

На правах рукописи



**Дудочкина Екатерина Александровна**

**Закономерности формирования  
структурно-механических свойств  
высоконаполненных полиолефиновых  
композиций**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва – 2019 год**

Работа выполнена на кафедре химии и технологии высокомолекулярных соединений Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева

Научный руководитель: Кандидат технических наук

**Лямкин Дмитрий Иванович**

Доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений  
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты: Доктор технических наук

**Андреева Татьяна Ивановна**

Временный генеральный директор АО «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова»

Кандидат химических наук,

**Терехов Иван Владимирович**

Научный сотрудник лаборатории №12 ФГУП «ВИАМ»

Ведущая организация: ООО «Группа Полипластик»

Защита состоится 20 июня в \_\_\_ часов \_\_\_\_\_ минут на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева или на сайте <http://diss.muctr.ru>.

Автореферат диссертации разослан \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.01



Биличенко Ю. В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) широко используется в промышленности для изготовления пленочных материалов, различных штучных и погонных изделий. Одновременно с этим растут объемы отходов полиэтилена – вторичный полиэтилен (ВПЭ), который мог бы перерабатываться в конструкционные материалы малоответственного назначения путем наполнения доступными наполнителями, в частности, карбонатом кальция. Однако для изготовления изделий из ПЭВД используются либо ненаполненные композиции, либо композиции с малым содержанием (10 – 20) масс. % наполнителя. С экономической точки зрения наиболее привлекательным является использование высоконаполненных композиций на основе ВПЭ с содержанием наполнителя 50 – 60 масс. %. Но их применение сдерживается низкими механическими, особенно деформационными (повышенная хрупкость), и технологическими характеристиками.

Для улучшения технологических и механических свойств наполненных полиолефинов иногда дополнительно вводят небольшое количество (до 10 масс. %) твердых пластификаторов, в частности, сополимеров этилена. Но эти способы не всегда обеспечивают улучшение деформационных характеристик.

Модификация свойств наполненных композиций с помощью поверхностно-активных веществ, как правило, приводит к улучшению только реологических свойств, заметно ухудшая механические.

**Цель работы** заключается в разработке высоконаполненных полиолефиновых композиций (50 – 60 масс. % наполнителя) с необходимым уровнем технологических и механических характеристик за счет комплексной модификации их свойств полимерными и смесевыми технологическими добавками.

Для достижения данной цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Исследование влияния сополимеров этилена и полиолефинов различного химического строения на механические и технологические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций. Выработка критерия для

использования сополимеров этилена (каучуков) в качестве модифицирующих добавок.

2. Исследование влияния смесей технологических добавок, обладающих свойствами поверхностно-активных веществ, на механические и технологические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций. Выбор наиболее эффективного смесового модификатора.

3. Исследование механизма влияния модификатора на структурно-механические характеристики высоконаполненных композиций.

4. Исследование влияния различных факторов (соотношения и качества исходных компонентов модификатора, способа их ввода, природы полимерной основы, природы и дисперсности наполнителей, условий переработки и др.) на свойства модифицированных полиолефиновых композиций и оптимизация этих параметров.

5. Исследование возможности замены первичного ПЭВД на ВПЭ и разработка высоконаполненных композиций с низкой сырьевой себестоимостью на основе ВПЭ и доступных отечественных компонентов.

#### **Научная новизна работы:**

1. Впервые обнаружен эффект взаимодействия стеарата кальция со стеариновой кислотой с образованием аддукта состава  $\text{CaSt}_2$ :  $\text{St} = 2:1$  (масс.) с индивидуальной температурой и энтальпией плавления и оригинальной кристаллической структурой, который способен выполнять функцию смесового модификатора (далее «СМ») механических и технологических свойств наполненных полиолефиновых композиций.

2. Впервые показано, что при введении 3 масс. % «СМ» на основе стеарата кальция со стеариновой кислотой в соотношении  $\text{CaSt}_2$ :  $\text{St} = 2:1$  (масс.) наблюдается эффект резкого (в 5 – 10 раз) увеличения относительного удлинения наполненных полиолефиновых композиций.

3. Предложен методологический подход модифицирования механических свойств высоконаполненных полиолефиновых композиций сополимерами этилена и полимерами сходного химического строения. Наиболее эффективно

использование в качестве добавок полимеров с минимальной энтальпией плавления (степенью кристалличности) и максимальной молекулярной массой (минимальные значения ПТР и максимальные значения вязкости по Муни).

### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Использование модификатора на основе стеарата кальция и стеариновой кислоты – «СМ» – позволяет увеличить степень наполнения полиэтиленовых композиций с обычных 10 – 20 масс. % до 50 – 60 масс. % и обеспечить им необходимый комплекс реологических и механических свойств.

2. Установленный модифицирующий эффект влияния «СМ» для наполнителей различной химической природы (в частности, для гидроксидов алюминия и магния) позволяет изготавливать высоконаполненные, в том числе негорючие, композиции на их основе.

3. Выработаны критерии отбора партий вторичного полиэтилена для переработки в высоконаполненную композицию по показателям: ПТР и относительное удлинение при разрыве.

4. Совместное использование сополимеров этилена (СЭВА-113) и смесового модификатора на основе стеарата кальция и стеариновой кислоты позволяет получать на основе ВПЭ сложнопрофильные изделия из высоконаполненных композиций на основе доступных отечественных компонентов с необходимыми механическими и технологическими свойствами с низкой сырьевой себестоимостью и меньшими энергетическими затратами.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены и обсуждены на IX, XI, XIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2013», «МКХТ-2015», «МКХТ-2017», а также в программе «УМНИК».

