

6.2.4. Выбор карбоната кальция

Жесткий ПВХ

ПВХ трубы для работы под давлением обычно содержат небольшое количество карбоната кальция (5–10 ч./100 ч. ПВХ размером частиц 1 мкм, а иногда — его субмикронные сорта. В дренажных, сточных и вентиляционных трубах часто используют наполнителя 30–50 ч./100 ч. ПВХ размером 3 мкм, а иногда — смеси различных сортов. Композиции почти всегда экструдированы на двухшнековых экструдерах. С композициями для электрических проводов все аналогично; иногда используют сорта с обработанной поверхностью, особенно, когда применяют одношнековые экструдеры (которые продолжают существовать в промышленности Северной Америки). В композициях для экструзии профилей стремятся использовать наполнитель с размером частиц 1 мкм в количестве 5–20 ч./100 ч. ПВХ; При вспенивании содержание наполнителя обычно меньше. Высокоударопрочные сорта винилового сайдинга содержат от 5 до 20 частей наполнителя с размером частиц 1 мкм; для верхних слоев используют меньшее количество наполнителя. В экструдированных жалюзи применяют до 50 частей карбоната кальция размером 3 мкм, иногда меньше количество, если проводят вторичную переработку сайдинга или кусков профиля. Изделия, формующиеся литьем под давлением, обычно содержат наполнитель с размером частиц 1 мкм; экструдированный и каландрованный листы содержат сорта с размером частиц 1 и 3 мкм.

Мягкий ПВХ

Для изоляции проводов обычно используют сорта с размером частиц 3 мкм в количестве 5–25 частей, в зависимости от цели применения; оболочки и формованные электрические коннекторы содержат 50–60 частей на 100 частей. В экструдированных уплотнителях и прокладках используют наполнитель с размером частиц 3 мкм, а в жестких частях поливочных шлангов — обычно 1 мкм. Изготовленные литьем обувь и электрические коннекторы содержат довольно большое количество карбоната кальция размером 3 мкм (больше 25 частей на 100 частей ПВХ). В каландрованном листовом напольном покрытии используют смеси карбоната кальция с мелкими и крупными частицами (50–150 частей на 100 частей ПВХ), а для напольной плитки — (100–800 частей). В экструдированных плитусах — в субстрате обычно используют большое количество смеси крупных и тонких частиц, а в поверхностном слое — используется карбонат кальция с размером частиц 1–3 мкм. Субстрат основания плитуса и компоненты напольных покрытий представляют прекрасные возможности для проведения экспериментов со смесями карбоната кальция и силикатных наполнителей.

В кровле и облицовке бассейнов обычно используют наполнитель в количестве 20–50 частей с размером частиц 3 мкм; в непрозрачных шторах для душа и виниловой обивке мебели чаще всего применяют сорта с размером частиц 1 мкм в количестве 10–25 час. Для каландрованной пленки и листов, используемых в декоративных чехлах для багажа и в компонентах автомобиля, можно применять субмикронные

сорта, или при меньших требованиях применяют сорта с размером частиц 1–3 мкм. В покрытой пластизолом основе линолеума обычно используют смеси карбоната кальция с тонкими и крупными частицами, а в покрытиях автомобильной обивки — наполнитель с размером частиц 3 мкм.

6.3. Силикаты

Минералы семейства силикатов нашли применение в ПВХ благодаря улучшению свойств, который обеспечивает каждый вид. К этой группе относится волластонит, тальк, каолин, слюда, полевой шпат и нефелиновый сиенит. Обычно это семейство минералов добывают там, где руда залегают в достаточном количестве. К способам переработки рудного сырья в желаемый конечный продукт относятся: воздушная флотация, помол в жидкой среде, жидкостная пузырьковая флотация и сухой помол. Эта руда может содержать металлические примеси, поэтому обычно используют электромагнитную сепарацию для удаления этих примесей (которые часто имеют промышленное значение).

Силикатные минералы имеют структуру решетки, которая определяется координационной химией силиката. Такое сочетание структуры и химии играет огромную роль в поведении минерала в полимерной матрице. Химические свойства поверхности могут определить совместимость с полимером и другими добавками или адгезивами. Форму частиц группы силикатов можно представить в виде трех основных видов:

- Пластинчатая, как у талька, слюды и каолина.
- Зернистая (типа комочков), как у полевого шпата и нефелинового сиенита (минерал вулканического происхождения, схожий по структуре с полевым шпатом).
- Игольчатая (иглоподобная), как у волластонита.

Для пластинчатой и игольчатой форм весьма полезно использовать отношение размеров частиц для описания формы. Например, отношение сторон выбранного сорта волластонита может быть 14:1, означая, что длина в среднем в 14 раз больше диаметра. Для пластинчатой формы отношением сторон является соотношение толщины пластины и диаметра по лицевой стороне пластины.

Двуокись кремния (простейший «силикат») мало применяют в ПВХ из-за ее абразивности (твердость по Моосу 7) и кислотности (рН 6–6,5); она была вытеснена цеолитами и различными силикатами как антиадгезив. Исключением является диатомовая аморфная двуокись кремния, которую часто применяют в качестве носителя жидкости в сухих дисперсиях в виде синтетических форм (*Celite*) и в виде природной диатомовой земли. Диатомовая земля менее абразивна, чем другие формы двуокси кремния (твердость по Моосу 5–6) и имеет нейтральное значение рН. Это отличный твердый носитель для полимерных пластификаторов, с которыми трудно (без носителя) работать из-за их высокой вязкости.

