

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Дудочкина Екатерина Александровна

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

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Лямкин Дмитрий Иванович

Москва – 2019 год

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----------|
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ..... | 5 |
| ВВЕДЕНИЕ..... | 6 |
| 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР..... | 10 |
| 1.1. Особенности структуры и свойств наполненных композиционных полимерных материалов..... | 10 |
| 1.2. Обзор наполнителей для полиолефинов..... | 14 |
| 1.3. Модифицирование высоконаполненных полиолефиновых композиций..... | 20 |
| 1.3.1. Поверхностное модифицирование наполнителей..... | 21 |
| 1.3.1.1. Адсорбционное модифицирование наполнителей..... | 21 |
| 1.3.1.2. Модифицирование стеарата кальция стеариновой кислотой..... | 26 |
| 1.3.1.3. Реактивная поверхностная обработка..... | 30 |
| 1.3.2. Модификация высоконаполненных полиолефиновых композиций введением в их состав эластомеров (пластификаторов)... | 32 |
| 1.4. К вопросу о комплексообразовании стеарата кальция..... | 41 |
| 1.5. Вторичный полиэтилен..... | 45 |
| 1.5.1. Сопоставление свойств первичного и вторичного полиэтилена.. | 47 |
| 1.5.2. Использование вторичного полиэтилена как основы для создания полимерных композиционных материалов..... | 51 |
| 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ..... | 56 |
| 2.1. Объекты исследования..... | 56 |
| 2.2. Методы исследования..... | 62 |
| 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ..... | 66 |
| 3.1. Закономерности влияния сополимеров этилена на структурно-механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций..... | 68 |

| | |
|---|-----|
| 3.2. Закономерности влияния технологических добавок на структурно-механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций..... | 77 |
| 3.2.1. Исследование влияния модифицирующих добавок на механические и технологические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций..... | 77 |
| 3.2.2. Исследование взаимодействия стеарата кальция и стеариновой кислоты и влияния смесового модификатора на механические свойства композиций..... | 82 |
| 3.2.2.1. Изучение взаимодействия стеарата кальция и стеариновой кислоты методом ИК – спектроскопии..... | 82 |
| 3.2.2.2. Изучение взаимодействия стеарата кальция со стеариновой кислотой методом ДСК в изотермическом режиме..... | 84 |
| 3.2.2.3. Изучение взаимодействия стеарата кальция со стеариновой кислотой методом ДСК в режиме многократного сканирования..... | 86 |
| 3.2.2.4. Изучение взаимодействия стеарат кальция – стеариновая кислота методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа..... | 91 |
| 3.2.2.5. Изучение механизма влияния смесового модификатора на механические свойства наполненных композиций..... | 94 |
| 3.3. Исследование влияния различных факторов на эффективность действия смесового модификатора..... | 99 |
| 3.3.1. Исследование влияния соотношения и качества исходных компонентов смесового модификатора на механические свойства наполненных композиций..... | 99 |
| 3.3.2. Исследование влияния концентрации модификатора и дисперсности наполнителя на механические свойства композиций..... | 104 |

| | |
|--|-----|
| 3.3.3. Исследование влияния природы наполнителя на свойства модифицированных полиэтиленовых композиций..... | 107 |
| 3.3.4. Влияние природы полимерной основы на свойства модифицированных полиэтиленовых композиций..... | 108 |
| 3.3.5. Исследование влияния способа ввода модифицирующих добавок на механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций..... | 109 |
| 3.4. Исследование свойств модифицированных композиций на основе вторичного полиэтилена..... | 111 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 118 |
| ВЫВОДЫ..... | 119 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 121 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ..... | 136 |
| Приложение А..... | 136 |
| Приложение Б..... | 138 |
| Приложение В..... | 140 |
| Приложение Г..... | 142 |
| Приложение Д..... | 146 |
| Приложение Е..... | 148 |
| Приложение Ж..... | 150 |
| Приложение И..... | 151 |

