повільно виділяє HF. Іншим підходом може бути додавання порошкоподібного силікатного скла лужних металів, яке буде повільно розчинятися і викликає процес гелеутворення.

Використання колоїдного кремнезему як зв'язуючої речовини для волокон.

Неорганічні зв'язуючі речовини для неорганічних волокон готуються безпосередньо диспергуванням глини в колоїдному кремнеземі з подальшим підкисленням до рН 3,5 та додаванням солі алюмінію, наприклад, формиату. Блок, виготовлений з ізоляційних скляних волокон, що зв'язані з відповідним складом, залишаються найкращим матеріалом при підвищених температурах. Суміш колоїдного кремнезему та полівінілового спирту запатентовано як зв'язуючі суміш при отриманні ізоляційного матеріалу із скляних волокон, причому такий матеріал залишається в'язким навіть після того як, полівініловий спирт випалюється. Колоїдний кремнезем може притягуватися до неорганічного волокнистого матеріалу в результаті введення позитивно зарядженого крохмалю в колоїдний кремнезем. Таким чином, покращується зв'язування суміші, що містить азбестові та алюмосилікатні волокна. Жаростійкий відбиваючий ізоляційний матеріал готується за рахунок зв'язування волокнистого титаніту калію з сумішшю з латексу і колоїдного кремнезему.

Колоїдний кремнезем знаходить застосування в якості зв'язуючої речовини при отриманні матеріалів із високо жаростійкого алюмосилікатного волокна [121]. Для того, щоб підтримувати рівномірний розподіл зв'язуючі речовин використовується акриловий полімер [122]. Моор змішував колоїдний кремнезем з різними видами латексу, який коагулював, після того, як зв'язуючі речовини взаємодіяли з волокнами. Надавати міцності і жорсткості органічним листовим волокнистим матеріалам, а також листам паперу можна додаванням колоїдного кремнезему [123]. При виготовленні формаційного паперу, який використовується для рифлення його жорсткість підвищується за рахунок просочування колоїдним кремнеземом. Додаванням від 1 до 5 % колоїдного кремнезему до певного виду та паперової маси надає паперу міцності та жорсткості. Небажаною властивістю поліамідних волокон є розщеплення і розшарування в значній мірі може усуватися шляхом

просочування колоїдним кремнеземом. Шкіра здатна розбухати і ущільнюватися після поглинання колоїдного кремнезему.

Використання колоїдного кремнезему для вогнетривких покриття.

Основним застосуванням колоїдного кремнезему як це показано в ряді відповідних патентів, являються захисні покриття, що наносяться для надання протидії ефектам, що викликають ерозію, що спостерігається при дії розплавленої сталі на «піддон» і на основі форми і сприяє вилученню сталевого залишку. В склад покриттів, нанесених на піддон входять тонко подрібнене аморфне кварцове скло та колоїдний кремнезем. Однак, у зв'язку з виділенням газоподібного водню з домішок, що містяться в розплавленому металі, проблема захисту ускладнюється. Тому в склад покриття додається також певного вмісту водорозчинний барвник. Подібні інгібітори, крім того, перешкоджають виділенню водню з суспензій тонко дисперсних металів, таких, як цинк, та проникненню водню в зв'язуючи речовину – колоїдний кремнезем. Покриття являє собою концентровані шлами, що складаються з точно відібраного по розміру тугоплавкого порошку, що перемішаний з концентрованим золем кремнезему, що зазвичай має розмір колоїдних частинок 10-15 нм в діаметрі. Цей склад має бути таким, щоб при розпиленні на гарячий піддон він би миттєво тверднув та дегідратував, при чому утворювалося би щільне, добре зв'язане покриття. Для більшої міцності Снайдер [124] запропонував використовувати силіцієву кислоту з низькою молекулярною масою (менше ніж 90000). Згідно з Поллардом стабілізатор дисперсії, який додається для попередження осідання тугоплавких зерен, що знаходяться в зв'язуючих речовинах – золі, має позитивну дію. Автор запатентував «Xanthomonas» – гідрофільний колоїдний кремнезем, який поступав на ринок разом з згущувачем під назвою «Kelzan». Інший склад був запатентований Кеффотом і Баєром. Рушер описував ще складніший склад, який він використав в якості загущувача, агента проти виділення газу адгезійних промоторів, змочуючи реагентів та інших типових удосконалених

добавок, які застосовуються для такого достатньо спеціалізованого виду продукції.

Використання колоїдного кремнезему для лиття металів.

Колоїдний кремнезем уже достатньо давно застосовується в ливарному виробництві. Один із важливих аспектів його застосування є використання в якості зв'язуючої речовини при виготовленні вогнетривких форм для точного промислового лиття. Застосування почалося 1945 року, коли вперше став доступним колоїдний кремнезем. Колінз запропонував пластичну суміш для виготовлення вогнетривких форм, яка включала в себе вогнетривкий наповнювач, водяний колоїдний кремнезем разом з невеликою кількістю агента, що є промотером гелеутворення. Клохерті і Емблем визначили застосування золей кремнезему в цій області. Рейтер запатентував основну ідею використання колоїдного кремнезему в якості зв'язуючої речовини в подібного роду суміші, кількість електроліту в яких регулюється, щоб каталізувати процес гелеутворення.

Емблем, Маунфорд і Морелі розробили складну суміш, яка включає колоїдний кремнезем в якості зв'язуючої речовини для подібних сумішей, які використовуються при виготовленні внутрішньої оболонки форм, що призначені для точного промислового відливання.

Технічні статті з питань про використання золі кремнезему при виготовленні форм були опубліковані Емблемом [125].

Було опубліковано різні патенти, що охоплювали питання нанесення воскових матриць для відливання, що змішувалися з золем кремнезему та кислотою; нанесення покриттів концентрованим золем в суміші підкреслений спирт – вода; використання барвника в шарі з шламу, котрий дає забарвлення після висушення покриття, застосування оксиду алюмінію, який покриває золь кремнезему.

Швидке нарощування керамічної форми навколо воскової ливарної форми здійснено Баєром, Моором і Рішером за допомогою способу котрий не потребує висушування системи після кожного нанесення шару. Готувалися

дві суспензії, які містили такий керамічний порошок, як церком, при чому в одній суспензії порошок знаходився в концентрованому стабілізованому лугом золі колоїдного кремнезему, а в другій — в позитивно зарядженому, покритому оксидом алюмінію колоїдному кремнеземі. Форма для лиття позмінно занурювалася в зазначені суміші, при чому кожна суміш викликала коагуляцію і гелеутворення в іншій. Позитивно заряджений шлам може стабілізуватися таким комплексоутворюючим реагентом як лимонна кислота [126]. Інші методи включають позмінне занурення форми в керамічні шлами колоїдного кремнезему або силікату натрію, а основну сіль алюмінію використовують або як коагулянт, або ж як полі катіонний агент. Формові стержні для ливарних форм можуть готуватися з додаванням колоїдного кремнезему в якості зв'язуючої речовини для формування суміші і кремнеземного порошку наряду з додаванням агентів застигання та змочування.

Використання колоїдного кремнезему, як добавки до різноманітних матеріалів. Деякі види оздоблювальних матеріалів, наприклад, гіпс, можуть складатись з додаванням колоїдного кремнезему, що містить воду. Це дозволяє отримувати високоміцні зліпки. Однак експериментальні дослідження показують, що колоїдний кремнезем не може входити до кальційвмісних цементних сумішей, які виявляються надто лужними, оскільки під взаємодією кальцію за високих значень рН кремнезем починає перетворюватись на студень. У портландцементі це викликає розтріскування, але пісок або волокна можна покривати колоїдним кремнеземом, щоб передбачити міграцію шкідливих домішок або розчинених речовин у такий цемент.

Вогнестійкий термоізоляційний матеріал низької густини може зв'язуватись з колоїдним кремнеземом. Одним з видів такого матеріалу є піна, що формується. Вона складається з розчинного силікату та колоїдного кремнезему, причому вспінювання досягається за рахунок додавання катіонної ПАВ. В піну можна включати поліалкілсилоксан для покращення

водостійкості. Іншим поширеним матеріалом є перліт, з'єднаний з розчинним силікатом і колоїдним кремнеземом. Цей матеріал особливо придатний як замітник азбестової ізоляції на сталевих трубопроводах [127]. При додаванні аміаку до 45 %-го золю кремнезему утворюється пластичний гель, що переміщується з перлітом, після чого матеріал висушується. Такий спосіб дає можливість отримати міцні вироби [128].

З ціллю формування абразивних частинок алмазний порошок зв'язується у гранули більшого розміру додаванням колоїдного кремнезему; алмазний порошок, суспендований у 30 %-му золі кремнезему, вводиться у переміщуваний 2-етил-1-гексанол; потім порошок занурюється у бутанол. Завдяки цьому способу утворюються гранули кремнезему із вбудованими в них алмазними частинками. Для надання твердості такі гранули спікають при 500 °С.

Використання колоїдного кремнезему для підвищення ефекту тертя

Високий коефіцієнт тертя, такий, який спостерігається між поверхнями наждачного паперу, однак, без видимої шорсткості, може бути отриманий, за умови використання різних поверхонь з нанесеним на них колоїдним кремнеземом. Одним з перших застосувань колоїдного кремнезему, що вже давно застосовується у великих масштабах, виявилось додавання його у мастику, що містить віск і використовується для натирання підлоги, для того щоб зробити її менш слизькою. Пауерс та Харрісон [129] використали колоїдний кремнезем для обробки неміцно прилягаючих волокон перед процесом їх прядіння, щоб понизити ефект ковзання та підвищити границю міцності на розтяг.

Було опубліковано велику кількість патентів, що стосуються специфічних складів або умов використання колоїдного кремнезему з волоконними тканинами для покращення їх фрикційних властивостей [129]. Достатньо високий коефіцієнт тертя утворюється, коли колоїдний кремнезем з нанесеним на нього ПАР типу катіону четвертинного амонію

використовується для обробки текстилю. Внаслідок подібних ефектів колоїдний кремнезем знайшов також застосування при обробці шерсті [130].

Інше застосування – нанесення кремнеземного покриття на органічне волокно, коли нитка повинна піддаватись піролізу з ціллю формування нової хімічної структури, але у цьому процесі температурної дії на протязі визначеного періоду таке волокно необхідно підтримувати механічно, по мірі того як воно проходить крізь пластичний стан. Бернетт та Загер покривали поліакрилонітрильні волокна колоїдним кремнеземом, щоб забезпечувати їх механічну силу до тих пір, поки у процесі нагрівання волокно набуває нового стану – структури з поперечними зв'язками, здатну самостійно підтримувати необхідну механічну міцність. Завдяки покращеним фрикційним властивостям волокон тканини утворюються більш міцними до стирання. Для використання до волоконних тканин пірогенний кремнезем попередньо диспергується у воді з додаванням ПАР. Завдяки нанесенню кольорових оксидів металу з додаванням колоїдного кремнезему і з наступним нагріванням для надання такому покриттю міцного зв'язування з основою попереджається ефект проковзування скляних волокон і одночасно набувається стійке зафарбовування поверхні волокна. Щоб не допускати проковзування ниток у вузлах при приготуванні риболовецьких сіток з найлону, на такі вузли наноситься суміш, що містить колоїдний кремнезем з додаванням $\text{CH}_3[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4]\text{Si}(\text{OEt})_2$ та води.

Необхідність збільшення тертя між наповненими паперовими мішками, що складені в кузові вантажівки, є очевидною для водія, у практиці якого зустрічаються випадки, коли його вантаж переміщається до одного борту. Уілсон підвищив фрикційні властивості паперових контейнерів колоїдним кремнеземом, після чого наповнені паперові мішки не ковзали при русі автомобіля. Коли стали використовувати колоїдний кремнезем при обробці паперу, що йде на виготовлення паперових контейнерів, то виникла проблема контролю за нанесенням кремнезему на папір. Тернер використовував безбарвний лактонний склад, який розпилював на папір; при

цьому у присутності колоїдного кремнезему папір набував голубого кольору. Фірма National Cash Register Co., використовуючи той самий тип реакції, яка робить можливим використання паперу, «що не реагує на вуглець», розробила систему копіювання. Безбарвний лактоновий барвник не дає синього забарвлення з целюлозою, але при контакті з папером, на поверхню якої нанесені частинки колоїдного кремнезему або глини, що несуть водневі йони, утворюється контрастне синє забарвлення. Безбарвний лактоновий барвник може також знайти використання для розробки способу таємного друку на поверхні паперу з нанесеним на неї колоїдним кремнеземом. додавання до золю кремнезему деякої кількості тонкодисперсної глини, а також антипінної присадки та змочуючого реагенту підвищує фрикційні властивості крафт-паперу при обробці його такою сумішшю. Воссос запатентував використання великих за розміром (до 60 нм) частинок колоїдного кремнезему. Було складено рецептури, які при змішуванні колоїдного кремнезему з поліетиленглікольдіолеатом, гліцерином і глутаральдегідом надавали паперу відмінні властивості, що попереджають її ковзання. Для того щоб колоїдний кремнезем міг використовуватись в якості згущувача паперу при одночасному зберіганні великої кількості кремнезему, його водний колоїдний кремнезем загущується шляхом додавання до нього диспергуючого агента, що являє собою кремнеземовий порошок з низькою густиною. Флетчер показав можливості використання та характеристики подібних покриттів, що використовуються для видалення ефектів ковзання паперу.

Колоїдний кремнезем покращує тяглові зусилля локомотивів, особливо коли на рейках присутні масляні плівки. Рецептури сумішей, що наносяться на рейки, включають колоїдний кремнезем, що вводиться у органічний розчинник, який змішується з водою, та змочувальні реагенти.

Ковзаючі деталі клавіатури музичних інструментів можуть оброблятися колоїдним кремнеземом для того, щоб підвищити «площу стикання» та зменшити проковзування пальців. Якість поверхні креслярської

плівки з поліетилентерифталату покращується у відношенні здатності сприймати олівець та чорнила при використанні колоїдного кремнезему. Точно так само поліолефінова плівка або папір, вкритий поліолефіновою плівкою, добре сприймають чорнила в результаті використання колоїдного кремнезему поряд з додаванням розчинного у кислоті плівко утворюючої речовини [131].

Застосування колоїдного кремнезему для поверхні, що не піддаються забрудненню

Плівка колоїдного кремнезему, нанесена на поверхню волокон, наприклад, на волокна килимових покриттів, значно знижує захоплення забруднюючих частинок і надає чистішого зовнішнього вигляду килиму після обробки порохотягом. Потрібно було, щоб колоїдний кремнезем створював гладеньку плівку, що міцно тримається волокна, до якої не повинні би прилипати частинки бруду, особливо у зв'язку з необхідністю заповнення прогалін та щілин на поверхні волокна, котрі в іншому випадку заповнювалися б темними частинками забруднень. Схожі ефекти спостерігались на пофарбованих поверхнях, на синтетичних пластмасових тканинах, віконних шторах та шпалерах. Такий спосіб використання колоїдного кремнезему було запатентовано Коговановим і Фредерічі. Флоріо і Рейналд повідомили про переваги застосування двох колоїдних оксидів металів одночасно. Для підвищення адгезії колоїдного кремнезему до волокон було запропоновано додавати в препарат розчинний фосфат алюмінію [132].

Рошер і Етс описали теорію заповнення колоїдним кремнеземом субмікроскопічних поверхневих нерівностей, які є, наприклад, на розфарбованих поверхнях. щоб знизити ступінь забруднення гідрофільної поверхні, такої, як поверхня оббивної тканини, надати їй гідрофільні властивості і стійкість проти забруднень, поліметилсилоксанове масло змішують з колоїдним кремнеземом, використовуючи в якості емульгатора металічне мило. Такою сумішшю обробляють тканину після чого її висушують. Золь кремнезему з покращеними властивостями для отримання

покриттів, що захищають тканину від забруднень, отримують підкисленням колоїдного кремнезему і додаванням невеликої кількості алюмінієвої солі мурашиної кислоти, що міцніше зв'язує кремнезем з волокнами. Щоб знизити жорсткість, а також покращити стійкість проти забруднень, можна використовувати комбінований склад з колоїдного кремнезему і колоїдних частин глини, такої, наприклад, як монтморіллонгіт.

Навіть металеві поверхні можна обробляти шляхом адгезії вуглецевої сажі, що підвищує їх стійкість проти забруднень. Металеві смужки в жалюзях покривають колоїдним кремнеземом, нагрівають до 120 °С після чого полірують тальком. Препарат для швидкої очистки килимів складається з колоїдного кремнезему та діатомової землі [133].

Для отримання волого- і брудостійких покриттів для тканин передбачається їх обробка колоїдним кремнеземом і метакрилат-хромхлоритом марки Volan (торгова марка фірми E. I. du Pont de Nemours and Co.) разом з 1,1 – дегідроперфтороктановою смолою, поліетиленгліколем, гліюксалем та ацетатним буферним розчином в змішаних спиртах. Після висушування при 150 °С тканина володіє високою стійкістю проти забруднень. В тому випадку, якщо обробляють такий матеріал, як нейлон, з ціллю надання йому брудовідштовхуючих властивостей та попередження статичних електричних зарядів, перевага надається позитивно зарядженим частинкам оксиду алюмінію, що покриті шаром кремнезему.

Застосування колоїдного кремнезему для отримання гідрофільних поверхонь

Кремнезем – один з небагатьох речовин в природі, що здатні повністю змочуватися водою. Він стає гідрофільним лише тоді, коли покривається багатозарядними йонами металів або органічними основами. Змочуваність пісків морських поверхонь, що спостерігається, підтверджує, що поверхня кремнезему має гідрофільний характер.

Здатність поверхні змочуватися водою важлива для друку поліграфічним способом, коли надрукована поверхня, що містить масляні

чорнила, повинні бути гідрофобними і змочуватися чорнилами, а недруковані поверхні, що можуть змочуватися водою, мають бути постійно гідрофільними і стійкими до поступового нашарування масляних чорнил. В цій області опубліковано багато патентів. Перенос масла, що використовується при друці, попереджається розбризуванням колоїдного кремнезему. Гідрофільна природа друкованих форм, що використовується для «плоского друку» для тиражування газет, підтримується або відновлюється за рахунок використання колоїдного кремнезему [134]. Новий тип лотографічної друкованої форми запатентована Марроном: гідрофільна плівка колоїдного кремнезему утримує дисперсню, речовину, що поглинає чорнило, яке виділяється на поверхні під тиском або при нагріванні для утворення зон друку. Аналогічна дія передбачається при офсетному плоскому друку.

Кенні показав цінність водних оксидних колоїдних систем для змочування гідрофобних поверхонь водою. Він, заявив, що деякі такі системи можуть змочувати будь-яку з відомих гідрофобних поверхонь без будь-яких хімічних реакцій. Однак Айлер виявив, що змочування з використанням золю кремнезему проходить на деяких гідрофобних поверхнях тільки при низьких значеннях рН та при оптимальному розмірі частинок кремнезему. Після того як досліджувану поверхню змочували золем, промивали і висушували, ця поверхня змочувалась повторно лише тому, що на ній залишався адсорбований моношар кремнеземних частин, зв'язаних з поверхнею. Вид зв'язку залежить від різновиду гідрофобної поверхні. Наприклад, металева поверхня, яка є гідрофобною внаслідок адсорбованої плівки, що складається з жирних кислот, стає гідрофільною в результаті того, що кремнезем заміщує деяку частку жирних кислот і являється зв'язаними з оксидною поверхнею плівкою металу. Поверхня буде залишатися гідрофільною до тих пір поки на ній в достатній кількості розміщені частинки кремнезему. таке явище має місце головним чином при нейтральному середовищі або низьких значеннях рН і прискорюється в присутності здатних до змішування з водою органічних

розчинників (наприклад, спирту), котрі допомагають видаляти жирну кислоту.

З іншої сторони, органічні полімерні плівки, такі як поліефір або поліамід, виявляються гідрофобними, оскільки полярні групи зазвичай направлені всередину, що не дозволяє утворюватися взаємним водневим зв'язкам. Коли ж вводиться золь кремнезему при рН 2-4, то амідні зв'язки або кінцеві аміногрупи, якщо вони є, повертаються назовні та утворюють водневі зв'язки з кремнеземом. В випадку поліефіру колоїдний оксид алюмінію виявляється найкращим змочувальним реагентом, так як він вступає в реакцію з карбоксильними кінцевими групами. на поверхні політетрафторетилену в реакції беруть участь карбоксильні кінцеві групи фторкарбонового ПАР, що зазвичай застосовується в емульсійній полімеризації, що забезпечують змочування колоїдними оксидами. Грот заявив, що для того щоб пористу гідрофільну мембрану з політетрафторетилену, колоїдний кремнезем варто вводити на поверхню для того, щоб забезпечити провідність йонів через пори.

Застосування колоїдного кремнезему для модифікування адгезійних поверхонь

Коллоїдний кремнезем можна використовувати на різноманітних поверхнях з ціллю підвищення їх адгезії по відношенню до інших речовин (фактично шляхом огрубіння поверхні, якщо введений кремнезем являється прищепленим з поверхні), або ж з метою зниження адгезії в інших випадках безпосереднім утриманням на відстані здатні до «злипання» поверхні.

Підсилення адгезії Якщо частинки кремнезему міцно щеплені з поверхнею або включені в поверхню, то субмікроскопічні нерівності і полярність такої поверхні зростає і адгезія іншої речовини зазвичай покращується. З іншої сторони, якщо кремнезем присутній у вигляді рихлого, незв'язаного покриття або ж кремнезем використовується у суміші з силоксаном або з фторвуглецевим полімером, то адгезія іншої речовини знижується.

Частини кремнезему включають в поверхню поліетиленової плівки, щоб покращити адгезію покриттів термопластичних полімерів. Поверхня фторвуглецевого полімеру стає зцементованою в результаті нанесення покриття, що складається з суміші диспергованого політетрафторетилену та колоїдного кремнезему, та наступного нагрівання такої поверхні при температурі вище 500 °С на протязі декількох хвилин. На пергаментному папері, його використовують для розділення невулканізованих листів гуми, адгезія, як це вимагається за умовами, повинна відбуватися лише на одній стороні паперу, але не на іншій. Тому один бік паперу обробляють колоїдним кремнеземом з концентрацією 0,2-2,9 г/м² поверхні і цим боком накладають папір на листи гуми, який прилипає до гуми після чого таку резину можна складати в рулони при її зберіганні [135].

Плівка поліетилену міцно прилипає до паперу при нагріванні, якщо папір був покритий шаром колоїдного кремнезему.

Покриття, що складаються з політетрафторетилену з додаванням силікату лужного металу та колоїдного кремнезему, володіє покращеними адгезійними та електроізоляційними властивостями, особливо при нанесенні на металічні поверхні.

Адгезія фарбованих поверхонь на скляних волокнах покращується шляхом початкової обробки волокон колоїдним кремнеземом і їх нагріванні при температурі дещо нижчій температури плавлення [136]. Колоїдний кремнезем також додається до клеїв, а спресований з смолою, використовується в якості зв'язуючого, може застосовуватись для отримання шаруватих целюлозних тканин [137].

Колоїдний кремнезем разом з щавелевою кислотою наносився та «спалювався» на поверхні заліза та сталі перед формуванням хімічного покриття з оксалату або фосфату. Цей вихідний продукт, що складається з оксалату та реакційно здатного кремнезему, вірогідно, піддавався піролізу з утворенням ділянок міцно зв'язаного кремнезему та силікату заліза, які потім закріплювали хімічне покриття. З ціллю забезпечення підвищеної адгезії до

органічних полімерів кремнеземне покриття на металічній основі готується шляхом змішування колоїдного кремнезему з розчиненням амонієвої солі карбоксильного полімеру при рН 6,5 з наступним накладанням суміші в вигляді плівки на поверхні чорного металу. Після висушування завдяки органічному полімеру зводиться до мінімуму утворення сітки тріщин на такому кремнеземовому покритті. Може бути використана альгінова кислота. Хромова кислота використовується для формування інгібуючої протикорозійної плівки на поверхні цинку або оцинкованого заліза. Плівка з покращеними властивостями для більш надійного захисту від корозії з хорошою адгезією яскравих покриттів утворюється при змішуванні колоїдного кремнезему з розчином $H_2Cr_4O_4$ [138]. Можливо хромова кислота утворює суміш гідратів Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , у якій кремнезем здатний коагулювати та відкладатись на поверхні. Адгезія політетрафторетилену на металічній поверхні кухонного посуду покращується шляхом включення колоїдного кремнезему у вихідне покриття. В поліефірному скловолокні прошаркові адгезія між смолою і скловолокном може бути підвищеною в результаті змішування колоїдного кремнезему зі звичайним ненасиченим алкіламіносиланом, який являє собою речовину для оббивних покриттів. при цьому поверхня покривається частинами колоїдного кремнезему, на яких є реагуючі з полімером поверхневі групи. Елмес стверджує, що введення в скловолокнистий шинний корд важкого складу з колоїдного кремнезему в суміші резорцином – формальдегід з додаванням полібутадієн стиролом – 2 – вінілпіридину, дає можливість отримати адгезію корду з сумішами з натурального і синтетичного канчуків [608]. Саката і Танака [609] повідомили, що отримано чотирикратне підвищення адгезії поліефірного шинного корду до сумішей з натурального та синтетичного каучуку, якщо такий корд попередньо обробляється хлорфенолом, а кремнезем в дисперсному вигляді додається в каучук перед його вулканізацією.

Введення 2,6 % колоїдного кремнезему в поліолефінову смолу перед полімеризацією з подальшим травленням з ціллю виділення кремнезему на

поверхні формованого виробу дозволяє покривати такий полімер металом за допомогою електролізу [139].

Зниження адгезії. Може бути несподіванкою те, що кремнезем може не тільки підвищувати адгезію до поверхні, але і понижувати адгезію між подібними поверхнями. Добре відомо, що додавання невеликої кількості сухого кремнеземного порошку з низькою густиною попереджує спікання гранульованих матеріалів.

Маленькі скляні шари не запилюються в потоці завдяки обробці поверхні сумішшю, що складається з водного колоїдного кремнезему, довго ланцюгової четвертинної амонійної солі, що містить алкільні групи та ізопропіловий спирт.

У Венгрії колоїдний кремнезем введений в перелік засобів для приготування фармацевтичних препаратів, як офіційно затверджений інгредієнт. Завдяки ньому стало можливим готувати різноманітні ліки в диспергованій твердій формі.

При відновленні залізної руди в киплячому шарі частинки руди мають тенденцію до злипання ще до того, як закінчиться процес відновлення. Нанесення кремнеземної плівки на частинки вирішують цю проблему.

Невеликі частинки кремнезему на поверхні поліефірної плівки діють як прокладки. Що попереджує склеювання та злипання плівки. В такому випадку кремнезем може осаджуватися з парів при протіканні реакції між SiCl_4 і H_2O . Злипання листового целофану не відбувається, якщо його поверхня обробляється диспергованим пірогенним кремнеземом у водному розчині поліетилену або кремнеземом, який змішаний з меламіноформальдегідною смолою на стадії її розчинення. Можливо, що спостережений ефект проти злипання матеріалів пояснює, чому колоїдний кремнезем, як відзначив Бретон [140], в охолоджуючих агентах, що застосовується при різанні металів, попереджує можливу зварку стружки та покращує якість поверхні, яка піддається обробці.

Застосування колоїдного кремнезему для композиційного покриття

Органічний склад, що використовується для різних покриттів, з покращеними адгезійними, міцнісними, електричними властивостями та стійкі на протязі довготривалого періоду отримується в результаті додавання колоїдного кремнезему до органічних полімерних дисперсних систем.

В неорганічних покриттях кремнезем може використовуватися як основний компонент або як зв'язуюча речовина в сумішах. Для покриттів, що складаються головним чином з колоїдного кремнезему, проблема заключається в тому, яким чином попереджувати усадку і утворення сітки волосяних тріщин. Практично неможливо уявити, що можна отримати широке кремнеземне покриття, яке не було би пористим. Якщо виходити з подрібненого в порошок «плавленого кварцового» скла з відсортованими по розміру частинками для отримання щільної упаковки і суспендувати такий порошок в мінімально можливій кількості концентрованою золю колоїдного кремнезему, який також має декілька розмірів частинок для щільної упаковки, то можна отримати висушений виріб, який має максимальну міцність і мінімальну пористість, який проявляє мінімальну усадку в процесі подальшого спікання при 1000 °С або навіть вище. Властивість колоїдного кремнезему утворювати плівки покращується шляхом введення дисперсних мікрОВОЛОКНИСТИХ матеріалів в золь, щоб домогтися мінімального утворення сітки волокнистих тріщин. Барбарас стверджує, що доцільним є використання хризотил-азбесту, який в формі коротких волокон може диспергувати до колоїдного стану при введенні його в стабілізовані лугом золі кремнеземом. В цьому випадку утворення волокнистих тріщин також зводиться до мінімуму, та міцність сітки покращується за рахунок додавання деяких водорозчинних полімерів, хоча багато полімерів виявляють шкідливу дію. Було з'ясовано, що желатин [141], здатний полімеризувати циклічні сільфонові амфотерні йони [142] і не викликає гелеутворення агент

флокуляції такої, наприклад, як лінійний вуглеводневий полімер з четвертинними імідазолами в бокових ланцюгах [143] має позитивний вплив.

Утворення сітки волокнистих тріщин також зводиться до мінімуму, якщо покриття повільно утворюється безпосередньо розширенням золю на нагрітій поверхні.

Неорганічне покриття для азбестових панелей може виготовлятися з додаванням колоїдного кремнезему в якості зв'язуючої речовини. Міцне водостійке покриття утворюється при комбінуванні колоїдного кремнезему, гідроксиду літію і силікату калію або ж фосфату лужного металу, глини і пігменту та вся ця суміш спікається в присутності водяної пари. Колоїдний кремнезем, який стабілізований силікатом тетраетаноламонію, приймається як зв'язуюча речовина для оксиду заліза і глинистих пігментів [144]. Термостійкі покриття, необхідні при роботі з азбестом або металами, утворення з колоїдного кремнезему і кислого фосфату магнію, затвердіє при 200 °С [145].

Сталеві робочі поверхні, що знаходяться в гарячих умовах покривають тонко дисперсним порошком металічного хрому, зв'язаного з колоїдним кремнеземом, щоб попередити утворення окалени, якщо метал обробляється гарячою прокаткою при 1090 °С. Коли такі метали як сталь, цинк або алюміній поміщаються в кислий золь кремнезему, що містить цукор, то на металі утворює невелика плівка кремнезему, і після відповідної теплової обробки стійкість металу по відношенню до хімічної взаємодії підвищується. Колоїдний кремнезем відіграє роль захисного покриття при гальванічній обробці сталі.

В тому випадку, коли гарячий метал піддається закалці у воді, швидкість його охолодження висока, але якщо використовується золь кремнезему, то швидкість закалювання металу помітно знижується. У відповідності з цим при подальшому випуску сталі швидкість охолодження можна контролювати, якщо використовувати різні концентрації кремнезему.

Цей факт, без сумніву, зв'язаний з утворенням ізольованого ремнеземного покриття на гарячій металічній поверхні.

Покриття, що запобігають корозії отримують із суміші, що складається із колоїдного кремнезему, сполук 3- або 6-валентного кремнезему і катіонів лужного металу, взятих в певних співвідношеннях з подальшим затвердінням шару.

Дуже тонкий ізоляційний шар може розміщуватися між металевими провідниками в шаруватих багатоканальних провідниках. Золь кремнезему наноситься на найнижчий провідний шар після чого отримується плівка товщиною 10 нм. Операція повторюється декілька разів для того, щоб пори були закриті і верхній провідний шар накладається на такий непровідний, позбавлений пор шар. В кремнеземній плівці можуть бути залишені вікна, якщо потрібна присутність між провідниковими шарами.

Варто наносити ізоляційні покриття на пластини із магнітної сталі, що застосовується в пластинних серцевинах трансформаторів. Робінсон винайшов склад для покриттів, в яких колоїдний кремнезем є зв'язуючою ланкою для вогнетривких матеріалів, таких, наприклад, як оксид магнію. В іншому виді покриття, що призначене для таких самих цілей, використовується колоїдний кремнезем і фосфат амонію, при чому до останнього додають P_2O_5 для проведення реакції з кремнеземом та зв'язування його зі сталлю. Чисте кремнеземне покриття наноситься на сталь додаванням до колоїдного кремнезему желатину в якості тимчасового зв'язуючого компонента в пропорції 1,5:3 частини желатину на 8 частин кремнезему. Цей склад, що накладається у вигляді плівки, після чого може нагріватися до розкладу желатину і на поверхні скла або металу залишається чисте кремнеземне покриття. Покращене зчеплення покриття з металами отримується в тому випадку, коли поверхня металу спочатку покривається плівкою колоїдного кремнезему. При подальшому нагріванні металу на повітрі плівка покращується і утворюється непроникне міцно зчеплене кінцеве покриття, здатне знизити подальший процес окиснення металу при

високій температурі та покращити стійкість проти корозії. Декоративні покриття отримуються на металевих виробах наступним способом: спочатку проводять анодування поверхні в лужному розчині, який містить колоїдний кремнезем, при чому формується дуже тонка, невидима ізоляційна плівка на певних ділянках поверхні, утворюючи нерозрізнений візерунок; потім вводять поверх цього шару блискучий нікелевий електрод завдяки чому вдається проявити невидимі раніше візерунки на оброблюваній поверхні.

Стійкі проти корозії покриття можуть отримуватися, якщо є передбачене подальше нагрівання накладеного на поверхню полімеру для його розплаву або ж перетворення в непроникну плівку. За першим способом на метал наносять суміш з фенольної смоли і колоїдного кремнезему з додаванням поліолефінів, потім суміш розплавляється на поверхні [146]. Четвертинний амонієвий полісилікат (Quram 200), змішаний з акрилетіленовим співполімером і етиламіном, прогрівається на сталій формі при 300 °С, а потім прокалюється при 800 °С в відновлюваній атмосфері і утворює чорне, міцне зчеплене блискуче покриття з хорошими ізоляційними властивостями [147].

Фторвуглеводневе покриття може бути нанесене на метал або на кераміку сумісно з метилцелюлозою та колоїдним кремнеземом для отримання хорошої адгезії. В подібних покриттях для кухонного посуду, як правило передбачено використання колоїдного кремнезему або полісилікату.

Для покриттів, що проводять електричний струм, які потрібно використовувати при підвищеній температурі, в основному застосовують графіт, зв'язаний з колоїдним кремнеземом. Було запропоновано використовувати суміш кремнезему і графіту взятих приблизно в рівних кількостях для отримання провідникової плівки на аркушах паперу або азбесту, через які пропускається електричний струм, що виділяє тепло до 3 Вт на площі 1 см². Електричний опір поверхні складає 1,5 – 150 Ом/см³. Внаслідок автор виявив, що при нагріванні такого покриття при 150 °С на нього може наноситись клей з силікату натрію для склеювання з азбестовим

покриттям без зміни вихідного опору [148]. В тканинах з скловолокна, що використовуються для нанесення типографічних фарб і чорнил, потрібне покриття колоїдним кремнеземом або в вигляді ґрунтового шару, або ж шляхом включення кремнезему в зв'язучу речовину з органосилану для нанесення пігменту.

При багатошаровому покриванні на папері шар колоїдного кремнезему може діяти подібно до резервного шару, що зберігає сполуки, які вступають в реакцію. Так, в чутливих до дії тиску покриттях основний кремнеземний шар отримує солі купруму і нікелю, які вступають в реакцію і надають забарвлення, коли в вище розміщеному шарі під тиском розривається оболонка мікрокапсул, які містять дітіоамідоксин.

Застосування колоїдного кремнезему для покриття на кораблях, танкерах

Спеціальний тип покриттів використовується для сталі, що стикається з сировою нафтою і морською водою, що має місце в морських танкерах, що транспортують нафту. Таке покриття включає неорганічну фарбу. Що містить цинковий порошок, який забезпечує катодний захист від корозії на локалізованій ділянці сталі.

Як вказувалося в деяких раніше опублікованих патентах, в фарбах з великим вмістом цинку важливе значення має кремнеземний компонент. Колоїдний кремнезем вступає в реакцію з тонко дисперсним цинком з утворенням силікату цинку в колоїдній формі. В якому суспендований надлишковий металічний цинк. Нерозчинні у воді зв'язуючі речовини для цинковмісних покриттів готуються змішуванням стабілізованого луґу, колоїдного кремнезему і гідроксиду літію, взятих у відповідних пропорціях. Для запобігання виділення газу з суміші колоїдного кремнезему з цинковим порошком в них вводяться барвники—індигоїдні сполуки. За іншим рецептом передбачається введення полі силікатного розчину четвертинного амонію, розмолотого разом з ксидом пльомбуму, що відіграє роль зв'язуючої речовини для цинку. Деякі проблеми виникають від різноманітних домішок,

що містяться в цинковому порошку, що здатні продовжувати реакцію з навколишнім середовищем системи. Адгезія барвників такого типу по відношенню до сталевій поверхні покращена за рахунок додавання стирол акрилової смоли майже до 2 % в диспергованому вигляді.

Не обростаюча в морській воді водоростями поверхні покрита фарбою для кораблів, що містить оксид трибутилолу, зв'язується з колоїдним кремнеземом та дисперговою смолою при чому поверхня кремнезему перетворюється в органофільну через додавання катіонного ПАР [149].

Застосування колоїдного кремнезему для армування органічних полімерів

Зміцнюючий вплив, який виявляє колоїдний кремнезем в органічних полімерах, плівках і волокнах, змінюється в такому широкому діапазоні, що подібна дія не класифікована. Колоїдний кремнезем включався в поліолефіни [150]. В термопластичні органічні полімери [151]. Поліаміди та в інші типи полімерів. Зміцнення полісилоксанів колоїдним кремнеземом в різноманітних формах здійснюється спеціалізованими технологічними методами. Завдяки співполімеризації колоїдного кремнезему та розчинного поліефірного силікату утворюється міцна водонепроникна маса. Водяні золі кремнезему використовуються в гумовій промисловості в основному для згущування гуми з відкритими комірками, що знаходяться у спіненому стані. Такий кремнезем, що осаджений на стінках пор, очевидно, здійснює фракційну дію, роблячи піну легшою для стискання, і, таким чином, підвищує допустиме несуче навантаження. Введення всього лише 3 % SiO_2 підвищує спротив на натиск приблизно на 90 %. Найкращі результати були отримані з золями кремнезему, що не містять домішок металів та з розміром частинок золю всього лише 1-3 нм в діаметрі у порівнянні з частинками діаметром 8 нм.

Плівка з полівінілового спирту може загустати і переводитися в нерозчинну форму в воді після введення колоїдного кремнезему [152-154]. Твердий матеріал, що придатний для формування, на основі полівінілстиролу

готується з суміші, що містить розчин полімеру та колоїдний кремнезем, з додаванням гліцерину, як пластифікатора. Інші, жорсткіші з високим значенням спротиву удару листи з такого матеріалу отримуються гарячим пресуванням [155].