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе 2 работы в издании, рекомендуемом ВАК, 1 патент и 1 методическое пособие.

**Структура и объем.** Диссертация состоит из введения, 3<sup>х</sup> глав, заключения, выводов, приложений, списка использованной литературы из 137 наименований.

Материал изложен на 154 страницах машинописного текста и иллюстрируется 42 таблицами и 63 рисунками.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

**Глава 1** является литературным обзором, в котором рассмотрены известные способы модифицирования наполненных полиолефиновых композиций, подробно описаны способы модифицирования композиций сополимерами этилена и поверхностно-активными веществами, указаны их основные недостатки. Проведен сравнительный анализ свойств рекуперированного полиэтилена с характеристиками первичного полимера, а также композиций на их основе. Особое внимание уделено оценке возможности взаимодействия жирных кислот с их производными.

**Глава 2** представляет собой методическую часть, в которой приведены характеристики исходных компонентов. Объектами исследования служили полиэтилены высокого давления различных марок: ПЭВД 10803-020, ПЭ-158, ВПЭ. В качестве модификаторов использовали сополимеры этилена различного химического строения: сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА), сополимер этилена с бутилакрилатом (СЭБА), тройной сополимер этилена, винилацетата и малеинового ангидрида (марка 2113), линейный полиэтилен низкой плотности – сополимер этилена и 1-бутена (LLDPE), сополимеры этилена с пропиленом (СКЭПТ) производства России и зарубежных марок. В качестве наполнителей использовали мел различных марок: М-60, ММСТ-10, ЮКАЛ 15С, гидроксиды алюминия и магния, тальк. В качестве модифицирующих добавок применяли различные партии стеарата кальция и стеариновой кислоты. Стабилизаторы – продукты Irganox PS-802 и Irganox 1010.

Смешение композиций проводили в лопастном смесителе СЛ-4 (типа Бенбери) при 165 – 170 °С в течение 40 – 50 минут. Прессование композиций

проводилось при температуре 170 °С. Из полученных пластин фигурным ножом вырубались образцы для механических испытаний.

Термомеханические свойства и показатели физико-механических свойств определяли на приборе СМПП-РХТУ (Ростест-Москва № 3649, 1998 г.). Калориметрические исследования выполнялись на дифференциальном сканирующем калориметре DСК-822 «Mettler». Спектры ИК оценивали на приборе Thermo Nicolet 360 FTIR. Для рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализа использовали приборы ДРОН-3М, Empyrean и Ultima IV. Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на приборе ИИРТ-М2. Опытную наработку композиции проводили на двухшнековом экструдере – компаундере ZSC 25/44 D фирмы «WEMEX». Зависимости вязкости от скорости сдвига оценивали на вискозиметре типа Rabinowisch при 150 °С.

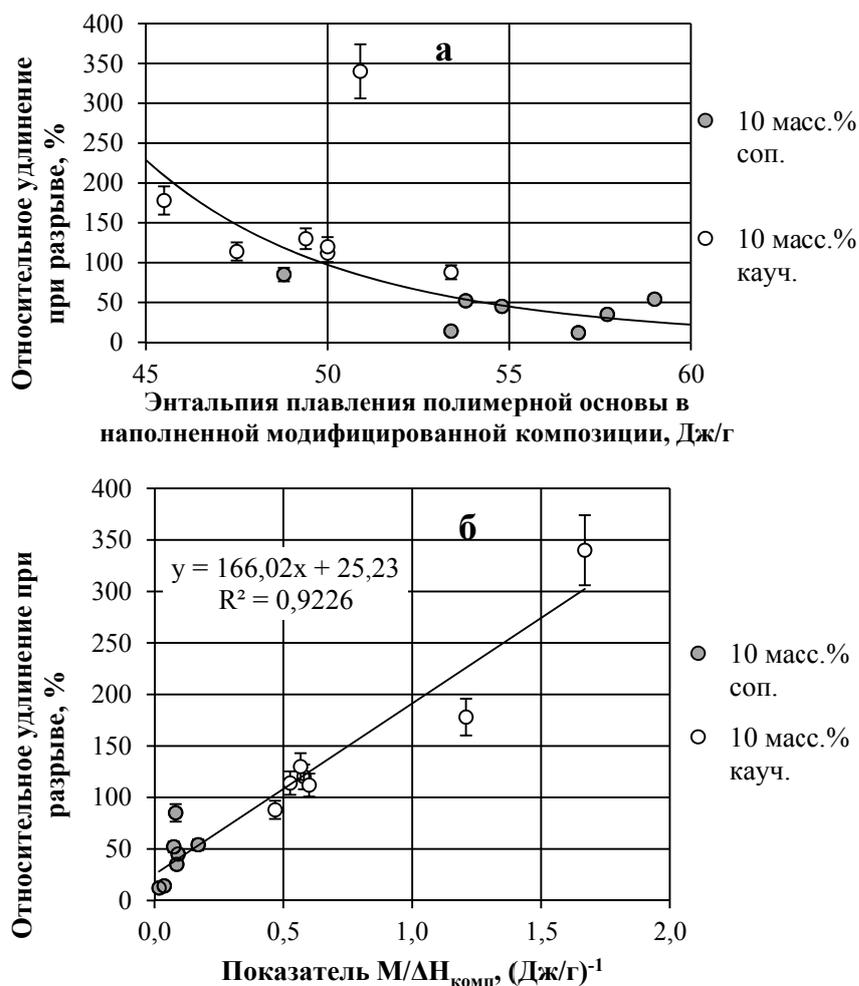
**Глава 3** представляет собой результаты экспериментальных исследований и их обсуждение.