Недавно фирма *Elkem* представила двуокись кремния шаровидной формы под торговой маркой *Sidistar*. Этот продукт обладает правильным распределением

по размерам частиц, благодаря чему может служить модификатором ударной прочности и обеспечить синергическое улучшение органическими добавками (глава 10). Для жесткого ПВХ должны представлять интерес смеси карбоната кальция с наполнителями, имеющими высокое отношение размеров частиц.

Ограниченное применение в ПВХ находит стекловолокно, хотя его широко используют для армирования других пластиков. Основным применением является основа коврового покрытия со стекловолокном, пропитанным пластизолом и латексом. В этом случае ПВХ создает защитное покрытие для волокна, а не является материалом, наполняемым волокном. Поэтому здесь наблюдается аналогия с покрытым ПВХ полиэфирным волокном, используемым обычно в качестве мягкой основы для вывесок и дисплеев. Фирма *PolyOne* выпускает составы на основе жесткого ПВХ, содержащие 10–30% стекловолокна под торговой маркой *Fiberloc*.

6.3.1. Тальк

Тальк, гидросиликат магнезия, имеет формулу $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (она лучше описывает его химию, нежели обычная формула $3MgO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$). Известный также как стеатит, природный минерал выглядит белым или зеленовато-белым. Физически тальк мягкий (твердость по Моосу 1) и неабразивный, характерной пластинчатой формы. С такой формой и относительной инертностью тальк может эффективно увеличивать жесткость и стабильность размеров. В Нью-Йорке добывают и перерабатывают другой вид талька, содержащий силикат кальция и магний. Этот вид имеет три основных формы: пластинчатую, блочную и игольчатую. Твердость по Моосу у него выше, чем у типичного пластинчатого талька: 4 против 1.

Большинство известных в промышленности сортов талька перерабатывают для получения среднего диаметра частиц 1–15 мкм. Удельная масса находится в диапазоне от 2,7 до 2,8 и рН имеет щелочное значение (около 9). Последнее предполагает использование в шпите ПВХ, так как системы отверждения свободных радикалов чувствительны к кислым наполнителям. Использование щелочного наполнителя может добавить ПВХ термостабильность. Наполнитель тальк поставляют фирмы *Luzenac*, *Zemex*, *Specialty Minerals* и *R.T. Vanderbilt*.

В настоящее время тальк не часто используют ни в жестком, ни в мягком ПВХ, ни в композициях пластизола. Современное использование талька в смесях ПВХ направлено на снижение выделения твердых компонентов на металлических частях перерабатывающего оборудования (*plate-out*), регулирование побеления при смятии основы кредитных карт на основе ПВХ, добавке для улучшения течения гранул ПВХ, где применяют количество 0,1–0,2 ч./100 ч. ПВХ. Обработка поверхности талька силаном используется в полиолефинах, полиэфирах и полиамидах. Для связывания частиц талька с ПВХ можно использовать аminosилан или меркаптосилан; алкокси группы силанов конденсируются с группой –ОН на наполнителе, группы S–Н или N–Н вытесняют лабильный хлорид из ПВХ. Такая обработка может повысить модуль упругости при изгибе и заслуживает использования в конструкционных материалах. Тальк с поверхностью, обработанной триэтоксикаприлилсиланом,

выпускается в промышленности фирмой (*Kobo Products, U-1152*). Этот тип силана не реагирует с ПВХ, но повышает его гидрофобность и, вероятно, способствует перерабатываемости.

Хотя тальк дороже дешевых сортов карбоната кальция, разработчик композиций должен более рационально использовать его свойства низкого абразивного износа оборудования и функционального усиления.

6.3.2. Каолин

Каолин — это водный силикат алюминия с формулой $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ (Другие типы глин, такие как бентонит, редко используют для ПВХ.). Каолин имеет пластинчатую форму, обычно белого цвета, мягкий и пластичный. В отличие от других пластинчатых силикатов каолиновые пластинки встречаются в природе в виде «стопок» или «книжек». Каолин можно легко перерабатывать дроблением, сушкой и измельчением (воздушная флотация), промывкой в воде (мокрая обработка), а затем облагородить его при высокой температуре (прокаливание или кальцинирование). Целью является удаление имеющихся примесей, расщепление физически связанных пластинок и стабилизации химической структуры поверхности. Выпускаемый в промышленности каолин имеет средний диаметр от 0.3 до 5 мкм. При воздушной флотации и при прокаливании поверхность можно обработать различными силанами. Обработка улучшает ударную прочность, способность к диспергированию и прочность самих частиц.

Необработанный каолин, известный как «мягкий» сорт (более гидратированный) и «твердый» (менее гидратированным) сорт, находят широкое применение в резиновых смесях, но мало используется в ПВХ. С другой стороны, кальцинированный каолин широко используют в композициях электрического назначения. Он является лучшим изолятором, нежели сам ПВХ (большинство пластификаторов хуже). Наблюдается поразительное улучшение объемного сопротивления пластифицированного ПВХ при добавлении кальцинированной (прокаленной) глины. Вероятно, пластиноподобная природа прокаленной глины служит препятствием для траектории утечки электричества по композиции. Добавление прокаленной глины к пластифицированному ПВХ обеспечивает некоторое улучшение диэлектрической постоянной и коэффициента мощности, но основное улучшение отмечается в изоляционной прочности (которая зависит от объемного сопротивления). Типичный изоляционный состав для изоляции проводов может содержать:

ПВХ	100
ДИДФ	52
ЭСМ	3
Трехосновный сульфат свинца	5
Стеариновая кислота	0,3
Карбонат кальция	10
Кальцинированный каолин	10