Застосування колоїдного кремнезему для полірувальний реагент для кремнієвих пластин.

В електронній промисловості пластинні заготовки для напівпровідників, що відрізані від монокристалів кремнію, поліруються до надзвичайно високої степені чистої обробки з використанням у якості полірувального середовища колоїдного кремнезему при високих значеннях рН. Навіть найтонші стандартні абразивні порошки виявляються надто грубими для таких цілей. Уолш і Герцог [156] докладно описують цю проблему. Покращений склад золю кремнезему, запропонований Сірсом, якому вдалось стабілізувати частинки кремнезему проти їх розчинення у лужному середовищі шляхом нанесення на такі частинки покриття, що містить алюмосилікатні аніонні групи. Це дало можливість працювати при значеннях рН 11 або навіть вище з ціллю збільшення швидкості полірування.

Частинки кремнезему дуже високої частоти та діаметром 10-20 нм формувались у результаті гідролізу $(C_2H_5O)_4Si$ в системі: бутанол-вода-амоній. Осаджений кремнезем висушували та диспергували при рН 11 в присутності $(CH_3)_4NCH$ для отримання полірувального реагенту (основа, вірогідно, сприяє ослабленню процесу розчинення кремнезему при високому значенні рН. Частинки кремнезему розміром менше 100 нм, що знаходяться в шламі при рН 10, як вказують автори роботи, загущувались водорозчинним похідним целюлози. Суспензія, що складається з тонких частинок осадженого кремнезему у розчині четвертинного амонієвого силікату при рН 10, також може використовуватися для полірування.

Вплив ПАР

Окура, Гото і Мураї представили огляд, у якому ґрунтовно розібрали питання, пов'язані з флокульованою дією кремнезему. Проблеми коагуляції

при обробці кремнезему у водному середовищі у подальшому були розглянуті в роботі. Не дивлячись на те, що комерційний колоїдний кремнезем виявляє флокуляційну дію, кремнієва кислота, полімеризована у суміші силікату натрію та кислоти, виявляється дешевшою та, відповідно, більш діяльною, якщо тільки вона виготовляється у контрольованих умовах.

Ефект диспергування

Ефекти диспергування та суспендування, зокрема при виробництві емульсійних полімерів, продовжують викликати інтерес. Колоїдний кремнезем використовується в якості диспергуючого агента при виробництві визначеного виду органічних співполімерів, що дає можливість, внаслідок, уникнути використання органічних ПАР або речовин, які викликають зниження поверхневого натягу при диспергуванні. Високе значення поверхневого натягу є визначеною перевагою при нанесенні покриттів методами занурення або у потоці [157]. Емульсійна полімеризація на основі стиролу або акрилових мономерів з використанням колоїдного кремнезему в якості агента суспендування дозволяє уникати використання органічних ПАР, які зменшують термічну стійкість полімеру [157].

Коли колоїдний кремнезем частково покривається адсорбованими катіонними органічними молекулами, він виявляється дуже стійким емульгатором для емульсій масла у воді. Відповідно, деякі ділянки частинок кремнезему залишаються в контакті з водною фазою, тоді як органофільні ділянки (там, де адсорбовані міцели) знаходяться в контакті з фазою масла. Широкий вибір подібних катіонних речовин перераховується в каталогах, є описи їх використання при емульсійній полімеризації органічних полімерів [159].

При мікрокапсулюванні стабілізування емульсії відбувається утворення міцних герметичних плівок навколо кожної краплі. Такі плівки можна отримати, як описує Брокетт, за рахунок сполучення колоїдного кремнезему та желатину. У подальшому доцільно проводити дослідження по взаємодії колоїдного кремнезему або ж з полімерами у катіонній формі, або

ж з катіонними ПАР в масляному середовищі, або ж з полімерними емульсіями та іншими дисперсними фазами у воді, особливо з точки зору утворення систем з високим ступенем стабілізації поверхні розділу фаз.

Миючі речовини можуть бути покращені шляхом додавання кремнезему. При видаленні масла з поверхні колоїдний кремнезем, можливо адсорбується на оксидній плівці, що покриває метал та допомагає витіснити жирні кислоти. Таким чином підкислений золь кремнезему в спирті або в інших здатних до змішування з водою розчинниках, знежирює поверхню металу. Колоїдний кремнезем може заміщувати фосфат у аніонних миючих речовинах, якщо він одержується з силікату натрію та кислоти, що утворює миючу речовину.

Частинки колоїдних силікатів багатовалентних металів, наприклад, частинки глини та азбесту, адсорбують колоїдний кремнезем, додавання якого призводить до покращення таких дисперсій. В'язкість системи, що складається з диспергованих частин азбесту у воді, вдається понизити без використання сильного лугу, подібно до силікату натрію, тільки за рахунок введення кремнезему [160].

Протипінна дія

Механізм, за допомогою якого «неорганічні наповнювачі» виявляють протипінну дію в силіконових рідинах, був вивчений Повічем. Він визначив, що по мірі додавання кремнезему помітно підвищується ефективність цих рідин. Кремнезем не знижує тиску в піні, проте значне поглинання домішок або зміна в'язкості системи виявляється достатнім, щоб викликати ефект. Водний золь кремнезему можна використовувати при його емульгуванні в маслі, при відгонці води. Шляхом проведення реакції кремнезему з полісилоксаном можна гідрофобізувати кремнеземну поверхню. Замість силіконового масла можна використовувати не змочуваний у воді оксіетилен—оксіпропіленовий полімер, до якого разом з емульгатором додається колоїдний кремнезем.

Вважають, що протипінна дія має місце, коли велика гідрофобна частинка потрапляє на стінки кульки. Внаслідок низької адгезії води до поверхні такої частинки, остання діє подібно «дірці» і тому плівка кульки розривається. Глейм, Хентов і Башиков дослідили кінетику руйнування піни. Кулкарні, Годдард і Каннер вивчили механізм антипінної дії кремнезему.

Застосування колоїдного кремнезему для модифікування в'язкості шляхом гелеутворення

Коли необхідно загустити рідини, то зазвичай використовуються рихлі, об'ємні кремнеземні порошки, а не концентровані золі. Так само як кремнезем, що став неполярним в результаті його обробки гідрофобізуючим реагентом, агрегує у воді з утворенням густої маси, так і гідрофільний кремнезем агрегує у неполярних рідинах до стану гелю. Залишковий вміст води допомагає «зацементувати» гідрофільні частинки кремнезему разом в трьохвимірну сітку в масляному середовищі. Уфйтман і Чессек дослідили механізм руйнування гелю шляхом введення визначених добавок. Колоїдний кремнезем загущує сірчаноокислий електроліт в процесі зберігання акумуляторних бактерій.

Порошок пірогенного кремнезему використовується як загущувач в поліефірних смолах, маслах, епоксидних склеюючі речовинах, поліхлорвінілових пастах і у матеріалах, що використовуються для ущільнення [161].

Незвичайний ефект спостерігається, коли частинки кремнезему дисперговані з нейонною ПАР (типу поліетиленоксид) в нафтової рідкій фазі, коли рідина між електродами переміщується, виникає електричний струм і, навпаки, в'язкість суміші підвищується при пропусканні струму.

Застосування колоїдного кремнезему для створення різноманітних оптичних ефектів, кольороутворення, фотографія.

Численні патенти було опубліковано по покриттях, що знижують світло, яке відбивається. В них кремнезем в різноманітних формах осаджується у вигляді тонкого, добре зчепленого з формою шару, зазвичай на

поверхні скляних або пластмасових пластинок та лугу. Покриття, яке отримане з низько гідратованим кремнеземом, було описане в 1945 році. Плівки колоїдного кремнезему осаджуються різноманітними шляхами.

Плівка колоїдного кремнезему на скляній формі послаблює яскраве світло, якщо правильно підібрано товщину плівки. Як описувалося вище, Айлер розробив метод нарощування поліслоїв, що складаються з однорідних по розміру колоїдних частинок, на різноманітних поверхнях до будь-якої бажаної товщини. Було розроблене противідображувальне покриття, що складалося з двох шарів, товщини яких склали одну восьму від довжини світлової хвилі, при чому один шар складався з колоїдного кремнезему, а інший—з фторованого полімеру з показником заломлення 1,3-1,45 [162]. Різноманітний вміст вологи, внаслідок її конденсації а в порах призводить до змін оптичних властивостей плівок, виготовлених з пористого кремнезему. Інші запропоновані противідображувальні шари складаються з багатошарових плівок, в склад яких входить TiO_2 , SiO_2 або SiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , SiO_2 [163,164].

«Чорне дзеркало», яке прозоре для інфрачервоної області, виготовляється шляхом осадження шарів нікелю (частинки розміром 10-15 нм) і SiO_2 (80-90 нм); таке дзеркало використовується для досліджень, пов'язаних з поглинанням сонячної енергії. З іншої сторони, можна виготовляти плівки на скляній основі, які володіють дуже високою відображувальною здатністю; такі плівки отримані осадженням TiO_2 і SiO_2 . Плівки товщиною більше 1 мкм схильні до розтріскування і відходять від скла, якщо тільки не містять пористі шари та не передбачено їх нанесення на поліровану основу. Покриття всередині колб електричних ламп для отримання розсіяного світла без його поглинання формується з колоїдного кремнезему. Шар кремнезему також може використовуватися для зв'язування фосфору з внутрішньою поверхнею лампових колб. Покриття для отримання розсіяного світла може бути приготовлено нанесенням колоїдного кремнезему на скляну основу шляхом розпилення при 100-140 °С. Навіть шкіру можна матувати.

Косметичний склад, що містить 3-7 % колоїдного кремнезему виключає можливість використання пудри.

Фотографічний та діазотопний папір покривають колоїдним кремнеземом. У фотоплівках типу поляроїд колоїдний кремнезем відіграє суттєву роль при формуванні шару, в який переноситься і потім розвивається позитивне забарвлення за рахунок почорніння срібла. Більш докладно склади, що містять колоїдний кремнезем, описано в серії з восьми патентів Лендом та ін. [165]. Грей з ціллю відновлення срібла включив в шар, у якому розвивається зображення, крім колоїдного кремнезему силановмісні сполуки, в тому числі одна сполука, що містить зв'язки кремній-водень.

У фотографії також використовуються поверхні на рентгеновмісних плівках з нанесеним колоїдним кремнеземом та затвердженим желатином, колоїдним кремнеземом та модифікованими емульсіями з галогенідом срібла для підвищення чутливості, колоїдним кремнеземом та полівініловим спиртом, що замість желатину знаходиться у шарах, в яких розвивається забарвлення.

Джерела отримання хімічного реакційно здатного кремнезему.

Колоїдний кремнезем більш реакційно здатний ніж більшість тонко дисперсних порошкоподібних пісків не тільки через те, що питома поверхня колоїдного кремнезему в декілька сотень разів більша, але і внаслідок того, що розчинність аморфного кремнезему у воді приблизно в 10 раз перевищує розчинність кристалічного кварцу.

Застосування колоїдного кремнезему для приготування розчинних силікатів

Кремнезем швидко деполімеризується в присутності сильного лугу. Таким чином колоїдний кремнезем можна перетворити в розчині полісилікату натрію, що містить 4,2-6,0 моль кремнезему на 1 моль оксиду натрію або у розчин полі силікату літію та стабілізований літієм золь із співвідношенням 4-25 моль кремнезему на 1 моль оксиду літію. Такі склади не можуть бути отримані шляхом розчинення силікатного скла натрію або

літійу, так само як і не можуть виготовлятися піску у лузі, оскільки силікат натрію нерозчинний у гарячій воді. При нижчих силікатних співвідношеннях виготовлення розчинів з колоїдного кремнезему має перевагу лише через більшу швидкість реакції.

Вироби з кремнезему

Оскільки лише невеликі частинки кремнезему спікаються при відносно низькій температурі, різноманітні вироби з кремнезему швидше можуть бути виготовлені з колоїдного кремнезему. Кремнеземні сферичні частинки з розвинутою пористістю виготовляють змішуванням порошкоподібно плавленого кварцу та колоїдного кремнезему, що містить що містить гідроксильні поверхневі групи, та формуванням гранул, які пропускають через зону нагріву при температурі рівній 2000 °С. вода, що виділяється при цьому утворює пори всередині гранул. До деякої степені схожий процес для виготовлення пустотних сфер SiO₂ з використанням лише колоїдного кремнезему був запатентований Уолшем. Кварцеві волокна легше виготовляються шляхом їх скупчення з паличок, які в свою чергу отримані з порошкоподібного кварцу, зв'язаного колоїдним кремнеземом.

Для виготовлення синтетичних кварцових кристалів колоїдний кремнезем міг використовуватися в якості джерела розчинного кремнезему, який отримується при автоклавній обробці в умовах високої температури. При виготовленні гарячим пресуванням прозорих виробів з кварцового скла, вода, що виділяється з частинок колоїдного кремнезему, виступає в ролі каталізатора, що дозволяє формувати повністю спечені вироби. Найпрозоріше кварцове скло мало найбільший вміст залишкових груп ОН.

Оккерс і де Бур [166] дали загальну оцінку реакційній здатності аморфного кремнезему. Для зниження температури спікання кремнеземних порошків, що призначені для гарячого пресування, Айлер ввів оксид бору при рівномірному розподілі його по всій масі аморфного кремнеземного порошку. Щоб виключити воду з порошку кремнезему перед одержанням виробу, можна нагрівати в атмосфері газоподібного хлору при 600-1000 °С

[167]. Плівка з чистого кремнезему навколо скляного волокна з вищим коефіцієнтом термічного розширення підвищує міцність на розрив в результаті появи стискувальних напружень у склі при його охолодженні.

Склади скла.

Однорідне скло можуть виготовляти шляхом додавання інших компонентів, перемішаних з колоїдним кремнеземом. Хімічна реакційна здатність колоїдного кремнезему грає роль при нанесенні на скло або вогнетривкі матеріали фарбованих або провідникових покриттів, в яких утворюється скловарний матеріал без нанесення пошкоджень самій основі [168,169]

Регулювання реологічних властивостей рідин. При використанні пірогенного діоксиду кремнію в якості загущувача в рідких композиціях, суттєво збільшується в'язкість та тіксотропний ефект. Особливо збільшується в'язкість в системах на основі високополярних речовин, таких як етиленгліколь та гліцерин. В більшості випадків реологічні властивості композицій, що вміщують пірогенний кремнезем, практично не змінюються в процесі довготривалого збереження.

Наповнення еластомерів. В гумовій промисловості пірогенний кремнезем знаходить особливо широке використання для підсилення силосанових та інших каучуків. Гуми, наповнені пірогенним кремнеземом, прозорі або напівпрозорі та володіють досить високими діелектричними властивостями, які зберігаються при підвищених температурах.

Пірогенний кремнезем використовується для натуральних і синтетичних каучуків, які мають високі фізико-механічні показники.

Наповнення епоксидних композицій. При введенні пірогенного кремнезему в епоксидні смоли проявляється ефект згущення в результаті утворення водневих зв'язків між силанольними групами сусідніх частинок діоксиду кремнію і між силанольними групами частинок наповнювача та амідно- або аміногрупами затверджувачів епоксидних композицій. При цьому частинки діоксиду створюють тривимірну рибчасту структуру, що

обумовлює підвищення в'язкості. Ці ж епоксидні композиції мають підвищені діелектричні і механічні характеристики в твердому стані.

Наповнення полівінілхлориду (ПВХ). Головною метою введення пірогенного кремнезему в композиції на основі ПВХ є модифікація їх реологічних властивостей. Щоб запобігти сильному загущенню композицій використовують пірогенний кремнезем з гідрофобізованою поверхнею частинок, що отримується в процесі обробки наповнювача апретами, які хімічно взаємодіють з силанольними групами, що знаходяться на поверхні частинок кремнезему, з заміною їх неполярними органічними групами типу діметил- і триметилметил-силільних та інших.

Наявність у силіксу унікального комплексу фізико-хімічних властивостей (табл. 4.6), дозволяє застосовувати його в медицині, фармакології, а також в ветеринарії, сільськогосподарському виробництві, біотехнології, лабораторній практиці.

Кремнеземи—активні наповнювачі полівінілхлоридних матеріалів.

Кремнеземи добре відомі як активні посилюючі наповнювачі еластомерів. Вперше детально вивчав вплив осажденного і пірогенного кремнезему, як наповнювача полівінілхлориду, Гузеєв В. В.[170]. В результаті проведених дослідів розподілення аеросилу в пластифікованому полівінілхлориді, електронно-мікроскопічним методом було показано, що вихідна надмолекулярна глобулярна структура наповненого суспензійного ПВХ зберігається в процесі переробки через розплав. Як виявилось, це має велике принципіальне значення для ціленаправленої модифікації властивостей полівінілхлориду [171].

Застосування високодисперсного кремнезему, як тиксотропного агента в пластифікованому ПВХ, в кількості від 0,2 % до 7 %, значно згущує пластизоль, причому, збільшення кількості аеросилу більше 7,7 % приводить до різкого зростання в'язкості розплаву. При вивченні характеру розподілення аеросилу А-175 в полімерній матриці ПВХ виявилось, що малі

частинки (0,015мкм) аеросилів розприділяються в міжглобулярних областях, являючись своєрідною міткою надмолекулярної структури ПВХ-глобул з розміром приблизно 1 мкм. [172].

Механічне змішування наповнювача з полімером приводить до утворення просторової структури, яка формується в залежності від надмолекулярних утворень ПВХ і взаємодії з ним частинок наповнювача, причому, природа поверхні наповнювача значно впливає на це. В результаті розрахунку термодинамічних характеристик ПВХ, наповненого різними за природою наповнювачами, було показано, що тільки біла сажа (БС-30) в значній мірі зменшує міжмолекулярну взаємодію в ПВХ, обумовлену співвимірністю розмірів її частинок і міжглобулярних областей ПВХ.[173].

Визначені також закономірності впливу наповнювачів на механічні властивості композицій ПВХ. Вияснено, що дія наповнювачів по різному проявляється в області малих (до 5-7 %), більших (7-20 %) концентрацій, що обумовлено виявленням різних рівнів структурування в композиціях. Цими ж авторами були вивчені фізичні аспекти отримання і переробки пластифікованих наповнених композицій ПВХ. Виявилось, що наповнювач значно не впливає на температуру склування непластифікованого полівінілхлориду [174]. Очевидно, це зв'язано з утворенням в рухомому пластифікованому ПВХ додаткового числа ефективних зв'язків, що приводить до зниження числа конформацій ланцюгів ПВХ. [175].

Вивчення інших композицій, отриманих змішуванням ПВХ і наповнювачів на стадії переробки показали, що морозостійкість при введенні високодисперсного кремнезему практично не погіршується до тих пір поки він не утворить просторової сітки. Граничний об'ємний опір композицій з аеросилами значно зростає при введенні модифікаційних кремнеземів. Розхід і екстракція пластифікаторів в ПВХ з аеросилами збільшується пропорційно кількості наповнювача, а термостабільність при цьому падає. [176].

ПВХ, наповнений дисперсними кремнеземами, знаходить застосування в якості реологічної добавки, в якості регулятора

теплостійкості, морозостійкості, міцності і стійкості до зношування полівінілхлоридних композицій. В останній час він застосовується для зміни структури поверхневого покриття штучної шкіри, зміни його світлорозсіюючих характеристик. [177].

Полімеризаційне наповнення полівінілхлориду

Дослідження ряду властивостей ПВХ композицій, наповнених високодисперсними кремнеземами простим механічним змішуванням компонентів показало, що цим способом не можна добитись високих показників. Метод полімеризаційного наповнення заключається в тому, що полімерний композиційний матеріал отримують безпосередньо в процесі синтезу, шляхом введення наповнювача на стадію полімеризації. [178-179]. До переваг методу полімеризаційних наповнювачів можна віднести наступне [180]:

1. Можливість отримувати високонаповнені полімерні композиційні матеріали, які містять 85-95 % наповнення, з рівномірним розміщенням його в полімерній матриці.
2. Економія дефіцитних полімерів з зниженням ціни, які отримують на основі збільшення використання мінеральних наповнювачів в композитах.
3. Збільшення виробництва і зниження абразивного зношування установок при переробці високонаповнюючих композицій, що зв'язано з покриттям поверхні частинок наповнювачів полімерної оболонки.
4. Розширення асортиментів використовуючи полімеризаційно-модифікованих наповнювачів і утворення на їх основі принципово нових композиційних матеріалів з значним покращенням фізико-механічних і хімічних властивостей.

Реалізація процесу раціонального перемішування ПВХ і аеросилів відповідає методам полімеризаційного наповнювача. Властивості полівінілхлориду визначаються багатьма факторами, серед яких слід відмітити чотири основних: форма, розмір частинок наповнювача, характер і сила взаємодії між полімерною матрицею і поверхнею наповнювача.

Дисперсні кремнеземи мають ідеальну сферичну форму частинок дуже малих розмірів (0,007-0,016). Проблема використання його для наповнювання ПВХ заключається у взаємодії із поверхнею кремнезему, так як механічне змішування не дає бажаних результатів[181].

Існує ряд методів досягнення хорошої взаємодії між ПВХ і наповнювачем. До них можна віднести полімеризацію вінілхлориду в колоїдному розчині свіжоутвореного гелю кремнієвої кислоти, при цьому полімеризацію ВХ ініціюють водорозчинні ініціатори [182]. Інколи, як наповнювач використовують частинки кварцового скла, що взаємодіють з мономером в присутності бісульфатних іонів. Фірмою Баєр запатентований спосіб отримання і застосування неорганічних пігментів і наповнювачів з привитими полімерами. Для цього емульсійну полімеризацію ВХ здійснювали в інертній атмосфері в присутності диспергованих наповнювачів і відновників. Модифіковані, таким чином, наповнювачі і пігменти застосовували в лакофарбних матеріалах і ПВХ, що значно покращило їх властивості. В деяких випадках наповнювачі попередньо прожарювали при 100-150°C, що приводило до покращення диспергування їх в мономері і отримання стабільних, рівномірно наповнених полівінілхлоридних матеріалів.

Однак, таким чином в полівінілхлорид можна ввести не більше 20% наповнювачів, причому розміри його частинок не повинна перевищувати 100 мкм, а конверсія вінілхлориду досягає 80 % від кількості мономеру, який міститься в суспензії або емульсії. [183]. Тому для збільшення ефективності введених наповнювачів, полімеризацію ВХ проводять в умовах барботування газофазного ініціатора – 80 г в водяно-спиртовій суміші, а отримані композиційні матеріали використовують в електротехнічній промисловості.

В більшості описаних способів кількість ПВХ, хімічно зв'язаного з поверхнею наповнювача, дуже мала або зовсім відсутня, так як мономер не взаємодіє з наповнювачем. Щоб збільшити кількість привитого ПВХ і покращити його властивості, для полімеризаційного наповнювання

використовують наповнювачі, утворені біфункціональними реакційноздатними речовинами, такими як вінілсилани, ненасичені кислоти. Інколи поверхня наповнювача обробляють перекисними або іншими ініціаторами полімеризації мономерів, які виступають в ролі зв'язуючих між полімерною матрицею і наповнювачем. При цьому кількість привитого полімеру зростає до 5-10 %, а вихід його рівний 0,1 г/г наповнювача. [184].

Найбільш цікавим, з технологічної точки зору, являється спосіб газофазної полімеризації ВХ на поверхні неорганічних твердих речовин. Він дозволяє регулювати в широких параметрах кількість привитого на поверхню наповнювача ПВХ, при цьому це дає можливість використовувати в якості субстрату навіть порошкоподібний ПВХ, змішаний з необхідними добавками ПВХ-композицій. [185].

Досліджені процесі хімічного модифікування кремнеземів біфункціональними силанами, які містять насичені, пероксидні і гідроксидні групи, а також вивчені їх реакції взаємодії з ВХ. Показана можливість термічне ініційованої радикальної полімеризації ВХ на вихідному і пероксидному кремнеземі без ініціатора. Вивчено вплив високодисперсних кремнеземів на кінетику і топологію емульсійної полімеризації ВХ в присутності цих наповнювачів. Показано каталітичний вплив добавок 5-15 % МВА на швидкість полімеризації ВХ. [187].

Досліджений процес модифікування кремнеземів полівінілхлоридом, шляхом газо фазної, хімічної ініційованої, полімеризації ВХ на їх поверхні. Показано, що швидкість реакції привитої полімеризації ВХ на поверхні кремнеземів з ненасиченими групами в 1,5-2 рази вища, а енергія активації нижча, ніж гомополімеризації ВХ. Показано, що при полімеризації в ненасиченій парі ВХ утворюється переважно привитий до поверхні наповнювача полівінілхлорид, швидкість утворення котрого контролюється дифузією мономера до активної поверхні. Встановлено, що при застосуванні нерозчинного в ВХ персульфату амонію, нанесеного на поверхню

кремнезему, кількість привитого ПВХ досягає 25-30% , що на 5-10% більше, ніж в випадку використання розчинного в мономері пероксиду лаурилу [186].

Таким чином огляд літератури показав, що дослідження взаємодії ВХ з кремнеземом в процесі рідкфазної полімеризації ВХ в присутності кремнезему, а також полімеризаційна модифікація високодисперсних оксидів, шляхом газо фазної привитої полімеризації ВХ на їх поверхні, поки що мало вивчені, тому представляють значний інтерес для вирішення ряду теоретичних і практичних завдань, ціле направленому синтезу композиційних матеріалів на основі ПВХ і кремнезему, і отриманню посилюючих наповнювачів і спеціальних добавок на основі аеросилу, модифікованого полівінілхлоридом.

Ознаки для медичного застосування кремнеземного препарату силікс

Силікс як ентеросорбент використовується для лікування гострих кишкових інфекцій, діарей іншого генезису, вірусного гепатиту та ендотоксикозів. Також сорбент був з успіхом використаний для лікування ряду захворювань, що супроводжуються ендотоксикозом. Головним матеріальним субстратом серед токсинів ендогенного походження являються так звані молекули середньої маси та середньо молекулярні пептиди.[188-191]. Ці речовини наділені великим структурним різноманіттям. Можливо, деякі з них відповідають за виникнення таких видів патології, як анемії, імунодефіцити, серцево-судинні, нейропсихологічні та ін. захворювання. В зв'язку з цим доцільним є дослідження високодисперсного кремнезему (ВДК) в якості одного із засобів лікування подібних захворювань.

Силікс здатний адсорбувати не тільки речовини білкової природи, а й низькомолекулярні сполуки, особливо ті, які містять основні групи. Тому варто проводити цільові дослідження ефективності сорбенту при лікуванні отруєнь медичними препаратами, отрутохімікатами, грибними токсинами і ін. , а також при терапії патологічних станів, таких як алергія, холестериноз печінки і т. д., що викликані низькомолекулярними речовинами. На даний

час існують лише окремі випадки успішного застосування ВДК при лікуванні такого роду отруень і станів, а також викликаних ними ускладнень.

Таблиця 4.6.

Властивості силіксу та можливі способи застосування.

Властивості	Можливості застосування
Здатність зафіксувати:	
Воду	Зменшення набряків ран, згущування рідин, обезводнення, усунення пітливості
Білок	Ентеральна та аплікаційна терапія, зміна проникності кишечника, прискорення всмоктування лікарських засобів, стабілізація ферментів і клітинних мембран, гемостатична і детоксикаційна дія, депротиїнізація водного середовища, вилучення білка з розбавлених розчинів, імуносорбція (кількісне визначення антигенів і антитіл), якісне та кількісне визначення білка.
Мікроорганізм	Імобілізація, стабілізація мікроорганізмів, знезараження води, мікробіологічна діагностика, зв'язування мікроорганізмів на рані та в шлунково-кишковому тракті та ін.
и	Видалення з організму метаболітів, що накопичені у великій кількості (холестерин, жовч, білірубін та ін.), лікування отруень, харчової алергії, запальних та гнійно-запальних процесів, протизапальна, дезинтоксикаційна та дезодоруюча дія.
Інші речовини	
Соматотропні	Стимуляція росту тварин.
Антидіарейні	Лікування гострих кишково-шлункових інфекцій, диспепсій, харчових отруень у людей та тварин.
Пилоутворенн	Аерозольна вакцинація і дезінфекція
я	
Абразивна	Виготовлення зубних паст, миючих та поліруючих засобів.
Універсальна матриця	Кон'югація з лікарськими речовинами, отримання лікарств пролонгованої дії, зниження доз та токсичності лікарських препаратів.
Особливі механічні та фізико-хімічні властивості	Допоміжні речовини в фармації та кормовому виробництві, харчові добавки.
Активаційна здатність	Активація ферментів травлення. Прискорений розпад речовин, здатних до гідролізу.

Що стосується аплікаційного застосування сорбенту, то перспективним можна вважати його використання для пригнічення пітливості як шкірний дезодорант, засіб для профілактики заправання та нагноєння пупкових ран новонароджених. В зв'язку з наявністю у ВДК кровоспинних та антидіарейних властивостей, його можна включати в склад домашньої та автомобільної аптечок, а також до пакетів швидкої допомоги.

Вплив силіксу на всмоктування лікарських препаратів

Силікс, як було неоднократно відзначено, має підвищену адсорбційну здатність по відношенню до білків, а білковий компонент являється обов'язковою складовою частиною поверхневого шару слизової кишечника. Не виключено, що при пероральному застосуванні сорбенту будуть змінюватися властивості та проникність цього мукополісахаридного бар'єру. В зв'язку з цим, було досліджено вплив перорального введення ВДК на всмоктування деяких лікарських речовин. Виявилось, що сорбент здатний прискорювати всмоктування багатьох з них, відповідно підвищувати біодоступність. Такий ефект був перевірений на різних за будовою і властивостями речовинах, зокрема на малорозчинному антибіотику — амфотерицині Б. Відомо, що при пероральному прийомі (в дозі 3-7 г), його концентрація в крові хворих не перевищує 0,3 мкг/мл, а біодоступність складає не більше 3 %.[192]

Експеримент був проведений на 56 білих безпородних мишах, які розділили на 6 груп. Перша група залишалася для контролю, інші — отримали по 4 мг амфотерицину Б, але різні кількості силіксу — від 0,2 до 60 мг/кг, в залежності від маси тіла. Половину тварин вивели з дослідження через 4 год, а всіх інших — через добу. Визначення вмісту амфотерицину Б в крові проводилось флуорисцентним методом.

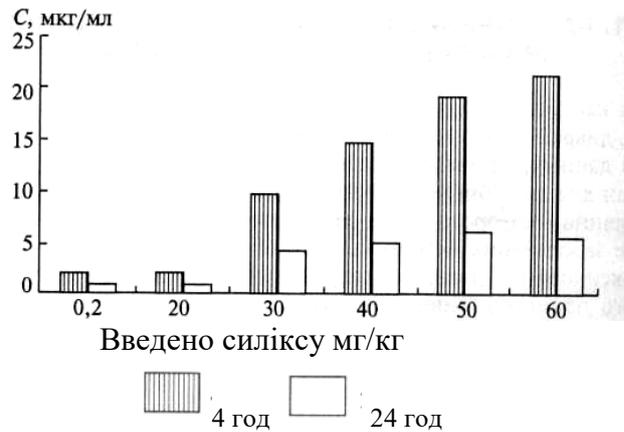
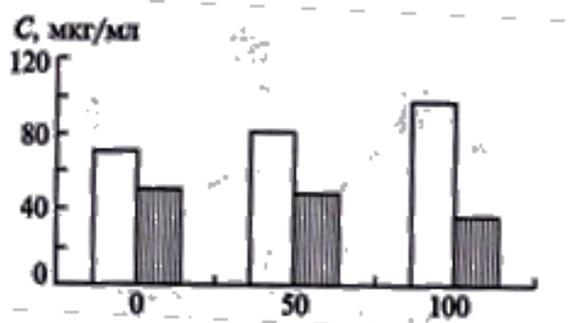


Рис. 4.6. Зміна концентрації амфотерицину Б при сумісному введенні з ВДК.

Як показали результати представлені на рис. 4.6. сумісний прийом антибіотику з водним розчином сорбенту в дозуванні 20 мг/кг і вище привів до збільшення максимальної концентрації препарату в крові через 4 год від 2-21 мкг/мл, а через 24 год — від 0,9 до 6,0 мкг/кг. Різке збільшення всмоктуваності лікарських засобів забезпечило підвищення його біодоступності. Аналогічні ефекти були отримані для речовин інших класів — хінідину, вуглеводів ксилори, органічної кислоти — вольтарену. Так, при дослідженні всмоктування хінідину, введеного паралельно з ВДК, максимальна концентрація його в крові зростає до 2,6 в контролі до 4,6 мкг/мл, а протизапальному препараті — вольтарену — від 16 до 26 мкг/мл.

При вивченні впливу ВДК на всмоктуваність ксилози з тонкої кишки на 12 білих мишах внутрішньо шлунково вводили 10%- ний розчин ксилози в дозуванні 1 г/кг. Іншим 12 тваринам одночасно з ксилозою вводили сорбент в кількості 50-100 мг/кг. Через 2 і 4 год в сировотці крові визначали концентрацію ксилози. Виявилось, що сумісне введення ксилози і ВДК супроводжується прискоренням всмоктуванням ксилози в кишечник (рис.4.7)



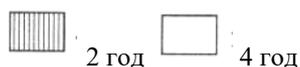


Рис. 4.7. Зміна концентрації ксилози в крові мишей при сумісному введенні її з ВДК.

Результати проведених досліджень свідчать про те, що процес збільшення швидкості всмоктування при сумісному введенні медичного препарату і ВДК спостерігається для всіх вивчених ліків, незалежно від їх хімічної природи і що, виявлений ефект прискорення всмоктування лікарських засобів при одночасному прийомі з сорбентом доцільно реалізовувати в процесі комплексного лікування. Разом з тим, дану властивість ВДК можна використовувати для підвищення біодоступності [193].

Застосування подібного методу сумісного введення може знизити дозу препарату, знизити вартість лікування та знизити побічні ефекти. Різке підвищення біодоступності ряду препаратів, таких як амфотерицин Б, дозволяє перевести його застосування з інфузійних методів на пероральні, що знижує вірогідність занесення інфекції і дає можливість здійснювати прийом таких лікарських засобів в побутових умовах.

Комплексні лікарські препарати на основі силіксу

На основі ВДК можуть бути створені нові комплексні лікарські засоби перорального застосування, що наділені пролонгованою дією, що важливо для препаратів, котрі потребують багаторазового прийому. При створенні систем пролонгованої терапевтичної дії можливі різні технологічні підходи, одним з яких являється іммобілізація лікарських субстанцій на поверхні мікрочастин ВДК за участю поверхнево-активних речовин. Можливі варіанти поверхневої іммобілізації ілюструє рис. 4.8. якщо в якості поверхнево-активних речовин використовувати білки (як у випадку з хінідіном), то даний підхід можна розглядати як різновид мікрокапсулювання.

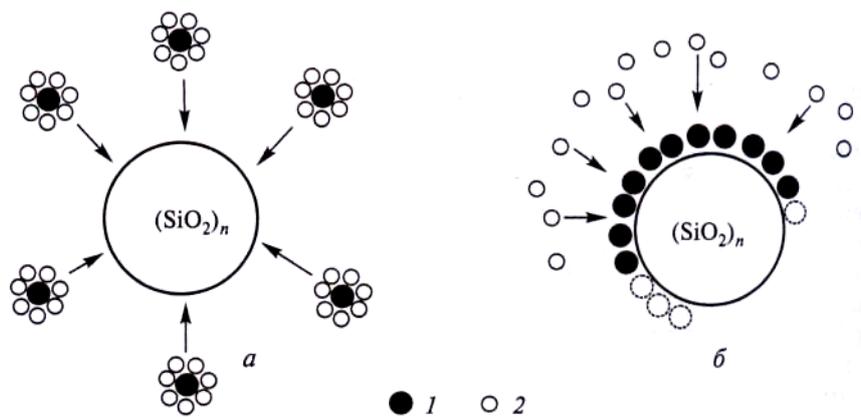


Рис. 4.8. Можливі варіанти іммобілізації лікарських речовин на мікрочастинках кремнезему за участю полімерних поверхнево-активних речовин: 1—лікарські речовини, 2—солубілізатор (альбумін, желатин).

Було створено нові комплексні препарати для аплікаційного застосування, що включають ВДК та ряд інших речовин, при розробці яких використовували принцип синергічної дії інгредієнтів. Актуальним є розширення кола застосування разом з ВДК інгредієнтів, наприклад, нових антимікробних субстанцій — антисептиків і антибіотиків, а також речовин, що підсилюють їх дію.

Перспективною є розробка порошкових композицій ВДК з антибіотиками. Так, підвищену чутливість мікрофлори ран в присутності ВДК було відзначено для еритроміцину (з 40 до 100 %), стрептоміцину і гентаміцину (з 60 до 100 %), тетрацикліну і лівоміцетину (з 40 до 67 %).[194] Здатність ВДК до пересування може бути використана для конструювання кремнеземвмісних пов'язок, пластирів, аплікаторів та інших лікарських форм. Прикладом такого виробу служить комплексна адсорбційна пов'язка. З урахуванням кровоспинної дії доцільним є застосування стискувальної пов'язки для кінцевого гемостазу при операціях.

Заслужовує уваги можливість застосування в медичній практиці напівколоїдного розчину (мікрогетерогенної субстанції) ВДК, що має підвищену адсорбційну здатність та агрегатну стійкість при зберіганні. Прикладом може служити застосування такого розчину в офтальмологічній

практиці для лікування хімічних опіків рогівки, а також запальних процесів передньої частини ока.

Основою для створення відповідного препарату — очних крапель, послужили результати дослідів на експериментальних тваринах. Кроликам після створення моделі опіку рогівки проводили інстиляцію 2 %-ої суспензії ВДК разом з 0,25 %-им розчином лівоміцетину. Контрольним тваринам проводили інстиляцію тільки розчину лівоміцетину. В піддослідній групі тварин швидше в порівнянні з контрольними проходила ліквідація видимих ознак запальних процесів, швидше наставала і завершувалась епітелізація, скорочувався термін зникання набряків та помутніння рогівки. В даний час проводиться дослідження ефективності напівколоїдного розчину ВДК в клініках хірургічного профілю, особливо в гінекології, отоларингології та урології.

Таким чином, успішне внесення в клінічну практику ВДК дало поштовх для розробки перспективних напрямків його досліджень в медицині і фармації та створення на його основі нових лікарських форм і комплексних препаратів.

Застосування високодисперсного кремнезему в практиці штучного запліднення сільськогосподарських тварин

Штучне запліднення отримало широке практичне застосування в тваринництві, завдяки внесенню кріогенних методів в стабілізацію сперми. [195] Разом з цим виникла проблема підвищення стійкості сперматозоїдів при замороженні і відтаненні — при яких відбувається загибель приблизно 50 % чоловічих клітин. Серед тих, що вижили, зустрічається багато деформованих, у яких спостерігається часткова втрата акросомальних ферментів, що беруть участь в заплідненні яйцеклітини. Внаслідок того, після розмороження сперму рекомендують використовувати відразу.