### **3.1. Закономерности влияния сополимеров этилена на структурно-механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций**

Исследованы наполненные композиции (50 масс. % мела) на основе индивидуальных сополимеров этилена различного химического строения, а также изучена возможность модификации композиций на основе ПЭ-108 путем ввода 10 масс. % сополимеров этилена.

С уменьшением энтальпии плавления исходных сополимеров ( $\Delta H$ ), то есть с уменьшением их степени кристалличности, наблюдается закономерный рост прочности и разрывной деформации наполненных композиций, что подтверждает гипотезу о необходимости искусственной аморфизации ПЭ для его использования в качестве полимерной основы наполненных композиций. Установлена закономерная связь между значениями  $\Delta H$  сополимеров и полимерной основы наполненных композиций ПЭ с 10 масс. % сополимеров –  $\Delta H_{\text{комп}}$ . С уменьшением  $\Delta H_{\text{комп}}$  наблюдается тенденция к росту относительного удлинения при разрыве (**рис. 1 а**). Однако для каучуков СКЭПТ в области  $\Delta H_{\text{комп}}$  около 50 Дж/г наблюдается большой разброс данных. Это может быть связано с

отличиями каучуков СКЭПТ по показателю вязкости по Муни ( $M$ ), который пропорционален величине молекулярной массы. Для совместной характеристики композиций на основе как сополимеров, так и каучуков СКЭПТ использовали объединенный показатель  $M/\Delta H_{\text{комп}}$  (рис. 1 б). Все композиции на основе сополимеров-модификаторов и каучуков СКЭПТ подчиняются единой зависимости от показателя  $M/\Delta H_{\text{комп}}$ .



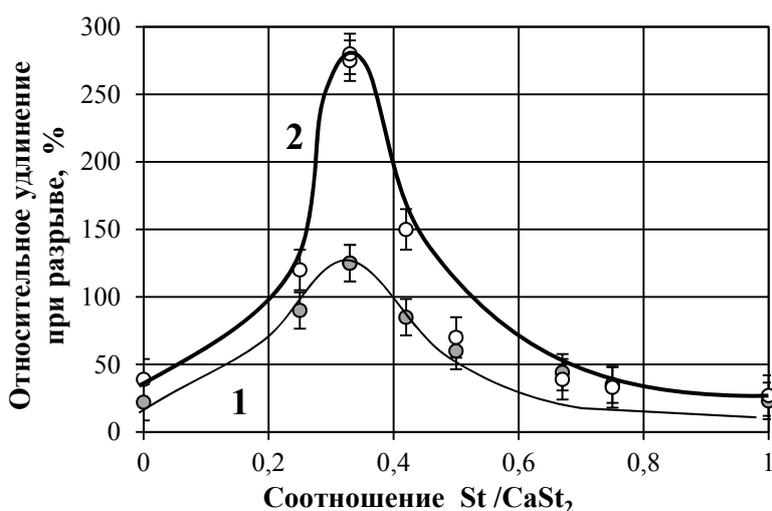
**Рисунок 1.** Зависимость относительного удлинения наполненных композиций ПЭ-108 (50 масс. % мела) с 10 масс. % сополимеров и каучуков СКЭПТ от энтальпии плавления полимерной основы (а) и от объединенного показателя  $M/\Delta H_{\text{комп}}$  (б)

Таким образом, предложен общий методологический подход к целенаправленному выбору наиболее эффективных сополимеров-модификаторов. Однако ввод сополимеров, и особенно каучуков СКЭПТ с высоким значением вязкости по Муни, может ухудшить перерабатываемость композиций – снижение ПТР (с 6,3 г/10 мин. для композиции ПЭ-108 + 50 масс. % мела без добавок до 1,5 – 0,9 г/10 мин. для композиции с 10 масс. % каучуков СКЭПТ-50 и Suprene 5206 F), что вызывает необходимость введения дополнительных реологических добавок.

### 3.2. Закономерности влияния технологических добавок на структурно-механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций

#### 3.2.1. Исследование влияния модифицирующих добавок на механические и технологические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций

Для регулирования ПТР вводили стеарат кальция ( $\text{CaSt}_2$ ), стеариновую кислоту (St), их смеси, парафиновый воск в количестве до 3 масс. %. В качестве базовой была выбрана композиция на основе вторичного полиэтилена, наполненная 50 масс. % мела и модифицированная 10 масс. % СЭВА-113 (композиция №3). Стеарат кальция слабо влияет на величину ПТР. Наибольшее влияние оказывает стеариновая кислота (при 3 масс. % St ПТР возрастает от исходного значения 5,9 до 12,7 г/10 мин.). При использовании смеси стеарата кальция со стеариновой кислотой наблюдается неаддитивный рост ПТР до 10,5 г/10 мин. В отдельности ввод в композицию стеарата кальция и стеариновой кислоты приводит к снижению разрывной деформации. Однако при введении в состав наполненной композиции 3 масс. % смеси стеарата кальция со стеариновой кислотой в соотношении 2:1 (масс.) – смесового модификатора («СМ») – наблюдается резкое увеличение относительного удлинения наполненных полиолефиновых композиций в 5 – 7 раз, что позволяет обеспечить необходимые свойства и повысить степень наполнения до 60 масс. % (рис. 2).