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ПЭ – полиэтилен;
- ПЭВД – полиэтилен высокого давления;
- ПЭНД – полиэтилен низкого давления;
- LLDPE – линейный полиэтилен низкой плотности;
- LLDPE бутен С4 – сополимер этилена и 1-бутена;
- LLDPE октен С8 – сополимер этилена и 1-октена;
- ВПЭ – вторичный полиэтилен;
- ВПЭВД – вторичный полиэтилен высокого давления;
- ВПЭНД – вторичный полиэтилен низкого давления;
- СЭВА – сополимер этилена и винилацетата;
- СЭБА – сополимер этилена и бутилакрилата;
- СКЭПТ – сополимер этилена и пропилена (этилен-пропиленовый каучук);
- ПП – полипропилен;
- МА – малеиновый ангидрид;
- МА-ПП – сополимер пропилена и малеинового ангидрида;
- ПАВ – поверхностно-активное вещество;
- ПТР – показатель текучести расплава;
- ТпКМ – термопластичный композиционный материал;
- ПКМ – полимерный композиционный материал;
- ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия;
- ИК-Фурье – инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием;
- РСА – рентгеноструктурный анализ;
- РФА – рентгенофазовый анализ;
- CaSt₂ – стеарат кальция;
- St – стеариновая кислота;
- «СМ» – смесевой модификатор (CaSt₂ : St = 2:1).

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) широко используется в промышленности для изготовления различных штучных и погонных изделий (пленочные материалы, строительные панели, формы, емкости, профили, трубопроводы, кабельная изоляция и др.) [1 – 10]. 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 более привлекательным является использование высоконаполненных композиций с содержанием наполнителя 50 – 60 масс. % [11]. Но их применение сдерживается низкими механическими и, прежде всего, деформационными свойствами и повышенной хрупкостью [12]. Для практического использования прочность таких композиций должна быть не менее 4 МПа, и относительное удлинение не менее 50% [13].

Полиолефины, как известно, характеризуются высокой степенью кристалличности. С одной стороны, кристаллиты являются важным типом внутреннего усиления полиолефинов, с другой – их можно рассматривать как частицы наполнителя, которые прочно связаны с аморфной матрицей полимера. При введении в состав такой системы наполнителя его частицы располагаются между кристаллитами (так называемое «межструктурное наполнение»). Это приводит к увеличению локальной степени наполнения аморфных областей по отношению к общей степени наполнения и вызывает закономерное ухудшение механических и, прежде всего, деформационных свойств [14]. Поэтому считается, что полиолефины малопригодны для создания наполненных композиционных материалов.

Известно, что для улучшения технологических и механических свойств наполненных полиолефинов предлагается дополнительно вводить небольшое количество «твердых пластификаторов» (5 – 10 масс. %), в частности,

сополимеров этилена [15 – 25]. Однако эти способы не всегда обеспечивают существенного улучшения деформационных свойств. Кроме того, использование тех или иных сополимеров в качестве добавок в ряде случаев носит случайный характер. Поэтому выявление закономерностей влияния сополимеров этилена на структурно-механические характеристики наполненных полиолефинов вызывает большой интерес.

Известны также способы модифицирования наполненных композиций с помощью технологических добавок, обладающих свойствами поверхностно-активных веществ [26 – 32]. Однако эти методы, как правило, приводят к улучшению только реологических свойств, заметно ухудшая механические. Поэтому разработка критериев выбора модифицирующих добавок для одновременного улучшения как механических, так и технологических свойств наполненных композиций приобретает особую актуальность.

В связи с этим цель работы состоит 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 этой 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 заключается в том, что:

1. Впервые обнаружен эффект взаимодействия стеарата кальция со стеариновой кислотой с образованием аддукта¹ 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).

Практическая и теоретическая значимость работы состоит в том, что:

1. Использование модификатора на основе стеарата кальция и стеариновой кислоты – «СМ» – позволяет увеличить степень наполнения полиэтиленовых

¹ Аддукт - продукт прямого присоединения молекул друг к другу. Термин «аддукт» не содержит понятия об определенной структуре и характере химической связи соединения [33].

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 следующих конференциях:

1. IX Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2013», Москва.

2. XI Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2015», Москва.

3. XIII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017», Москва.

4. Программа «УМНИК» – 2017, Москва.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 2 работы в издании, рекомендуемом ВАК, 1 патент, 1 заявка на изобретение и 1 методическое пособие.

Структура и объем. Диссертация состоит из введения, 3^х глав, заключения, выводов, приложений, списка использованной литературы из 137 наименований. Материал изложен на 154 страницах машинописного текста и иллюстрируется 42 таблицами и 63 рисунками.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Особенности структуры и свойств наполненных композиционных полимерных материалов

В настоящее время широкое применение находят термопластичные композиционные материалы (ТпКМ), непрерывную фазу которых составляют термопластичные полимеры (или их смесь), а дисперсную – распределенные в ней наполнители [34 – 39].