Пошук речовин та технологічних прийомів, що викликають стабілізуючу дію на статеві клітини, є актуальною проблемою. В плані її вирішенні звертають на себе увагу високодисперсні кремнеземи, які в малих

концентраціях здатні стабілізувати клітинні мембрани. В Україні дослідження по вивченню можливості використання ВДК в штучному заплідненні великої рогатої худоби, були розпочаті у 80-их роках минулого століття і їх результати виявились успішними. [196,197]

Таблиця 4.7.

Якість сперми, замороженої з додаванням ВДК (аеросил А-300)

Показник	Якість розмороженої сперми		
	Рухливість, бал	Життєздатність при 38°C	
		Час, год	S _a
Контроль (ЛГЖ)	4,38±0,13	6,45±0,363	22,8±1,63
Дослід (ЛГЖ+ВДК)	4,90±0,10*	7,75±0,33	29,6±2,1*
Різниця, %	11,9	20,2	29,7

Методи дослідження полягали в тому, що ВДК (аеросил А-300) в малих кількостях (5-10 мг) вносили в 100 мл лактозо-гліцеріно-жовчного середовища (ЛГЖ), в якому консервувалася заморожена сперма биків. Біологічна повноцінність розморожених сперматозоїдів вивчалася в дослідах *in vitro* і *in vivo*. Отримані результати, що характеризують рухливість і живучість сперматозоїдів представлені в табл. 4.7

Примітка. Знаком * визначені точні розбіжності у порівнянні з контролем; S_a — абсолютний показник живучості сперматозоїдів биків, що визначався через кожен годину до повного відмирання.

В оптимальному варіанті складу, що забезпечує максимальну живучість сперматозоїдів (S_a=31,6), концентрація сорбенту була рівна 0,011 на 100 мл середовища. Запропоноване середовище в порівнянні з контролем забезпечувало підвищення вдалих випадків запліднення на 4,4-8,0 %, в середньому на 5,3 %. Виявилось, що стабілізуючу дію на сперму мають також похідні аеросилу А-300, особливо метилаеросил.

При глибокому вивченні механізмів дії ВДК на клітини сперматозоїдів була виявлена його здатність сповільнювати втрату клітинами

ряду ферментів, що забезпечують запліднення яйцеклітини, в тому числі гіалуронідази. Відповідні дані запропоновані на рис. 4.9.

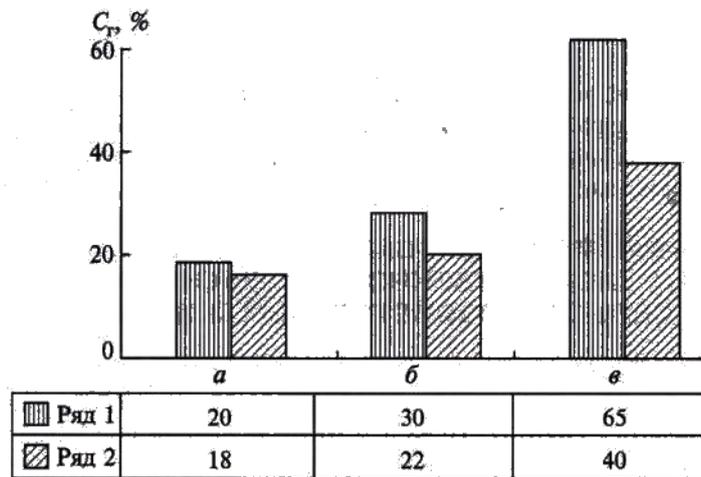


Рис 4.9. Вихід внутрішньоклітинної гіалуронідази $C_{т}$, з клітини сперматозоїдів при використанні середовища з додаванням ВДК. а) до заморожування; б) розмороження; в) інкубація при 38 °С, 4 год після розмороження.

Таким чином, ВДК в умовах експерименту проявив визначену стабілізуючу дію на мембрани спермійів, однак цей ефект проявляється при використанні достатньо малих концентрацій 0,01 г на 100мл середовища, тобто в 0,01 %-ний водний розчин.

ВДК як харчова та кормова добавка.

Останні 25 років високодисперсний кремнезем використовується за кордоном як інертна харчова добавка, що запобігає злежуванню сипких продуктів. Таке застосування далеко не вичерпує властивості і можливості цієї речовини, яка згідно з дослідженням відіграє роль важливої харчової добавки. Про це свідчить комплекс властивостей, головні з яких, як уже неодноразово відзначалося, підвищена гідрофільність поверхні та висока адсорбційна активність по відношенню до білкових токсинів, патогенних мікроорганізмів та вірусів.

Безперечно унікальною є роль води в процесі життєдіяльності. Уже тільки тому речовину, що володіє підвищеною гідрофільністю, можна

вважати біоактивною. Відомо, що в будь-якій гетерогенній системі вода за властивостями ділиться на три категорії. До однієї з них відносять так звану «вільну воду», молекули якої вільно асоційовані і не взаємодіють з поверхнею розділення фаз. Попадаючи в область дії потенціального поля поверхні твердих частин адсорбенту, клітинних мембран або навіть молекул біополімерів, вода вступає з ними в міжмолекулярну взаємодію (гідратацію), внаслідок чого, орієнтація і поляризація її молекул змінюються. Іншими словами, процеси на межі розділу фаз викликають зміни властивостей «зв'язуючої» води у порівнянні з «вільною».

По силі гідратаційних ефектів, які залежать від хімічної природи поверхні і відстані, розрізняють сильно- і слабозв'язуючу воду. В рамках запропонованої теми особливий інтерес викликає слабозв'язуюча вода. Специфіка реакційних центрів поверхні найбільше впливає на її властивості. Така вода замерзає при температурі 5 – 15 ° нижче 0 °С, характеризується підвищеною діелектричною проникністю, поляризацією і проточною провідністю. Вірогідним є краще розчинення полярних молекул. Все це свідчить про те, що структурування в потенціальному полі поверхні води притаманна підвищена біоактивність. Природно, що серед адсорбентів медичного призначення і дозволених в якості харчових добавок діоксид кремнію, що володіє підвищеною гідрофільністю, структурує адсорбовану воду і міняє її біоактивність в найбільшій мірі. Це певним чином пояснює механізм підвищеної біодоступності багатьох лікарських речовин, що застосовуються разом з силіксом, якщо враховувати, що контактна взаємодія наночастинок силіксу з клітинними мембранами здійснюється через міжчастинковий шар сильнозв'язаної води.

В експериментах на модельних системах і реальних харчових композитах (ковбасний фарш) було встановлено, що добавки силіксу відповідно до робочої гіпотези викликають зміни відношення структурованої і вільної води на користь першої. При цьому кількість структурованої води

зростає за рахунок сильнозв'язаного компоненту. Як результат (після термообробки фаршу) можна отримати якісніший продукт.

Ще одним важливим фактором біоактивності силіксу є його підвищена здатність сорбувати білкові токсини та патогенні мікроорганізми. Останнє має попереджувати або гальмувати розмноження бактерій в харчових продуктах. На прикладі ковбас встановлено, що поява в контрольних зразках бактерій групи кишкової палички фіксується на 8 добі зберігання, тоді як з додаванням силіксу вони відсутні і після 10 діб. При цьому невиявлені бактерії сальмонели, протею і стафілококу. Без сумніву застосування силіксу в якості добавки дозволяє збільшити термін зберігання готової продукції і виключити використання хімічних консервантів — кислот, фенолів, нітросполук та ін. Крім того, систематичне вживання силіксу з їжею супроводжується постійною детоксикацією організму від ендо- і екзотоксинів, особливо білкової природи. Варто також відзначити ефективність силіксу в медично-профілактичному харчуванні людей похилого віку. Геронтологічні дослідження свідчать, що навіть при якісному збалансованому харчуванні бажаний терапевтичний ефект не досягається. Головна причина полягає в суттєвому відставанні засвоєння від загального прийому. Таку проблему багато в чому вирішує силікс, так як з його присутністю суттєво підвищується біодоступність (перехід з шлунково-кишкового тракту в кров) малих молекул біохімічної природи.

Таким чином, накопичений досвід застосування та результати проведених досліджень дозволяють рекомендувати силікс в якості біоактивної добавки в плодово-ягідних, хлібобулочних та м'ясо-молочних продуктів. Значні перспективи має силікс в області дієтології при розробках ефективних медично-профілактичних продуктів для дітей та дорослих.

Увага спеціалістів в області кормового виробництва до ВДК як до можливого стимулятора росту тварин базувалось на двох передумовах. По-перше, властивості ВДК дозволяють адсорбувати і виводити з організму токсичні продукти гниття білків в кишечнику, знижуючи загальний токсикоз.

По-друге, не виключається можливість часткового засвоєння тваринами кремнію, що входить в склад ВДК. Як відомо, кремній володіє високою біологічною активністю: підвищує біологічну цінність кормів, покращує імунобіологічний стан організму, покращує процес кальцинації молодих кісток, стимулює синтез білка і утворення сполучної тканини, нормалізує стан шкіри, волосяного покриву та проникність мембран, попереджує відкладення ліпідів і т.д. [198].

З урахуванням таких факторів, вивчено вплив ВДК на ріст тварин, обмін речовин і якість отриманої продукції в двох групах свиней, по 13 голів в кожній, – піддослідній і контрольній. Напротязі всього досліду (146 днів) обидві групи тварин отримали стандартний повноцінний за всіма компонентами раціон. Свині піддослідної групи отримували додатково в складі вологої кормосуміші по 150 мг/кг маси тіла аеросилу А-300 на добу. В кінці досліду проводили контрольний забій піддослідних тварин. Виявилось, що ВДК підвищив середньодобовий приріст живої маси свиней на 7,7 %, зменшилися затрати кормів на 1 центнер приросту маси тіла. Тварини, які отримували ВДК, відрізнялися по зовнішньому вигляду: блискучу щетину та більшій довжині тіла.

Забійний вихід в обох групах виявився практично рівними—73,6 і 73,1 %, однаковою виявилася і маса внутрішніх органів, що відповідала фізіологічним нормам. Визначено, що ВДК знизив вміст кісток і сала, та збільшив масу м'яса, яке мало вищі фізико-хімічні показники якості. Підвищилась вологоутримуюча здатність м'яса, збільшилась кількість білка (з 177 в контролі до 195 мг/г в піддослідних тварин). В м'ясі тварин піддослідної групи був збільшений вміст фосфоліпідів, вільних жирних кислот, ефірів холестерину і тригліцеридів. Деякі біохімічні показники тканини печінки представлені на рис. 16.5, з якого видно, що в гомогенаті печінки виявився достатньо знижений рівень тригліцеридів. Це може свідчити про їх підвищену евакуацію з печінки. В такому випадку не виключена у ВДК при його центральному введенні ліпотрона дія. В іншому

досліді встановлений ще сильніший стимулюючий (на 13,4 %) вплив ВДК, доданого до гідролізату кераторечовини, на ріст свиней.

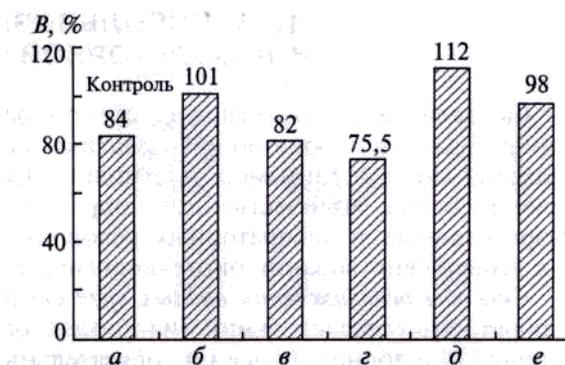


Рис.4.10. Деякі біохімічні показники пероксидного окислення антипероксидного захисту та інших в печінці свиней. а) малоновий діальдигід; б) аскорбатзалежне пероксидне окиснення ліпідів; в) фосфоліпіди фосфогенату; г) тригліцериди глікогенату; д) НАД·Н-редуктаза неотетразолію; е) глутатіон-трансфераза.

ВДК стимулював підвищення органолептичних властивостей м'яса. При вивченні жирно-кислотного складу м'яса свиней піддослідної та контрольної груп виявлені деякі коливання, зокрема, збільшення кількості ненасичених жирних кислот: коефіцієнт ненасиченості підвищився з 1,45 до 1,75. В м'ясі контрольних тварин виявилися лише сліди арахідонової кислоти, тоді як в м'ясі піддослідних тварин її було 1,25 % від всієї маси жирних кислот. Загальний висновок заключається в тому, що ВДК як харчова добавка при відгодівлі свиней підвищує середньодобовий приріст, підвищує біологічну повноцінність та якість продукції. ВДК доцільно використовувати в якості наповнювача при виготовленні м'ясо-кісткового борошна. Виявилось, що додавання в корм свиней м'ясо-кісткової муки, що містить 0,9% ВДК, достовірно (на 26,7 %) підвищує середньодобовий приріст, при цьому затрати харчових продуктів знижуються на 2,15 ц кормових одиниць.

Детальний (по 18 показниках) аналіз крові тварин показав, що в сировотці крові під впливом ВДК знижується рівень холестерину (на 7,2 %), тригліцеридів (на 19,6 %), а також β -ліпопротеїнів; дещо підвищується (на

9,7 %) рівень альбумінів. Такі дані повністю узгоджуються з результатами вивчення антиатеросклеротичної дії ВДК, отриманих в експерименті на лабораторних тваринах, що підтверджується в клінічних умовах.

Використання високодисперсного кремнезему в лабораторній практиці.

Висока здатність ВДК до зв'язування білка, з успіхом може бути використана в лабораторній практиці для звільнення водного середовища від білків та мікроорганізмів, напівкількісного та кількісного визначення антитіл та інших цілей. Розроблені в лабораторних умовах прийому можуть бути корисними для вдосконалення біотехнологічних процесів. [193].

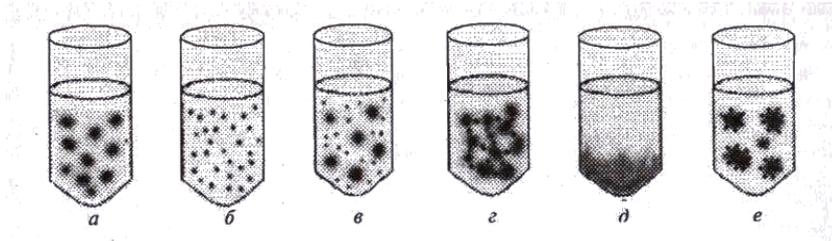
Способи звільнення водного середовища від білків та мікроорганізмів. В ряді лабораторних досліджень (наприклад, визначення глюкози в крові по методу Хагедорна-Йенсена) обов'язковою умовою аналізу являється попереднє звільнення досліджуваної рідини від білка. Розроблена проста методика звільнення рідини від білка шляхом додавання в неї ВДК. Суміш збовтують, фільтрують і піддають центрифугуванню. Фільтрат виявляється вільним від білка, котрий випадає в осад разом з ВДК (аеросилом). Аналогічна процедура використовується для звільнення водного середовища від мікроорганізмів, на поверхні яких міняються білкові структури.

Способи якісного, напівякісного та кількісного визначення білка за допомогою колоїдного розчину ВДК. В існуючих методах визначення білків найчастіше використовують реактиви, що при взаємодії дають кольорові реакції. Широко поширений метод визначення білка за Лоурі, основою якого є відновлювані властивості деяких амінокислот по відношенню до реактиву Фоліна. Однак цей та інші відомі методи визначення білка, є недостатньо специфічними, так як окремі білки з реактивом Фоліна дають реакції, що відрізняються за кольоровим виходом в 3,5 рази.

Запропонований специфічний метод визначення білка з допомогою 0,5 %-ого колоїдного розчину ВДК [190-192]. Принцип методу полягає в тому, що молекули білка, що містяться в досліджуваному розчині, швидко і

міцно сполучаються з частинками ВДК, утворюючи масивні агрегати (рис.4.11,а-д).

Рис. 4.11. Взаємодія розчину білка з колоїдним розчином ВДК: а)



колоїдний розчин ВДК; б) розчин білка; в) суміш колоїдного розчину ВДК з розчином білка; г) коагуляція білком колоїдного розчину ВДК з утворенням крупних агрегатів, які випадають в осад; д) утворення осаду ВДК-білок, висвітлення розчину (над осадова рідина не містить ані білка, ані ВДК); е) явище колоїдного захисту, спостерігається за високої концентрації білка в розчині (відсутність осаду).

При оптимальних співвідношеннях компонентів білок-ВДК, а особливо при концентраціях білка від 100 до 500 мкг/мл початок коагуляції можна спостерігати вже через 1 хв; утворення осаду відбувається на протязі 10-20 хв; при концентрації білка 4-5 мкг/мл – за 120 хв. Чутливість методу досягає 4 мкг/мл досліджуваного розчину. При дуже високій концентрації білка вище 0,8-3,0 мг/мл осад не утворюється, вірогідно внаслідок явища колоїдного захисту (рис. 4.11.,е).

Реакція між білковим і колоїдним розчином ВДК нагадує реакцію між антитілами і антигенами. В такому випадку існує зона еквівалентності, при чому осад не утворюється при великих концентраціях одного з компонентів.

Варто відзначити, що інші речовини, в тому числі нуклеїнові кислоти і полісахариди, осаду з ВДК не дають, що свідчить про високу специфічність запропонованого методу.

Напівкількісне визначення білка обумовлює послідовним розбавленням досліджуваного розчину фізіологічним розчином до такої концентрації (нижче 4 мкг/мл), при якій явище взаємної коагуляції білка і колоїдного розчину ВДК не спостерігається.

Концентрацію білка розраховують з урахуванням розбавлення в тій стадії, де ще спостерігався феномен коагуляції. Для кількісного визначення білка в діапазоні між 6 і 4 мг/мл можна використовувати метод нефелометрії, або ж тут спостерігається зниження помутніння колоїдного розчину ВДК внаслідок неповного осадження частин ВДК.

Запропонований метод особливо зручний для напівкількісного визначення білку в сечі, причому внаслідок високої чутливості методу зразки сечі навіть у здорової людини бажано розбавити в 10 разів.

Розроблено також експрес-метод визначення білка в розчині з невідомою концентрацією білка, який може бути використаний в економічній практиці. Метод полягає в реєстрації процесів коагуляції в пробах досліджуваного зразка різного ступеня розбавлення. Діапазон визначуваних концентрацій описаним методом становить від 4 мкг/мл до 40 мг/мл. Термін визначення становить від однієї (попередній результат) до 30 хв.

Більш точну взаємодію білка з частинами колоїдного розчину ВДК з утворенням масивних частин може бути зареєстровано по зміні доплеровського ефекту, наприклад, з допомогою лазерної кореляційної доплеровської спектроскопії, що дозволяє встановити розміри середнього гідродинамічного радіусу частин кремнезему в водному розчині і їх кінетичну рухливість. [199]

Виділення білка з розбавлених розчинів. Для цього використовується гранульований ВДК під назвою аеросилогель, який отримується по оригінальній технології.

Кількісне визначення антитіл, в тому числі аутиантитіл з допомогою аеросилогелю як імуносорбенту. Розробка методів кількісного визначення антитіл і антигенів являється однією з найважливіших задач імунології. Порошкоподібний ВДК зв'язує велику кількість білка (300 мг/г і більше), що дозволяє використовувати його в якості імуносорбента. Однак в даному конкретному випадку надзвичайно висока здатність до зв'язування білка

знижує точність визначення приєднаних до комплексу ВДК-білок антитіл (або антигенів).

Більш підходящим в даному випадку являється гранульований ВДК, тобто аеросилогель, у якого в 10 разів менша сорбційна ємність по відношенню до білка, але достатня для цілей імуносорбції. Аеросил складається з легких гранул діаметром близько 2 мм з насипною масою приблизно 200-300 г/л і розміром пор 40-60 нм при загальній площі поверхні приблизно 150 м²/г.

Метод використовується для визначення кількості антитіл в антисыворотках до еритроцитів барана, а також аутоантитіл до печінкового антигену в сироватці крові хворих вірусним гепатитом. [191]. Найбільш детально медичні та клінічні використання високодисперсного кремнезему та препаратів на його основі описанов книзі під загальною редакцією академіка Чуйко О.О. [200].

4.5. ТАЛЬК

В природі існує декілька рудних мінералів, з яких одержують тальк. В якості наповнювача для полімерів найбільшу цінність представляє тальк у вигляді дрібно помеленого порошку білого кольору з пластинчастими частинками. Завдяки пластинчастій формі частинки тальку звичайно надають підсилюючий ефект при наповненні полімерів. Тому тальк відносять до активних наповнювачів. Тальк, проте, може служити інертним (непідсилюючим) наповнювачем, здатним знижувати вартість композиції без різкого погіршення фізико-механічних властивостей. В теперішній час промисловість випускає широкий асортимент наповнювачів на основі тальку — тонкодисперсних порошоків з пластинчастими частинками (лусками) і високим ступенем білизни в сухому стані.

Полімерні композиційні матеріали, що містять в якості дисперсного наповнювача тальк з пластинчастими частинками, мають більш високу

жорсткість і опір повзучості як при кімнатній, так і при підвищених температурах, ніж матеріали на основі дисперсних наповнювачів, форма частинок яких близька до сферичної, наприклад, карбонату кальцію. Так, введення 40 % тальку збільшує жорсткість поліпропілену від 1,38 ГПа до 4,14 ГПа, тобто приблизно в 3 рази. При введенні в поліпропілен 40 % карбонату кальцію жорсткість збільшується до 2,76 ГПа, тобто всього в 2 рази. Високий ступінь наповнення полімерів дисперсними наповнювачами, у тому числі тальком, звичайно знижує їх стійкість до ударних навантажень. Для композицій на основі тальку цей небажаний ефект можна звести до мінімуму правильним вибором розміру і розподілу за розмірами частинок наповнювача, їх поверхневої обробки, а також складу полімерної композиції.

Мінерал тальк є гідратований силікат магнію наступної хімічної формули $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Теоретично він містить 31,7% MgO, SiO_2 63,5 %, 4,8 % H_2O . Склад реального мінералу відрізняється від теоретичного і залежить від його родовища. Так, тальк, що видобувається в штаті Монтана (США), близький за складом до теоретичного, а тальк, що видобувається в Каліфорнії, звичайно містить домішки кальциту (CaCO_3) і доломіту ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). В даний час вартість 1 кг тальку, що використовується в якості наповнювача для полімерів, складає 4-12 центи залежно від якості сировини, дисперсності і кольору готового продукту.

Термін “тальк” охоплює широкий клас природних продуктів. В офіційних звітах Бюро шахт (США) тальк, тальковий камінь (мильний) відносяться до класу мінералів [34]. В тальку, що випускає промисловість, є ряд домішок.

Відносний вміст тих або інших компонентів залежить від джерел сировини. Основним джерелом тальку є родовище в Монтані (США). Тальк з Монтани є кращим і найчистішим природним тальком. З Нью-йоркського родовища видобувається тальк низьких сортів, що містить в середньому 40—60 % тальку. Тальк, що видобувається у Вермонті, містить багато

магнезиту, а тальк, що видобувається в Каліфорнії, має високий вміст різних твердих домішок. Спосіб отримання тальку визначається якістю початкової сировини, зокрема природою і кількістю домішок, а також технічними вимогами до готового продукту.

Нижче перераховані основні типи мінералів, що входять до складу тальку:

Тальк $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$

Антофіліт $7\text{MgO}\cdot 8\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$

Хлорит $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Серпентин $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Діопсид $\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$

Тремоліт $2\text{CaO}\cdot 5\text{MgO}\cdot 8\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$

Доломіт $\text{CaCO}_3\cdot \text{MgCO}_3$

Магнезит MgCO_3

Кальцит CaCO_3

Кварц SiO_2

4.5.1 Добування тальку

Видобуток тальку здійснюється традиційними для гірської промисловості методами — кар'єрним (відкритим) або шахтним (підземним). Наприклад, в Каліфорнії при видобутку тальку в основному використовують кар'єрний метод. При цьому, перш ніж приступити до вибору основної тальковмісної породи, доводиться знімати прилеглий шар порожньої породи. В тих випадках, коли збагачена тальком порода розташовується на значній глибині, використовують шахтний метод, який вимагає великих фінансових затрат.

Сухе подрібнення

Тальк, що добувається в Монтані, близький за складом до теоретичного і містить відносно мало домішок. Це спрощує технологію його переробки. Першою стадією процесу в цьому випадку є виборча

вибірка, якій передує ретельний відбір місць для вибухів з метою оголення породи з найбільшим вмістом тальку. Далі вибрану породу піддають дробленню, подрібненню і фракціонуванню. Технологічні режими і устаткування, що використовуються при цьому, описані в роботах [182].

При подрібненні тальковмісної породи в дробарках або на вальцях шматки розміром приблизно 900 мм подрібнюють до 100—150 мм. Отриманий продукт «промивають» з метою видалення прилиплих домішок. В даний час розробляються способи механізації операції сортування шляхом використання оптичної або електронної апаратури, що дозволяє відбракувати всі матеріали з коефіцієнтом віддзеркалення відмінним від наперед запрограмованого значення.

Після сортування отриманий продукт подрібнюють в дробарках, валкових млинах. Наступною стадією технологічного процесу є швидкісний помел за допомогою трубчастих, кульових або струменевих млинів. Для отримання тонкодисперсних наповнювачів із заданими розмірами і розподілом частинок за розмірами необхідно ретельно контролювати режим роботи устаткування для тонкого помелу і фракціонування (повітря, вологість, температура). Вибір устаткування і режим роботи для тонкого помелу і фракціонування робить вирішальний вплив на якість одержуваних продуктів і можливість їх використання як наповнювачів. Конструкція і режим роботи устаткування для подрібнення визначають розмір і форму частинок тальку, а також їх поверхневі властивості. Технічний тальк, надроблений сухим способом випускається з різними розмірами частинок від порошоків з 10 %-ним вмістом частинок розміром 70 мк до порошку з 99 %-ним вмістом частинок 10 мкм.

4.5.2. Фізичні властивості тальку

Твердість. Чистий тальк має якнайменшу твердість із всіх відомих мінералів і є слизьким на дотик. При градуванні відносної шкали твердості по Мосу (1 — 10) тальк служить еталоном твердості, що дорівнює 1. Для

кальциту (CaCO_3) твердість по Мосу дорівнює 3, для алмазу — 10. Технічний тальк володіє більш високою твердістю, ніж чистий тальк, що обумовлено наявністю в технічному продукті домішок, таких як кальцит або тремоліт.

Колір. Природний тальк може бути білого, сірого, жовтого, блідо-голубого або блідо-зеленого кольору. Він має характерний сріблястий або перламутровий колір. Після подрібнення сухі порошки тальку мають колір від сірого до білого різних відтінків і з різним ступенем білизни.

Форма і розміри частинок. Тальк, що випускається промисловістю, в більшості випадків є грубодисперсним порошком. Залежно від призначення розподіл частинок за розмірами може змінюватися в широких межах за рахунок зміни режимів роботи устаткування, що використовується при подрібненні і фракціонуванні. Кристали тальку можуть мати пластинчасту, лускову, волокнисту (голкоподібну) або блочну форму. Форма частинок технічного тальку залежить від його місця знаходження, способу отримання. В більшості випадків порошки тальку, пропоновані промисловістю як дисперсні наповнювачі, містять частинки пластинчастої форми.

Поверхневі властивості частинок

В залежності від сировини, частинки порошкоподібного тальку можуть мати різний характер поверхні. Змінюючи ступінь дисперсності частинок тальку, можна змінювати їх питому поверхню та маслопоглинання. Для тальку характерна висока питома поверхня внаслідок пластинчастої форми його частинок.

4.5.3. Властивості полімерних композицій, наповнених тальком та їх використання

Композиції на основі поліпропілену. Поліпропілен, наповнений тальком, особливо широко застосовується в автомобільній промисловості та приладобудуванні. Він характеризується підвищеною жорсткістю і опором повзучості при підвищених температурах. Окрім того, введення

тальку покращує текучість поліпропілену, покращує його формування, покращує якість поверхні [183].

В автомобільній промисловості з поліпропілену, наповненого тальком, отримують кожухи вентиляторів, корпуси обладнання та з'єднуючі трубки теплообмінників, корпуси гальванічних елементів. В приладобудуванні такі композиції знаходять використання для облицювальних поверхонь холодильників, мішалок для пральних машин, корпусів теплообмінників та вакуумних насосів.

Для підвищення стійкості до теплового старіння поліпропілену, наповненого тальком, вводять стабілізуючі добавки в кількості, що визначається вмістом домішок в тальку і розміром його частинок. Для досягнення відповідної термостабільності необхідно тим менше стабілізатора, чим менший вміст домішок і менша питома поверхня частинок тальку.

Інші полімерні композиції. Наповнення інших полімерів тальком з пластинчастими частинками зазвичай приводить до ефектів, що аналогічні і для пропілену.

Введення 30 % тальку в поліетилен високої густини підвищує показники стійкості до ударних навантажень.

Введення тальку в поліаміди різних марок і фенольні прес-композиції також допомагають одержанню матеріалів з підвищеними показниками жорсткості і міцності.

Розділ 5. ВУГЛИЦЕВІ НАПОВНЮВАЧІ

5.1 Технічний вуглець

Технічний вуглець або сажу, звичайно розглядають як підсилювач для еластомерів, зокрема каучуку, при виробництві автомобільних шин. Хоча велика частина технічного вуглецю дійсно використовується для цієї мети, у виробництві барвників, покриттів і пластмас.

Для більшості термопластів і реактопластів введення технічного вуглецю не дає тих результатів, які отримують при його введенні в каучуки. В пластичних масах його використовують зазвичай як наповнювач з метою економії полімерів. В той же час технічний вуглець додає матеріалу деякі властивості, головними з яких є стійкість до дії тепла і ультрафіолетового випромінювання, які контролюються зміною електропровідності, а також покращує процес переробки полімерів. Найважливішою областю є використання вуглецю як наповнювача зшитого поліетилену у виробництві ізоляції кабелів і дротів. Технічний вуглець часто використовується для зафарбовування термопластів і реактопластів додаючи їм непрозорість при дуже малих концентраціях.

В промисловості випускається технічний вуглець з середнім діаметром частинок від 10 до 300 нм; він розрізняється за ступенем агломерації і має рН від 3 до 9.

Технічний вуглець з великими частинками володіє чорним кольором найменшої інтенсивності і найменше здатний протистояти УФ-радіації в той же час він дешевший, а внаслідок малої питомої поверхні допускає великі ступені наповнення. Такий технічний вуглець швидше диспергується. Відповідно він найбільш широко використовується в якості наповнювача і має найнижчу вартість. Ціна деяких спеціальних марок, наприклад, для електропровідних матеріалів складає середню ціну, а на дуже дрібнодисперсні, сильно зафарбовані продукти досягають високої вартості.

Правила по контролю якості харчових і лікарських продуктів дозволяють використовувати в матеріалах, що мають контакт з їжею тільки каналний технічний вуглець (сажу). Відповідальність за токсичність таких матеріалів лежить на виробникові кінцевого продукту, який повинен провести випробування екстракцією. Тому виробникам, що збираються використовувати сажу (або інші наповнювачі) у виробі, що підпадають під контроль, слід детально ознайомитися з вимогами.

5.1.2. Методи виробництва технічного вуглецю (сажі)

Сажа виробляється декількома методами, які розрізняються за технологією і якістю отриманого продукту. Найважливішими є пічний, каналний і термічний процеси, можна згадати лампову і ацетиленову сажі. Пічна, канална і ацетиленова сажі класифікуються зв індексом кольоровості як пігментна сажа 6 (77266), тоді як лампова сажа потрапляє в категорію пігментна сажа 7 (77266).

Пічна сажа. В даний час більше 90 % технічного вуглецю, що випускається і споживається, складає пічна сажа. Печі можуть працювати на газовому або рідкому паливі, а також на суміші палив. Високоароматична нафта вприскується в нагрівальну камеру, в якій знаходяться продукти згоряння газоподібного або рідкого палива. Вприскувані вуглеводні нафти термічно розкладаються, утворюючи частинки сажі. Подальша обробка включає охолодження водою, відділення частинок від газоподібних продуктів і збір сажі. Фізичні і хімічні властивості сажі, отриманої таким безперервним методом, залежать від початкової сировини, швидкості вприскування, температури печі і її конструкцій. Зміною цих параметрів можна достатньо точно контролювати розмір частинок і ступінь агломерації (структурність) сажі.

Для пічних саж звичайно характерна нейтральна рН поверхні, хоча додатковою обробкою можна окислити сажі і змінити їх властивості. Велика частина саж гранулюється обкаткою в вакуум-барабанах або

перемішуванням в спеціальних агрегатах для зменшення пилоутворення. Проте гранульована сажа вимагає додаткових навантажень і витрат енергії для переробки і диспергування, тому при низькоенергетичному перемішуванні перевага повинна бути віддана дисперсній сажі. Велика частина виробників випускає сажі (не призначені для наповнення каучуків) у вигляді гранул, таблеток або у вигляді порошку.

Канальна сажа. До другої світової війни велика частина саж випускалася каналним методом. Під час цього процесу полум'я від невеликих газових пальників прямує в чавунні труби, в яких і утворюється сажа. Потім вона відділяється механічним способом з поверхні каналів, збирається і розфасовується.

Для каналної сажі звичайно характерні низькі рН через хемосорбцію кисневовмісних груп на поверхні. Хоча для наповнювачів кислотність сажі не так важлива, як для фарб або покриттів, все ж таки рекомендується вибирати тип сажі з оптимальними хімічними властивостями поверхні. Оскільки в процесі виробництва канална сажа не охолоджується водою, то одержуваний продукт не містить золю, як це часто має місце в пічному процесі. Чинниками, що впливають на якість сажі в каналному процесі, є розмір і тип пальника, температура, відстань від полум'я до каналу, а також концентрація кисню.

Виробництво і споживання каналної сажі різко впало через дві причини. По-перше, пічні сажі, в тому вигляді в якому вони проводяться сьогодні, можуть використовуватися для більшості цілей, для яких раніше застосовували каналну сажу. Навіть в полімерах, що вимагають великої кислотності сажі (великого вмісту летючих речовин на поверхні), звичайно можна використовувати пічну сажу, піддану оксидуванню при подальшій переробці. По-друге, пічний процес є ефективнішим і легко регульованим методом виробництва сажі. З погляду охорони навколишнього середовища, це набагато чистіший метод. До того ж каналний метод значною мірою заснований на використуванні природного газу, тоді як останнім часом

намітилася тенденція випереджаючого зростання цін на газ в порівнянні з цінами на рідкі палива, що використовуються в пічному методі. Проте, все ще рекомендують застосовувати каналну сажу в тих випадках, коли наповнені нею пластики контактують з харчовими або лікарськими продуктами.

Термічна сажа. На відміну від каналної і пічної сажі, термічну сажу одержують в результаті термічного розкладання газоподібних вуглеводнів при відсутності кисню. Газ подається в нагріту камеру, в якій розкладається з утворенням сажі і водню. Оскільки термічний метод є періодичним, а не безперервним процесом (на відміну від каналного або пічного процесу), для забезпечення безперервного виробництва використовують два генератори. Поки в одному генераторі відбувається утворення сажі, другий нагрівається. Реакція, за якою утворюється сажа, є ендотермічною, що вимагає періодичної подачі тепла від зовнішнього джерела. Термічна сажа має дуже великі розміри частинок, які практично не агрегуються в ланцюгові і розгалужені структури (на відміну від пічної і каналної сажі), а також майже не містять хімічно сорбованого кисню. Термічна сажа має найнижчу вартість, тому поєднання властивостей і низької вартості зумовило її широке використання як наповнювачів пластмас і еластомерів.

Як і у випадку каналної сажі, властивості термічної сажі сильно залежать від якості газу.

Лампова сажа. Ще стародавні єгиптяни і китайці знали спосіб отримання лампової сажі, за яким спалювали масло або жир, а кіптяву, що утворюється, осаджували на охолоджений фарфор. В 19 ст. у такий спосіб вироблялась значна кількість лампової сажі з використанням більш досконалих, складних камер. Хоча згорання нафтових продуктів в умовах обмеженого доступу повітря і дає цінну сажу з великими розмірами частинок і високою структурністю, в цьому випадку відбувається забруднення оточуючого середовища. Останніми роками становище значно спростилося у зв'язку з появою замінників лампової сажі, що виготовляються більш чистим

пічним методом. В даний час лише незначна кількість сажі виробляється чисто ламповим способом. Лампова сажа відома своїм голубим тоном і стійкістю до дії світла, кислот і лугів. Тому вона становить більший інтерес для лакофарбної, ніж для пластмасової промисловості.

Ацетиленова сажа. Ацетиленова сажа, як і термічна, утворюється в результаті термічного розкладання. Але, на відміну від термічного процесу, розкладання ацетилену відбувається з виділенням тепла, що підтримує реакцію без підведення його ззовні.

Надзвичайно висока структурна особливість ацетиленової сажі зумовила її використання в сухих батареях. Висока структурність і малий вміст летючих речовин забезпечують високу електропровідність при наповненні нею пластмас. Така ж провідність, проте, може бути досягнута завдяки застосуванню спеціальних пічних саж для пластмас. В табл. 5.1 приведені типові властивості саж, одержуваних різними методами.

Таблиця 5.1

Хімічні і фізичні властивості саж

Показники	Пічна	Канальна	Термічна	Лампова	Ацетиленова
Середній діаметр частинок, нм	13 —70	10 —30	150 —500	50 —100	350 —500
Питома поверхня, м ² /г	20 -950	100 —1125	6— 15	20 —100	60 —70
Маслопоглинання, см ³ /г	0, 65-2,0	1,0 —5,7	0,3 —0,5	1,0 —1,7	3,0 —3,5
Вміст летючих речовин, %	0, 3-4,0	3,0 —17,0	0,1 —0,5	0,3 —10,0	0,3 —0,4
pH	3, 0—9,5	3,0 —6,0	7,0 —8,0	3,0 -7,0	5,0 —7,0

5.1.3. Властивості технічного вуглецю-сажі.

В даний час випускаються промисловістю різноманітні типи і марки саж. На технічні сорти саж, призначених для наповнення полімерів (не еластомерів) в США відсутні загальнонаціональні стандарти або технічні умови. Якість саж, призначених для застосування в промисловості, у тому числі у виробництві пластмас, звичайно контролюється за наступними параметрами: інтенсивністю чорного кольору, маслопоглинанням, фарбуючою здатністю, а також рН.