**Рисунок 2.** Влияние содержания стеариновой кислоты в смеси со стеаратом кальция (общее содержание добавок 3 масс. %) на разрывную деформацию наполненных композиций (50 масс. % мела) на основе ПЭ-108 (1) и вторичного ПЭ+10 масс.% СЭВА-113 (2)

Неаддитивное изменение ПТР и относительного удлинения могло быть связано со специфическим влиянием продукта взаимодействия стеариновой кислоты и стеарата кальция.

### 3.2.2. Исследование взаимодействия стеарата кальция и стеариновой кислоты и влияния смесового модификатора на механические свойства композиций

Из ИК-спектра сравнения механической смеси и сплава  $\text{CaSt}_2:\text{St} = 2:1$  (масс.) в области  $1800 - 1360 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3) следует, что в сплаве полоса ( $>\text{C}=\text{O}$ ) стеариновой кислоты при ( $1702 \text{ см}^{-1}$ ) заметно (на  $27 \text{ см}^{-1}$ ) смещается в сторону меньших частот (до  $1675 \text{ см}^{-1}$ ). Полоса  $1541 \text{ см}^{-1}$  стеарата кальция в сплаве также смещается (на  $15 \text{ см}^{-1}$ ) до  $1526 \text{ см}^{-1}$ . Подобное смещение свидетельствует об одновременном удлинении связей ( $>\text{C}=\text{O}$ ) стеариновой кислоты и стеарата кальция и образовании физических связей между компонентами.

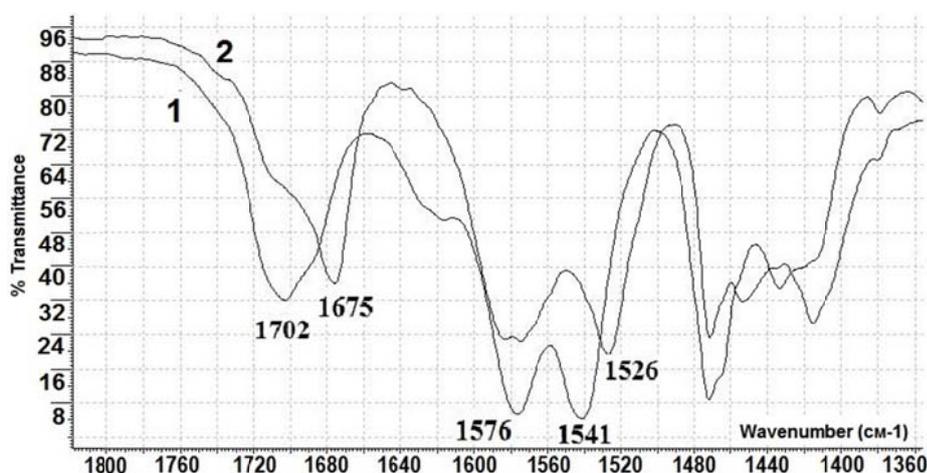


Рисунок 3. ИК-спектр сравнения смеси (1) и сплава (2)  $\text{CaSt}_2:\text{St} = 2:1$  (масс.)

Для каждого из индивидуальных компонентов  $\text{CaSt}_2$  и  $\text{St}$  на кривых ДСК характерно наличие одного эндотермического пика плавления при  $115 - 125 \text{ °C}$  и  $60 - 75 \text{ °C}$  соответственно, тогда как сплав компонентов  $\text{CaSt}_2:\text{St} = 2:1$  (масс.) имеет промежуточное значение температуры плавления  $\sim 90 \text{ °C}$  (рис. 4).