Достоинствами ТпКМ являются, прежде всего, меньшая стоимость по сравнению с ненаполненными композициями и возможность их вторичной переработки. Кроме того, за счет введения в состав полимерного материала других компонентов появляется возможность регулировать свойства композиции в более широком диапазоне [40 – 46].

Следует помнить, что на характеристики композиционного материала оказывают значительное влияние входящие в его состав компоненты, их концентрация, порядок введения компонентов в ТпКМ, природа взаимодействия на межфазной границе [47 – 51]. Кроме того, структурно-механические свойства наполненного полимерного композита во многом зависят от активности наполнителя [52 – 54], которая обуславливается двумя факторами: дисперсностью и близостью природы двух фаз. Чем больше дисперсность наполнителя, тем больше точек соприкосновения его с полимером и тем интенсивнее их взаимодействие. Однако, если наполнитель несовместим с полимером, то велика вероятность того, что его частицы будут образовывать агломераты. И, наоборот, дисперсность наполнителя может увеличиться вследствие его дезагрегации под действием полимера (раствора или расплава) при условии хорошего смачивания полимером поверхности частиц. Поэтому близость природы полимера и наполнителя является важным фактором при получении ТпКМ с высокими показателями механических характеристик [45, 46].

Необходимо также отметить еще один фактор, оказывающий значительное влияние на свойства композиционного материала, – распределение наполнителя. Особенно важно учитывать данный фактор при использовании гетерогенных смесей полимеров, которым свойственна низкая адгезия между компонентами. Предполагают, что в такой системе разнородные полимерные фазы связываются между собой частицами наполнителя, что объясняет усиление полимерных материалов при наполнении. Однако это становится возможным только в случае локализации частиц наполнителя на межфазной границе и при частичном замещении предварительно адсорбированных на наполнителе макромолекул одного полимера на макромолекулы другого. Если же говорить о деформационно-прочностных характеристиках композиций, то не следует забывать о том, что наполнитель оказывает влияние не только на свойства полимерных компонентов. Межфазное распределение наполнителя способно также изменить соотношение модулей упругости полимерных фаз и адгезию между ними. Необходимо также помнить о возможности непропорционального вклада каждой из фаз в свойства материала в целом [54, 55].

Свои особенности наполнение имеет для кристаллизующихся полимеров. Кристаллизующиеся полимеры – это сложная система, состоящая из кристаллических ламелей с прослойками аморфной фазы, причем большая часть макромолекулярных цепей расположена в обеих фазах. Интересно также отметить, что при приложении нагрузки к таким полимерам деформируется, в основном, аморфная часть. Естественно, напряжение действует и на кристаллическую фазу. Однако поведение кристаллитов отличается от аморфной фазы из-за жестких пространственных ограничений, которые не позволяют соседним цепям свободно перемещаться. Поэтому одно из важных условий, позволяющих цепям деформироваться – это возможность движения кинетических единиц. Этого можно достичь, например, при повышенных температурах, когда время релаксации и энергия активации ниже.

Как правило, наполнение макромолекул значительно подавляет кристаллизацию. Но ориентированные цепи при растяжении кристаллизуются, в

результате чего увеличивается твердость материала. Кристаллиты так же, как и частицы наполнителя способствуют диссипации энергии и подавляют рост трещин. Однако, в отличие от наполнителя, они прочно связаны с остальным эластомером. Таким образом, кристаллизация является важным типом внутреннего усиления полимера, происходящего при критических напряжениях [56].

Однако в литературе есть данные [4, 8, 57], которые, наоборот, показывают, что степень кристалличности наполненного полимера выше, чем ненаполненного (таблица 1.1). Возможно, что частицы наполнителя являются зародышами кристаллизации, однако прочность связи полимер – наполнитель ниже прочности связи полимер – кристаллит. Это вызывает закономерное падение механических характеристик материала.