Інтенсивність чорного кольору, або чорнота, обернено пропорційна до величини крупних частинок. Чим чорніша сажа, тим вона більш дрібнозерниста (і тим більша її питома поверхня) за інших рівних умов. Другим параметром, що визначає інтенсивність кольору, є структурність, тобто ступінь розвитку ланцюгових і розгалужених структур. Крупні агенти частинок знижують питому поверхню, зменшуючи інтенсивність чорного кольору.

Як розмір частинок, так і структура сильно впливають на властивості реології полімеру, наповненого сажею. В міру зменшення розміру частинок або збільшення структурності потрібна все більша кількість полімеру для того, щоб змочити або покрити частинки сажі або їх агрегати. Це приводить до збільшення в'язкості або жорсткості наповнених композицій. З цієї причини сажі, що використовуються виключно як наповнювачі пластичних мас, є грубозернистими і часто мають низьку структуруючу здатність. Термічна сажа, значно більш грубозерниста, ніж пічні сажі навіть з найбільшим розміром частинок, практично не має структуруючої здатності: кожна частинка існує сама по собі. Вона використовується найбільш широко, хоча дає, природньо, найменш інтенсивний чорний колір.

Пічні сажі з середньоарифметичним діаметром частинок близько 60—70 нм, також часто використовуються як наповнювачі пластмас завдяки порівняно малій витраті полімеру і низькій вартості. Грубі сажі

диспергуються швидше інших внаслідок меншої взаємодії між частинками. Висока структуруюча здатність, як це не дивно, також покращує диспергованість. Це може бути пояснено великими зсувними зусиллями (часто при більшій в'язкості), що виникають на стадії змішування або диспергування.

Визначення ступеню структурності і розміру частинок проводиться декількома методами, у тому числі за показником інтенсивності кольору, електронно-мікроскопічним аналізом, різними тестами на маслопоглинання, а також за забарвленням на білій підкладці. Питома поверхня, обернено пропорційна розміру частинок, визначається по адсорбції йоду або азоту.

Разом з розмірами частинок і структурністю вирішальну роль при виборі сажі можуть грати хімічні властивості її поверхні, головним чином кількість адсорбованих на ній кисневовмісних груп, які можна визначати різними способами. Кислотність поверхні, тобто рН водної суспензії сажі є непрямым показником вмісту летючих компонентів. При цьому більш низьке значення рН відповідає високим концентраціям кисневовмісних летких речовин. Іншим показником активності поверхні служить індекс поглинання дифенілгуанідину (ДФГ). Чим вище його значення, тим більше активна поверхня. Прямим методом визначення летких речовин є вимірювання втрати маси при 950 ± 20 °С.

Промисловість випускає пічні сажі, що спеціально задовольняють цим вимогам. Оптимальна провідність досягається відповідним вибором сажі, її концентрації (звичайно більше 25 %) і правильним диспергуванням. Тривале диспергування може привести до зниження провідності та зсуву і руйнування ланцюгових структур, що забезпечують провідність. На підставі цих уявлень можна сказати, що високий електричний опір матеріалів досягається використанням сажі з великим розміром частинок, низькою структурною здатністю і високим вмістом летких речовин.

Питомий опір сухої сажі звичайно вимірюють в комірках площею в один квадратний сантиметр, хоча такі вимірювання не такі інформативні, як

вимірювання провідності дисперсій сажі в полімері. Це обумовлено тим, що провідність визначається не тільки типом сажі, але і ступенем дисперсності, концентрацією сажі і електричними властивостями самого полімеру.

На рис. 5.1-5.4 показані характерні електронні мікрофотографії різних типів саж.

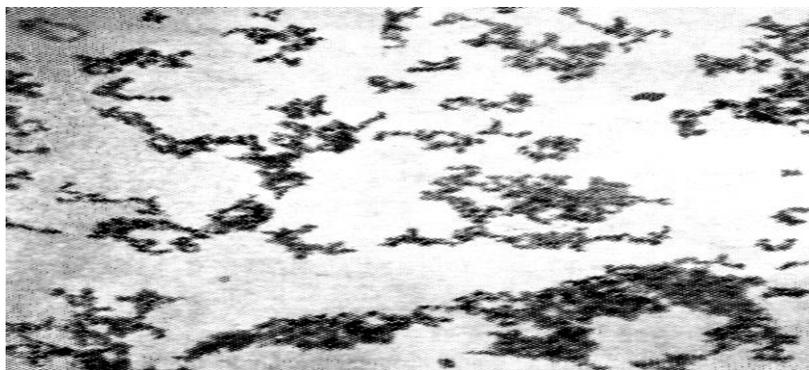


Рис. 5.1. Дрібнодисперсна канална сажа(збільшення 75000×).

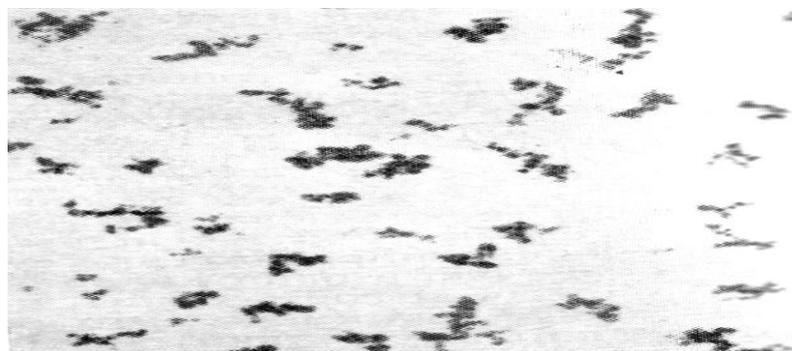


Рис.5.2. Середньодисперсна пічна сажа. (збільшення 75000×) .



Рис.5.3. Ацетиленова сажа. (збільшення 75000×).

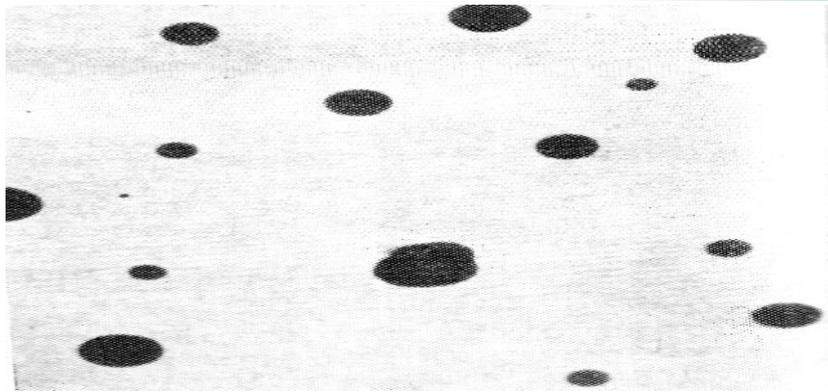


Рис.5.4. Середньодисперсна термічна сажа (збільшення 75000×).

5.1.4. Об'єм виробництва і вартість вуглецю-сажі

Щорічне виробництво і споживання сажі в США постійно зростає; за останніми даними воно склало 1,36 млн тон. Для наповнення каучуків потрібні такі властивості саж як зносостійкість, підсилююча здатність, високий модуль пружності і інше. При використанні їх як пігментів визначальними є колір, властивості реологій полімерних сумішей, дисперсність, а також електричні і термічні властивості і стійкість до УФ-променів.

Неможливо привести в даному розділі літературні дані про всі наявні сорти саж, оскільки в даний час випускаються буквально сотні різних марок і сортів, з широкою гамою їх цін. Не викликає сумнівів, що у міру зростання цін на сировину і енергію, в першу чергу на нафту і природний газ, відповідним чином підвищуватимуться і ціни на сажу.

5.1.5. Перспективи розвитку вуглецю-сажі

Використання сажі в пластмасах виявляється в одному або декількох наступних ефектах:

- захисту полімеру від дії сонячного світла;
- регулюванні його електропровідності;
- покращенні переробки полімеру;
- зниженні вартості;

– забарвленні.

Сажу вводять в такі полімери, як лінійний і зшитий поліетилен, полістирол, АБС-пластики, поліпропілен, гомополімери і співполімери вінілового ряду, а також в інші термопласти. Сажа використовується в поліефірних прес-композиціях (преміксах і препрегах) в основному для забарвлення, але також для регулювання тривалості гелеутворення і величини екзотермічного ефекту.

Одним з найбільших споживачів сажі є виробництво ізоляції дротів і кабелів. Такий сорт саж, як Рей-вен фірми «Коламбіен» або Вулкан фірми «Кебот» (за термінологією, що використовується в гумовій промисловості, суперабразивна пічна сажа типу САП) спеціально випускається для цієї мети. Поєднання таких якостей як дисперсність, високе структурування і помірний вміст летких речовин, досягається введенням необхідної її кількості в полімери із забезпеченням їх захисту від УФ-променів, заданої електропровідності і легкості переробки.

Процес інгібування деструкції полімерів під дією УФ-променів може протікати за двома механізмами. По-перше, сажа, маючи чорний колір, інтенсивно поглинає це випромінювання. По-друге, частинки сажі виступають в ролі інгібіторів вільно-радикальних процесів, зв'язуючи продукти деструкції, які могли б сприяти її подальшому протіканню. Найкращий захист від УФ-променів досягається при ретельному диспергуванні 2—3 % (мас.) сажі з діаметром частинок 16—20 нм. Стабілізований таким чином поліетилен може служити 20 і більше років, тоді як нестабілізований ПЕ обезбарвлюється, розтріскується або втрачає електричну міцність вже після 6 міс. витримки при атмосферних умовах.

Дослідження також показали, що сажі істотно інгібують термодеструкцію поліетилену низької густини і інших полімерів, що дозволяє використовувати стабілізовані полімери за відсутності прямого сонячного світла, але при підвищеній температурі.

АБС-пластики, що використовуються для виготовлення жорстких труб, також часто змішують з сажею для термо- і світлостабілізації. Аналогічні ефекти УФ- і термостабілізації досягаються в полівінілхлориді і поліпропілені.

Більш грубі і менш структуровані термічні сажі також часто використовуються у виробництві ізоляції кабелів і дротів. Ці сажі мають більш низьку вартість і можуть застосовуватися в значно більших концентраціях без погіршення фізичних властивостей полімеру. Термічна сажа покращує переробку (особливо екструзію), вона інертна і легко диспергується внаслідок своєї грубодисперсності, а також не викликає збільшення провідності. Звичайно на 100 частин поліетилену використовують від 20 ч. до 40 ч. середньо дисперсної термічної сажі. Механічні властивості полімеру при цьому практично не змінюються, а УФ- і термостабільність різко збільшуються.

Поліетилен, зшитий радіаційним способом або під дією пероксидів (наприклад, пероксиду дикумилу), часто наповнюють великою кількістю середньодисперсної термічної сажі до 75 %, без істотного погіршення фізико-механічних властивостей полімеру. Вплив зшивання позначається в збільшенні міцності і довговічності полімеру.

В більшості випадків при використуванні сажі в пластмасах важливу роль грає її диспергованість. Слабо дисперговані сажі, у тому числі термічна сажа, приводять до зменшення міцності і подовження при розриві, ударній в'язкості і електричній міцності. Слабе диспергування сажі в екструдованих поліетиленових стрічках позначається в появі дефектів на поверхні стрічки — місць, в яких може відбутися електричний пробій.

Для якісного фарбування пластмас використовуються сажі з малим діаметром частинок — близько 15—20 нм. Такі сажі різко підвищують також УФ-стабільність пластмас, але дещо погіршують фізико-механічні властивості. Дані, приведені в табл. 5.2, відносяться до пічних і каналних саж з однаковим розміром частинок (16—17 нм). Показники ударної

міцності наповнених ними пластмас близькі, але слід, проте, відзначити меншу ударну міцність композицій, складених без використання маточної суміші, а прямим введенням 2 % сажі. Це можна пояснити гіршим диспергуванням сажі в другому випадку [184-188].

Як впливає з табл.5.3, при ретельному диспергуванні сажі в полімерах типу поліетилену тривала міцність і подовження при розриві композиції після старіння в атмосферних умовах можуть бути суттєво вищі, ніж у вихідного полімеру. В цих дослідженнях штучний мікроклімат був досягнутий везерометром типу Атлас.

Таблиця 5.2

Вплив способу введення сажі на ударну міцність по Ізоду АБС-пластика

Сажа	Спосіб змішування	Ударна міцність по Ізоду, Дж
Без сажі	-	0,6
Канальна середньої дисперсності	2 % пряме змішування	0,2
Канальна середньої дисперсності	20 %-ний концентрат, розбавлення до 2%	0,3
Пічна середньої дисперсності	2 % пряме змішування	0,2
Пічна середньої дисперсності	20 %-ний концентрат, розбавлення до 2 %	0,3

Сажа зазвичай вводиться в пластмаси в змішувачі Бредбері або з допомогою безперервних змішувачів. Досить добре проходить диспергування у випадках з грубо дисперсною сажею на екструзивному

обладнанні при довготривалому змішуванні. Часто використовують періодичні процеси на двохвалкових машинах з підігрівом.

В останні роки було досягнуто ріст виробництва прес-композицій, в першу чергу термореактивних поліефірних преміксів і листових препрегів. Ініціаторами затвердження зазвичай служать пероксиди. Додаткові інгредієнти включають скловолокно, промотори або прискорювачі затвердження, а також інгібітори для запобігання передчасної полімеризації.

Сажа використовується в цих композиціях для пігментації, зниження вартості та регулювання швидкості затвердження.

Існує багато прикладів використання саж. Так при виготовленні платівок сажа надає не тільки колір, але й антистатичні властивості, а також зносостійкість.

Таблиця 5.3

Вплив способу введення сажі на міцність поліетилену низької густини при старінні (при атм. умовах)

Сажа	Спосіб змішування	Витримка в везерометрі, год	Руйнуюча напруга при розтягуванні, МПа	Відносне подовження при розриві %
Без сажі	-	0 1500	13 9	1 3241
Канальна, середньої дисперсності	2 %, пряме змішування	0	12	8
		1100	12	9
		3000	13	8 7 1 02
Канальна, середньої дисперсності	20 %-ний концентрат, розбавлення до 2 %	0	13	8
		1100	13,5	5
		3000	14	8 3 1

				01
Пічна , середньої дисперсності	2 %пряме змішування	0	12	9
		1100	11	7
		3000	13	9
				4
				1
				04
Пічна, середньої дисперсності	20 %-ний концентрат, розбавлення до 2 %	0	13	9
		1100	13,5	4
		3000	14	8
				1
				9
				7

Використання саж збільшується також у виробництві пресованих і ливарних виробів (кришки запалювання в автомобілях, які виготовляються з фенольних прес-композицій), в цьому випадку важливе значення мають електричні властивості, а не колір.

Сажа може використовуватись для надання полімеру високої електропровідності або навпаки, для підвищення його питомого опору.

Розділ 6. ЛУСКОВІ, ПЛАСТИНЧАСТІ НАПОВНЮВАЧІ

Наповнювачі з частинками лускової або пластинчастої форми є особливим класом підсилюючих наповнювачів для реактопластів і термопластів.

Слюда — одна у з таких наповнювачів. Особливості кристалічної будови слюди дозволяють легко розщепити її на тонку луску звичайним методами дроблення, а при дотриманні певної обережності - на надтонку луску. Луски слюди, будучи орієнтованими в матриці полімеру, виявляють різко виражений підсилюючий ефект, забезпечуючи високу міцність і жорсткість наповнених композицій. Ультратонкі луски слюди характеризуються високим відношенням середнього діаметру луски до її товщини, тобто високим характеристичним відношенням. Луска слюди, подрібненої звичайним способом, володіє малим характеристичним відношенням і, отже, не може надавати підсилюючий ефект. При використанні слюди з високим характеристичним відношенням луски потрібні спеціальні методи отримання наповнених композицій і їх переробки, щоб звести до мінімуму пошкодження луски і добитися їх максимальної орієнтації.

Цей розділ присвячений методам отримання і опису властивостей слюди з високим характеристичним відношенням (ВХВ), а також використання її як підсилюючого наповнювача для реактопластів і термопластів. При високих об'ємних частках слюди модуль пружності реактопластів може досягати значень модуля пружності алюмінію. Міцність пластмас особливо висока при відсутності пусток між лусками і доброї орієнтації їх в матриці. Ударна в'язкість цих матеріалів звичайно мала. Найбільш задовільними методами переробки пластмас, наповнених слюдою, є модифікації методів, які широко використовуються для переробки склопластиків, в першу чергу методи напилення і пресування.

При наповненні термопластів слюдаю з ВХВ частинок, повинні прийматися особливі запобіжні засоби, щоб не допустити пошкодження лусок в процесі змішування, при введенні інших компонентів, екструзії або литві під тиском.

6.1. Слюда

Слюда відноситься до добре вивченого класу мінералів які володіють здатністю легко розщеплюватися на тонкі, пружні пластинки з високою гнучкістю. Найбільш відомими її різновидами, що використовуються в промисловості, є мусковіт — біла слюда, біотит і флогопіт — бура слюда. Вони є переважно алюмосілікатами калію, проте можуть також містити різні кількості магнію, заліза, літію або фтору залежно від типу слюди і місця її добування. Оскільки хімічний склад слюди може варіюватися в широких межах, також різко змінюється її колір — від безбарвних і прозорих (головним чином, мусковіт і синтетичний флуорофлогопіт) до сильнозабарвлених непрозорих модифікацій з відтінками рожевого, янтарного, жовтого, коричневого, зеленого, фіолетового й чорного кольорів. Один і той же тип слюди може мати також різне забарвлення. Так, один з різновидів флогопіту, відомий під назвою сузорит, має глянцевиий коричнево-золотистий блиск, інші різновиди флогопіта слабозабарвлені.

На даний час в США використання слюди як наповнювача у виробництві пластмас дуже мале і складає менше 1 % її загальної щорічної витрати. Найбільша кількість слюди йде на виробництво алебастру і штукатурних мастик (27,7 тис. т), асфальтових покриттів, дахів (25,9 тис. т) і лакофарбових покриттів (21,8 тис. т), а також використовується в електронній і електротехнічній промисловості (11,8 тис. т) та у виробництві гумових технічних виробів (6,4 тис. т). Для наповнення пластмас використовується тільки 820 т слюди в рік, на інші цілі — ще 17,7 тис. т. Хоча слюда протягом багатьох років широко використовується як дешевий об'ємний наповнювач для пластмас, особливо у тих випадках, коли необхідно

співставляти високу жорсткість і хороші діелектричні властивості, використання слюди як підсилюючого наповнювача почалось тільки в останні роки [189-194]. Слюда сухого або мокрого помолу надає дуже малий підсилюючий ефект внаслідок малого характеристичного відношення частинок. Проте, якщо слюду розщепити на дуже тонкі пластинки, які використовуються, наприклад, у виробництві слюдяного паперу, можна досягти високого ефекту посилення більшості термопластів і реактопластів. Така слюда характеризується високим характеристичним відношенням (ВХВ) частинок[194].

6.1.1. Промислові методи розщеплення слюди.

Промислові методи розщеплення слюди описані в багатьох патентах. Їх ділять на сухі та мокрі. В залежності від того, чи проводяться розщеплення в сухому або мокрому стані в присутності рідкого середовища (води). Механічне подрібнення, як правило, приводить до отримання продуктів з широким розподілом частинок за формою і розмірами. Це вимагає додаткового фракціонування для виділення фракції з ВХВ. Після добування і просіювання частинки слюди з ВХВ мають вигляд, показаний на рис. 6.1.

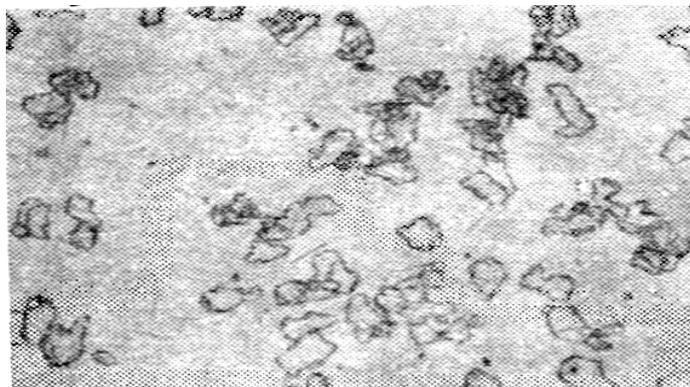


Рис. 6.1. Мікрофотографія лусок слюди з високим характеристичним відношенням і товщиною частинок та неоднорідною формою (збільш. 13,6 ×).

Сухе подрібнення слюди звичайно проводять на високошвидкісних молоткастих млинах-дезинтеграторах барабанного типу, забезпечених ситом і повітряним сепаратором. Після млинових сит слюда далі фракціонується на

віброситах з великим набором розмірів отворів. Деякі фірми з успіхом використовують стрижньові млини. Слюда сухого помолу застосовується на виробництві композицій для покриття стріх, буріння нафтових свердловин, де ступінь дисперсності, колір та блиск не мають значення.

6.1.2. Класифікація слюди по характеристичному відношенню

Більшість методів розщеплювання слюди приводить до отримання лусок з широким розподілом за розмірами і характеристичному відношенню. Для відділення лусок потрібного розміру необхідно їх просівати або вимочувати. Просівання дозволяє виділити частинки з будь-яким заданим діаметром шляхом підбору сит. Цифри (-35+50 меш) позначають, що луски проходять через сито 35 меш (0,500 мм), але не проходять сито 50 меш (0,297 мм). В більшості випадків просіяні фракції містять значну кількість дрібніших частинок. Повторне мокре просіювання може знизити вміст дрібних частинок у фракції. При сухому ефективному розділенні заважає статична електрика, яка викликає самозлипання частинок або їх прилипання до поверхні сит. Лускати наповнювачі легко забивають сита, тобто більш крупна луска, перекриваючи одна одну, закриває отвори сита, не дозволяючи більш дрібній лусці пройти через нього. Вібросепаратори типу Свеко позбавлені цього, вони успішно працюють з водними дисперсіями слюди [196]. Хеллер [197] сконструював вібросито у формі корита, що дозволяє просівати слюду безперервно без забивання отворів.

Просіювання—це проста механічна операція, яка дозволяє легко виділити фракції слюди з необхідним діаметром луски. Проте воно не дозволяє виділити луску з однаковою товщиною, тобто із заданим характеристичним відношенням. При використуванні слюди як підсилюючого наповнювача вона має широкий розподіл луски по товщині, який є небажаний, оскільки в цьому випадку частинки не можуть рівномірно орієнтовуватись і забезпечувати рівномірний розподіл напруг, що призводить

до погіршення таких властивостей, як модуль пружності і міцність наповнених композицій. В ідеальному випадку треба прагнути до виділення фракцій однорідних по товщині і діаметру лусок.

Процес розподілу часточок слюди заключається в проходженні направлено вгору по колоні потоку повітря або води, в якому суспендовані частинки слюди. Регулювання швидкості дозволяє виносити у верхню частину колони ті частинки, швидкість седиментації яких менша ніж швидкість потоку повітря або води. Частинки розташовані у осі вертикальної труби, в якій рідина рухається уздовж напрями ліній струму. Швидкість потоку рідини в центрі колони в 2 рази більша від середньої швидкості внаслідок параболічного профілю розподілу швидкостей, що утруднює ефективне розділення водою. Градієнт температур, нестабільність суспензії і адсорбція пухирців повітря також погіршують ефективність цього процесу.

Розділення лусок слюди по їх характеристичному відношенню, запропоноване Халлером [197], показано на рис.6.2. Якщо припустити, що вся площа графіка відповідає повному розподілу за розмірами частинок слюди, то площа під заданою гіперболічною кривою характеризує розміри частинок, які проходять вгору в потоці води, що рухається, з вказаною у кривій швидкістю, і, отже, буде відокремлений від частинок, розміри яких характеризуються площею над заданою гіперболічною кривою. Останні частинки осідають на дні колони унаслідок їх більш високої швидкості седиментації.

З рис.6.2 виходить, що при швидкості потоку 0,2 см/с відділятимуться частинки: як товсті луски з малою площею поверхні, так і дуже тонкі луски з великою площею поверхні.

Комбінуючи процес розділення і просівання, можна виділити частинки з будь-яким потрібним характеристичним відношенням. Наприклад, використання сита Тайлера 100 меш (діаметр отворів 147 мкм) дозволяє відділити частинки, що характеризуються заштрихованою

областю на рис.6.2. Очевидно, що частка фракції з особливо вузьким розподілом частинок по характеристичному відношенню буде дуже мала.

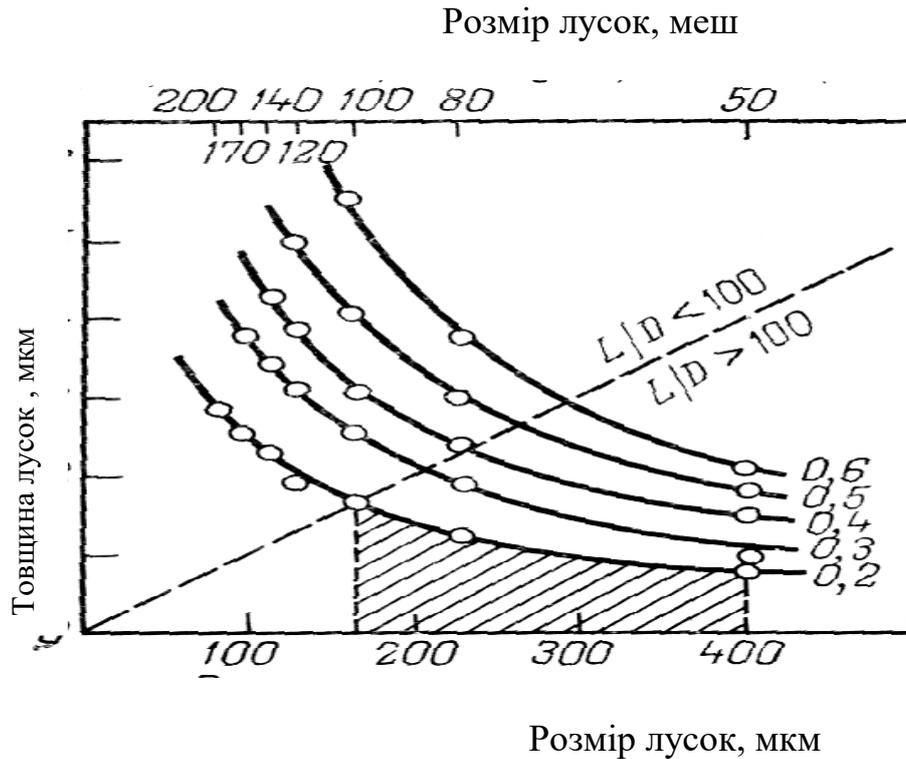
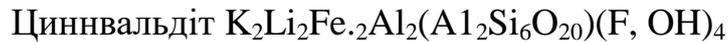
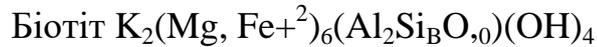
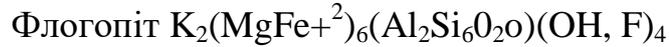
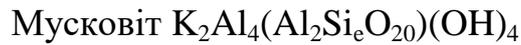


Рис.6.2. Номограма для фракціонування слюди за розмірами і характеристичним відношенням по методу Хелера.

6.1.3. Властивості слюди

Слюда - це загальна назва широкого класу алюмосилікатних мінералів сімейства філосилікатів. Більшість видів слюди кристалізується в моноклінній системі і характеризується майже досконалим розщеплюванням кристала по основній осі, що дозволяє великі кристали як своєрідну «книгу» розділяти на незліченну кількість тонких, гнучких з високою в'язкістю руйнуванням лусок. Ці мінерали можуть бути поділені на чотири основні типи, назви яким дає загальний мінерал в кожній групі—мусковіт, флогопіт, біотіт і лепідоліт. З них тільки мусковіт і флогопіт знайдені в природі в масштабах, що дозволяють їх промислове використання.

Хоча точний хімічний склад слюди варіюється залежно від типу зразка, можуть бути складені приблизні формули деяких модифікацій слюди, які приведені нижче:



Всі види слюди містять невелику кількість зв'язаної води, звичайно не більше 5 %. Вермікуліт є гідратованою формою біотиту і містить відносно велику кількість зв'язаної води (11—21 %). При сильному нагріванні вермікуліт надзвичайно сильно розширюється, утворюючи довгі ланцюгові структури, які у декілька разів перевищують свій первинний об'єм, звідки вермікуліт і отримав свою назву, що означає «черв'якоподібний».

На рис.6.3 показана пластинчаста структура кристалів слюди, що складаються з тетраедрів оксиду кремнію (Si_2O_5) або силосанових шарів. Додатково утворюються октаедричні шари з алюмінію і гідроксилу, розташовані між двома силосановими шарами. Тришарові сендвічеві структури слабо зв'язані між собою за допомогою катіонів калію, що мають координаційне число 12. В інших різновидах слюди іони калію замінені літієм, кальцієм або натрієм. Октаедричні шари можуть складатися головним чином з гіббситу $[Al(OH)_3]$.

Твердість слюди відносно мала (2,5-4,0 по шкалі Моса), так що абразивність її низька і знос промислового обладнання при переробці композицій, наповнених слюдою, набагато менший, ніж при переробці склопластиків. Густина змінюється між 2750 і 3200 кг/м³, залежно від типу

слюди. Флогопіт, що містить в своєму складі іони магнію, звичайно має густину, близьку до густини скла і більш низьку, ніж густина мусковіту.

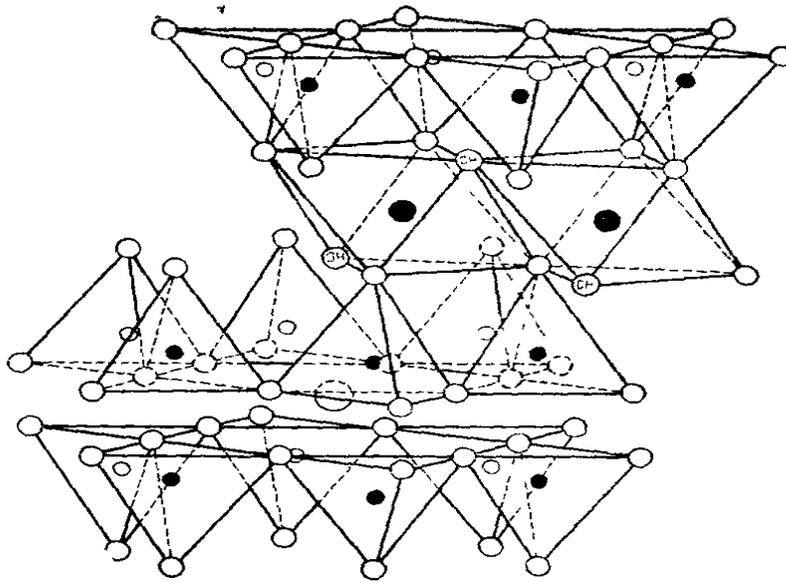


Рис. 6.3. Кристалічна структура мусковіту.

○ – кисень; ● – кремній; ○ – калій; - ● – алюміній; OH- гідроксил.

Таблиця 6.1

Хімічний склад промислових марок слюди

Компоненти	Склад, % (мас.)			Компоненти	Склад, % (мас.)		
	флогопіт	мусковит	мусківит		флогопіт	мусковит	мусківит
SiO ₂	0,7	7,90	30	TiO ₂	0,42	0,65	1,0
Al ₂ O ₃	5,76	3,13	55	Cr ₂ O ₃	0,14	-	-
MgO	0,5	0,69	9	MnO	0,07	0,01	0,0
FeO	0,83	-	-	F	0,16	-	-
Fe ₂ O ₃	0,21	0,04	0	P	-	0,03	-
K ₂ O	0,96	0,80	6	S	-	0,01	-
Na ₂ O	0,46	0,80	0	H ₂ O ⁺ (зв'язана)	0,01	30	4,0
BaO	0,45	-	-	H ₂ O ⁺ (вільна)	0,01	0,10	0,1
CaO	0,01	0,50	5				

Більшість видів слюди нерозчинні в сильних кислотах або лугах, але біотит і флогопіт легко травляться гарячою концентрованою сірчаною або фосфорною кислотами із збереженням високопористого скелету з чистого діоксиду кремнію. Слюда всіх видів реагує з плавиковою кислотою і з розплавами лужних металів.

Чудові діелектричні властивості мусковіта і флогопіта зумовили їх широке застосування в електротехнічній промисловості. Плівка мусковіту або флогопіту завтовшки всього близько $25 \cdot 10^{-3}$ см здатна витримувати напругу 5000 В без пробую [198]. Інертність слюди до дії масел і води також є її перевагою як електроізолятора. Крім того, слуда характеризується відмінною стійкістю до атмосферних дій, хімічною інертністю, низькою теплопровідністю і тривалою стабільністю при високих температурах. Мусковіт витримує без руйнування нагрівання до 500- 530 °С, а флогопіт стабільний до 1000 °С.

В табл. 6.2 приведені всі відомі фізичні і хімічні властивості природних мусковіту і флогопіту.

Біотит знаходять у вигляді упроваджених кристалів в розсіяному вигляді або у вигляді масивних ламелярних агрегатів. Він досить добре розщеплюється по основній площині, але розщеплювання не завжди проходить по всій ширині кристала, тобто здатність біотіта до розщеплювання значно гірша, ніж мусковіту або флогопіту, а розщеплені пластинки є менш гнучкими і більш крихкими. Твердість біотіту по Мосу, знаходиться в інтервалі 2,5-3,0, а густина - 2750-3100 кг/м³. Як і флогопіт, біотит взаємодіє з сірчаною кислотою. Внаслідок вмісту в ньому достатньо великої кількості іонів заліза діелектричні властивості біотіту гірші, ніж мусковіту і флогопіту. Показник його заломлення знаходиться в межах від 1,54 до 1,63.

Техніка безпеки. Тонкоподрібнена слуда (з діаметром частинок менше 10 мкм) здатна переноситися по повітрю і може потрапити в легені при диханні, тому працювати з нею можна тільки в приміщенні з доброю

вентиляцією. При роботі із слюдою повинні дотримуватися тих самих запобіжних засобів, що і при роботі зі всіма тонкоподрібненими силікатами. Частинки діаметром 100 меш (127 мкм) і важче потрапляють в легені при диханні, тому грубодисперсна слюда відноситься до менш токсичних матеріалів.

Таблиця 6.2

Властивості природної слюди [199]

Показники	Природний мусковіт	Природний флогопіт
Густина, кг/м ³	2760-3200	2740-2950
Твердість по Мосу	3-4	2,5-3,0
Колір з відтінками	Рубіновий з відтінками	Янтарно-коричневий з відтінками
Форма частинок	Приблизно гексагональні або нерегулярні чешуйки	Приблизно гексагональні або нерегулярні чешуйки
Розщиплення	Переважно базисне	Переважно базисне
Показник заломлення	1,552-1,611	1,54-1,69
pH	6,5-8,5	7,0-8,0
Температура плавлення °С	Розкладається	Розкладається вище 1300
Вміст кристалізаційної води %	4,5	3,2-(1,01) а
Модуль пружності при розтягуванні, ГПа	172	172
Руйнуюча напруга при розтягуванні, Мпа	255-296	255-296
Коефіцієнт теплопровідності В/м К	0,67	0,67
Питома теплоємність при 25 °С, Дж/г К	0,862-0,875	0,862-0,875
Питомий об'ємний електричний опір при 25 °С, Ом •см	10 ¹² - 10 ¹⁶	10 ¹⁰ -10 ¹³
Хімічна стійкість	Дуже добра	добра

6.1.4. Промислові марки слюди

Вартість слюди залежить від її чистоти, методу подрібнення, характеристичного відношення, зовнішнього вигляду і призначення. Марки слюди, що використовуються як пігменти, звичайно дорогі.

Ціна 1 кг слюди сухого помелу коливається в США від 0,09 до 0,18 (звичайно 0,09-0,13) дол, 1 кг мокрого помелу і мікрослюди - від 0,18 до 0,44 (в середньому 0,26) дол. Характеристичне відношення більшості промислових марок мусковіту звичайно нижче 30. Слюда з високим характеристичним відношенням особливо ефективна при використуванні як підсилюючого наповнювача для пластмас.

Є тільки декілька родовищ високоякісної пластинчастої слюди - в Індії, Бразилії, на Уралі, в Росії. Слюда з малим розміром лусок широко поширена у всьому світі як складова частина вулканічних, осадкових і метаморфічних гірських порід. Мусковіт і біотит є найпоширенішими видами слюди і у великій кількості знаходяться в гранітах, гнейсах, шаруватих породах і пегматитах, які колись цілком склалися із слюди. Великі поклади флогопіту можна знайти в серпентинитових вапняках, доламитах і піроксенітах. Запаси слюди можна вважати величезними.

Одне з найбільших в світі родовищ флогопіта розташоване біля Квебека в Канаді. Його запаси оцінені приблизно в 30 млн. т і здатні забезпечити сучасні світові потреби більш ніж на 100 років. Це родовище унікально не тільки по кількості, але і по чистоті слюди. Середній вміст слюди в породі складає 90 %. Фірма «Марієтта Рісорс Інтернейшнл» освоєє промислове виробництво слюди з високим характеристичним відношенням і з широким інтервалом розмірів, придатної для використування як підсилюючого наповнювача пластмас, цементу, гіпсу і асфальту. Різновид флогопіту, що здобувається в цьому родовищі, називається сузоритом, за назвою містечка Сузор, де він вперше був відкритий.

Великі поклади слюди розташовані в районі гір Фронт Рендж (США). Великі родовища слюди були знайдені в Мексиці, Південній Африці, Кореї, Індії, Бразилії.

Аналіз цін на слюду за тривалий період часу дозволяє припустити, що вони будуть незмінними до 2000 р. і складуть приблизно 30 дол за 1 т (за цінами 1968 р.). За 20 років, з по 1969 р., ціни на ламану і лускову слюду в США росли з 25 до 38 доларів за 1 т (за цінами 1968 р.). Подальший розвиток методів видобутку, переробки і подрібнення слюди, дозволить цінам залишатися на колишньому рівні, що можливо тільки за рахунок загального підвищення цін і податків. Слюда сухого помолу складає близько 86 % від загальної продажі слюди. З 20 фабрик, які займаються подрібненням, 15 фабрик випускають слюду сухого помолу, три – мокрою, дві - мокрою і сухого помелу [200].

Світове виробництво слюди склало в 1971 р. 183 т, з них 133 тис. т – в США. Річний приріс потреб всіх видів слюди в США склав за період з по 1969 рр. в середньому 1,5-2,9 % в рік. Проникнення в майбутньому слюди з високим характеристичним відношенням для створення композиційних матеріалів як підсилюючого наповнювача для пластмас і інших матеріалів, може привести до більш дорогих підсилюючих наповнювачів, наприклад, скловолокно, азбесту).