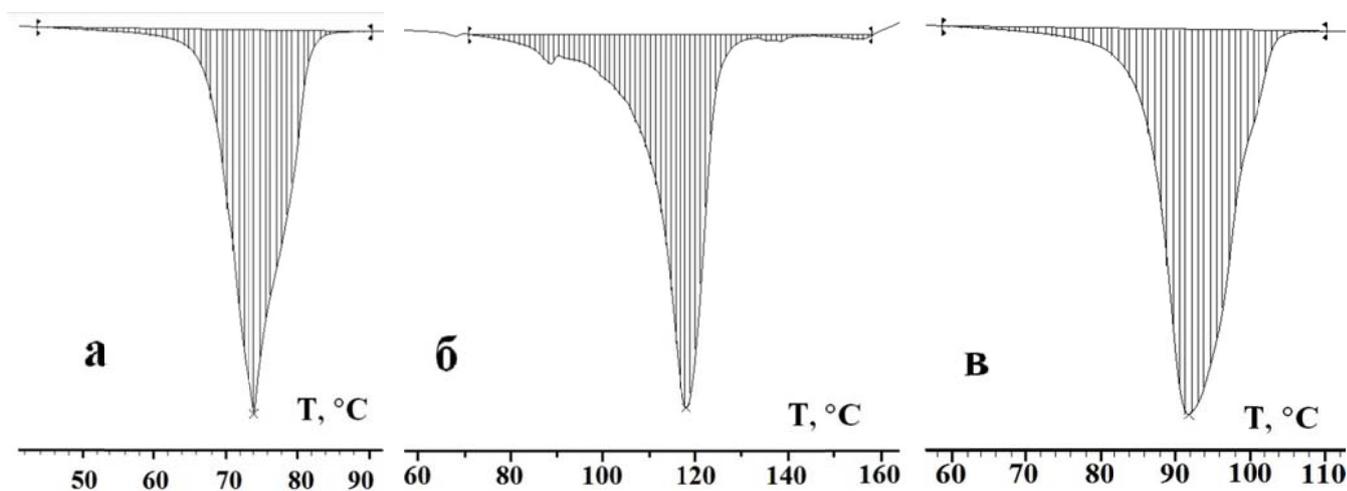
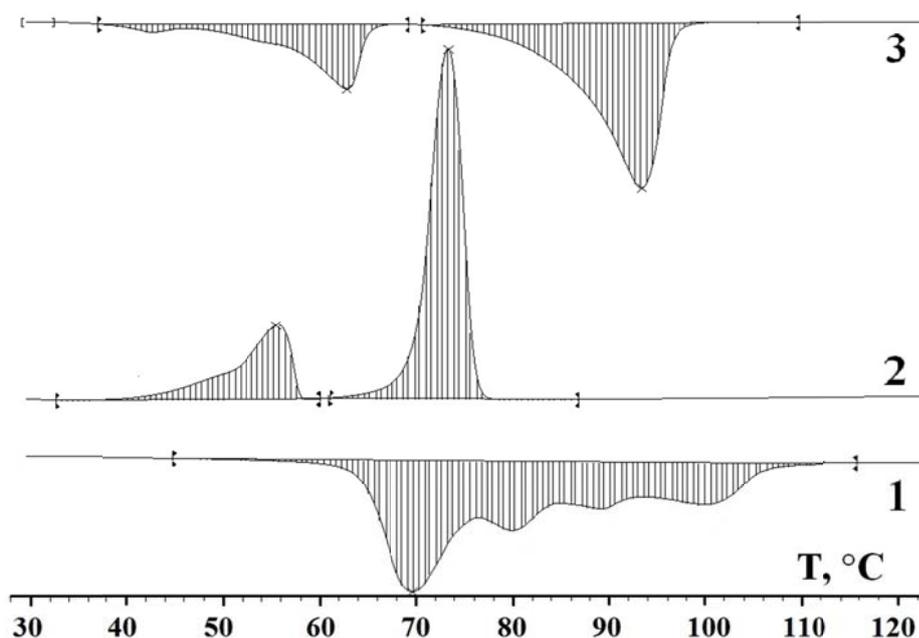
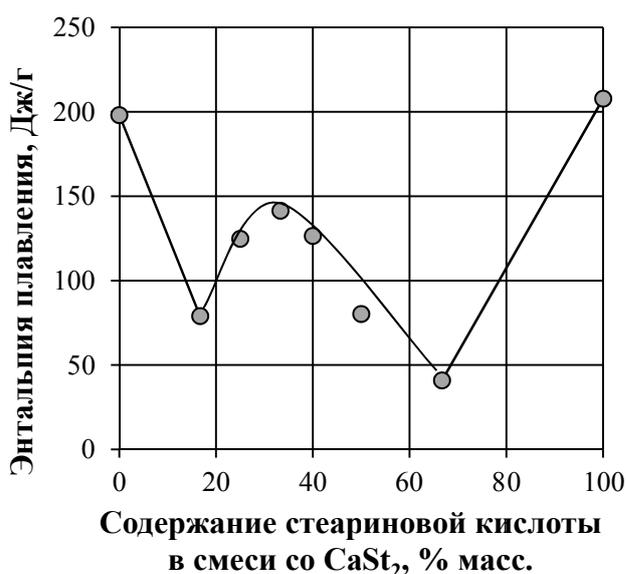


Рисунок 4. Диаграммы ДСК для компонентов ХЧ: стеариновой кислоты (а), стеарата кальция (б) и сплава  $\text{CaSt}_2:\text{St} = 2:1$  масс. (в)

При испытании смесей  $\text{CaSt}_2$  и  $\text{St}$  различного состава методом ДСК в режиме нагрев – охлаждение – нагрев (рис. 5) при охлаждении и повторном нагреве появляется промежуточный эндотермический пик при  $\sim 90^\circ\text{C}$ , связанный с образованием – плавлением продукта взаимодействия  $\text{CaSt}_2$  и  $\text{St}$  – «СМ», который является устойчивым и не разрушается при многократном нагревании – охлаждении. Зависимость величины энтальпии плавления «СМ» от соотношения  $\text{CaSt}_2:\text{St}$  показывает (рис. 6), что максимальный выход «СМ» достигается при содержании стеариновой кислоты в смеси со стеаратом кальция около 33 масс. %.

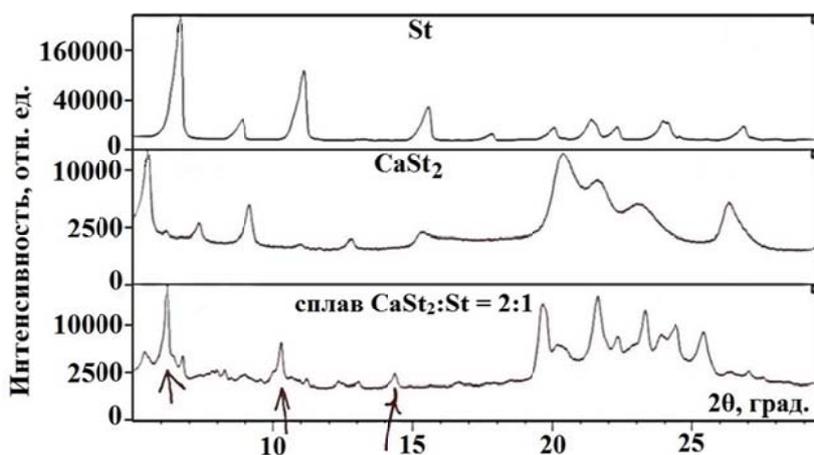


**Рисунок 5.** Диаграмма ДСК в режиме нагрев – охлаждение – нагрев (1 – 2 –3) для смеси  $\text{CaSt}_2:\text{St} = 1:1$  (масс.)