Розробка нових дешевих методів, таких як напилення затверджуючих композицій на основі порошкоподібної слюди і ненасичених полієфірних смол на поверхню складних форм, дозволяє виготовляти крупні елементи конструкцій, транспортних пристроїв, меблів, предметів домашнього побуту і т.п. Це відкриває перед дизайнерами більш широкі можливості вибору матеріалу для конкретних виробів. В майбутньому, у міру дорожчання енергії і виснаження ресурсів нафтопродуктів, використання знижуючих вартість і підсилюючих наповнювачів в полімерах, одержуваних з нафти, стає першочерговою задачею. У міру того, як конкурентноздатність наповнених пластмас за вартістю і властивостями по відношенню до металів,

кераміки і деревини зростатиме, можна чекати, що в найближчі 10 років приріст їх використання складе 8 % в рік.

Таблиця 6.3

Об'єм виробництва і вартість природної слюди. США 1971р.[199].

Застосування	Об'єм виробництва, тис. т	Вартість, тис. дол.	Ціна, дол/кг
Цемент	45,2	2980	7,30
Лакофарбові покриття	26,8	2710	11,1
Покриття дахів	17,8	669	5
Гумовотехнічні вироби	5,3	876	4,15
Пластмаси	0,48	93	18,2
Ізоляція	24,0	965	0
			21,3
			5
			4,38

6.1.5. Застосування слюди

Наповнення термопластів. Слюда з високим характеристичним відношенням найбільш придатна як підсилюючий наповнювач термопластів.

Проте таку слюду важко вводити в термопласти, оскільки загальноприйняті методи поєднання компонентів звичайно призводять до руйнування луски і зниження їх характеристичного відношення. Оскільки ефект посилення у вирішальній мірі визначається середнім характеристичним відношенням частинок наповнювача в готовому виробі, то значення міцності і модуля пружності наповнених слюдою термопластів далека від оптимальних. Ті ж труднощі звичайно виникають при наповненні термопластів скляним волокном. При цьому вживаються спеціальні заходи для збереження початкового характеристичного відношення скляних волокон

в процесах змішування і формування виробів. Якщо ці ж методи використовувати для отримання і переробки термопластів, наповнених слюдою, можна покращити їх властивості, в першу чергу міцність і модуль пружності. Методи переробки термопластів, наповнених скляним волокном, добре розроблені в промисловості.

Для мінімального руйнування луски слюди під час переробки використовують методи її змішування з полімерним порошком, з латексами або дисперсіями і капсулювання луски з подальшим пресуванням отриманих дисперсій. При цьому проходить руйнування луски, і отримані вироби мають гарні механічні властивості (табл. 6.4).

Таблиця 6.4

Механічні властивості пресованих термопластів, наповнених слюдою
(об'ємна частка наповнювача 0,5)

Термопласт	Руйнуюча напруга при вигині, МПа	Модуль пружності при вигині , Г Па	Спосіб поєднання компонентів
Поліетилен	124	31,1	Змішення з порошком полімеру
Поліпропілен	173	35,5	Те ж
Полістирол	166	44,9	»
Полістирол	172	48,3	Капсулювання
Співполімер стиролу і акрилової кислоти	165	44,0	Змішення з латексом
Співполімер стиролу і акрилонітрилу	207	53,1	Змішення з порошком полімеру
Поліамід 66	185	44,9	Те ж
Поліамід 11	173	37,3	»
Полібутілен- терефталат	186	47,6	»

Пресування шлюди з порошками термопластів можна проводити практично при будь-якій кількості наповнювача, проте при введенні його більше 60 % (про.) або 80 % (мас.) механічні властивості наповнених композицій починають погіршуватися (рис. 6.4). На жаль, пресування термопластів (на відміну від реактопластів) є повільним дорогим процесом, оскільки вироби з термопласту необхідно охолоджувати в прес-формі практично до кімнатної температури перед їх вилученням. Тому цей метод використовується тільки в окремих випадках для переробки високонаповнених термопластичних композицій на основі шлюди. Лиття під тиском є швидшим та економічнішим процесом, але воно обов'язково призводить до руйнування частинок шлюди із зменшенням їх характеристичного відношення. При литві під тиском можна чекати подальшого зниження характеристичного відношення.

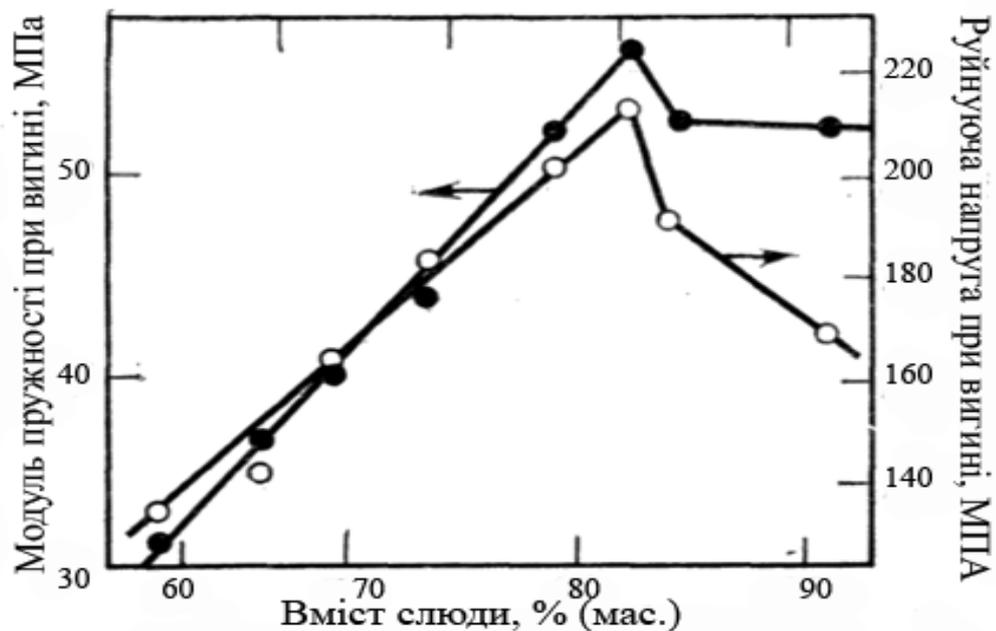


Рис. 6.4. Залежність міцності і модуля пружності прес-композицій з суміші порошків поліпропілену та шлюди від ступеня наповнення.

На рис. 6.5 показані зміни діаметру частинок шлюди при отриманні промислової композиції Ексон-Дексон Е-117 (40% мас. сузориту з

поліпропіленом) в екструдері. Так як середня товщина луски залишається практично незмінною, зменшення діаметру призводить до пропорційного зниження характеристичного відношення.

В табл. 6.5 показано вплив методу переробки на механічні властивості термопластів, наповнених слюдою.

Як видно з приведених даних, змішення в екструдері з подальшим литвом під тиском приводить до зниження міцності та модуля пружності (від 22 до 44 %).

На мікрофотографії показано поздовжній зріз екструдату нижнього краю частинки слюди, які орієнтовані перпендикулярно до напрямлення потоку.

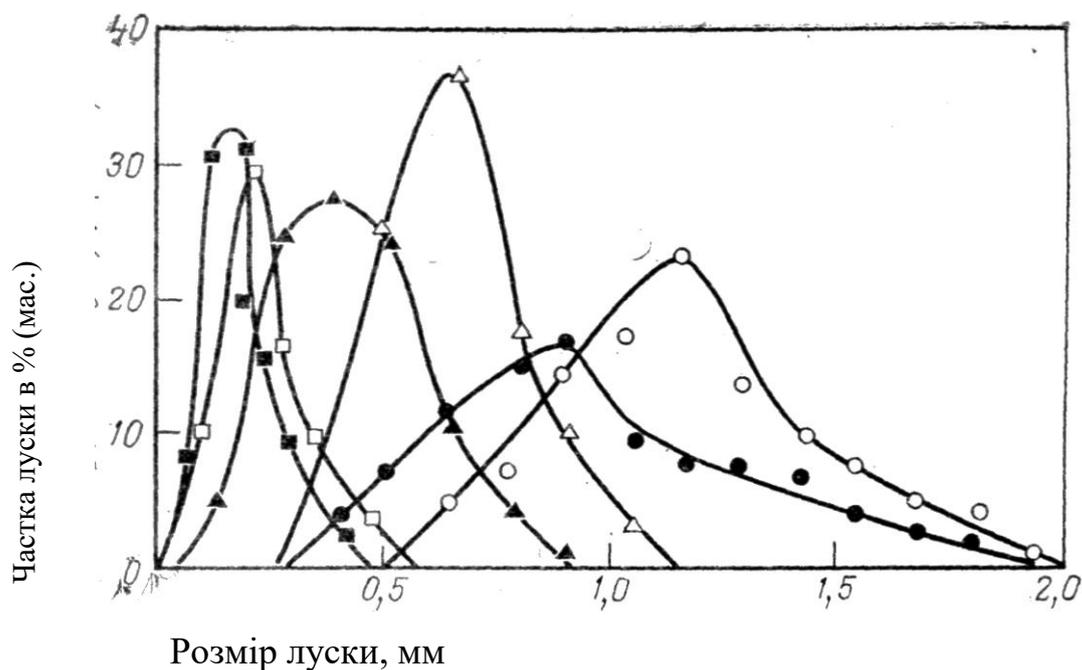


Рис. 6.5.. Криві розподілу лусок слюди по діаметру для трьох фракцій до (○△ □) і після (●▲■) екструзії наповненого 60% (мас.) поліпропілену (Дексон Е-117):○ ● — 12 + 12 меш; △ ▲ — 20 + 40 меш; □ ■ — 70 + 100 меш..

При отриманні деталей литвом під тиском потік в формі не являється ізотермічним, і температурний градієнт сприяє паралельній орієнтації частинок

Таблиця 6.5

Вплив способу формування на механічні властивості наповнених слюдаю термопластів за рахунок руйнування луски /32/(об'ємна доля слюди 0,5)

Термопласт	Пресування		Литво під тиском		Екструзія з подальшим литвом під тиском	
	Модуль пружності при згині, ГПа	Руйнівна напруга при згині, МПа	Модуль пружності при згині, ГПа	Руйнівна напруга при згині, МПа	Модуль пружності при згині, ГПа	Руйнівна напруга при згині, Па
АБС-пластик	41,6	154	36,9	105	32,5	9,9
Полістирол	41,3	123	36,9	114	25,4	7,6
Поліпропілен	37,9	172	26,9	86,1	-	-

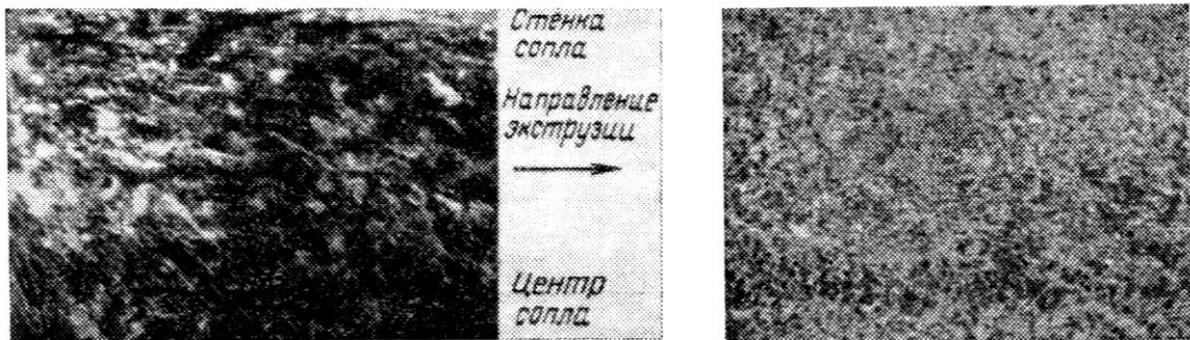


Рис. 6.6. Мікрофотографія поперечного зрізу зразка екструдату поліпропілену, наповненого 40 % (мас) слюди ($T_{\text{екстр.}} 250^{\circ}\text{C}$, швидкість зсуву 12^{-1}). Рис. 6.7. Мікрофотографія шліфу зрізу зразка полі бутилентерфталату, наповненого 40 % (мас) слюди, обробленої силановим апретом.

Слюда може використовуватись як дешевий замітник скловолокна в більшості наповнених термопластів, коли міцність і ударна в'язкість не являються визначними. Суміш поліамідів 6 та 66 ,наповнених слюдою, можуть бути з успіхом використана для виготовлень литвом під тиском автомобільних деталей, наприклад, приладових панелей, елементів монтажу передніх і задніх фар, вентиляційних ґрат, переднього або заднього крила. Утворення дефектів на деталях при цьому незначні. Вони добре забарвлюються і сушаться без викривлення.

Використання як наповнювача слюди при отриманні труб методом екструзії особливо ефективно, оскільки слюда усиливає труби як в подовжньому, так і в поперечному напрямках внаслідок орієнтації частинок в площині, паралельній до поверхні труб. Труба діаметром 5 см з АБС-пластику, наповненого 30 % (мас.) сузориту, отримана методом екструзії, витримує багатократні сильні удари. Існують приклади використання слюди як підсилюючого наповнювача термопластів, вживаних для виробництва крупних виробів. Деталі, одержувані методом одноступеневого формування масою до 135 кг, використовуються для виготовлення барабанних вакуумних фільтрів, очищувачів циклонного типу, деталей відцентрових насосів, корпусів клапанів і барабанів, ґрат, що обертаються. Тоді як скловолокно сприяє підвищенню міцності показників термопластів, слюда з високим характеристичним відношенням найбільш ефективно підвищує їх жорсткість. Комбінацією двох типів наповнювачів можна добитися необхідного поєднання властивостей.

Таким чином, термопласти, наповнені слюдою, володіють наступними достоїнствами як конструкційні матеріали: високою жорсткістю при високому ступені наповнення, високою хімічною і корозійною стійкістю, низькою проникненням, добрими діелектричними властивостями, малим коробленням виробів, низьким термічним коефіцієнтом розширення, низькою горючістю, прискореним циклом формування, підсилюючим ефектом в площині орієнтації, деформаційною теплостійкістю, збереженням

міцності у вологому середовищі, низьким абразивним і малим зносом виробничого устаткування, відносно низькою вартістю, доброю відтворюваністю форми, доброю адгезією лакофарбових покриттів.

Подальше підвищення ефекту посилення можливо при використуванні поліпшених марок слюди з більш високим характеристичним відношенням (більше 100) і з однорідною товщиною луски, які можна отримати ретельним фракціонуванням. Необхідне також поліпшення устаткування і технології поєднання компонентів і формування виробів, які, не руйнуючи луски слюди, дозволили б досягти оптимальної орієнтації її в готовому виробі.

Наповнення реактопластів. Завдяки своїм чудовим діелектричним властивостям слюда часто використовується як спеціальний наповнювач реактопластів, вживаних в радіоелектронній і електротехнічній промисловості. Слюда використовується для поліпшення електричних властивостей фенолових, епоксидних, поліефірних і кремнійорганічних смол і поліуретанів. Крім того, слюда додає виробам з цих матеріалів підвищену жорсткість, поліпшену стабільність розмірів, підвищену деформаційну теплостійкість, знижену проникність, зменшує вартість.

В найбільших кількостях слюда використовується у фенопластах (за винятком лакофарбових покриттів) для поліпшення їх діелектричних властивостей і вологостійкості, підвищення стабільності розмірів, зниження термічного лінійного коефіцієнта розширення.

Типова феноло-формальдегідна прес-композиція складається з 150 ч. слюди (що не містить іонів заліза) з діаметром частинок 10-80 мкм на 100 ч., новолачної смоли з гекса-метилентетраміном як затверджувача. Така прес-композиція застосовується для виготовлення елементів системи запалення в автомобілях, а також в інших електронних і електротехнічних приладах і апаратах. Щорічний приріст наповнених слюдою фенопластів складає в США приблизно 10 %. Тонко подрібнена слюда також використовується як наповнювач епоксидних смол в кількості до 100 ч. на 100 ч. смоли. Вона

додає композиціям високу електродугостійкість, підвищує їх діелектричні показники і електричний опір покращує вологостійкість і стійкість до хімічних реагентів, знижує термічний коефіцієнт розширення і усадки в процесі затвердження, збільшує модуль пружності, дещо збільшує також електричну міцність. Слюда уповільнює затвердження епоксидних смол аліфатичними амінами і прискорює ароматичні аміни.

Введення дрібнодисперсної слюди в рецептуру клеїв підвищує міцність на зсув клейових з'єднань [201]. Наприклад, епоксидний клей загального призначення, що містить 14 ч. тонкоподрібненої слюди на 100 ч. смоли має руйнуючу напругу при зсуві клейового з'єднання алюміній-алюміній 16,3 МПа. Епоксидний клей, наповнений тальком, забезпечує таку ж міцність клейового з'єднання при більш високих степенях наповнення - до 60 ч. на 100 ч. смоли. Ненаповнений клей забезпечує міцність з'єднання на зсув, що дорівнює 7,1 МПа. Для наповнення реактопластів і клеїв використовується слюда мокрою або сухою помелу з характеристичним відношенням нижчим 30. Таке низьке характеристичне відношення не дозволяє істотно підвищити модуль пружності і міцність наповнених матеріалів.

Таблиця 6.6

Властивості епоксидних, фенольних і поліефірних композицій,
наповнених 50 % слюди.

Назва композиції	Руйнівна напруга при вигині, МПа	Модуль пружності при вигині, ГПа
Наповнена поліефірна смола	159	47
Наповнена епоксидна смола	166	44
Наповнена фенольна смола	145	52
Промисловий фенопласт на основі слюди з низьким характеристичним відношенням	62	21
Промисловий поліефірний склопластик	100	13

Очевидно, що в цих випадках слюда застосовується не як підсилюючий наповнювач, а головним чином для додання інших властивостей.

Використовування слюди з високим характеристичним відношенням і однорідною товщиною лусок як наповнювача затверджуючих смол забезпечує отримання матеріалів з достатньо високими модулем пружності і міцністю [189-191]. Нижче представлені властивості епоксидних, фенольних і поліефірних композицій, наповнених 50 % слюди з високим характеристичним відношенням [192,193]:

Розділ 7. КОРОТКО-ВОЛОКНИСТІ НАПОВНЮВАЧІ

7.1. Воластоніт

Воластоніт [202] є єдиний виробляється в промисловому масштабі, чисто білим мінералом з досконалою голчастою формою кристалів. Його характеристичне відношення дорівнює 15:1. Голчата форма кристалів дозволяє використовувати воластоніт в якості підсилюючого наповнювача полімерів, аналогічного до інших типів коротковолокнистих наповнювачів. На відміну від тальку і азбесту, воластоніт класифікується як безпечний мінеральний наповнювач. Гранично допустима концентрація воластоніту в повітрі складає 15 мг/м^3 . По міцності при вигині і розтягуванні полімерні композиції, наповнені воластонітом, перевершують більшість інших наповнених систем. Особливо високою стійкістю володіють композиції, наповнені воластонітом, до дії ультрафіолетового проміння і до води. Воластоніт є природним з'єднанням силікату кальцію (CaSiO_3), родовища якого рідко зустрічаються в чистому вигляді. Вважається, що найбагатше його родовище розміщене в США поблизу Вілборо, штат Нью-Йорк, де зосереджена практично весь світовий двидобуток воластоніту.

Сировина для виробництва воластоніту добувається шахтним способом. Для видалення силікатів інших металів, що містяться в сировині, застосовується високоінтенсивний магнітний метод. Подрібнення обчищеного воластоніту проводиться в кульових млинах, а розділення - за допомогою повітряних сепараторів. Сорту воластоніту, що використовується як наповнювач для пластмас, одержують спеціальним способом, що забезпечує збереження характеристичного відношення природних кристалів при розщеплюванні більш крупних кристалічних утворень.

7.1.1. Властивості воластоніту

Хімічний склад

Хімічний склад воластоніту загальної формули CaSiO_3 , що випускається фірмою «Інтерпейс», приведений нижче (в %):

SiO₂ 50,9

CaO 46,9

FeO 0,55

TiO₂ 0,05

Al₂O₃ 0,25

MnO 0,10

MgO 0,10

Втрати при прожаренні 0,9, молекулярна маса 116.

Фізичні властивості

Нижче приведені фізичні властивості воластоніту типу «Інтерфейс»:

Кристалічна структура голчаста

Густина, кг/м³ 2900

Термічний коефіцієнт розширення, $6,5 \cdot 10^{-6}$

K~1

Показник заломлення 1,63

Температура переходу в псевдоволстоніт °C 1200

Температура плавлення °C 1540

Розчинність у воді, г/100 см³ 0,0095

Твердість по шкалі Моса 4,5

Колір білий

Насипний об'єм, м³/кг $8,3 \cdot 10^{-3}$

pH (10% -ної дисперсії) 9,9

Вміст вологи % 0,5

7.1.2. Розподіл частинок воластоніту за розмірами

На рис.7.1 приведені криві розподілу за розмірами частинок воластоніту поширених марок. Марки С-6 і С-1, що використовуються у виробництві кераміки, марки Р-1 і F-1 - як наповнювачі для пластмас, а Р-4 - як наповнювач для лакофарбових матеріалів або як розбавлювач пігментів.

Запаси сировини і збільшення з видобутку можуть розглядатися тільки для родовища «Інтерпайс». Розвідані запаси воластоніту в цьому родовищі складають 5,8 млн. та прогнозовані - ще 5 млн. т.

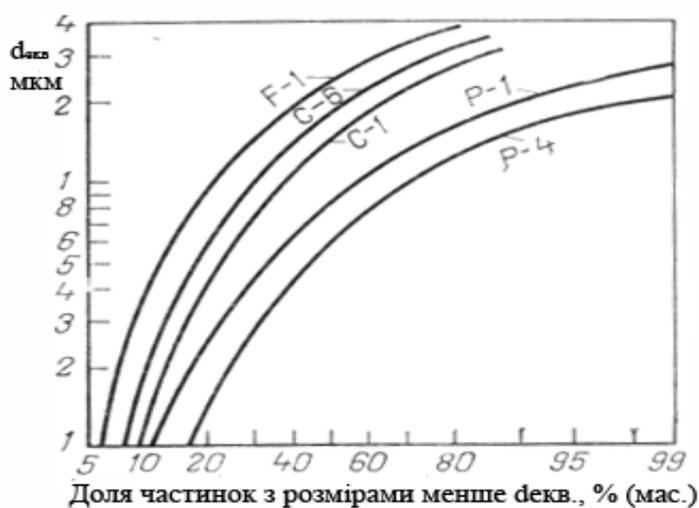


Рис. 7.1. Криві розподілу за розмірами частинок волостоніту поширених марок, отриманих методом фракціонування у воді.

На рис. 7.2 і 7.3 представлені електронні мікрофотографії частинок волостоніту марок P-1 і F-1. Слід зазначити голчаста форма частинок зберігається навіть в найтонших кристалах.

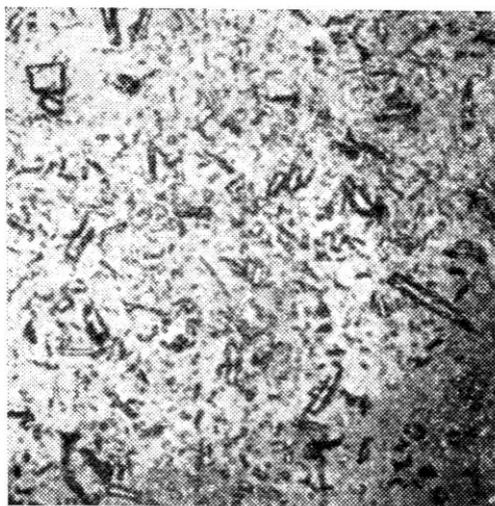


Рис. 7.2.
Мікрофотографія
волостоніту марки P-1
(збільшення 100 ×).



Рис.
7.3. Мікрофотографія
волостоніту марки F-1
(збільшення 100 ×).

7.1.3. Застосування

Воластоніт використовується для наповнення ненасичених полієфірів, полівінілхлоридних пластизолей, поліамідів і поліпропілену. Він забезпечує вищу міцність при вигині і розтягуванні в порівнянні з іншими мінеральними наповнювачами і відрізняється високою водостійкістю. Воластоніт, оброблений силанами, володіє унікальними властивостями, що повинно отримати широке визнання в майбутньому.

На рис. 7.4 приведені дані про в'язкість полієфірних смол, наповнених воластонітом, при різних концентраціях. Ці дані показують, що воластоніт, марки Р-1 може бути використаний в полієфірних пресованих композиціях при високих концентраціях із забезпеченням необхідної робочої в'язкості.

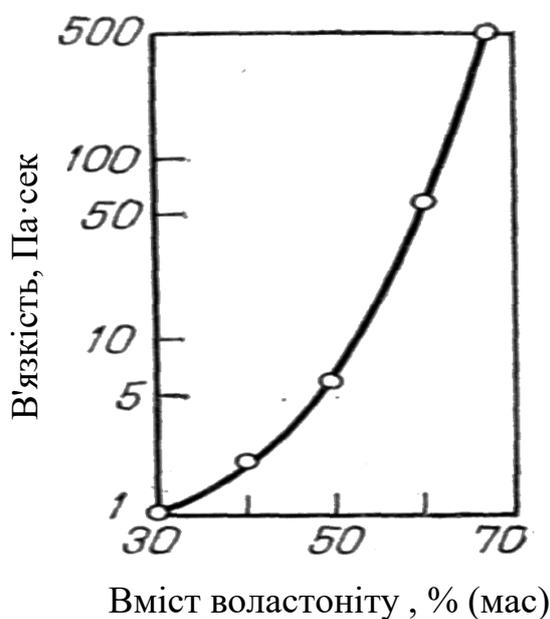


Рис. 7.4. Залежність в'язкості по Брукфілду дисперсії воластоніту Р-1 в полієфірній смолі від його вмісту при 25 °С.

7.2. Азбест

Азбест — загальна назва групи гідратованих силікатів різних металів. Хризотилловий азбест — сильно гідратований силікат магнію загальної формули $Mg_6[(OH)_4 Si_2O_6]_2$, що становить більше 95 % світового споживання азбесту. Він виготовляється у вигляді волокнистого порошку з різною довжиною волокна також у вигляді паперу, пряжі, тканин і войлоку. Як неорганічний мінерал, азбест інертний до атмосферних дій, а також до більшості хімічних реагентів, виключаючи кислоти і сильні підстави. Азбест використовується в пластмасах як підсилюючий наповнювач, додаючи виробам підвищені міцність і модуль пружності при вигині, покращуючи їх опір повзучості і теплостійкість, знижуючи термічний коефіцієнт розширення, дозволяючи регулювати текучість композиції і знижуючи вартість матеріалу. Вартість азбесту в даний час складає від 10 центів за 1 кг до більш ніж 2,2 дол за 1 кг для спеціальних марок. Недоліком азбесту є знижені значення ударної в'язкості полімерних композицій, проте цей недолік звичайно вдається подолати. Існують також деякі труднощі в переробці матеріалів на його основі, темний колір одержуваних пластмас і необхідність додаткової стабілізації ряду полімерів, наповнених азбестом. При роботі з азбестом потрібне застосування спеціальних заходів безпеки, оскільки він може викликати у людей, що працюють з ним, легеневі захворювання [203-205].

7.2.1. Основні типи азбесту

Існує два великі класи мінералів, званих азбестами, але тільки один вид одного класу широко використовується в промисловості — це хризотилловий азбест або волоконна модифікація серпентину — найважливіший клас азбестів. Його об'єм складає 95% світової здобичі.

Другий клас азбестів, так звані амфіболи, містить п'ять типів азбесту. Проте здобуваються і використовуються в промисловості тільки три з них,

причому кожний володіє специфічними властивостями, що обумовлюють його застосування.

Крокидоліт — один з представників амфіболів, що найбільш широко використовується в промисловості. Товарний продукт має голубий колір і відрізняється високою кислотостійкістю. Застосовується він в основному у виробництві азбестоцементних матеріалів. Другим по важливості з волоконних амфіболів є амосит, широко вживаний як матеріал теплоізоляції завдяки своїй високій термостійкості і низькій густині. Третім промисловим типом амфіболів є антофіліт. В найбільшій кількості він видобувається у Фінляндії, де його використовували у виробництві азбестоцементних матеріалів і експортували. Проте із економічних причин в 1975 р. його виробництво було припинено. В теперішній час антофіліт ще видобувається в Південній Африці і в штатах Південна Кароліна і Арізона в США. У свій час він широко використовувався для наповнення поліпропілену, проте останнім часом його застосування різко зменшилося.

Основні класи і види азбестів і їх теоретичні хімічні формули приведені в табл. 7.1. Електронні мікрофотографії шести видів азбесту приведені на рис. 7.5-7.8. Оскільки найбільше застосування як наповнювач для пластмас знаходить хризотилловий азбест, подальший аналіз присвячений головним чином йому.

Таблиця 7.1

Класи і види азбесту

Клас	Вид	Хімічна формула
Серпентин	Хризотилловий азбест	$Mg_3(OH)_4Si_2O_6$
Амфіболи	Крокидоліт Амосит Антофіліт Тремоліт Актиноліт	$Na_2MgFe_5[(OH)Si_4O_n]_2$ $MgFe_6[(OH)Si_4O_n]_2$ $(Mg, Fe)_7 [(OH)Si_4O_n]_2$ $Ca_2Mg_5[(OH)Si_4O_n]_2$ $Ca_2(Mg, Fe)_5[(OH)Si_4O_n]_2$

Всупереч існуючим уявленням, азбест і особливо хризотилловий азбест не володіють високою твердістю і звичайно не викликають великого зносу виробничого устаткування.



Рис.7.5. Хризотилевий азбест
(збільш.2500×).

Рис. 7.6. Крокодиліт
(збільш.2500×).

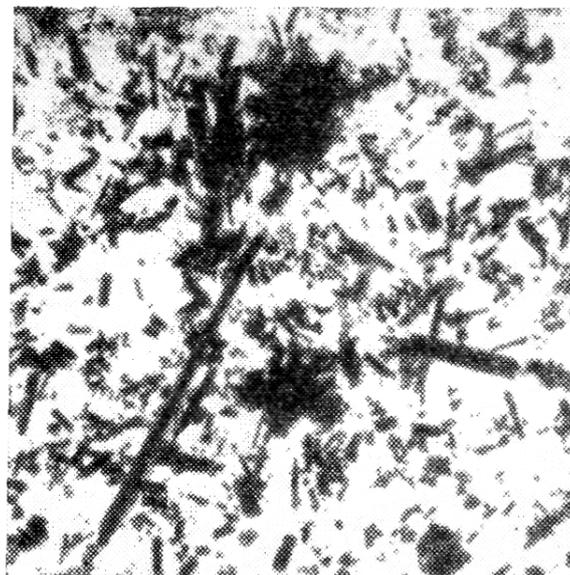


Рис. 7.8. Антофіліт (збільш.2500×).

Рис. 7.7.
Амосіт
(збільш.2500×).

7.2.2. Методи отримання

Азбест є природним мінералом і його видобувають звичайними способами. Основна частина покладів розробляється відкритим способом, але значна кількість азбесту видобувається з підземних рудників.

Азбест залягає трьома способами. Найбільш поширені жили волоконного азбесту, упроваджені різним чином в основний мінерал (серпентин); при цьому пучки волокон азбесту розташовуються перпендикулярно або паралельно до структурних шарів серпентину. Обидва види залягання можуть зустрічатися в одному і тому ж родовищі. Такий азбест містить невелику кількість довгих (до 4 см) волокон і основну масу коротких волокон (7-го сорту). Багатим вважається таке родовище, в якому вдається виділяти 3—4 % волокон. Дуже рідко зустрічаються родовища, в яких можна виділити 6 % волокон.

Третій спосіб залягання дуже рідкісний і називається суцільним. В таких покладах немає жил і все родовище є практично чистими волокнами азбесту з орієнтованими випадковим чином домішками, упровадженими в рудне тіло. В таких родовищах виділяється до 40—60 % азбестового волокна, проте воно звичайно дуже коротке. Деякі з цих родовищ достатньо обширні, але щорічний об'єм виробництва азбесту в США відносно невеликий.

Азбест, що добувається в Канаді, відділяється від основної породи методом сухого помолу. Після грубого дроблення на шматки розміром до 180 см руда поступає в первинну дробарку, в якій крупні шматки подрібнюються до менших розмірів. Потім руду просівають, додатково подрібнюють до частинок розміром не більше 2,5 см і подають в сушарку для видалення поверхневої вологи, після цього в накопичувач млина.

На млині розпушені волокна відділяються від основної породи, класифікуються і розфасовуються у вигляді кінцевого продукту. Відділення волокон проводиться на похилих ситах, що обертаються. У міру проходження матеріалу по ситі дрібно мелена порода і волокна просіваються, більш великі

шматки рухаються по сити, а вільне розпушене волокно виявляється на самій поверхні, і його відсмоктують з поверхні в кінці сита при допомозі вакуумної витяжки. Волокно збирається в колекторі циклонного типу і поступає на подальшу переробку.

Великі шматки руди проходять через молоткасті дробарки, в яких більшість волокон розщеплюється. Далі матеріал знову поступає на похилі сита, і розпушене волокно відсмоктується за допомогою вакуумної витяжки в циклонний колектор. Такі операції повторюються багато разів. Матеріал, що проходить через сита, звичайно містить мало волокон, тому він йде у відходи.

Довговолокнистий азбест звичайно легше відділяється від породи, ніж коротко-волокнистий, і це призводить до його мимовільної класифікації в млині. Найбільш довговолокнисті сорти виходять в перших партіях, а подальші партії містять все більш і більш короткі волокна.

Волокна з колектора піддаються додатковому просіванню для видалення дрібніших фракцій або поступають в устаткування для додаткового розпушування волокон. Зрештою волокно поступає в змішувачі, в яких воно змішується з іншими волокнами для отримання продукту з необхідними характеристиками.

Азбестове волокно звичайно упаковують в спресованому вигляді в мішки по 450 кг. Насипна густина азбестового волокна в такій упаковці складає 800—960 кг/м³. Для упаковки азбесту звичайно застосовують мішки з паперу, поліетиленової плівки або поліпропіленової тканини. В окремих випадках використовують спеціальні види упаковки.

При використанні руди з високим вмістом волокон звичайно застосовують мокру технологію, наприклад, при суцільних покладах, а також після попередньої сухої сепарації. При цьому використовуються сита, відцентрові очищувачі, фільтри, сушарки і устаткування для додаткового розпушування волокон.

Азбест може піддаватися спеціальній обробці. В нього вводять добавки для поліпшення дренажних характеристик азбестоцементів, для додання азбесту більшої тіксотропності в полімерних, зокрема поліефірних композиціях. Деякі види спеціальної обробки дозволяють покращувати фізико-механічні властивості азбесту як наповнювача для пластмас і зводять до мінімуму кількість тонкого азбестового пилу в повітрі при роботі з ним. Іноді азбест таблетують для зменшення пилу і полегшення його використання.

7.2.3. Хімічні і фізичні властивості азбесту і його застосування

Оскільки азбест відноситься до неорганічних силікатів, він володіє властивими цим мінералам тепло-, атмосферостійкістю і хімічною інертністю. Хризотилевий азбест – високо гідратований силікат магнію складається з послідовно чергуючих шарів тетраедрів оксиду кремнію і гідроксиду магнію. Він легко реагує з сильними кислотами із збереженням сітки діоксиду кремнію.

Хризотилевий азбест стійкий до дії основ, але здатний реагувати з сильними лугами, наприклад, з киплячим 70 %-ним розчином КОН. Висока атмосферостійкість азбесту добре відома, і це є однією з причин його широкого використання в промисловості.

На нього не діє сонячна радіація, озон або кисень. Він нерозчинний у воді. Азбест часто використовують як термостійкий матеріал для теплоізоляції [206].

Всупереч існуючим уявленням, азбест, і особливо хризотилевий азбест, не володіє високою твердістю і, звичайно, не викликає великого зносу виробничого устаткування.

В деяких випадках в азбесті можуть бути присутні тверді домішки, такі як кварц і магнетит, які здатні викликати значний знос устаткування, проте звичайно вони мають досить високий ступінь подрібнення, що діє подібно до полірувальної пасти.

Таблиця 7.2

Характеристика промислових видів азбесту

Показники	Хризотил	Крокидоліт	Амозит	Антофіліт
Колір	Від білого до сірого	Голубий	Коричневий	від коричневого до сірого
Руйнуюча напруга при розтягуванні, ГПа	2,1	3,4	1,1	2,4
Модуль пружності при розтягуванні, ГПа	160,0	186,8	162,7	155,1
Твердість по Мосу	2,5—4,0	4,0	5,5—6,0	5,5—6,0
Гнучкість	Добра	Відмінна	Погана	Погана
Густина, кг/м ³	2400—2600	3200—3300	3100-3200	2900-3200
Питома теплоємність, Дж/(гК)	0,266	0,210	0,193	0210
pH	10,3	9,1	9,1	9,4
Показник заломлення	1,50-1,55	1,70	1,64	1,61
Діаметр волокнини, нм	16—30	60—90	60-90	60-90
Питома поверхня по BET, м ² /г	17—60	19—10,5	8-9	6-7
Зміна властивостей у воді	Поліпшуються	Погіршуються	Погіршуються	Погіршуються

7.3. Органічні волокна

Композиційні матеріали на основі високо модульних і високостійких органічних волокон характеризується меншою щільністю, більш високими модулями пружності при стисненні і розтягу, а також модулем пружності при розтягуванні та рівності з такими ж показниками для матеріалів на основі мінеральних і скляних волокон із E- або S-скла. Одна при одній і тій же об'ємній частині наповнювача органопластики мають більш низьку стійкість при стисненні, ніж склопластики. Щільність арамідних волокон (1450 кг/м³) значно нижче, ніж щільність волокон із E-скла (2550 кг/м³). Модуль пружності при розтягу арамідних волокон типу Кеврал-49 біля 130ГПа по порівнянню з 70 ГПа для волокон для волокон із S-скла, що обумовлює більш високу жорсткість композиційних матеріалів на їх основі, ніж склопластиків. Полімерні композиційні матеріали на основі арамідних волокон характеризується більш високими електро- і тепло ізоляційними

показниками, радіо прозорістю і більш високий рівень демпфірувати механічні і звукову вібрацію в порівнянні з скляними пластиками. Не дивлячись на високу жорсткість арамідних волокон із них можуть вийти практично всі типи волокнистих армуючих наповнювачів – нитки, ровинги, тканини різного плетіння, неткані матеріали, войлок, папір. Для органопластиків на основі таких наповнювачів характерна низька повзучість, висока стійкість великим навантаженнями, низька чутливість для надрізів і дуже високі показники стійкості до видовження.

На даний час вартість 1кг високо модульних арамідних волокон вища вартості волокон із Е-скла і рівна вартості деяких сортів волокон із S-скла. Однак різниця у вартості 1м³ арамідних і скляних волокон в 2 рази менша при більш низькій щільності полімерних волокон.

Термін «арамід» був утверджений Федеральною торговою комісією США наприклад до спеціального класу волокон на основі ароматних поліамідів, якому в цей час відносяться волокнисті матеріали торгових марок Кевлар. Кевлар-29, Кевлар-49 і Номекс, виготовлені фірмою «Дюпон». Зараз розробляється ряд інших високо модульних органічних волокон подібного типу. Арамідні волокна характеризуються достатньо високою термостійкістю. Вони не плавляться, а розкладаються аж при температурі 400° С і вище. Однак на відміну від вуглеводних і борних волокон їх термостійкість недостатня, щоб вони могли бути придатними для виробництва металічних композицій. Вони використовуються на виробництві полімерних композицій, оскільки температура переробки і експлуатації полімерних матриць звичайно нижче температури деструкції арамідних волокон.

Випущені в цей час арамідні волокна зберігають свої властивості при довгій витримці при температурі не вище 180° С, ця температура виявляється вибраною для довгої експлуатації матеріалі на їх основі. Це обмежує можливості застосування арамідних волокон в якості наповнювача ряду поліамідних і поліімідних зв'язуючих, рекомендованих для виготовлення

виробів використовуємих при температурах до 300° С. Арамідні волокна характеризуються дуже високою хімічною стійкістю. Наприклад, для волокон Кевлар-49 характерна більш висока стійкість до дії плавикової кислоти і гідроксиду натрію, хоч і декілька більш низька до хлоридної кислоти в порівнянні з волокнами із Е-скла. Широко розповсюджені в промисловості розчинники, вуглеводні і мастила не виявляють практично ніякого впливу на властивості цих волокон при температурі оточуючого середовища.

Термін «арамід» відноситься не тільки до волокон Кевлар, але і до ряду інших волокнистих матеріалів, наприклад до негорючого паперу Номекса. Наскільки справжня книга посвячена наповнювачам композиційних матеріалів, в даному розділі розглядається як властивості високо модульних органічних волокон Кевлар-29 і Кевлар-49 і волокнисті матеріали на їх основі, які використовуються в якості підсилюючих наповнювачів для гуми, термопластів і реактопластів. В цей час Кевлар-49 виявляється одним з найбільш перспективних посилюючих наповнювачів полімерних композиційних матеріалів. Промисловість США випускають на його основі різноманітні типи волокнистих наповнювачів, аналогічно скловолноку.

7.3.1. Типи органічних високомодульних волокон

Нитки і пучки

В таблиці 7.3.1., проведені характеристики ниток і пучків Кевлар-29 і Кевлар-49. Непрямою характеристикою товщини волокна являється лінійна щільність. Одиниці її виміру – ТЕКС (маса 1 км волокна в грамах) або ДЕН (маса 9000м волокна в грамах). Лінійну щільність, виражені в ДЕН, звичайно називають титром. Тоніну волокна деколи побічно характеризують номером (N) – довжиною волокна в метрах, що доводиться на 1 г. Цей показник найбільш часто зустрічається в літературі по скляному волокну.

Промисловість США випускають нитки і пучки із арамідних волокон з лінійною щільністю 22-789 ТЕКС (195-7100 ДЕН). Є повідомлення, що в цей час розробляються волокна з великою лінійною щільністю, які мають бути

особливо ефективними у виробництві профілей з одно направлених волокнистих полімерних композиційних матеріалів методами екструзії .

Таблиця 7.3.1. Характеристика ниток і пучків із арамідних волокон.

№	Арамід	Лінійна густина		Число елементарних волокон	Примітки
		ТЕКС	ДЕН		
1	Нитки Кевлар-49	22	195	134	Загального використання для створення кевларових волокон
		42	380	267	
		158	1420	1000	
2	Нитки Кевлар-49	22	200	134	Аерокосмічного позначення
		44	400	267	
		111	1000	666	
		167	1500	1000	
3	Пучки Кевлар-49	507	4560	-	Спільного позначення
		789	7100	-	

Тканини

В таблиці 7.3.2., проведені марки і основні характеристики тканини, зроблених з волокон Кевлар-49. Маса 1 м^2 випущених промисловістю США тканин цього типу звичайно лежить в межах 60,9 – 507,6 г. Більшість тканин із арамідних волокон мають такі ж номери, що і склотканини. Це виявляється дуже зручним при заміні склотканин органічними тканинами в виробництві шарових пластиків. Так, тканини із волокон Кевлар-49 , $181,1\text{ м}^2$ яких важуть 301,2 г. Промисловість США випускає також широкий асортимент арамідних тканин із Кевлар-29, розрізняються типом плетіння і шириною.

Препреги

Фірма, призводить препреги на основі різноманітних волокнистих наповнювачів, оживляють також випуск препегів на основі арамідних волокон – одно направлених стрічок, тканин, просочених епоксидним зв'язуючим, і затвердженими .

Таблиця 7.3.2. Марки і основні характеристики арамідних тканин із волокна Кевлар-49.

№	Марка Кевлар	Маса 1 м^2 тканини	Текстура тканини				Товщин а тканин и, мм	Тип тканини
			основа		качок			
			Число ниток на 1см	Текс	Число ниток на 1см	Текс		
1	120	60,9	13	22	13	22	0,114	Гладка
2	143	189,5	39	42	8	22	0,254	3 узорами
3	181	169,2	20	42	20	42	0,279	8-НС
4	243	226,8	15	127	7	42	0,279	3 узорами
5	281	169,2	7	127	7	127	0,254	Гладка
6	285	169,2	7	127	7	127	0,254	3 узорами
7	328	230,2	7	157	7	157	0,330	Гладка
8	335	230,2	7	157	7	157	0,330	3 узорами
10	1033	507,7	16	157	16	157	0,600	8*8плетена
11	1050	355,4	11	157	11	157	0,508	4*4плетена

Неткані матеріали , фетр, волок

Дякувати хорошій спосібності і текстильної переробки були розроблені неткані матеріали на основі високо модульних арамідних волокон використовується у виробництві листових матеріалів, наприклад електронних плат і теплоізоляційних матеріалів з низькою щільністю для виготовлення елементів конструктив літаючих апаратів. В США випускають партії з нетканних матеріалів з масою 2 м^2 , лежачи в інтервалі 23,7 – 473,9г, а волок ізоляційного визначення - щільністю 6,4 – 12,8 кг/м³.

Гібридні наповнювачі

У цей час розроблені і випускаються в США промислового масштабі

волокнисті наповнювачі, в яких арамідні волокна збігаються з іншими типами волокон – скляними або вуглецевими. Такі наповнювачі випускаються у вигляді одно напрямлених стрічок або тканин. Марки і основні характеристики тканин із арамідних і вуглецевих волокон проведені в таблиці 3.

Таблиця 3. Марки і основні характеристики гібридних тканин на основі арамідних (Кевлар-49) і вуглецевих (Торнел-300) волокон, випускають формою «Файберит Корпорейшен».

Марка	Маса 1 м ² тканини	Товщина тканини, мм	Тип плетення	Число ниток на 1 см		Відношення волокон Кевлар- 49/Торнел-300, %	
				Основа	Качок	Основа	Качок
105	345,2	0,312	Сатинове 8Н	9	9	25/75	25/75
107	328,3	0,305	Сатинове 8Н	9	9	25/75	50/50

Рублені волокна

На цей час є мало інформації про переробку і властивості прес-композицій на основі рублених високо модульних арамідних волокон. В літературі описане головним образом епоксидні композиції з волокнами довжиною 12,7 мм. Отримання рубленого волокна Кевлар-29 і Кевлар-49 представляє значні труднощі. Так застосування рубильних машин – традиційно використовується у виробництві рубленого скляного волокна, виявилось неприйнятним для арамідних волокон. Було показано що пучки з арамідних волокон, просочених епоксидним зв'язуючи, ріжуться легше, ніж «сухі» волокна. Це сприяє освоєнню промислового випуску композицій на основі епоксидних зв'язуючи і рубленого арамідного волокна, перероблених спресовуванням. В теперішній час розробляється прес – композиції на основі ненасичених поліефірних зв'язуючи і рублених високо модульних арамідних волокон, аналогічним широко застосовуваним поліефірним преміксам препрегам на основі скляних волокон. Зараз також розробляється технологія отримання і складу композицій на основі термопластичних полімерів і коротких високо модульних арамідних волокон.

7.4. Металічні порошкоподібні наповнювачі

Металічні дисперсні наповнювачі надають полімерним матеріалам такі специфічні характеристики, як підвищена тепло- і електропровідність, магнітна сприйнятливість, підвищена теплоємність і екрануюча здатність проти дії радіаційних випромінювань. Наповнені порошкоподібними металами полімерні композиції використовуються для ремонту машин і обладнання (в якості клею), у виробництві магнітних стрічок, корозійностійких захисних покриттів і в електроніці. Порошкоподібні метали стали доступними для широкого використання при отриманні наповнених полімерів завдяки інтенсивному розвитку порошкової металургії у виробництві високоякісних сталі, заліза, міді і мідних сплавів. Для отримання наповнених полімерів спеціального призначення великий інтерес представляють також порошки алюмінію, цинку, срібла, нікелю і свинцю.

Металічні порошки виготовляються в великій кількості для порошкової металургії, де вони піддаються ущільненню, формуванню у вироби і подальшій термічній обробці при підвищених температурах. Цей розділ присвячений застосуванню порошкоподібних металів в якості наповнювачів органічних полімерів. Хоча призначення полімерних композицій, наповнених порошкоподібними металами, відрізняється від призначення металів добутих методами порошкової металургії, між ними, особливо в технології, є досить багато спільного.

В принципі, будь які метали та їх сплави можна отримати в вигляді порошку. Порошки заліза мають найбільш широке застосування в порошковій металургії в наслідок високої економічності і хороших конструкційних властивостей виробів на їх основі. В останні роки якість порошкоподібного заліза значно збільшилась: покращилася їх ущільненість і підвищилася стабільність форм деталей. Найчастіше воно використовується у виробництві приводів і шестерень масою менше 2кг. Проте, з впровадженням нових технологічних процесів, таких як ізостатичне пресування, стало можливим

виготовлення більш крупних деталей. Широке поширення отримали порошкоподібні метали у виробництві деталей і вузлів автомобілів, сільськогосподарських машин, побутових приладів, канцелярського приладдя та інструментів. Основними плюсами порошкової технології є відсутність відходів, висока продуктивність і мала трудомісткість при формуванні виробів у прес-формі, порівнюючи з механічною обробкою, крім того металічні вироби, отримані при спіканні порошків, володіють покращеними характеристиками. Всі ширше застосовуються і суміші порошків різноманітних металів.

Виробництво порошків таких металів, як залізо, мідь, алюміній та їх сплавів пояснюється потребами порошкової металургії. Більша кількість порошків нікелю, кобальту, вольфраму, олова, мангану, вісмуту, срібла, берилію та інших використовується в радіоелектроніці. Для захисних покриттів і екранів від проникнення радіації застосовують тонко дисперсний свинець, кадмій, цинк, індій, бронзу, латунь, цирконій і молібден. Деякі металічні порошки являють собою феросплави цирконію, хрому, мангану, титану, ванадію, бору і кремнію. Дані про використання порошкоподібних металів показують, що порошкова металургія використовує їх набагато більше, ніж промисловість пластмас. Аналіз наявних даних засвідчує про величезну цікавість до виготовлення методами порошкової металургії таких деталей, як вкладиші підшипників, електроди для зварки металів, щітки для електродвигунів, фрикційні диски та ін. Тільки в деяких випадках порошки металів виготовляються як наповнювачі для пластмас і захисних покриттів. Нижче наведені основні типи металічних порошків, що випускаються в промислових масштабах США.

7.4.1 Порошки заліза

В порошковій металургії використовують в основному пористе залізо. Широко використовують також порошки електролітичного заліза, силікатної сталі і спеціальні види порошків, такі як сталевий порошок з підвищеним вмістом заліза, суміші порошків залізо-вуглець, залізо-мідь-вуглець, порошки

нікелевих, нержавіючих, нікель молібденових сталей. Класифікацію порошкоподібних металів в США установлює Асоціація порошкової металургії. Порошки електролітичного заліза і порошки, отримані в результаті розкладу карбонілу заліза, використовують у виробництві магнітних стрічок, спеціальних чорнил і фармацевтичних продуктів, де їх висока вартість окуповується.

В США порошкоподібне залізо здебільшого добувають відновленням шведської руди підвищеної чистоти і тонкого помолу. Подрібнена окалина, яка є другим важливим джерелом оксиду заліза, також може використовуватися для одержання порошкоподібних наповнювачів. Їх також отримують розпиленням високо вуглецевого заліза, попередньо розплавленого у вагранці, з наступною декарбонізацією чи розпиленням розплаву низько вуглецевої сталі за допомогою водяної струменю, який подається під високим тиском.

Порошки заліза (за даними на 1973р. щорічно виробництво в США порошоків заліза, вуглеводних і легованих сталей становило 150 000 т)

1. Анкор С2024 (фірма «Хогенес Корпорейшен»)

1. Хімічний склад, %

a. чисте залізо	97,0
b. зв'язаний водень	1,15
c. вуглець	0,06
d. сірка	0,03
e. фосфор	0,01

Фракційний склад (в %) по ситовому аналізу по стандарту США (+ залишається на ситі; – проходить через сито):

2. + 100 меш (+147 мкм)	0,5
3. – 100 меш (–147 мкм) + 140 меш (+104 мкм)	5,5
4. – 140 меш (– 104 мкм) + 200 меш (+74 мкм)	12
5. – 200 меш (– 74 мкм) + 230 меш (+52 мкм)	5,0
6. – 230 меш (– 52 мкм) + 352 меш (+44 мкм)	18,0

7. – 325 меш (– 44 мкм)

59

Порошки для виготовлення феромагнітних серцевин (фірма «Глід ден Металс, SCM Корпорейшен») А-223, А-210 і А-230 – порошки електролітичного заліза, які використовуються для виготовлення серцевин осциляторів і трансформаторів, а також спіралей дроселів; В-214 – порошок, одержаний відновленням заліза і використовується у виробництві тороїдних і стержневих серцевин.

К-291 – порошок, одержаний розкладом карбонілу заліза і використовується у виготовленні серцевин для середньо частотних трансформаторів (200-1500 кГц);

А-270 – лускове електролітичне залізо, використовується для одержання матеріалів з високою магнітною проникливістю, що працюють при низьких частотах (до 20 кГц);

А-290 - електролітичне залізо, використовується у виробках, що працюють в невеликих магнітних полях і сервомеханізмах літаків.

7.4.2. Порошки міді

Мідь і її сплави мають широке використання у порошковій металургії. Для їх одержання використовують методи повітряного розпилення розплавів, електролізу водних розчинів солей міді або їх відновлення воднем при підвищених температурі та тиску. Аналогічні процеси використовують у виробництві порошкоподібного нікелю і кобальту. Для запобігання окисненню деяких типів порошкоподібної міді атмосферним киснем застосовують певні заходи. Основне застосування порошки міді знаходять у виробництві щіток двигунів (де вони використовуються у вигляді суміші з 35% графіту). Широке застосування знаходять також порошкоподібні латуни, бронзи та сплави нікелю та срібла. Ці порошки використовують для одержання пористих фільтрів і вкладишів підшипників. Для отримання самозмащувальних підшипників вкладиші пропитують змазками.

Порошки міді для одержання тонкопровідних резин, клеїв і пластмас (відлуння фірми «Алкан Алюмініум Корпорейшен»). Вміст чистої міді 99,4%

Таб.7.4.1. Фракційний вміст і насипна густина мідних порошоків:

Марка порошку	Контрольне сито, меш (мкм)	Проходить через 325 меш (44мкм), %	Насипна густина, кг/м ³
MD-41	40 (318)	92*	1800
MD-151	100 (147)	50	2500
MD-180	150 (104)	58	2700
MD-201	200 (74)	94	2600

* Залишається на ситі 100 меш (147 мк).

Порошки міді для виготовлення вкладишів підшипників (100-150 меш або 147 / 104 мкм), для регулювання розмірної точності деталей, одержаних методом порошкової металургії (300-325 меш або 48-44 мкм), для одержання вкладишів зчіпних муфт в композиціях з азбестом та іншим неметалами (125-325 меш або 101- 44 мкм), в композиціях мідь-графіт для щіток електродвигунів моторів і генераторів (100-150 меш або 147-104 мкм), виготовляються фірмою «Гліден Метал SCM Корпорейшен».

Металічні пігменти для внутрішніх (золотиста і мідна бронза – сплав міді і цинку та чиста електролітична мідь) і зовнішніх (порошкоподібний алюміній із злитків) покритий, виготовляється фірмою «Крісчен Бронз Пауден Компані».

Розміри частинок порошоків різних марок, меш (мкм):

- | | |
|-------------------------|-----------|
| 1. Екстраблискучі | 150 (104) |
| 2. Блискучі | 200 (74) |
| 3. Тонкодисперсні | 275 (52) |
| 4. Екстратонкодисперсні | 325 (44) |
| 5. Супертонкодисперсні | 400 (26) |

Порошки міді (частинки лускової і дендритної форми, використовуються для виготовлення графітових щіток в електроприладах, а також сферичної форми,

які використовуються в якості наповнювачів), виготовляються фірмою «Ю. С. Бронз Паудер Інкорпорейтед».

Таб.7.4.2. Номінальні розміри частинок мідь вмісних порошків, меш (мкм):

1	Порошкоподібна мідь зі сферичними частинками	100-200 (147-74)
2	Порошкоподібна бронза (90% Cu, 10% Sn)	100-200 (147-74)
3	Порошкоподібна латунь (90% Cu, 10% Zn)	60-100 (208-147)
4	Сріблястий нікелевий порошок (64%Cu, 18%Zn,18% Ni)	60-100 (208-147)

Порошки міді і олова, які не містять заліза (фірма «Гринбек Індастріз Інкорпорейтед»). Порошок олова – вміст олова 75-95%, розмір частинок 325 меш (44 мкм). Мідний порошок для спікання марка 260NT30 – мінімальний вміст Cu 99,25, напісна густина 2650-2750 кг/м³, розмір частинок 16-19 мкм;

Фракційний склад (в %) по ситовому аналізі (+ залишається на ситі; – проходить через сито):

1. + 150 меш (+104 мкм)	5-12
2. + 200 меш (+74 мкм)	18-28
3. + 250 меш (+52 мкм)	20-30
4. + 325 меш (+44 мкм)	20-30
5. – 325 меш (– 44 мкм)	20-35

Мідний порошок для виготовлення прокладок і вкладишів підшипників, марка 240NT95 – мінімальний вміст 99,00%, напісна густина 2300-2800 кг/м³, розмір частинок 8-11 мкм; Фракційний склад (в %) по ситовому аналізу: +325 меш (+44 мкм); – 325 меш (– 44 мкм), не менше.

7.4.3. Алюмінієві порошки

Для одержання порошків алюмінію чи його сплавів зазвичай спочатку дроблять крупні куски металу в молоткових млинах, а потім подрібнюють їх до частинок потрібних розмірів в шарових млинах. Порошки з дрібними

сферичними частинками отримують розпиленням розплавленого металу сильним повітряним потоком. Одержані частинки в подальшому можна додатково подрібнювати в шарових млинах до необхідних розмірів. Фракціонують за розміром подрібнені часточки методом повітряної флотації.

Порошки, призначені для пігментування лакофарбових покриттів, мають частинки лускової форми. Їх додатково полірують щітками, що обертаються. Обробка ПАВ надає часточкам спливати в рідких лакофарбових композиціях з утворенням слоїв плоско орієнтованих часток. Подібним чином виготовляють і алюмінієві порошки, які надають лакофарбовим покриттям виду бронзованих, мідних чи позолочених виробів.

Порошки алюмінію для наповнення канчуків і пластмас (відділення фірми «Алкан Алюмінієм Корпорейшен»)

Таб.7.4.3. Фракційний склад і насипна густина алюміній вмісних порошків :

Марка порошку	Контрольне сито, меш (мкм)	Проходить через сито 325 меш (44 мкм), %	Насипна густина, кг/м ³
MD-13	20 (635)	30	1300
MD-101	100 (147)	80	1100
MD-201	200 (74)	92	1000

Вміст чистого алюмінію – 99,3 %

Порошки алюмінію довільної та голчастої форми (фірма «Алюмінієм Металлурджикал Корпорейшен»). Порошок алюмінію сплаву Алмес 100Р: середня насипна густина 1040 кг/м³, фракційний склад (в %) по ситовому аналізу (+ залишається на ситі; – проходить через сито):

- | | |
|---|-------|
| 1. – 90 меш (– 140 мкм) + 100 меш (+ 147 мкм) | 10-20 |
| 2. – 100 меш (– 147 мкм) + 140 меш (+ 90 мкм) | 20-30 |
| 3. – 140 меш (–90 мкм) + 200 меш (+ 74 мкм) | 20-30 |
| 4. – 200 меш (– 74 мкм) + 325 меш (+44 мкм) | 20-30 |
| 5. – 325 меш (– 44 мкм) | 15-25 |

7.4.4. Порошки свинцю і цинку

Свинець і цинк, які є найбільш м'якими і легкоплавкими металами, легко розпилюються з утворенням дуже дрібних часток. Дрібнодисперсний свинець широко застосовують для створення екранного захисту від дії радіоактивного випромінювання. Цинк є елементом, утворюючи електролітичну пару із залізом, і широко використовується в якості антикорозійних захисних покриттів, а також в якості дисперсних наповнювачів полімерних захисних покриттів для заліза і його сплавів.

Перспективи розвитку порошкової технології аналізуються в роботах (1, 2). Методи одержання деталей із порошкоподібних металів розглянуті в обзорі (3). Вирішальне значення при цьому мають склад вихідних порошків, густина, форма частинок, розміри і розділення частинок за розмірами, наявність на їхній поверхні оксидів і різних добавок.

Таб.7.4.4.Порошки чистих металів (фірми«АлканАлюмініум Корпорейшен»).

Марка порошку	Вміст основного елемента, %	Контрольне сито, меш (мкм)	Проходить через сито 325 меш (44 мкм), %	Насипна густина, кг/м ³
MD-101	Свинець, 99,8	100 (147)	95	4400
MD-104	Свинець, 99,8	100 (147)	36	5400
MD-201	Свинець, 99,7	200 (74)	98	4500
MD-101	Манган, 99,8	100 (147)	75	3100
MD-201	Манган, 99,8	200 (74)	93	2800
MD-101	Кремній, 98,7	100 (147)	70	800
MD-201	Кремній, 98,6	200 (74)	90	700
MD-101	Срібло, 99,9	100 (147)	15	3600
MD-101	Срібло, 99,9	100 (147)	20	6400
750 луска	Срібло, 98,4	200 (74)	99	1100
MD-101	Олово, 99,8	100 (74)	96	300
MD-101	Олово, 99,8	200 (74)	98	3200

Спеціальні порошки металів і сплавів, які застосовуються у виробництві електродів для зварки і в сталеварній промисловості – порошки заліза, магнію, мангану, нікелю і молібдену (фірма «Кемалой Компані Інкорпорейшен»).

Порошки, які використовуються в якості добавок до ядерного палива та інших металів (порошки цирконію, гафнію і титану, які добувають із гідридів металів), виготовляються фірмою «Бібкок енд Уілкокс». Середній діаметр часток від 40 до 5 мкм.

Порошки для паяння до 325 меш (44 мкм), які містять 48% Ti, 48% Zr, 4% Be і 70% Ti, 15% Cu, 15 Ni, виготовляються фірмою «Бібкок енд Уілкокс».

Порошки сплавів на основі кобальту, нікелю, заліза, що застосовуються для облицювання поверхні, до яких пред'являються підвищені вимоги щодо твердості, виготовляються фірмою «Кебот Корпорейшен».

Беззалізовмісні порошки та дріб на основі алюмінію, кадмію, міді, свинцю, олова і вісмуту, виготовляються фірмою «Белмот Металс Інкорпорейтед».

Порошки срібла, виготовляються фірмою «Хенді енд Хармон». Мінімальний вміст срібла 98%, міді 0,02%, заліза 0,05%.

Таб.7.4.5. Фракційний вміст срібних порошоків (в %) по ситовому аналізу:

Марка порошку	Сито, меш (мкм)	Вміст, %
Сілфлайк (131)	325 (44)	90,0
Сілфлайк 135	325 (44)	90,0

Таб. 7.4.6. Цинковий пил для антикорозійних захисних покриттів, виготовляється фірмою «Американ Сметинг енд Рефайнінг Компані»

Марка	Склад, %	Розмір частинок
№ 1	Цинк, 97; Свинець, 0,12; Кадмій, 0,04; Оксид цинку, 2,8	96% частинок проходить через сито 325 меш (44 мкм)
L-15	Цинк, 96	98% частинок менше 15 мкм

Характер зміни цін на порошки металів на даний час і в майбутньому залежить від типу металу. Більшість технічно важливих металів випускається в вигляді порошків і широко використовується в різних цілях, хоча не завжди це економічно вигідно. Застосування порошків металів частіше обумовлюється унікальністю їх властивостей, але при виборі металічного порошку необхідно враховувати і їхню вартість.

Вартість порошків металів визначається в першу чергу вартістю самих металів. Нижче наводиться вартість найбільш поширених металів, які випускаються промисловістю США, за даними на грудень 1975р.(дол/кг):

1. Алюміній (99,5%)	0,90
2. Мідь для виготовлення дротів	1,40-1,43
3. Нікель для електролітичних катодів	4,85
4. Сталь вуглецева	0,37
5. Срібло (фірма «Хенді енд Херман»)	134,4

В наслідок різкого збільшення попиту, в 1973р у промисловості США була відчутна нестача порошків чистого заліза і карбиду заліза. Попит на порошок заліза в США у 1973р. перевищив 193 тис. т, на порошок міді – 31 тис. т, на порошок нікелю – 7,6 тис т загальною вартістю – 350 млн. дол. Більше 50% всіх порошків, в основному порошків заліза, використовує автомобільна промисловість.

Полімерні матеріали, наповнені порошками металів, мають широке застосування в різних галузях промисловості завдяки свої специфічним, часто унікальним, властивостям. Вибір металічного наповнювача визначається функціональним призначенням матеріалу, економічними чи естетичними міркуваннями. У неспеціалістів може скластися враження, що введення металічного порошку, наприклад, сталевого можна надати полімеру твердості і міцності сталі. При введенні металічного порошку зазвичай спостерігається зниження міцності при розтягненні наповнених композиції. Широке

застосування металічних порошків в якості наповнювачів для полімерів найчастіше обумовлюється можливістю регулювати густину матеріалу і їх зовнішній вигляд, магнітні та інші фізичні властивості.

Магнітні наповнювачі

Більшість металів і керамік, що володіють магнітними властивостями, можуть бути використані для отримання полімерних магнітів, шляхом диспергування з порошків в полімерній матриці. В наш час для отримання полімерних композиційних матеріалів, що володіють магнітними властивостями, найчастіше використовують еластичні полімери, властивості яких дозволяють вирішувати технічні завдання. Для отримання полімерних матеріалів з оптимальними магнітними характеристиками розроблені спеціальні способи орієнтації твердих магнітних частин пластичної форми.

Найбільш широке застосування в якості магнітних наповнювачів для полімерів використовують керамічні магнітні порошкові матеріали, названі феритами. Низька вартість феритів обумовлює їх широке застосування основним чином в автомобільній промисловості та приладобудуванні. Вміст феритних порошків в полімерних магнітах досягає 88-92 %, а максимальна енергія магнітного поля таких магнітів при орієнтації частин може досягати $8,8 \cdot 10^3$ Тл а/м, що достатньо близько до максимальної енергії магнітного поля звичайних керамічних магнітів, яка дорівнює від $10,4 \cdot 10^{-3}$ до $72 \cdot 10^{-3}$ Тл а/м. Полімерні магніти не проводять електричний струм, мають низьку густину, легко формуються у деталі складної форми і легкодоступні.

Склад феритів та технологія їх виробництва

Склад феритів. Основним продуктом для отримання м'яких і жорстких феритів є Fe_2O_3 . Іншими компонентами, що входять в склад феритів, є оксиди або карбонати цинка, мангану, барію, стронцію, свинцю та інших металів, які визначають жорсткість феритів. (Табл. 7.4.7 та 7.4.8.)

Отримання. Феритні порошки двох типів виготовляють аналогічним способом. Вихідні компоненти перемішують та подрібнюють мокрим чи сухим методом в шарових млинах. Після подрібнення масу вибирають, очищують від шарів та сушать на скляних піддонах при 150° С , 24 год.

Таблиця 7.4.7.Склад твердих феритних порошоків

Феритний порошок	Вміст компонентів,%		
	Fe ₂ O ₃	BaCO ₃	SrCO ₃
BaFeO ₁₉	82,0	18,0	-
SrFeO ₁₉	85,0	-	15,0

Висушений порошок просіюють через сито (0,6 мм) та прокалюють при 1100° С. В процесі прокалювання внаслідок проходження дифузійних процесів в твердій фазі формується феритна структура. Після прокалювання матеріал заново подрібнюють в шарових млинах для отримання частинок розміром не менше 1 мкм,що необхідно для виготовлення феритів з оптимальними властивостями. Отриманий таким чином сухий порошок може перероблятися у виробі, що потребують конфігурації методів, які використовують в виробництві керамік – сухим чи мокрим пресуванням чи екструзією.

Таблиця 7.4.8.Властивості м'яких феритних порошоків

№	Феритний порошок	Вміст компонентів,%			
		Fe ₂ O ₃	NiO	ZnO	MnO ₂
1	Ni-Zn	663	12,5	224,5	-
2	Zn	666	-	334,0	-
3	Mn-Zn	667,5	-	113,0	220,0
4	MnZn-Ni	666,5	33,0	223,7	7,0

Максимальну напругу магнітного поля твердих феритів і кінцеві магнітні властивості матеріалів можна значно покращити при орієнтації феритових

частин в магнітному полі і процесі формування виробів з феритних матеріалів. Орієнтацію значно простіше втілити при мокрому формуванні феритної дисперсії так, як в цьому випадку частинки можна легко розподілити в заданому напрямку.

Після перемішуванні компонентів дисперсії (порошку фериту і органічних зв'язуючих) на валках отримують тонку плівку товщиною біля 250 мкм з максимальною орієнтацією феритних частин. Після вальцювання плівку штампують в пресі. Перед пресуванням прес-форму попередньо нагрівають до 160°C . Потім, точно зважений пакет плівок закладають у форму і плити пресу замикають під тиском $0,35\text{Мпа}$. Цей тиск витримують у пресі до прогріву матеріалу та до прогрів прес-форми. Далі тиск збільшують до 110 Мпа і витримують до повного змикання форми. Відпресований зразок виймають з форми і піддають ступінчастій переробці:

1. Випаленню органічного зв'язку при підвищенні температури від 300 до 1000°C зі швидкістю $15\text{-}20^{\circ}\text{C/год}$;
2. Спінанню при підвищеній температурі від 300 до 1000°C зі швидкістю $205\text{-}220^{\circ}\text{C/год}$; Для регулювання просідання матеріалу в процесі спікання необхідно здійснювати контроль температурно-часових умов термообробки. Густина вихідного матеріалу 3700 кг/м^3 . Намагнічування зразка, що спікся може досягати $28 \cdot 10^3\text{ Тл а/м}$ і більше.

Способи отримання полімерних магнітів

Вальцювання. Вперше в США процес отримання полімерних феромагнетиків на основі еластичних полімерів і жорстких феритів з орієнтованими частинками, був розроблений в середині 1960 р. дослідницькою групою фірми «Дженерал Моторс» та отримав назву процесу «ферріролл». Постійні високо орієнтовані феромагнетики отримують пресуванням пакету тонких листів еластичного полімеру, який наповнений порошком ферита з частинками плоскої форми [1, 2]. Особливо широко застосовуються свинцеві ферити, частинки яких мають плоску форму і легко орієнтуються при вальцюванні. Процес полягає у

змішуванні феритних порошоків і еластичного полімера, найчастіше низькомолекулярного поліетилену, на вальцах до отримання гомогенного матеріалу у вигляді еластичних плівок.

Нанесення феромагнітного шару на полімерну оболонку. Магнітні полімерні матеріали можна отримати у вигляді глибокої рівно товщинної плівки з унікальним поєднанням фізико-механічних і магнітних властивостей і меншою вартістю, в порівнянні з іншими магнітними матеріалами. Для отримання магнітних плівок розроблено технологічний процес, в якому орієнтація частин жорстких Ва-, Sr- чи Рb- , що містять ферити проходить безпосередньо в процесі їх нанесення на плівку, з наступним намагнічуванням під дією зовнішнього магнітного поля. Магнітна стрічка може легко згинатися та скручуватися без погіршення магнітних властивостей. Магнітні стрічки знаходять широке використання в різних відростках промисловості.

Нанесення феромагнітних шарів на полімерні плівки за допомогою ножового способу, протягом достатньо довгого проміжку часу являється основним методом отримання магнітних плівкових матеріалів. В основі методу лежить нанесення на поверхню полімерної плівки суспензії керамічного порошку (фериту) в рідкому середовищі, що складається з розчинника, ПАР, зв'язуючого та пластифікатора. Вихідні компоненти ретельно перемішують з порошком фериту до отримання в'язкої текучої суспензії, потім тонким шаром, за допомогою ножового способу, наносять на полімерну плівку. Після частого висушування магнітна плівка відділяється від основи. Отриману плівку піддають обрізці для надання їй необхідної форми з наступним випалюванням зв'язуючого і отриманням еластичних полімерів чи твердих чисто керамічних матеріалів відповідно.

Екструзія. Магнітні стрічки «Пластіформ » на основі наповненого барієвим феритом BaFeO_{19} (див. табл 11.2) полімера «натсітка» виробляється фірмою «Бантінг Магнетик» методом екструзії з звичайним двохолюсним намагніченням, при якому два полюса з однаковою напруженістю розміщені по

краях плівки, чи багатополосним намагніченням, при якому полюса можуть бути розміщені паралельно по довжині на одній чи на двох поверхнях стрічки. Інший тип магнітної стрічки, що випускаються цією ж фірмою «Коросисл R» також виробляється екструзією наповненого порошком барієвого ефіру еластичного полімеру. Ці стрічки мають різну ширину – від 6,25 до 250 мм.

Екструзією термопластичних еластичних полімерів, наповнених спеціально створеним феритовим порошком з високою напруженістю, магнітного поля, можна отримувати магнітні стрічки чи профілі. Для цих цілей використовується феритний порошок марки «PM-200 Баріум», який випускається фірмою «Грінбек Індастріз», який володіє внутрішньою коарцетивною силою і високим опором до розмагнічування. Шляхом регулювання вмісту магнітного порошку PM-200 в композиціях отримують матеріали з різним магнітними властивостями [5].

Пресування та лиття під тиском. Барієві феритні частинки, вкриті тонкою плівкою поліаміду 12, використовують для виготовлення конструкційних магнітних матеріалів, що використовуються в електродвигунах з низьким обертовим моментом, переключателях, магнітних катушках телевізійних трубок, дитячих іграшках і т. п. Поліамід для цих цілей використовується в гранульованих чи порошкоподібних формах. Композиції на основі поліаміду, наповненого феритним порошком, можуть перероблятися прямим пресуванням та литтям під тиском. Складові деяких магнітних композицій, що випускаються композицією «Рілсам Корпорейшен» приведені в таблиці 7.4.9.

Феритні порошки можуть служити, як дисперсні наповнювачі різних полімерів та восків. Їх вводять в кількості 87-94% (мас). Найчастіше в якості матриці використовують поліпропілен, сополімер поліетилену і поліетилакриламід, поліізопрен, полівінілхлорид, полістирол, а також природні та синтетичні воски.

Таблиця 7.4.9. Магнітні матеріали на основі поліаміду 12 і барієвого фериту

Магнітний матеріал	Методи переробки	Вміст компонентів, %	
		BaFe ₁₂ O ₁₉	Поліамід 12
FPC 80/20	Лиття під тиском	80	20
FPC 88/12	Те ж	88	12
FPC 90/10	Пресування та спікання порошків	90	10
FPC 95/5	Те ж	95	5
FPC 97/3	Те ж	97	3

Таблиця 7.4.10. Магнітні характеристики жорстких феритів

Марка матеріалу	Тип феритного порошку	Орієнтація частин	Остаточна магнітна індукція, Тл	Напруженість магнітного поля, А/м	Коерцетивна сила, А/м	Максимальна енергія магнітного поля,
FB ₁	Ba	Неорієнтовані	0,22	1,52	2,8	0,88
FB _{2A}	Ba	Орієнтовані	0,285	1,44	1,48	2,74
FB _{2A}	Ba	Орієнтовані	0,36	1,92	2,0	2,32
FB _{3A}	Sr	Орієнтовані	0,34	2,4	2,72	2,08
FB _{4A}	Ba	Орієнтовані	0,415	1,44	1,48	3,04
FB _{4B}	Sr	Орієнтовані	0,38	2,56	2,8	2,56

Таблиця 7.4.11. Магнітні властивості термопластичних полімерних магнітів на основі феритного порошку

Марка матеріалу	Метод переробки	Тип феритного порошку	Залишкова магнітна індукція,	Напруженість магніт. поля, А/м	Коерцетивна сила, А/м	Енергія магнітного поля, Тл*А/м
МВР-1	Лиття під тиском	SrFe ₁₂ O ₁₉	0,10	0,72	2,4	1,6
МВ-3	Пресування	BaFe ₁₂ O ₁₉	0,16	1,08	2,4	4,4

МВ-6	Пресування з орієнтацією частин	BaFe ₁₂ O ₁₉	0,22	1,52	3,04	8,8
------	---------------------------------	------------------------------------	------	------	------	-----

Таблиця 7.4.12. Магнітні властивості еластичних полімерних магнітних стрічок

Марка магнітної стрічки	Остаточна магнітна індукція, Тл	Напруженість магнітного поля, А/м	Максимальна енергія магнітного поля, Тл*А/м
W(Пластиформ- 1)	0,22	1,18	1,08
W(Пластиформ- 1)	0,214	1,55	1,04
N (Коросил 22-890)	0,2	1,28	0,93

Еластичні стрічки можуть намагнічуватися до і після їх установки в прилади та обладнання з утворенням кількох полюсів в одному зразку чи з утворенням заданої конфігурації магнітних силових ліній, наприклад з їх виходом та входом тільки через поверхню стрічки, а не через її краї. При цьому конфігурація магнітного поля між сусідніми полюсами може змінюватися ступінчато чи плавно, а полюси в багатополюсних магнітах довільної форми повинні розміщуватися так, щоб зберігались відомі фізичні закони. Магнітні та деякі фізико-хімічні властивості магнітних полімерних матеріалів і феритних наповнювачів приведені в таблиці №№ 7.4.10-11-12.