**Рисунок 6.** Зависимости теплового эффекта плавления «СМ» от содержания стеариновой кислоты в смеси со стеаратом кальция

На рентгенограмме РСА (рис. 7) сплава по сравнению с рентгенограммами индивидуальных соединений появляются новые характерные пики.



**Рисунок 7.** Сравнение рентгенограмм РСА сплава стеарата кальция и стеариновой кислоты в соотношении 2:1 (масс.) с рентгенограммами индивидуальных соединений на приборе Empyrean

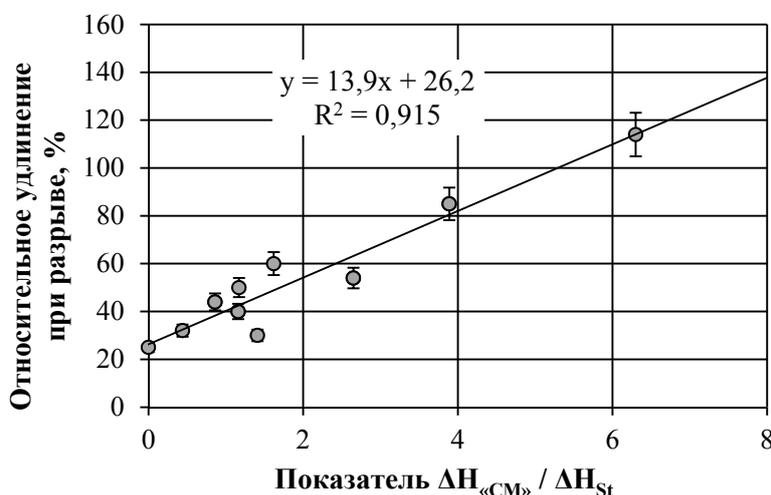
Таким образом, при взаимодействии стеарата кальция со стеариновой кислотой образуется аддукт состава  $\text{CaSt}_2:\text{St} = 2:1$  масс. с индивидуальной температурой плавления, характерной энтальпией плавления и оригинальной кристаллической структурой.

Эффект резкого увеличения относительного удлинения наполненных композиций с 3 масс.% «СМ» связан с облегчением образования «шейки» и сопровождается уменьшением температуры текучести на термомеханических кривых, уменьшением энтальпии плавления на кривых ДСК (от 60 до 48,5 Дж/г), повышением доли энтальпии плавления при температуре менее 100 °С –  $\left(\frac{\Delta H_{<100}}{\Delta H}\right)$ , а также снижением степени кристалличности и увеличением межплоскостных расстояний (по данным РСА). Поэтому основной причиной влияния «СМ» на деформационные свойства композиций является аморфизация полимерной матрицы ПЭ и снижение упорядоченности кристаллитов, что облегчает их перестройку при растяжении.

### **3.3. Исследование влияния различных факторов на эффективность действия смесового модификатора**

Установлено, что экстремальный характер изменения относительного удлинения от соотношения  $\text{CaSt}_2 : \text{St}$  в составе модификатора связан с конкурирующим влиянием «СМ» и стеариновой кислоты на свойства композиции. Стеариновая кислота, вследствие меньшей молекулярной массы и большей подвижности, в первую очередь взаимодействует с поверхностью мела, блокирует ее, препятствует выходу «СМ» на поверхность и снижает его

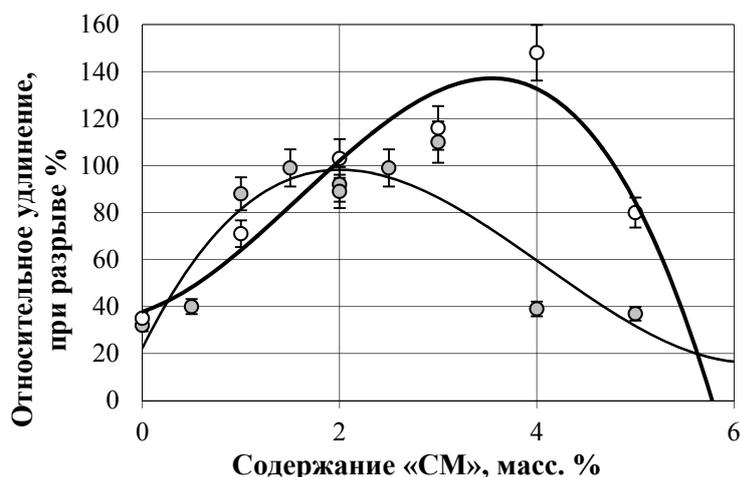
модифицирующее действие. Использование показателя  $\Delta H_{\langle CM \rangle} / \Delta H_{St}$ , представляющего собой отношение тепловых эффектов плавления «СМ» и стеариновой кислоты, позволяет учитывать влияние на величину относительного удлинения не только соотношения компонентов модификатора, но и качества исходных партий CaSt<sub>2</sub> (рис. 8).