7.5. Наповнювачі спеціального призначення

У цьому розділі описані способи отримання, властивості і області застосування ряду мінеральних дисперсних наповнювачів, менш широко поширених у виробництві полімерних матеріалів, ніж розглянуті раніше мінеральні дисперсні наповнювачі загального призначення, але дозволяють отримувати полімерні ком - позиції зі специфічними властивостями, не досягаються при використанні інших наповнювачів.

7.5.2. Оксиди металів

Оксид алюмінію. Оксид алюмінію отримують обробкою природних бокситів гарячої каустичною содою з подальшим осадженням у процесі гідролізу гідратованого оксиду алюмінію, його промиванням, фільтруванням і прожарюванням для видалення води. Оксид алюмінію може бути отримано також у процесах обробки стічних вод, використаних при видобутку кам'яного вугілля і змісту сульфату алюмінію. Відомі природні мінерали на основі оксиду; алюмінію з низьким вмістом домішок - корунд, і в поєднанні з оксидами інших металів - наждак, рубін і сапфір,, котрі теж можуть бути використані для отримання порошкоподібного оксиду алюмінію.

Промисловість США випускає оксид алюмінію наступних марок: технічний, хімічно чистий (х. ч.), волокнистий, високочистих, прожарений.

Оксид алюмінію використовується переважно в якості; дисперсного наповнювача епоксидних і поліефірних смол. Композиції на його основі володіють підвищеними електричними, характеристиками, теплопровідністю, хімічною стійкістю, твердістю і зносостійкістю, а також зниженим термічним коефіцієнтом розширення.

Оксид берилію. Оксид берилію отримують при прожарюванні нітрату або гідроксиду берилію. Він є токсичним продуктом, тому при роботі з ним необхідно дотримувати правила техніки безпеки. Промисловість США випускає оксид берилію наступних марок: технічний, хімічно; чистий (х. ч.), чистий.

Введення оксиду берилію в полімерні композиції, використовується для одержання теплових трубок (теплопоглиначів), підвищує їх теплопровідність при малій зміні електричних показників.

Оксиди заліза. У виробництві полімерних матеріалів найбільш часто використовують оксид заліза (червоний) та оксид заліза (II, III) (чорний). Джерелом оксиду заліза (червоного,) Fe_2O_3 , служить природний мінерал гематит та побічні продукти низки виробництв. Джерелом оксиду (II, III) заліза

(чорного, Fe_3O_4) є магнетитових руда. Його можна отримати також окисленням заліза на повітрі, водяною парою або діоксидом вуглецю. Промисловість США випускає оксид заліза наступних марок: технічний, 99,5% -ий, чистий (не менше 96% Fe_2O_3) і спеціальний для електронної техніки, а оксид заліза (II, III) - технічний і чистий (не менше 96% Fe_3O_4).

Оксиди заліза використовують у полімерних композиціях у невеликих кількостях як пігментів: червоного (оксид заліза), помаранчевого (гідроксид заліза) або чорного [оксид заліза (II, III)]. Суміші цих пігментів дозволяють одержувати композиції коричневого кольору і проміжних кольорів - від червоного до чорного.

Використання оксиду заліза в якості наповнювача полімерних композицій підвищує їх термостійкість. Гамма-модифікація оксиду заліза вводиться в термопластичні полімери, такі як поліпропілен для підвищення їх щільності, твердості й жорсткості. Оксид заліза (II, III) знаходить застосування у виробництві магнітних друкарських фарб і магнітних стрічок в електронній промисловості.

Оксиди свинцю. Як мінеральних дисперсних наповнювачів спеціального призначення використовують два типи оксидів свинцю - оксид свинцю (жовтий, PbO) та оксид свинцю [(II, III) (червоний, Pb_3O_4)]. Природним джерелом оксиду свинцю служить свинцевий глет. Оксид свинцю виходить також при окислюванні металевого свинцю на повітрі. Прожарювання свинцевого глету при високих температурах призводить до утворення оксиду свинцю (II, III), який також служить основою природного мінералу - свинцевого сурику. Промисловість США випускає такі марки оксиду свинцю: хімічно чистий (х. ч.), плавлений, порошкоподібний, а оксиду свинцю (II, III) - технічний, 95%-ий, 97%-ий, 98%-ий. Оксиди свинцю вводяться до складу полімерних композицій для підвищення їх щільності і екранує здатності від жорстких випромінювань, що дозволяє використовувати такі композиції,

наприклад у виробництві екранів рентгенівських установок. Оксид свинцю (II, III) використовується також при отриманні розривних куль.

Оксид магнію. Оксид магнію звичайно одержують при прожарюванні нормального або основного карбонату магнію або гідроксиду магнію, а також при спільному прожарюванні хлориду магнію з вапном.

Промисловість США випускає продукти на основі оксиду магнію наступних марок: технічний, хімічно чистий (х. ч.), фармацевтичний XVII з гранецентрованої кубічної градки, 99,5%-ий, плавлений, з низьким вмістом бору, як інгредієнт гумових сумішей і для виробництва напівпровідників. Термопластичні полімери, такі як поліпропілен, на виконаних оксидом магнію, характеризуються підвищеною жорсткістю, твердістю і опором повзучості. Твердий прожарений оксид магнію використовують для підвищення тепловіддачі полімерними композиціями. Оксид магнію знаходить широке застосування як загусник поліефірних сполучних для преміксів і препрегів.

Діоксид титану. Відомі дві модифікації діоксиду титану - анатаз і рутил. Для отримання діоксиду титану анатазною модифікацією використовують природний мінерал-ільменіт, який піддають обробці сірчаною кислотою і низки додаткових операцій. Діоксид титану рутилової модифікації отримують хлоруванням природного рутилу з подальшим окисленням хлоридів. Промисловість США випускає технічні продукти на основі діоксиду титану кількох сортів: технічний, чистий, фармацевтичний XVII, монокристалічний, ниткоподібні кристали («вуса»).

Діоксид титану обох модифікацій широко використовується в лакофарбовій промисловості в якості білого пігменту з високою покриває здатністю. Для лакофарбових матеріалів на основі діоксиду титану характерна найбільша покриваність в порівнянні з іншими білими пігментами. При цьому найбільш ефективним виявляється рутил, що вводиться в вінілові композиції до 50 мас. ч. Лакофарбові покриття на основі діоксиду титану мають підвищеною жорсткістю, тепло і атмосферостійкістю.

Оксид цинку. Оксид цинку зазвичай отримують окисленням металевого цинку, про жаренням природного мінералу франклініта або інших рудних мінералів, що містять цинк, з кам'яним вугіллям з подальшим окисленням повітря.

Слід зазначити, що він легко поглинає ультрафіолетове випромінювання і діоксид вуглецю з повітря. Оксид цинку використовують як наповнювача і каталізатора в гумових сумішах і пластмасах. Так, поліпропілен, наповнений оксидом цинку (10 мас, ч.), володіє підвищеною атмосферо стійкістю. Його використання в композиціях на основі ненасичених полієфірів, поліолефінів, силоксанових канчуків та інших, сприяє підвищенню їх твердості, теплостійкості і електропровідності.

Діоксид цирконію. Природним джерелом діоксиду цирконію служить бакеліт. Його можна також отримати з бовтанням гідроксиду або карбонату цирконію. Для нього характерна найбільша теплостійкість серед відомих тугоплавких мінералів. У США випускається діоксид цирконію наступних сортів: технічний, кристалічний, плавлений, х. ч. (99%), водний. Введення діоксиду цирконію в термопластичні полімери типу поліпропілену сприяє отриманню високомодульних і твердих композиційних матеріалів. Його введення в полієфірні сполучні прискорює процеси затвердіння.

7.5.2. Карбід кремнію

Карбід кремнію отримують з кремнеземистого піску і вуглецю при підвищених температурах. Отримані при цьому продукти являють собою, синювато-чорні переливчасті кристали. Нижче наведені показники основних властивостей карбіду кремнію:

1. Щільність, кг / 'м3;	3217
2. Твердість за Мосу	9
3. Твердість за Кнупа (11 кг / хв)	2500
4. Температура початку розкладання, °С	2210
5. Температура плавлення, ° С	2700
6. Термічний коефіцієнт розширення, К-1	$4,7 \cdot 10^{-6}$
7. Питома теплоємність при 24 ° С, кДж / (кг-К)	0,92
8. Коефіцієнт теплопровідності при 20 ° С, Вт / (м-К)	$0,21 \cdot 10^3$

9. Модуль пружності при 25 ° С, ГПа	468,86
10. Руйнівна напруга при стискуванні, ГПа	1,03
11. Питомий об'ємний електричний опір при 1024 ° С, Ом-см	
12. Розчинність – Нерозчинний у воді і спирті, розчинний у розплавах лугів.	

Карбід кремнію вводять в полімерні композиції для підвищення опору їх зносу. У США карбід кремнію випускається під марками карборунд, карболон, кристолон, карбоніт.

7.5.3. Сульфати і сульфід

Сульфат барію. Природним джерелом сульфату барію служить мінерал барит. Технічний сульфат барію зазвичай отримують обробкою солей барію сульфатом натрію, а також як побічний продукт виробництва перекису водню. Він випускається в США наступних сортів: технічний, чистий, для волокнистих мас, вибілює, природний х. ч., фармацевтичний XVII поглинає ультрафіолетове випромінювання.

Сульфат барію використовують в якості наповнювача і білого пігменту для полімерних композицій, що надає їм високу щільність, підвищений опір стирання, хімічну стійкість, високу екранує здатність для ультрафіолетових променів. Введення сульфату барію в ненасичені полієфірні сполучні сприяє збільшенню швидкості їх затвердіння. Пінополіуретани, що містять сульфат барію, відрізняються високою технологічністю, щільністю і несучу здатність.

Дисульфід молібдену. Дисульфід молібдену отримують очищенням природного мінералу молібденіту або в процесі взаємодії сірки або сірководню з триоксид молібдену. Особливо слід відзначити високу магнітну проникність дисульфиду молібдену. У залежності від середнього розміру частинок продукти на основі дисульфиду молібдену поділяються на технічні, технічні тонкі і колоїдальних. Дисульфід молібдену в якості наповнювача полімерних матеріалів забезпечує їх високу термостійкість, електричну міцність, модуль пружності і руйнівне напруження при розтяганні й вигині. Крім того, його введення в композиції

сприяє поліпшенню технологічних властивостей. Дисульфід молібдену застосовується головним чином як внутрішня мастило, що знижує коефіцієнт тертя і що підвищує зносостійкість наповнених матеріалів.

Сульфід цинку. Природний джерелом сульфїду цинку є мінерали сфалерит і вурцит. Синтетичний сульфід цинку отримують обробкою водних розчинів солей цинку сірководнем. Показники його основних властивостей наведено в табл. 9.2. У США випускається декілька сортів сульфїду цинку: технічний, х. ч., флуоресціюючий або люминесцируючий, мікрористалічний. Сульфід цинку широко використовується у виробництві забарвлених прес-порошків.

7.5.4. Силікати

Алюмосилікати. Природним джерелом алюмосилікатів є мінерали, пов'язані до класу глин, такі як каолінит (біла глина), халлосит і багато інших. Різні алюмосилікати за хімічним складом відрізняються один від одного співвідношенням оксидів алюмінію і кремнію (глинозему і кремнезему), природою і змістом домішок.

Мулла ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) отримують при нагріванні до високих температур інших алюмосилікатів, таких як ціан, силіманіт і андалусії. Мулла складається з безбарвних кристалів, що утворюють тонкий білий порошок, не розчиняється у воді. Щільність кристалів 3150 кг/м³, температура плавлення 1810 ° С.

Силіманіт, фіброліт - природний мінерал, що представляє собою склоподібну тонковолокнисту масу білого, сірого, коричневого або блідо-зеленого кольору з щільністю 3230 кг/м³ і твердістю за Мосу 6-7.

Ціан - природний блискучий склоподібний мінерал блакитного, сірого, білого або зеленого кольору, аналогічний за хімічним складом силіманіту і андалусіту, з щільністю та твердістю за Мосу, рівними 3560 - 3660 кг/м³ і 5-7 відповідно.

Андалусій - природний мінерал сірого, блідо-зеленого, блідо-червоного або блідо-блакитного кольору зі склоподібним блиском. За хімічним складом він

аналогічний силіманіту і ціаніду і має густину, рівну 3100 - 3200 кг/м³ і твердість по Мосу, рівну 7-7,5.

З перерахованих алюмосилікатів особливий інтерес для практичного використання представляє муліт. За своїми властивостями він мало відрізняється від інших алюмосилікатів, але тим не менш саме він знаходить більш широке застосування у виробництві полімерних матеріалів. Завдяки низькому коефіцієнту тертя ковзання при його використанні в якості наповнювача прес-композицій не вимагає введення мастила.

Силікат цирконію. Силікат цирконію ($ZrSiO_4$ або $ZrO_2 \cdot SiO_2$) є природним, мінералом, іноді званим цирконом. Він може бути безбарвним, коричневим, сірим або червоним з характерним алмазним блиском. Нижче наведені показники основних фізичних властивостей силікату цирконію:

1. Щільність, кг/м ³	4500-4680
2. Температура плавлення, ° С	Розкладається при 1760 ° С
3. Твердість за Мосу	17,5-8,0
4. Питома теплоємність, Дж / (кг-К)	55,31
5. Коефіцієнт теплопровідності, Вт / (м-К)	0,209
6. Термічний коефіцієнт розширення	$4,2 \cdot 10^{-6}$
7. Діелектрична проникність (середня)	12,7
8. Показник заломлення (середній)	1,95

Силікат цирконію розчиняється у воді, розбавлених кислотах, холодних розбавлених лугах і гарячої концентрованої сірчаної кислоти. Легко розчиняється в плавикової кислоті, гірше - у гарячих концентрованих лугах. Силікат цирконію – негігроскопічний і нетоксичний. Введення силікату цирконію в полімерні композиції сприяє поліпшенню електроізоляційних властивостей, стійкості до теплового старіння і теплових ударів, зменшення поглинання води, етилового спирту і бензину, проникності пари і розчинників, усадок і розтріскування. Його введення в ненасичені полієфірні сполучні прискорює процеси затвердіння. У лакофарбових матеріалах, зокрема в

грунтовках, силікат цирконію використовують як пігмент, що обумовлює збереження високих показань експлуатаційних властивостей в процесі тривалої експлуатації (стійкість проти старіння) та стабільність забарвлення. Промисловість США випускає силікат цирконію двох марок - «Циркон Гренюлар ТАМ» (чистий) і «Циркон Гренюлар G» (99,8%).

7.5.5. Титанат барію

Титанат барію ($BaTiO_2$ або $2BaO \cdot 3TiO_2$) отримують сплавом титанового ангідриду і карбонату барію. Він випускається у вигляді порошку легкого сірого або темно-жовтого кольору або у вигляді кристалів, що мають форму куба або восьмигранника.

Нижче наведені показники основних властивостей титанату барію:

- | | |
|--|-----------------------|
| 1. Щільність, кг/м ³ | 5 910-5950 |
| 2. Температура плавлення, ° С | 1 400-1 430 |
| 3. Діелектрична проникність при 25 ° С | 1 000-10 000 |
| 4. Тангенс кута діелектричних втрат при 25 ° С і 60 Гц | 0,056. |
| 5. Питомий об'ємний електричний опір при 25 ° С, Ом-см | 10^{11} - 10^{13} |
| 6. Розчинність—Нерозчинний у воді і спирті; розчинн. у розв. кислотах, | |

Титанат барію знаходить найбільш широке застосування в епоксидних компаундах електротехнічного призначення, які мають стабільними діелектричними властивостями при високій діелектричній проникності і низьких діелектричних втрати.

Нижче наведені ціни (на жовтень 1975 р.) на мінеральні дисперсні наповнювачі спеціального призначення: Ціна 1 кг наповнювача Наповнювач при закупівлі більшими партіями, дол. США:

- | | |
|--|-------|
| 1. Карбід кремнію з частинками, що проходять через сито: | |
| • 8-10 меш (1,6-1,47 мм) | 1,28 |
| • 600 меш (21,2 мкм) | 4,08 |
| • 1000 меш (12,7 мкм) | 10,38 |
| 2. Оксид алюмінію (глинозем активоване, | 0,30 |
| 3. Оксид берилію (розміри 11-15 або 11-18) | 99,21 |

4. Оксиди заліза	
• оксид заліза, чистий	0,44-0,51
• оксид заліза (II, III)	0,68-0,84
5. Оксиди свинцю	
• свинцевий глет, товарний,	0,54
• порошкоподібний	
• оксид свинцю (I, III), 96-98%-ий	0,62
6. Оксид магнію	
• фармацевтичний, легкий	1,63
• палена магнезія, технічна, хімічна	0,15-0,17
7. діоксид титану	
• анатаз	0,96
• рутил, регулярний	0,96
8. Оксид цинку	
• фармацевтичний пігмент,	0,97
• французький процес	0,94
9. Оксид цирконію	
• х. ч., білий	4,89
• електрично сплавлений,	1,11
• кусковий подрібнений	1,41
10. Сульфат барію	
• технічний (на основі бариту, здрібнений	0,052
• сухим способом, подрібнений мокрим способом,	0,122
• невибілений, ультратонкий, пігментний сорт	1,19
11. Дисульфід молібдену	
• технічний	4,19
• технічний тонкий	4,50

• колоїдний	4,67
12.Сульфід цинку	
• стандартний, сорт L	1.4
13.Силікат цирконію	
• Ціркопекс	0,64
• Ціркопекс А	0,64
• Сулерпекс	0,75
• Суперпекс А	0,99
• Екселопекс	1,17
14.Титанат барію, марки Р і С	1,36

Фактичні ціни на ці наповнювачі в даний час значно вище й продовжують швидко зростати. Тим не менш, наведені дані наочно ілюструють рівень цін і можуть виявитися корисними при порівнянні вартості різних наповнювачів. Відзначимо, що на вказані оптові ціни, тобто ціни при закупівлі великих партій продуктів масою близько 20 т (партія вантажу на один залізничний вагон). Ціни на наповнювачі, куплені малими партіями-вище. Вартість дисперсних наповнювачів спеціального призначення визначається їх якістю і чистотою, тому ціни на них можуть також змінюватися в залежності від сорту (марки).

Мінеральні дисперсні наповнювачі, розглянуті вище, можуть бути використані як наповнювачі загального призначення, що регулюють більшість властивостей полімерних композицій на їх основі. Питання вибору наповнювача і його впливу на вартість, технологічні, фізичні, хімічні та електричні властивості полімерних матеріалів докладно розглянуті в гл. 1 цієї книги. Однак крім загальних ефектів, розглянутих в цій главі наповнювачі, дають можливість отримувати матеріали зі специфічними властивостями. Саме необхідністю створення якихось неординарних властивостей полімерних композицій відповідно до конкретних умов експлуатації визначається їх вибір як наповнювачів. У табл. 9.3 перераховані ефекти, які можна очікувати при

введенні в полімерні композиції наповнювачів, що розглядаються в цьому розділі. Можливість досягнення оптимальних ефектів визначається не тільки типом використовуваного наповнювача, а й низку інших чинників, з яких у першу чергу слід відзначити ступінь наповнення, природу полімерної матриці, умови суміщення компонентів і переробки композицій.

Розділ 8. ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

- 1.Класифікація наповнювачів для полімерних композиційних матеріалів по походженню.
- 2.Одержання,властивості та використання карбонатних наповнювачів.
- 3.Форма та розподіл частинок наповнювачів по розмірам.
- 4.Класифікація наповнювачів для полімерних композиційних матеріалів по розмірам, та формі частинок.
5. Одержання, властивості та використання кремнезем (SiO_2) вмісних наповнювачів.
- 6.Питома поверхня наповнювачів.
- 7.Класифікація наповнювачів для полімерних композиційних матеріалів по способу виробництва.
8. Одержання, властивості та використання глинозем (Al_2O_3) вмісних наповнювачів.
- 9.Характер упакування частинок дисперсних наповнювачів.
- 10.Основні властивості дисперсних наповнювачів. Форма частинок та роприділення по розмірам.
- 11.Одержання,властивості та використання каоліну.
- 12.Хімічний склад наповнювачів та його вплив на їх властивості.
- 13.Основні властивості дисперсних наповнювачів. Питома поверхня та характер упаковки частинок.
14. Одержання, властивості та використання польового шпату та нефеліну.
15. Фізичні властивості дисперсних наповнювачів.
- 16.Основні властивості дисперсних наповнювачів. Тепло-фізичні характеристики.
17. Одержання, властивості та використання діатоміту.
18. Теплофізичні властивості наповнювачів.
- 19.Основні властивості дисперсних наповнювачів. Фізико-механічні характеристики.
20. Одержання, властивості та використання осадженого кренезему.
- 21.Фізико-механічні властивості наповнювачів.
- 22.Основні властивості дисперсних наповнювачів. Електричні властивості.
- 23.Одержання, властивості та використання пірогенного кренезему.
- 24.Електричні властивості наповнювачів.
- 25.Вплив дисперсних наповнювачів на фізико-механічні властивості полімерних композиційних матеріалів.
26. Одержання, властивості та використання сілікатних наповнювачів.
- 27.Вплив дисперсних наповнювачів на вартість наповнених полімерних композиційних матеріалів.
- 28.Вплив дисперсних наповнювачів на реологічні властивості полімерних композиційних матеріалів.

29. Одержання, властивості та використання металічних наповнювачів.
30. Вплив дисперсних наповнювачів на фізико-механічні властивості наповнених полімерних композиційних матеріалів.
31. Вплив дисперсних наповнювачів на хімічні властивості полімерних композиційних матеріалів.
32. Одержання, властивості та використання трьохокису сурми.
33. Вплив дисперсних наповнювачів на міцність при статичному згині наповнених полімерних композиційних матеріалів.
34. Вплив дисперсних наповнювачів на теплофізичні властивості полімерних композиційних матеріалів.
35. Одержання, властивості та використання гідроксиду алюмінію
36. Вплив дисперсних наповнювачів на подовження при розриві наповнених полімерних композиційних матеріалів.
37. Вплив дисперсних наповнювачів на оптичні властивості полімерних композиційних матеріалів.
38. Одержання, властивості та використання азбесту.
39. Вплив дисперсних наповнювачів на опір розриву наповнених полімерних композиційних матеріалів.
40. Вплив волокнистих наповнювачів на властивості полімерних композиційних матеріалів.
41. Одержання, властивості та використання слюди.
42. Вплив дисперсних наповнювачів на ударну в'язкість наповнених полімерних композиційних матеріалів.
43. Вплив синтетичних полімерних наповнювачів на властивості полімерних композиційних матеріалів.
44. Одержання, властивості та використання скляних волокон.
45. Вплив дисперсних наповнювачів на міцність при стисненні наповнених полімерних композиційних матеріалів.
46. Вплив газоподібних наповнювачів на властивості полімерних композиційних матеріалів.
47. Одержання, властивості та використання склопластиків.
48. Вплив дисперсних наповнювачів на повзучість та релаксацію напруг наповнених полімерних композиційних матеріалів.
49. Вплив антипірених наповнювачів на властивості полімерних композиційних матеріалів.
50. Одержання, властивості та використання високодисперсного кремнезему.
51. Вплив дисперсних наповнювачів на твердість наповнених полімерних композиційних матеріалів.
52. Модифікація наповнювачів для полімерних композиційних матеріалів.
53. Одержання, властивості та використання білої сажі.
54. Вплив дисперсних наповнювачів на коефіцієнт тертя наповнених полімерних композиційних матеріалів.

55. Аппретування наповнювачів для полімерних композиційних матеріалів.

56. Одержання, властивості та використання вуглецевої чорної сажі.

57. Вплив дисперсних наповнювачів на зносостійкість наповнених полімерних композиційних матеріалів.

58. Хімічні реакції на поверхні наповнювачів при їх модифікації для полімерних композиційних матеріалів.

59. Одержання, властивості та використання модифікованого гідрофобного високодисперсного кремнезему.

60. Вплив дисперсних наповнювачів на коефіцієнт тертя наповнених полімерних композиційних матеріалів.

61. Хімічні реакції на поверхні наповнювачів при їх модифікації для полімерних композиційних матеріалів.

62. Вплив дисперсних наповнювачів на реологічні властивості наповнених полімерних композиційних матеріалів.

63. Модифікація наповнювачів для полімерних композиційних матеріалів.

64. Одержання, властивості та використання білої сажі.

65. Вплив дисперсних наповнювачів на хімічну і корозійну стійкість наповнених полімерних композиційних матеріалів.

66. Модифікація наповнювачів для полімерних композиційних матеріалів.

67. Одержання, властивості та використання білої сажі.

68. Вплив дисперсних наповнювачів на паро- і газопроникність наповнених полімерних композиційних матеріалів.

69. Вплив дисперсних наповнювачів на теплофізичні властивості наповнених полімерних композиційних матеріалів.

70. Вплив дисперсних наповнювачів на оптичні властивості наповнених полімерних композиційних матеріалів.

71. Методи визначення питомої поверхні дисперсних матеріалів.

72. Вплив характеру і стану поверхні наповнювача на його розподіл та поведінку в полімері.

73. Алюмосилікагелі, силікагелі, вуглецеві волокна.

74. Реакції на границі розподілу полімер – наповнювач.

75. Гідроксид алюмінію і оксид стибію – найпоширеніші антипіренні добавки.

76. Солі: карбонати, силікати, сульфіді і сульфати та інші найбільш поширені наповнювачі і пігменти.

77. Моно і діоксид кремнію. Осаджені форми діоксиду кремнію, «біла сажа», силікагелі.

78. Технологія виробництва мінеральних та синтетичних волокон.

79. Наповнювачі природного походження: деревна мука, крохмал, порошки полімерів, целюлоза, джут, бавовна, конопля, сизаль, скорлупа.

80. Підбір наповнювачів для полімерних композиційних матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Г.С.Кац, Д.В.Милевски. Наполнители для полимерных композиционных материалов, М., «Химия», 1981 г., -736с.
2. И.Р. Гассман. Наполнители – типы и их действия, И. «Мир», 1973.
3. E. Endter, H. Westerlining *Kautschuk and Gummi*, 1956, 9, wt, 130.Ib., p. 197.
4. Thomas J. M. and Williams B. R., *Application of Metal Vacuum Microbalance to the Study of Solid Surfaces by Physical Adsorption* 4, P. M. Waters (ed.), Plenum, New York, 1965.
5. Work and Witby, *Encyclopedia of Chemical Technology* 12: 477—478, 1954.
6. Furnas C. C, *Ind. a. Eng. Chem.* 23, fe 9: 1052, Sept., 1931.
7. Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Edition, Cornell U. Press, Ithaca, New York, 1972.
8. Hurlbut G.S., Jr. *Dana's Manual of Mineralogy*, 18th Edition, John Wiley a. Sons, New York, 1971.
9. Nielsen L. E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites* 2, Marcel Dekker, New York, 1974.
10. *Modern Plastics Encyclopedia* 51 № 10A (Oct. 1974).
11. Green H, *Industrial Rheology Rheological Structures*, John Wiley; a. Sons, New York, 1949.
12. Mysels K. J., *Introduction Colloid Chemistry*, Interscienc New York, 1967, Chapt's II—VII.
13. Ferrigno T. H., *Fillers in Corrosion Resisting poly (vinylchloride)*, 21st Ann. Conf., Nat Av Corrosion Engrs., March 15—1965; *Materials Protection*, p.(Oct. 1965).
14. *Chemistry and Physics of Intertface* 1(1965) and II(1971), American Chemical Society, Washington D.C.
15. *Lange's Handbook of Chemistry* 11th Edition, J. A. Dean (ed.) McGraw-Hill, New York, 1973 pp. 9—119.
16. Kalina J. F., *Mod. Plastics*: (May 1975).

17. Wood A. S., Mod. Plastics: 44(June 1975).
18. Perre J.H., Chemical Engineers, Handbook. McGraw-Hill, New York, 1975.
19. Lange N.A. Handbook of Chemistry, 10th Edition, McGraw-Hill, New York, 1967.
20. Миронюк І.Ф. Наукові основи керованого синтезу пірогенного кремнезему та його фізико-хімічні властивості: Автореф. дис. ...д-ра. хім.. наук. Київ, - 2000 р. – 38 с.
21. Basic Characteristics of Aerosil // Technical Bulletin Pigments. – Frankfurt: Degussa AG. – 1997. – N 11. – 81 p.
22. The Surface Properties of Silicas / Ed. A.P. Legrand. – N.Y.: Willey, 1998. – 475 p.
23. Barthel H., Rosch L.,Weis J. Fumed silica – production, propertries and applications // Organosilicon chemistry II. From molecules to materials. – Eds. N. Auner, J. Weis, - Weinheim: VCH, 1996. – P. 761-778.
24. Р.В. Сушко, О формировании поверхности аеросила в процессе пирогенного синтеза кремнезема / Ю.С. Тарасевич, М.И. Хома, М.В. Хабер // Адсорбция и адсорбенты. – 1977 – № 5. – С. 32 – 36.
25. Айлер Р. Химия кремнезема. В 2 ч.: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – Ч. ½. – 1127 с.
26. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. – Киев: Наук. думка, 1982. – 216 с.
27. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / Б.Н. Ласкорин, В.В. Стрелко, Д.Н. Стражеско, В.И. Денисов. – М.: Атомиздат, 1977. – 304с.
28. І.Ф. Миронюк, Б.М. Яремчук Пірогенний синтез голкоподібних частинок кремнезему: Патент на корисну модель № 29669 (Україна), С01В 33/00 /(Укр.).№ u200709651; Заявлено 27.08.07; Опубл. 25.01.08, Бюл. №1.
29. Полевая десорбция воды с поверхности кремнезема и строение его гидратного покрова / Ю.И. Горлов, В.Г. Головатый, М.М. Конопля, А.А.Чуйко // Теорет. и эксперим. химия. – 1980. – Т. 16, № 2. – С. 202 – 207.

30. Миронюк І.Ф. Використання газоструменевих пальників в технологічному процесі одержання нанодисперсних кремнеземів. // Фізика конденсованих і високомолекулярних систем. 1998р., випуск №6. с.59-63.
31. Взаимодействие структурных силанольных групп поверхности кремнезема с безводными HF и HCl / В.А. Тертых, В.В. Павлов, Ю.И. Горлов, К.И. Ткаченко // Теорет. и эксперим. химия. – 1979. – Т. 15, № 4. – С. 400-405.
32. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. – М.: Металлургия, 1972. – 480 с.
33. О размещении структурных гидроксильных групп на поверхности аэросила / В.А. Тертых, В.В. Павлов, К.И. Ткаченко, А.А. Чуйко // Теорет. и эксперим. химия. – 1975. – Т. 11, - С. 415 – 417.
34. Aerosil Manufacture, Propertses and aplikation, Degussa, Frankfurt an Main, Germany.
35. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ: - М.: Наука, 1972. – 450 с.
36. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизм сорбции. – Киев: Наук. думка, 1992. – 248 с.
37. Zhuravlev L.T. The surface chemistry of silica. The Zhuravlev model // Intern. Conf. on silica science and technology, from S (Synthesis) to A (Applications), Mulhouse, France (1 – 4 Sept. 1998), “Silica 98”, P. 293 – 300.
38. Zhuravlev L.T. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas // Langmuir. – 1987. – V. 3, N 3. – P. 316 – 318.
39. Zhuravlev L.T. Surface characterization of amorphous silica – a revive of work from the formed USSR // Colloids. Surf. A. – 1993. – V. 74, N 1. – P. 71 – 90.
40. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В.-Лисичкина. – М.: Физмалит, 2003. – 592 с.
41. Миронюк І.Ф., Огенко В.М. Концентрація гідроксильних груп поверхні пірогенного кремнезему як функція його дисперсності // Доклади НАН

України.-2000.-т.66,№8 –с.103-108.

42. Огенко В.М., Миронюк І.Ф. Спекание и получение аэрогелей , в книге под ред. А.А.Чуйко „Химия поверхности кремнезема”, т.1ч.1г.1.4. с.113-129., Киев ИХП НАН Украины, 2001,-735с.

43. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наук. думка. – 1991. – 264 с.

44. Hair M.L., Hertl W. Reactions of chlorosilanes with silica surfaces // J. Phys. Chem. – 1969. – V. 73, N 3. – P. 2372 – 2378.

45. Кольцов С.И., Алесковский В.Б. Влияние степени дегидратации силикагеля на механизм гидролиза на нем трихлорсилана // Журн. физ. химии. – 1967. – V. 41, № 3. – С. 665 – 666.

46. Кольцов С.И., Кузнецова Т.Н., Алесковский В.Б. Изучение стехиометрии продуктов реакции трихлорсилана с функциональными группами поликремнекислоты // Журн. прикл. химии. – 1967. – V. 40, № 12. – С. 2774 – 2777.

47. Peri J.B. Hensley A.L. The surface structure of silicas gel // J. Phys. Chem. – 1968. – V. 72, N 8. – P. 2926 – 2929.

48. Unger K., Gallei E. Hydroxylgruppenbestimmung an Silicageloberflächen // Kolloid. Z. und Z. Polym. – 1970. – V.237, Bd. 2. – S. 358 – 364.

49. Della Valle R.G., Andersen H.C. Molecular dynamics of silica liquid and glass // J. Chem. Phys. – 1992. – V. 97, N 10. – V. 2682 – 2691.

50. Исследование процессов хемосорбции четыреххлористого титана поверхностью кремнезема / А.А. Чуйко, В.А. Тертых, К.П. Казаков, В.В.-Павлов, С.О. Шиманский, Р.В. Сушко // Адсорбция и адсорбенты. – 1980. – Вып. 8. – С. 39 – 42.

51. Nonaka A., Ishizaki E. Stepwise multilayer adsorption of water vapor on silica at temperatures from 130 to 150 °C // J. Colloid. Interface Sci. – 1977. – V. 62, N 3. – P. 381 – 388.

52. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и

хроматографии: Пер. с англ. – М.: Химия, 1986. – 360 с.

53. Алесковский В.Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. – Л.: Наука, 1976. – 140 с.

54. Malygin A.A. Malkov A.A. / Intern. Conf. on Oxide Surface Chemistry and Reactions Mechanisms. Kiev, Ukraine, Sept. 13 – 20, 1992. – P. 45.

55. Химические перегруппировки в поверхностном слое дисперсных кремнеземов / В.В. Павлов, В.А. Тертых, А.А. Чуйко, К.П. Казаков // Адсорбция и адсорбенты. – 1976. – Вып. 4. – С. 62 – 69.

56. Organotion compounds in synthesis of chemically modified silica / P.G. Mingalov, D.V. Rzhovsky, Yu.D. Perfiliev, G.V. Lisichkin // J. Colloid Interf. Sci. – 2001. – V. 241, N 2. – P. 434 – 440.

57. Shapiro I., Weiss H.G. Bound water in silica gel // J. Phys. Chem. – 1953. – V. 57, N 1. – P. 219 – 221.

58. Поверхностные и внутриглобульные силанольные группы силикагелей, полученных гидротермальным методом / В.М. Чертов, Д.Б.-Джамбаев, А.С. Плачинда, И.Е. Неймарк // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161, № 5. С. 1149 – 1153.

59. Hambleton F.H., Hockey J. Infra-red spectroscopic investigation of the interaction of BCl_3 with aerosol silicas // Trans. Faraday Soc. – 1966. – V. 62, N 523. – P. 1694 – 1701.

60. Чукин Г.Д., Малевич В.И. Строение кремнезема // Журн. структур. химии. – 1977. – Т. 18, N 1. – С. 97 – 106.

61. Чуйко А.А., Горлов Ю.М., Лобанов В.В. Строение и химия поверхности кремнезема, под ред П.П.Горбика, Киев, Наукова думка, 2007.-347с.

62. Ганюк Л.Н. Образование и реакции некоторых свободных радикалов на кремнеземистых сорбентах: Автор. дис... канд хим. Наук. Киев, 1970. – 24 с.

63. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Химия, 1986. – 248 с.

64. Киселев А.В. К вопросу о структуре гелей кремниевой кислоты // Коллоид. журн. – 1936. - № 2. – С. 17-25.

65. Исследование адсорбционных комплексов на поверхности кремнезема методом рентгеноэлектронной спектроскопии / К.Б.–Яцимирский, В.В. Немошкаленко, А.А. Чуйко, В.М. Огенко, В.А. Тертых, В.Т. Алешин, Ю.Д. Талденко, Г.П. Сафро // *Металлофизика*. – 1975. – Вып. 60. – 67.

66. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface. – Amsterdam: Elsevier, 1995.– 556 p.

67. Silanes, Surfaces and Interfases / Ed. D.E. Leyden. – N. Y.: Gordon and Breach, 1995. – 486 p.

68. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков: Фолио, 1997. – 240 с.

69. Химия поверхности кремнезема / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: - 2001. Т. 1, ч. 2 – 499 с.

70. Стрелко В.В., Каниболоцкий В.А. Классификация реакций с участием поверхности дисперсных кремнеземов и исследование процессов замещения водорода, связанного с поверхностными атомами кремния. // *Коллоид. журн.* – 1971. – Т. 33, № 5. – С. 750 – 756.

71. Гидрофобизация / А.А. Пащенко, М.Г. Воронков, М.А. Михайленко и др. – Киев: Наук. думка, 1973. – 240 с.

72. Влияние степени модифицирования поверхности кремнезема триметилхлорсиланом на адсорбционные свойства / И.Ю. Бабкин, В.С. Васильева, И.В. Дрогалева и др. / *Докл. АН СССР* – 1959. – Т. 129, № 1. – С. 31 – 134.

73. Миронюк І.Ф., Лобанов В.В., Огенко В.М. Строение и структура гидрофобизированных поверхностей кремнезема, в книге под ред. А.А.Чуйко „Химия поверхности кремнезема”, т.1,ч.1,г.2.8., с.608-656., Киев ИХП НАН Украины, 2001,-735с.

74. Влияние степени химического модифицирования поверхности кремнезема тетраметилхлорсиланом на адсорбцию паров азота и криптона / А.В. Киселев, А.Я. Королев, Р.С. Петрова, К.Д. Щербакова // *Коллоид. журн.* –

1960. – Т. 22, № 6. – С. 671 – 679.

75. Строение, свойства и структура гидрофобизованных поверхностей кремнезема / И.Ф. Миرونюк, ВВ. Лобанов, В.И. Огенко, А.А. Чуйко // Химия поверхности кремнезема. – Киев, 2001. – Т. 1, ч. 1. – С. 608 – 663.

76. Eaborn C. Organosilicon compounds. – L.: Butterworth, 1960. – 530 p.

77. Миرونюк І.Ф. Хімічні перетворення в системі $\text{SiCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при стехіометричному співвідношенні компонентів // Укр.хім.журн. -2000.-т.22,№7.-с.17-20.

78. Davydov V.Ya., Zhuravlev L.T., Kiselev A.V. Study of the surface and bulk hydroxyl groups of silica by infra-red spectra and D_2O -exchange // Trans. Faraday Soc. – 1964. – V. 60, N 12. – P. 2254 – 2264.

79. Гузикевич А.Г., Горлов Ю.И., Чуйко А.А. Применение метода РВ X_α к изучению структуры дегидроксилированной поверхности кремнезема // Теорет. и эксперим. химия. – 1980. – Т. 16, № 4. – С. – 458 – 469.

80. Попков К.К. Взаимодействие силанолов с хлористым водородом // Журн. прикл. спектроскопии. – 1970. – Т. 13, № 2. – С. 318-321.

81. Особенности хемосорбции триметилхлорсилана поверхностью кремнезема / В.А. Тертых, А.А. Чуйко, В.М. Мащенко, В.В. Павлов // Журн. физ. химии. – 1973. – Т. 47, № 1. – С. – 158 – 163.

82. Пахлов Е.М., Воронин Е.Ф. Влияние состояния поверхности кремнезема. – Киев, хемосорбционные процессы // Химия поверхности кремнезема. – Киев, 2001. – Т. 1, ч. 1. – С. 422 – 509.

83. Чуйко А.А., Соболев В.А., Тертых В.А. О механизме адсорбции воды и метанола на поверхности кремнезема // Укр. хим. журн. – 1972. – Т. 38, № 8. – С. 774 – 779.

84. Спектральные и гравиметрические исследования регидратации поверхности прокаленного кремнезема / А.А. Чуйко, В.М. Огенко, В.А. Тертых, В.А. Соболев // Адсорбция и адсорбенты. – 1975. – Вып. 3. – С. 69 – 73.

85. Evans B., White T.E. // Fundamental aspects of fibre reinforced plastic

composites / Ed. By R.H. Schwartz, H.S. Schwartz. – N.Y. etc.: Intersci., 1968. – P. 177 – 197.

86. Stöber W. Chemische adsorption von methylclorsilanen an kristallinem und amorphem siliziumdioxid // Kolloid Z. – 1956. – В. 149, - Н 1. – S. 39 – 46.

87. Горлов Ю.И. Электронные аспекты химии поверхности кремнезема: Автореф. дис....д-ра хим. наук. – Киев, 1989. – 38 с.

88. Влияние гидратации поверхности SiO_2 на хемосорбцию диметилдихлорсилана / А.А. Чуйко, В.М. Мащенко, Н.В. Хабер и др. // Физ.-хим. Механика и лиофильность дисп. систем. – 1973. – Вып. 4 – С. 43 – 48.

89. Исследование хемосорбции SiCl_4 на кремнеземах и строение поверхностных соединений / В.А. Тертых, В.М. Мащенко, А.А. Чуйко, В.В. Павлов // Физ.-хим.механика и лиофильность дисперс. систем. – 1973. – Вып. 4. – С. 37 – 43.

90. Основные закономерности взаимодействия силанольных групп кремнезема с алкилхлорсиланами ряда $\text{Cl}_n\text{Si}(\text{CH}_3)_{4-n}(n=0-4)$ / В.А. Тертых, В.В. Павлов, К.И. Ткаченко, А.А. Чуйко // Теорет. и эксперим. химия. – 1975. – Т. 11, № 2. – С. 174 – 181.

91. Волкова А.Н., Кольцов С.И., Алесковский В.Б. Молекулярная сорбция солей из неводных растворителей на фосфорсодержащем силикагеле // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. – 1969. – Т. 12, № 7. – С.863 – 865.

92. Марковский Л.Н., Романенко В.Д., Рубан А.В. Химия ациклических соединений двухкоординированного фосфора. – Киев: Наукова думка, 1988. – 296 с.

93. Тертых В.А., Белякова Л.А. Особенности химического модифицирования кремнезема органическими соединениями // Ж. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. – 1989. Т. 34, № 3. – С 395 – 405.

94. Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений (интерпретированные спектрограммы) / Р.Р. Шагидуллин, А.В. Чернова, В.С. Виноградова, Ф.С. Мухаметов. – М.: Наука, 1984. – 336 с.

95. Богатырев В.М., Чуйко А.А. Строение и термостойкость метоксилированного фосфорсодержащего аеросила // Укр. хим. журн. – 1986. – Т. 52, № 5. – С. 470 – 471.

96. Адсорбционные свойства бутоксилированного фосфорсодержащего пирогенного кремнезема // В.М. Богатырев, Г.Р. Юрченко, Л.В. Головкин, А.А. Чуйко // Укр. хим. журн. – 1987. – Т. 53, № 12, - С. 1271-1274.

97. Деякі перетворення сполук фосфору у поверхневому шару дисперсних кремнеземів // В.В. Павлов, В.А. Трьоптих, О.О. Чуйко, В.М. Богатирьов // Доп. АН УРСР, Сер В. – 1979. - № 8. – С. 639 – 641.

98. Волкова А.Н., Кольцов С.И., Алесковский В.Б. Взаимодействие треххлористого фосфора с силикагелем // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. – 1969. – Т. 12, № 2. – С. 247 – 249.

99. Кольцов С.И., Волкова А.К., Алесковский В.Б. Влияние степени дегидратации силикагеля на механизм хемосорбции треххлористого фосфора // Журн. физ. химии. – 1970. – Т. 44, № 9. – С. 2246 – 2250.

100. Негиевич Л.А., Виноградова А.С., Качан А.А. Взаимодействие треххлористого фосфора с аэросилом // Укр. хим. журн. – 1976. – Т. 42, № 10. – С. 1109 – 1113.

101. Adsorptionseigenschaften und Struktur von chemisch modifizierten SiO_2 und Silicatoberflächen; Hydroxylgruppen und Struktur der mit PCl_3 , BCl_3 , GeCl_4 und SnCl_4 modifizierten Siliciumdioxidoberflächen / P. Fink, B. Camara, E. Welz., Ph. Ty // Z. Chem. – 1971. – V. 11, № 12. – P. 473 – 474.

102. Hair M., Hertl W. Chlorination of silica surfaces // J. Phys. Chem. – 1973. – V. 77, № 17. – P. 2070 – 2075.

103. Богатырев В.М., Чуйко А.А. Взаимодействие треххлористого фосфора с дегидратированным аэросилом на его поверхности // Укр. хим. журн. – 1984. – Т. 50, № 8. – С. 831 – 835.

104. Количественное исследование гидроксильного покрова поверхности аэросилов методом инфраскопии / В.А. Соболев, В.А. Тертых, А.И. Бобрышев,

- А.А. Чуйко // Журн. прикл. спектроскопии. – 1970. – Т. 13, № 15. – С. 863 – 865.
105. Morrow B.A., Lang S.J., Gay I.D. An Infrared and ^{31}P Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of the Adsorption of PCl_3 and OPCl_3 on Silica // *Langmuir*. – 1994. – V. 10, № 3. – P. 756 – 760.
106. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Химические свойства, применение. / Б.Н. Ласкорин, В.В. Стрелко, Д.Н. Стражеско, В.И. Денисов. – М.: Атомиздат, 1977. – 304 с.
107. Исследование реакции оксихлорида фосфора с гидратированным кремнеземом / А.Н. Волкова, А.А. Малігин, С.И. Кольцов, В.Б. Алесковский // Журн. общ. химии. – 1973. – Т. 43, № 4. – С. 724 – 728.
108. Богатырев В.М. Химическое модифицирование пирогенного кремнезема трихлоридом и оксихлоридом фосфора // В сб. «Химия, физика и технология поверхности». Вып. 2. – Киев: КМ Academia, 1997. – С. 53 – 61.
109. Жмудь Б.В., Севастьянова Е.Б., Голуб А.А. Структура поверхности, пиролитические и электрокинетические свойства кремнезема, модифицированного фосфорильными и фосфатными группами // Журн. физ. химии. – 1997. – Т. 71, № 4. С. 692 – 697.
110. Воронин Е.Ф., Гунько В.М., Пахлов Е.М., Чуйко А.А. Каталитические реакции электрофильного замещения на поверхности кремнезема // в сб. «Химия, физика и технология поверхности». – Киев: Наукова думка, 1993. – Вып. 1. – С. 105 – 117.
111. Лошадкин Н.А. Механизм нуклеофильного замещения у тетраэдрического атома фосфора // Р. О'Брайн Токсические эфиры кислот фосфора: пер. с англ. – М.: Мир, 1964. – С. 457 – 609.
112. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 541.
113. White J.F., пат. США 2375738 (Monsanto Chemical Co.), 1945.
114. Gentles R.P., пат. США 3425958 (Brit. Hydrocarbon Chemical Ltd.), 1966.
115. Kircland J.J., *Anal. Chem.*, 37, 1458 (1965); 41, 218 (1969); *J. Chromatog Sci.*,

7, 7 (1969); 7, 361 (1969); 8, 72 (1970); 10, 593 (1972).

116. Unger K., Renge P., Shick-Kalb J., Straube B., Z. Anal. Chem., 264, 267 (1973).

117. Helgesson C.I., Persson B.S.S., Milsson O. I. H., пат. США 3883337 (Arbman Stig. A. B.). 1975.

118. Fugita T., Wake M., пат. США 3682668 (Kobota Iron and Machinery Works), 1967.

119. Noble R.D., Bradstreet S. W., Rechter H. L., пат. США 2995453 (Armour Research Foundation), 1961.

120. Haywood F.W., Mac Diarmid J. R., АНГЛЮ ПАТЮ 1332735 (Refractory Moldings and Castings Ltd.), 1973.

121. Campbell R.A., пат.США 3077413 (Carborundum Co.), 1961 [Chem. Abstr., 55, 25196e].

122. Myles T.A., пат. Фрг 2331137 (Carborundum Co.), 1972 [Chem. Abstr., 80, 99493z].

123. McCarthy J.J. et al., пат. США 2570830 (Monsanto Chemical Co.), 1951.

124. Snyder W.T., пат. США 3357481 (Nalko Chemical Co.), 1967 [Chem. Abstr., 68, 32461w].

125. Emblem Y.G., Compt., Rend Congr. Int. Chim. Ind. Liege, 31 (1958) [publ. as Ind. Chim Belge. Suppl., 1, 874 (1959)].

126. Moore E.P. пат. США 3764355 (Du Pont), 1973.

127. Weidman V.W., Yates P.C., пат. США 3725095 (Du Pont), 1973.

128. Shsnnon R.E., пат. США 3810773 (Owens-Corning Fiberglas Corp.), 1974.

129. Powers D.N., Harrison D.H., пат. США 24436123 (Monsanto Chemical Co.), 1948.

130. Reider M.J., пат. США 2541780 (G.W. Bollman & Co.), 1951.

131. Woodward A.I., Challis A.J., Way A.P., пат. США 3676189 (Wiggins Teape Res. & Deve., Ltd.), 1972.

132. Florio P.A., пат. США 2786787 (Mohasko, Inc.), 1957.

133. Saeffer V.E., Gardner G., Falivene P.J., Dillarstone A., пат. США 3630919 (Colgate-Palmolive Co.), 1971.
134. Jewitt C.L., Case J.M., пат. США 2637520 (Monsanto Chemical Co.), 1955.
135. McIntare J.W., Hechtman J.F., пат. США 2803560 (Kimb.-Clark C.), 1957.
136. Caroselly R.F., пат. США 2754221 (Mohasko, Inc.), 1956.
137. Powers D.H., пат. США 2555506, 1951.
138. Okada H., Tamura H., пат. США 350699 (Yaw. Iron and Steel Co.), 1970.
139. Hogan J.P., пат. США 3627649 (Philips Petroleum Co.), 1971.
140. Breton E.J., пат. США 2968999 (Du Pont), 1961.
141. Nickerson R.F., пат. США 2799658 (Monsanto Chemical Co.), 1957.
142. Payne C.C., Vossos P.H., пат. США 3711416 (Nalko Chemical Co.), 1972.
143. Shmidt D.L., Smith H.B., Walles E.W., пат. США 3813363 (D.C.Co.), 1974.
144. Unilever Ltd., англ. пат. 1059084, 1967 [Chem. Abstr., 66, 88368x].
145. Iwata Y., япон. пат. 73-34938 (Diannippon Printing Co., Ltd.), 1973.
146. Aabrust P., Berg H., Heil Rath E., франц. пат. 203037 (Metallgesellschaft A.G.), 1970.
147. U.S.S. Engineers and Consultant, Inc., пат. США 3839256 (1975).
148. Smith-Johanson R., пат. США 3179544 (Chemelex, Inc.), 1965.
149. Plum H., Runngas F., Van Haaren M., Krase H., пат. ФРГ 2240487 (Schering A.G.), 1974.
150. Pruet R.D., пат. США 3156666 (Du Pont), 1964.
151. Pruet R.D., пат. США 3061577 (Du Pont), 1962.
152. Seymour R.B., пат. США 2467340 (Monsanto Chemical Co.), 1949.
153. Iler R.K., пат. США 2833661 (Du Pont), 1958.
154. Iler R.K., пат. США 3773776 (Du Pont), 1973 [Chem. Abstr., 80, 61193p].
155. Kogishi S., Ishihara T., япон. пта. 75-02049 (Kurray Co.), 1975.
156. Walsh R.J., Herzog A.H., пат. США 3170273 (Monsanto Chemical Co.), 1965 [Chem. Abstr., 62, 11293a].
157. Bennet B., Novy L.E., Simko F.A., Jr., пат. США 30577506 1962; англ. пат.

870945, 1961 [Chem. Abstr., 55, 26480] (both Du Pont).

158. Wibur B.C., пат. США 3536875 (Atlantic Richfield Co.), 1970.

159. Dow Chemical Co., англ. пат. 952352, 1964 [Chem. Abstr., 61, 1304d].

160. Lipsett S.G., пат. США 3582460 (Asbestos Corp.), 1971.

161. News item, Chem. Week, 95, 53 (1964).

162. Land E.H., Bloom S.M., пат. США 3883368 (Polaroid Corp.), 1974.

163. Крылова Т.Н., Соколова Р.С. Оптика и спектроскопия, 1957, т. 2, с. 254.

164. Первеев А.Ф., Муранова Г.А., Фролова Н.П. – Оптико-механ. пром., 1972, т. 39, с. 11.

165. Land E.H. et al., пат. США 2698236-2698238; 2698245; 2705676; 2759825; 2765240; 2774667 (Polaroid Corp.), 1954 – 1956.

166. Okkerse C., DeBoer J.H., (De Boer J.H. Ed.), Reactivity of solids, Elsevier, New York, 1961.

167. Iler R.K., пат. США 3761936 (Du Pont), 1973.

168. Cfroshelly R.F., пат. США 2754221-2754224 (Owens-Corning Fiberglas Co.), 1956.

169. Tarnopol M.S., пат. США 2694649 (Pittsburg Plate Glass Co.), 1954.

170. Гузеев В. В., Исследование и разработка композиционных материалов на основе ПВХ. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. — Москва, 1979. - 45с.

171. Гузеев В. В., Рафиков М. Н., Малинский Ю. М. Реологические свойства расплавов пелластифицированного ПВХ наполненного аэросилом. Пластич. Массы, 1970, №3, с. 25-27.

172. Гузеев В. В., Борт Д. Н., Передерева С. И. Электронно-микроскопическое изучение распределение аэросила в пластифицированном поливинилхлориде. - Коллоид, журн., 1971, т. 33, №3.

173. Гузеев В. В., Рафиков М. Н., Малинский Ю. М. Течение наполненного поливинилхлорида. Пластич. Массы, 1971, №12, с. 21-22.

174. Гузеев В. В., Рафиков М. Н., Малинский Ю. М. О влиянии дисперсности

наполнителей на вязкость расплавов ПВХ. - Высокомолекуляр. соединения, 1975, с. А, т. 17, №4, с. 804-806.

175. Обрядчикова К. Н., Гузеев В. В., Коврига В. В., Рафиков М. Н. Влияние наполнителей на некоторые свойства пластифицированного ПВХ. - Пластич. Массы, 1975, №7, с. 61-62.

176. А.С. 572061 СССР. Полимерная композиция. /Котенков В. И., Гузеев В. В., Чудинова В. В., Финкель Э. Э., Брагинский Р. П., Наумкини С. И./-Опубл. в Б. И., 1977, №7.

177. А. с. 910689 СССР. Поливинилхлоридный пластизоль. /Гузеев В. В., Березов А. В., Мозжухин В. Б., Хома М. И. Опубл. В Б. И., 1982, №9.

178. А.с. 907005 (СССР) Способ получения наполненных полимеров. /Ениколопов Н.С., Чуйко А.А., Миронюк І.Ф., Курта С.А. и др. – Опубл. В Б.И., 1982, №7, с.110.

179. А.с. 98131 (СССР) . Способ получения модифицированного полимером наполнителя. /Чуйко А.А., Курта С.А. , Павлов М.И. и др. – Опубл. В Б.И.,1982, №47.

180. Курта С.А. Взаимодействие хлористого винила с поверхностью дисперсных окислов: Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. тех. наук. – Львов, 1988. – 22 с.

181. Курта С.А., Чуйко А.А., Хабер Н.В. Влияние аэросила на полимеризацию винилхлорида и свойства полученного полимера. – Укр.хим. жур.,1983, т. 49,№8, с. 874-877.

182. Курта С.А., Хома М.И., Хабер Н.В. Модификация аэросила путем газофазной полимеризации на его поверхности винилхлорида. – В сб.: Наполнители полимерных метериалов. М. Знание, с. 100-109.

183. А.с. 1181290 (СССР). Способ получения модифицированного наполнителя /Ениколопов Н.С.,Курта С.А.,Чуйко А.А. и др. – 1983, не подлежит опубликованию.

184. А.с. 1192331 (СССР). Способ получения композиций на основе ПВХ.

/Хома М.И., Чуйко А.А., Курта С.А. и др. – 1983, не подлежит опубликованию.

185. Курта С.А. Чуйко А.А., Хабер Н.В.Новокшонова Л.А. Получение и свойства наполненного поливинилхлорида. – Высокомолекул. Соединения, 1985, с.А., т 22, №6, с. 1262-1268.

186. А.с. 1227640 (СССР) Отделочный лак для матирования искусственной кожи. /Чуйко А.А, Хома М.И., Сушко Р.В. Курта С.А.,Миронюк І.Ф. и др. – Оpubл. В Б. И.№16, 30.04.86.

187. Курта С.А. Чуйко А.А., Хабер Н.В. Макаров С.А. Кинетические закономерности газофазной полимеризации винилхлорида на поверхности аэросилов., Укр. Хим. журн. 1985, №12, с. 1302-1306.

188. Энтеросорбция / Под ред. Р.А. Белякова. – Л., 1991. – 336 с.

189. Мороз В.М., Чуйко А.А. Пентюк О.О. Досягнення в розробці лікарських препаратів на основі високодисперсного кремнезему. 10 років з дня заснування спільної медико-біологічної лабораторії ВДМУ та ІХП НАН України // Вісн. Вінниц. мед. ун-ту. – 1999. - № 1. – С. 1 – 3.

190. Справочник по клинической фармакологии и фармакотерапии / Под ред. И.С. Чекмана. – Киев: Здоров'я, 1987. – 736 с.

191. А.с. СССР, № 1832029. Способ увеличения скорости всасывания лекарственных веществ из желудочно-кишечного тракта / А.В. Ильченко, А.А. Пентюк, Н.Б. Луцюк и др. – Оpubл. 1993. Бюл. № 29.

192. Бондарчук О.И., Кадошук Т.А., Сандер С.В. и др. Аппликационная сорбция полисорбом в лечении гнойных ран и гнойно-воспалительных заболеваний // Кремнеземы в медицине и биологии Под ред. А.А. Чуйко. – Киев; Ставрополь, 1993. – С. 141 – 146.

193. Смирнов И.В. Искусственное осеменение сельскохозяйственных животных. – Киев: Госсельхозиздат УССР, 1962. – 291 с.

194. Галаган Н.П., Исаров А.В., Богомаз В.И., Чуйко А.А. Взаимодействие дисперсного кремнезема с поверхностью репродуктивной клетки и плазмой семенной жидкости быка // Укр. биохим. журн. – 1988. – 60, № 5. – С. 67 – 71.

195. А.с. СССР, № 1144698. Способ обработки спермы сельскохозяйственных животных / А.А. Чуйко, В.Е. Недава, В.К. Пикалов и др. – Оpubл. 1987. Бюл. № 10.
196. Кулик М.Ф., Засуха Т.В., Величко І.М. Традиційні та нетрадиційні мінерали у тваринництві. – Київ: Сільгоспосвіта, 1995. – 248 с.
197. А.с. СССР, № 1310342. Способ удаления микроорганизмов из водной среды / К.Г. Палий и др. – Оpubл. 1987.
198. Тертышная Е.В. Белоксорбирующие свойства высокодисперсного кремнезема и экспериментальное обоснование его использования в биохимической практике: Дис. ...канд. биол. наук. – Харьков, 1994. – 168 с.
199. Миронюк І.Ф., Гунько В.М., Зарко В.І. Структурні особливості пірогенного кремнезему та його взаємодія з водою і білками.// Вісник Вінницького мед у-ту. 200 р., -4, №2. с.-486-492.
200. Чуйко А.А. Медицинская химия и клиническое применение дтоксида кремния. Пол ред Чуйко А.А., Киев, Наукова думка, 2003 р., -415с.
201. Brag T.P. and Held M.D. "Choosing the Right Talc for Reiforcng Polypropylene", Plastik engineering 30 (9), 30 (Sept. 1974).
202. Boonstra B. B., «Reinforcement of Polyethylene», Reinforcement of Elastomers, p. 529, Wiley-Inter-science, New York, 1965.
203. Hawkins W.L. and Winstow, «An-tioxidant Properties of Carbon Black», Reinforcement of Elastomers, p. 563, Wiley-Interscience, New York, 1965.
204. Hawkins W.L., «Protecting Polyole-fins Against Photo- and Thermal Oxidation», Rubber Plastics Weekly (Feb. 24, 1962).
205. Garret M.D., «Carbon Black, Bone Black, Lampblack», Pigment Handbook, Vol. I, pp. 709—743, Wiley a. Sons, New York, 1973.
206. Schubert B., Ford and Lion, «Analysis of Carbon Black», Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 8, pp. 179—243, New York, 1969.

207. Lusts J., Woodhams R.T. and Xanthos M., «The effect of flake aspect ratio on the flexural properties of mica reinforced plastics». *Polymer Eng. Sci.* 13 (2): 139—145 (1973).

208. Maine F.W., Shepherd P.D., Golemba F.J., Moskal E.A. and Osborne A.D., «A new family of reinforced thermoplastics», 28th Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute, The Society of the Plastics Industry Inc. Section 5-A (1973).

209. Woodhams R.T. and Xanthos M., «Poliester resins reinforced with HAR mica», 29th Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute, The Society of the Plastics Industry Inc.", Section 4-E (1974).

210. R.T. Woodhams, Canadian Patent 893, 163 (1972); U. S. Patent 3, 799, 799 (1974); British Patent 1, 313, 749 (1973).

211. Maine F.W. and Shepherd P. D., «Mica reinforced plastics: a review», *Composites* 193 (1974).

212. Locke S.R., Lindsay R. and Fenton M., «The properties of Suzorite mica flake as a reinforcement in plastic composites», 30th Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute. The Society of the Plastics Industry, Section 4-D (1975).

213. Kauffman S.H., Leidner J., Woodhams R.T. and Xanthos M., «The preparation and classification of high aspect ratio mica flakes for use in polymer reinforcement», *Powder Technology* 9: 125—133 (1974).

214. Xanthos M., «High Aspect Ratio Mica Reinforced Thermosets», Department of Chem. Engin. and Applied Chem., Univ. of Toronto, Ph. D. Thesis, (1974).

215. W. K. Haller, U. S. Patent 3, 087, 482 (1958).

216. Sharps T. // *Mineral Industries Bulletin*, Colorado School of Mines 5 (1): 1—15 (1962); see also Horton F. W. U. S. Bureau of Mines, Bulletin 6822 (1935).

217. Shell H. R. and Ivey K- H. Fluorine micas. Bulletin 647, Bureau of Mines, U. S. Dept. of the Interior, pp. 187—188 (1969).

218. Petkof B., Mica, mineral facts and problems, Bureau of Mines Bulletin 540, United States Department of the Interior (1970).

219. Lee H. and Neville K., Handbook of Epoxy Resins, Chap. 21, p. 29, McGraw-Hill, New York, 1967.

220. Orenski P., Berger S. E. and Ranney M. W., Silane Coupling Agents-Performance in Engineer Plastics, 28th SPL Annual Technical Conference, 1973.

221. Cryor R. E., «Asbestos Reinforced Plastics Resist Heat and Chemicals», Materials in Design Engineering (April 1966).

222. Axelson J. W., «Asbestos in Plastics», Polymer-Plast. Technol. Eng., 4:/ (1), 93—109 (1975). A review of asbestos and its use in plastics with data on significant research including fiber treatments to improve impact strength.

223. Axelson J. W., «Asbestos as a Reinforcement and Filler in Plastics», Fillers and Reinforcements for Plastics, Advances in Chemistry Series 134, American Chemical Society, Washington, D. C pp. 16—28, 1974. Asbestos use in plastics is reviewed with emphasis on ways to overcome the difficulties.

224. Ancker F. H., Azrak R. G. and Bertolucci M. D., «Coupled Chrysolite Asbestos Reinforced Thermoplastics», Union Carbide and Plastics Div., Bound Brook N. J. (Presented at SPE Antex, San Francisco, 1974). Describes a new treated asbestos to enhance the physical properties of thermoplastics.

225. O. Kurta, V. Lutsiv, G. Taras, S. Kurta . Synthesis of superfine silica in laboratory conditions // Book of abstract international conference “Nanomaterials in chemistry, biology and medicine”, Kyiv, Ukraine, 14-17.09.2005, PPG Ind. U.S.A.. Science and technology center in Ukraine.

226. О.С.Курта, В.С.Луців, С.А.Курта Кількісне визначення гідроксильних ОН-груп високодисперсних кремнеземів методом ІЧ-спектроскопії // вісник Університету «Львівська політехніка», серія «Хімічна технологія речовин та їх застосування», №553, 2006р., с.131-135.

227. Микитин І.М., Курта С.А., Курта О.С. Носій і каталізатор окислювального хлорування етилену в 1,2-дихлоретан на основі

високодисперсного кремнезему і хлориду міді. // Матеріали XXII научної конференції стран СНГ „Дисперсные системы”.18-22 сентября 2006 г.,Одесса, Украина, “Астропринт,, с.234-235.

228. Курта О.С., Луців В.С., Тарас Г.В., Курта С.А. Моделювання синтезу високодисперсних кремнеземів на стендовій лабораторній установці // Фізика і хімія твердого тіла. ISSN 1729-4428 //2006 р.,т.7, №2, с.321-325.

229. Луців В.С., Курта О.С. Мікрокапсулювання рідких модифікаторів з допомогою високодисперсних кремнеземів.//МатеріалиXI міжнародної наукової конференції: «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем», Україна, м.Івано-Франківськ , 7-12 травня 2007 р.с.235-236.

Предметний показчик

1. Аналіз ситовий – 19, 20, 25
2. Абразивна здатність – 47,165, 197, 209, 219
3. Азбест – 31,34, 60, 131, 134, 145,148,153, 212
4. Антрацит – 234
5. Апретиви – 39, 41, 60
6. Арагоніт – 29, 31, 34, 65, 207
7. Барит – 29, 34
8. Вакуум-фільтр–69
9. Величина ДЕС–19, 20, 24, 27
10. Високов'язкі пласти золі–65
11. Властивості наповнювачів –оптичні–21, 55, 56, 67, 75, 125, 154, 155, 184
12. реологічні–78, 154, 160
13. Вогнестійкість композицій–34, 53, 54, 134
14. Водостійкість композицій–69,70,134,146, 225
15. Волластоніт –30, 49, 222, 224, 236
16. В'язкість наповнених композицій –26, 37, 43, 72, 76, 153, 158, 201, 218
17. Газопроникність полімерів–49
18. Гібсит–28, 31
19. Гідратаційна вода–61, 68, 70, 173
20. Гіпс–29, 34, 134, 211
21. Гірські породи сієнітні–73,
22. Глина–28, 30, 43, 49, 61, 68, 72, 73, 77, 87, 99
23. Гранична деформація–43
24. Граніт білий–72-74, 211
25. Графіт–19, 30, 32, 34, 125, 148
26. Густина наповнювачів–20, 23, 27, 34, 36, 38, 43, 46, 53, 65, 68, 80, 85
27. Деструкція полімерів–34,45,61,83,97,105, 196
28. Деформація наповнювачів–39,41,43,44,60, 105
29. Димоутворення–55
30. Діаграма Гейтса – 21, 22, 24
31. Доломіт–30, 67, 182
32. Екструзія–37, 68, 197, 202, 217
33. Електричні властивості –35, 67, 69, 139, 144, 148, 154, 159
34. Зв'язуюче–25, 30, 43, 47, 57, 60, 65, 68, 76, 127,
35. Зернистість частинок–20, 22, 24, 62, 70, 77,
36. Зносостійкість матеріалів– 47,72,76,195, 199
37. Інгібітори затвердження–51, 132, 196, 199
38. Кальцит–19, 29, 34, 67, 182
39. Каолін – 18,19,21,29,30 35,51,56, 68, 69, 70,78,
40. Кисневий індекс–55, 188, 193
41. Когезійна міцність матриці–40, 42, 43
42. Коефіцієнт тертя композиції–23, 24, 26, 29
43. Комірковмісні наповнювачі–34
44. Корозійна стійкість –48, 143, 218
45. Корунд–28, 34, 47
46. Крейда–47, 50, 54, 56, 66
47. Кремнезем–30, 34, 61, 71, 73 – 75, 77, 78, 80, 82, 85, 88 – 90, 95, 97
48. Межа текучості полімерів–39, 57
49. Метод -адсорбції азоту–21, 98
50. Метод адсорбції барвника (метиленового голубого) –21
51. Метод безперервного підбору фракцій–23, 25
52. Метод вилуговування водою–69
53. Метод графічний–22
54. Метод екструзії–37, 68, 197, 218
55. Метод електростатичного розділення–73
56. Метод маслопоглинання–27, 78, 185, 191, 193
57. Метод мікроскопічний–18, 160
58. Метод повітряної флотації–62, 69
59. Метод рекарбонізації–64
60. Метод седиментації–19, 20, 205
61. Метод фірми «Вайандотт» –65
62. Метод фірми «Пфайзер» –65
63. Міцність наповнювачів- 28, 39, 41, 43, 45, 100
64. Модуль пружності– 42,44,45,60,195, 201, 205, 213, 214, 216, 220
65. Наповнювачі – 16, 20, 23
66. Нефеліни–34, 56, 71, 72, 74-77
67. Опір зносу композицій–30

68. Опір розриву –40, 41, 193, 210, 220
69. Органосилани–71, 148
70. Питома поверхня наповнювачів– 21
71. Питома теплоємність–33, 54, 210, 21,31
72. Пігменти–57,61,72,146,148, 162, 188, 195, 199
73. Пластифікатори–41, 50, 150, 160
74. Повзучість–43-45, 181, 185, 226, 234
75. Подовження при розриві –39,40,44,49,197
76. Показник заломлення–29, 57, 59, 61, 67, 75, 79, 155, 209
77. Полідисперсність наповнювачів – 18, 20
78. Польовий шпат–19, 41, 56, 71, 74, 76
79. Прес-композиції –60, 186, 196, 199, 215, 219
80. Прескомпозиційні матеріали–68
81. Промотори–72, 132, 199
82. Реакційна здатність –27-29, 50, 60, 68, 92
83. Релаксація напруг–43
84. Реологія –21,48,59,67,78,158, 192,
85. Робота Фурнаса–25, 27
86. Розподіл частинок–20,23,26,28,42, 45, 48, 49, 57, 59, 63, 65
87. Сажа–63, 79, 139, 160, 187, 189, 190, 192, 194
88. Силікати–19, 27-30, 51, 61
89. Склопластики–61, 68, 201, 208, 220
90. Слюда–19, 31, 34, 49, 58, 69, 72, 201, 203
91. Стійкість наповнювачів–27
92. Ступінь кристалічності–33
93. Тальк–181-187
94. Твердість –35, 44, 47, 59, 69, 184, 208, 210
95. Теплопровідність наповнювачів–33
96. Теплофізичні властивості композицій–33, 52
97. Термічний коефіцієнт розширення-33, 46, 49, 52, 188, 190, 216, 220, 223
98. Термореактивні смоли–68, 199
99. Ударна в'язкість наповнювачів–41-43
100. Упакування частинок–25, 44
101. Фізико-механічні властивості –34, 39, 61, 76, 158, 197, 231
102. Флотація–20, 62, 69, 72
103. Форма частинок–87, 150
104. Фракціонування–62, 65, 72, 183, 185, 203, 206
105. Хімічна активність наповнювачів–28, 50, 72, 78, 99, 114, 119
106. Центрифуги–62, 69, 80, 125, 177
107. Шкала Моса–35, 44
108. Щільність упаковки частинок–26, 44

УДК 678.046(031)54:057:66.022.32

ББК24.217

К93

Навчальний посібник

Курта С.А.

Наповнювачі-синтез, властивості та використання

Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні від № 52698 від 19.12.2013
В авторській редакції

Головний редактор – Головчак Василь Михайлович
Комп'ютерна верстка – Яремко Віра Дмитрівна
Авторська літературна редакція – Логойда Ганна Олексіївна, Курта Сергій
Андрійович

Здано до набору „ 05 ”. 07. 2012 р. Підп. до друку „ 05 ” 07 2012 р.
Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Гарнітура “Times New Roman”. Ум. друк. арк. 17,38.
Тираж 400 прим. Зам. 96.

Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні від № 52698
від 19.12.2013 р. на навчальний посібник

ISBN 978-966-640-337-0

Видавець і виготовлювач

Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя
Стефаника

76000, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57, тел. 59-60-50

E-mail: vdvcit@pu.if.ua

Свідоцтво субекта видавничої справи ДК№2718 від 12.12.2006



Курта Сергій Андрійович

Академік АТН України, доктор технічних наук, професор кафедри органічної і аналітичної хімії Інституту природничих наук ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», м. Івано-Франківськ, Україна.

ОСВІТА

1977 — *Інженер хімік-технолог*, диплом №В-1608279 18.06.1977 за спеціальністю хімія і технологія основного органічного та нафтохімічного синтезу, Львівський політехнічний інститут. м. Львів Україна.

1988 — *Кандидат технічних наук диплом* НН№109440 18.02.1988 р., м. Москва ІХФ АН СРСР за спеціальністю **02.00.16 "Хімія і технологія полімерних композиційних матеріалів"** на Спеціалізованій вченій раді Д.002.26.05,

2006—*доктор філософії* диплом ТН№109440 від 04.12.2006р..

2002 — *доцент кафедри хімії*, (атестат ДЦ.№006494, від 23.12.2002 р., протокол №5/2-Д 23.12.2002)

2015 — *доктор технічних наук* за спеціальністю 05.17.04.- хімія і технологія продуктів органічного синтезу

ПРОФЕСІЙНІ ДОСЯГНЕННЯ

1977 – 1981 — *аспірант, ІФХ* і Інститу хімії поверхні НАН України в м. Києві

1979 - 1988 — *інженер-хімік-технолог* Калуського експериментального

заводу Інституту хімії-поверхні НАН України.

1988 -2003 — *завідувач сектором* центральної лабораторії виробничого об'єднання «Хлорвініл» м.Калуш.

1995 -2003 — *асистент кафедри хімії* Прикарпатського національного університету, за сумісництвом.

2002-2008 — *доцент кафедри хімії* Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

2008-2011 — *завідувач кафедри органічної та аналітичної хімії*. Прикарпатського національного університету.

2011-2015 — *заступник завідувача* кафедри органічної і аналітичної хімії з наукової роботи.

2013- 2017 — *професор* кафедри органічної та аналітичної хімії Прикарпатського нац. університету, за конкурсом.

2009-2012 — під керівництвом Курти С.А., як наукового керівника успішно захистилось **2 кандидати наук**,

(*к.т.н.Микитин І.М. — 2009р., к.т.н.Закржевський О.Ю. — 2012р.*), які були його аспірантами.

2003-2014 р. — період роботи в університеті Курта С.А. підготував і захистив в 2015 році *докторську дисертацію* по темі «*Удосконалення технології виробництва хлористого вінілу*» на спеціалізованій вченій раді 05.17.04—технологія продуктів органічного синтезу в університеті «Львівська політехніка» м. Львів.

2010-2011 рр. — керівник міжнародного н/д гранту з Китайською народною республікою, через МОН України, *по темі «Стимулюючі полімерні плівкоутворюючі композиції для агрохімічної технології передпосівної обробки насіння».*

2013-2015 р. — керівник міжнародного *європейського гранту* № 1101/127 CLAMROUA : «*Контроль та аналіз чистоти повітря в Транскордонному регіоні Румунія Україна*» .

ПРЕДМЕТИ, НАВЧАЛЬНІ ДИСЦИПЛІНИ ВИКЛАДАННЯ

1. Будова речовини
2. Органічна хімія
3. Хімія і технологія високомолекулярних сполук.
4. Хімія і технологія хлорорганічних сполук
5. Наповнювачі і пігменти.
6. Амінопласти.
7. Хімія природних вуглеводів і полісахаридів.

ЗВАННЯ, НАГОРОДИ, ЧЛЕНСТВО

1988 — *Заслужений винахідник в СРСР (18 авторських свідоцтв СРСР, 10 патентів України* (почесна медаль).

1986-1987 — *Учасник ліквідації наслідків аварії на Чорнобильській Атомній станції в 1986 році* (почесна медаль за Чорнобиль).

1986—2003 — *голова міськрайонної організації (м. Калуш) Спільки «Чорнобиль» України.*

2005-2006 — *Учасник і номінант конкурсу Американської асоціації «Хто є хто в науці і інженерії» США.*

2005 - 2008 — *Член-кореспондент Академії технологічних наук АТН України м.Київ, Україна.*

2008 — сьогодні *Академік АТН України м. Київ (диплом № 155 від 11.04.2008р.), в області нанотехнологій.*

НАУКОВІ ПУБЛІКАЦІЇ : 142 публікації наукових та навчально-методичних праць в тому числі 63 статті у фахових наукових виданнях України, Росії, Польщі та США (11 статей за кордоном по міжнародним науково метричним базам даних) , 18 авторських свідоцтв СРСР, 10-патентів України на винахід, 47 тез доповідей на міжнародних конференціях, 6 навчально-методичних посібників і 2-дві монографії, які захищені 4 свідоцтвами авторського права на твір в Україні. За темою докторської дисертаційної роботи опубліковані у 64 наукових працях: із них 1-одна монографія, 1-підручник для вищої школи, 4-навчально-методичні посібники, 2-статті в фахових виданнях, 6-патентів та 3- свідоцтва про реєстрацію авторського права на твір України, 22-тези доповідей на науково-технічних всеукраїнських та міжнародних конференціях.