**Рисунок 8.** Зависимость разрывной деформации композиции ПЭ-108 (50 масс. % мела) от соотношения  $\Delta H_{\langle CM \rangle} / \Delta H_{St}$  при 3 масс. % модификатора

При совместном исследовании влияния содержания «СМ» и дисперсности мела показано, что экстремальный характер изменения относительного удлинения композиций от содержания «СМ» (рис. 9) обусловлен, с одной стороны, модификацией поверхности наполнителя, что доказывается смещением максимума зависимости в сторону больших содержаний модификатора с ростом дисперсности мела, а с другой – выделением избыточного количества «СМ» в полимерную матрицу, вызывающего ухудшение ее свойств. С увеличением дисперсности мела (с уменьшением среднего диаметра частиц от ~10 мкм до 2,9 мкм) максимум относительного удлинения закономерно сдвигается в сторону большего содержания модификатора от 1,5 – 3 до 4 масс. %.

Показано, что эффект влияния «СМ» на деформационные свойства наполненных композиций сохраняется и для других полиолефинов (LLDPE, СЭВА, СЭБА, их смесей), а также для наполнителей различной химической природы, в частности, для гидроокисей алюминия и магния, что позволяет использовать его для изготовления высоконаполненных негорючих полиолефиновых композиций.



**Рисунок 9.** Зависимость разрывной деформации от содержания «СМ» для композиции ПЭ-108, 50 масс.% мела с размером частиц наполнителя 10 мкм (1) и 2,9 мкм (2)

**Таблица 1.** Влияние способа ввода модифицирующих добавок (3 масс. % CaSt<sub>2</sub> : St = 2:1) на механические свойства композиции ПЭ-108 (50 масс. % мела)

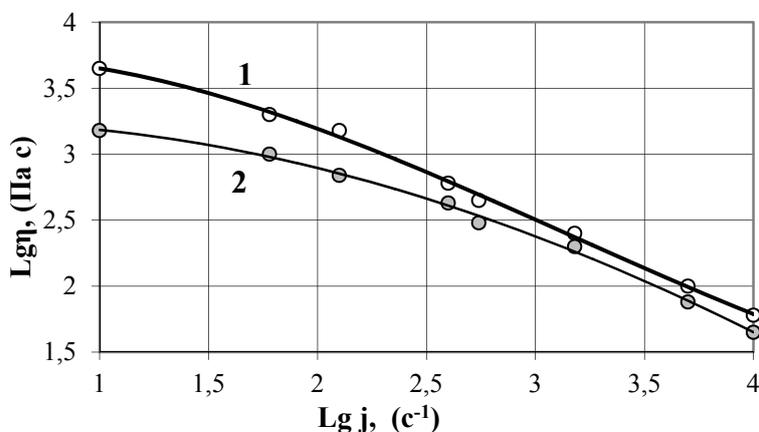
Способ ввода добавок		ПТР, г/10 мин	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %
ПЭ-108 + 50 масс. % мела без добавок		5,9	8,0	22
Смесь добавок	в мел	10,6	6,7	63
	в расплав композиции ПЭ + мел	9,7	7,4	70
	в расплав ПЭ, затем мел	10,6	7,1	114
Сплав добавок	в мел	10,7	7,4	117
	в расплав композиции ПЭ + мел	10,5	7,3	125
	в расплав ПЭ, затем мел	10,6	7,2	116
Концентрат в ПЭ-158 (20 масс. %)	3 масс. %	11,0	6,7	120

При исследовании способа ввода модифицирующих добавок установлено, что максимальный эффект достигается при введении стеарата кальция и стеариновой кислоты в виде предварительно изготовленного сплава состава CaSt<sub>2</sub>: St = 2:1 (масс.) или в виде 20 масс. % концентрата в ПЭ (табл. 1).

### 3.4. Исследование свойств модифицированных композиций на основе вторичного полиэтилена

Выработаны критерии отбора партий вторичного полиэтилена (по показателям: ПТР не менее 4 г/10 мин,  $\varepsilon_p$  не менее 400 %) для переработки в высоконаполненную композицию. Опытно-промышленная проверка перерабатываемости композиций в условиях Политехнического университета г. Кемниц (Германия) на двухшнековом экструдере (компаундере) фирмы

«WEMEX» показала эффективность модифицирующих добавок с точки зрения снижения потребляемой электроэнергии, температуры переработки и вязкости расплава (рис. 10, табл. 2).



**Рисунок 10.** Кривые течения при 150 °С для композиции ВПЭ+СЭВА-113+50% мел (1) и композиции с 3 масс. % модифицирующих добавок (2)

**Таблица 2.** Свойства композиций: вторичный ПЭ, СЭВА-113 (10 масс. %), мел (50 масс. %)

Композиция	ПТР, 175°С, 7,5 кг	Ток на валу двигателя, А n = 300 мин <sup>-1</sup>	Температура расплава в головке экструдера, °С	Давление в головке экструдера, бар.	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
Исходная	5,9	39	175 – 210	44	8,8	25
+ 3 масс. % «СМ»	9,7	21	165 – 175	24	7,0	150

**В заключении** приведены варианты разработанных рецептов на базе доступных отечественных компонентов. Показана возможность увеличения степени наполнения до 55 – 60 масс. % и, следовательно, снижения себестоимости продукции при сохранении удовлетворительных технологических и эксплуатационных свойств.

## ВЫВОДЫ

1. С целью улучшения механических свойств и повышения степени наполнения полиэтиленовых композиций до 50 – 60 масс. % исследовано влияние добавок сополимеров этилена (каучуков) различного химического строения. Показана необходимость искусственной аморфизации полимерной основы для создания высоконаполненных композиций. Предложен критерий для выбора

полимера-модификатора, представляющий собой отношение вязкости по Муни, пропорциональной молекулярной массе, и энтальпии плавления композиции, связанной со степенью кристалличности полимера, –  $M/\Delta H$ .

2. Впервые показано, что при введении смеси стеарата кальция со стеариновой кислотой в соотношении 2:1 (масс.) в количестве 3 масс. % в наполненную полиэтиленовую композицию (50 масс. % мела) наряду с улучшением реологических свойств наблюдается эффект резкого увеличения уровня относительного удлинения при разрыве в 5 – 10 раз.

3. С помощью методов ДСК, ИК-спектроскопии, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа впервые установлено, что при взаимодействии стеарата кальция со стеариновой кислотой образуется аддукт состава  $\text{CaSt}_2:\text{St} = 2:1$  (масс.) с индивидуальной температурой и энтальпией плавления и оригинальной кристаллической структурой, который способен выполнять функцию смесового модификатора – «СМ» – механических и технологических свойств наполненных полиолефиновых композиций.

4. Показано, что эффект увеличения относительного удлинения наполненных композиций в присутствии «СМ» сопровождается уменьшением температуры и предела текучести, снижением степени кристалличности, увеличением межплоскостных расстояний, т. е. обусловлен аморфизацией и нарушением упорядоченности кристаллитов ПЭ, что облегчает их перестройку при деформировании.

5. Установлено, что экстремальный характер изменения относительного удлинения композиций от содержания «СМ» обусловлен, с одной стороны, модификацией поверхности наполнителя, что доказывается смещением максимума зависимости в сторону больших содержаний модификатора с ростом дисперсности мела, а с другой – выделением избыточного количества «СМ» в полимерную матрицу, вызывающего ухудшение ее свойств. С увеличением дисперсности мела (с уменьшением среднего диаметра частиц от ~10 мкм до 2,9 мкм) максимум относительного удлинения закономерно сдвигается в сторону большего содержания модификатора от 1,5 – 3 до 4 масс. %.

6. Модифицирующий эффект влияния «СМ» обнаружен не только для композиции полиэтилен – мел, но и для других полиолефинов (линейного полиэтилена, СЭВА, смесей ПЭ – СЭВА, СЭБА) и наполнителей различной химической природы (тальк, гидроксиды алюминия, магния), что позволяет изготавливать высоконаполненные, в том числе негорючие композиции, на их основе.

7. Выработаны критерии отбора партий вторичного полиэтилена (ВПЭ) для переработки в высоконаполненную композицию. Для обеспечения необходимого значения относительного удлинения наполненных композиций (не менее 50%) предложено отбирать партии ВПЭ по значениям ПТР (не менее 4 г/10мин) и относительного удлинения при разрыве (не менее 400%).

8. Опытно-промышленная проверка перерабатываемости композиции (50 масс. % мела) на основе вторичного полиэтилена с 10 масс. % СЭВА-113 в условиях Политехнического университета г. Кемниц (Германия) на двухшнековом экструдере (компаундере) фирмы «WEMEX» показала, что введение 3 масс. % «СМ» приводит к снижению вязкости расплава при 150 °С в 2,5 – 1,5 раза в зависимости от скорости сдвига, потребляемой электроэнергии в 1,7 раз, а также температуры расплава и давления в головке экструдера. При этом значение ПТР возрастает в 2 раза, а относительное удлинение при разрыве увеличивается в 4 – 6 раз. Показана применимость разработанной композиции в качестве кабельного заполнения, а также для изготовления штучных изделий строительного назначения.

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

1. Дудочкина Е.А., Лямкин Д.И., Жемерикин А.Н., Черкашин П.А. Модифицирование структурно-механических свойств высоконаполненных полиолефиновых композиций // Пластические массы. – 2016. – №1 – 2. – С. 41–42.

2. Дудочкина Е.А., Лямкин Д.И., Жемерикин А.Н., Черкашин П.А. Модификация технологических и механических свойств высоконаполненных полиэтиленовых композиций // Пластические массы. – 2018. – № 7 – 8. – С.44-46.

3. Дудочкина Е.А., Лямкин Д.И., Черкашин П.А., Жемерикин А.Н. Структурно-механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций для кабельного заполнения // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – Том 27, №2. – С. 126 – 130.

4. Дудочкина Е.А., Лямкин Д.И., Жемерикин А.Н., Черкашин П.А. Влияние сополимеров этилена на структурно-механические свойства высоконаполненных полиэтиленовых композиций // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – Том 29, №8. – С. 31 – 34.

5. Дудочкина Е.А., Лямкин Д.И., Рудаков Г.Ф., Жемерикин А.Н., Черкашин П.А. Влияние концентрации и способа ввода модифицирующих добавок на структурно-механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – Том 31, № 13. – С. 94 – 95

6. Дудочкина Е.А., Лямкин Д.И., Рудаков Г.Ф., Жемерикин А.Н., Черкашин П.А. Исследование возможности использования смесей модифицирующих добавок для улучшения технологических и механических свойств высоконаполненных полиэтиленовых композиций // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – Том 31, № 13. С. 92 – 93.

7. Патент РФ на изобретение № 2573559. Высоконаполненная полиэтиленовая композиция / Д.И. Лямкин, Г.Ф. Рудаков, А.Н. Жемерикин, П.А.Черкашин, Е.А. Дудочкина, А.М. Воронцов, Д. Хегенбарт. Приоритет от 01.04.14.

8. Лямкин Д.И., Дудочкина Е.А. Реологические и механические свойства наполненных полимерных композиций: учебное пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 95 с.