Таблица 1.1. Степень кристалличности наполненных композиций на основе полиэтилена высокой плотности [4]

| Наполнитель | Содержание наполнителя, масс. % | Степень кристалличности |
|--------------------|------------------------------------|-------------------------|
| Ненаполненный ПЭВП | 0 | 71,2 |
| Карбонат кальция | 15 | 71,7 |
| Глина | 15 | 74,6 |
| Глина | 30 | 76,5 |
| Стекловолокно | 15 | 73,1 |

Рассмотрим более подробно механизм деформирования композиций на основе кристаллизующихся полимеров. Наполненная полимерная система (рисунок 1.1) состоит из частиц наполнителя, граничного слоя (ориентированной полимерной матрицы) и объемного полимера. Считается, что в наполненном материале возникает тонкий слой транскристаллического материала, обладающий меньшей пластичностью. Следовательно, на поведение матрицы оказывает влияние поверхность полимер/наполнитель, приводящая к образованию слоя кристаллических ламелей, плоскость которых параллельна этой поверхности и

имеет низкое пластическое сопротивление. Экспериментально установлено, что этот слой имеет толщину, равную $\lambda_c/2$. Когда толщина граничного слоя λ меньше критического значения λ_c , происходит агломерация дисперсных частиц, что, соответственно, вызывает охрупчивание материала (**рисунок 1.1 а**).

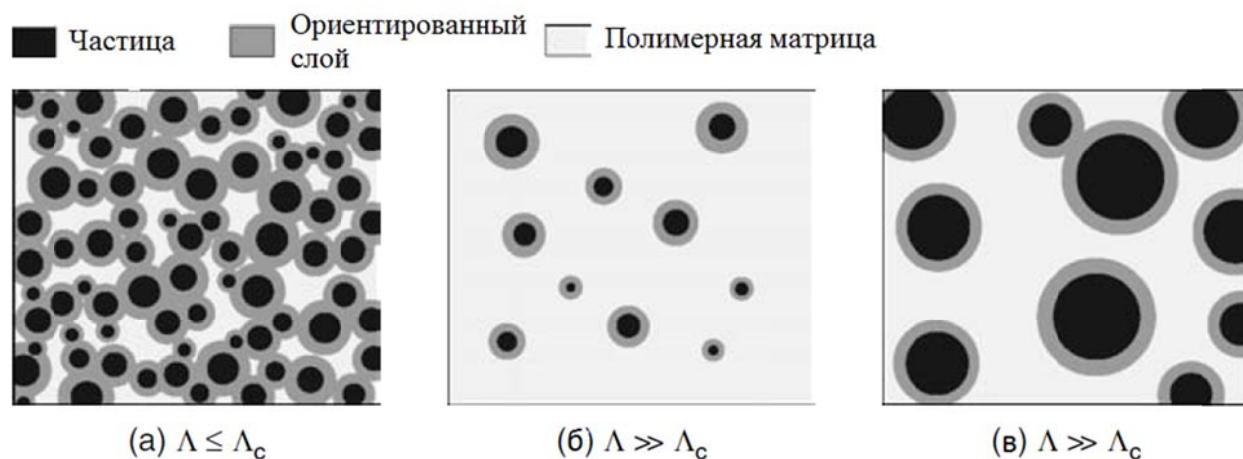


Рисунок 1.1. Транскристаллические слои вокруг частицы наполнителя для системы с высоким содержанием наполнителя (**а**), для невысоконаполненной системы (**б**) и для системы (**в**) с таким же объемным содержанием наполнителя, как в (**б**), но с большим размером частиц [4]

Кроме того, огромную роль играет анизотропия частиц. На **рисунке 1.2** показаны значения пластической деформации для систем с сильной (**рисунок 1.2 в, е**) и слабой (**рисунок 1.2 а, б, г, д**) адгезией между полимером и наполнителем для изотропных ($\xi = 1$) и анизотропных ($\xi = 3$) частиц. Для наполненного изотропного полимера (**рисунок 1.2 а**) макроскопическое уплотнение незначительно в любом направлении, оно соответствует росту пустот, вызванного растягиванием относительно тонких связей. Поэтому введение частиц, не смачивающихся полимерной матрицей, не оказывает значительного эффекта на деформационные свойства материала (**рисунок 1.2 б**), прочность на границах раздела мала. Для анизотропного полимерного материала наблюдается другая картина. В присутствии твердых частиц деформирование наполненного композита объясняется сдвигом слоев полимера, как показано на **рисунке 1.2 г, д**. Для наполнителя, имеющего хорошую адгезию с полимером (**рисунок 1.2 в, е**), сдвиг матрицы проявляется как для изотропных, так и для анизотропных частиц.

Однако прочная связь матрица-наполнитель (в случае анизотропных частиц) приводит к появлению и быстрому росту трещин [4].

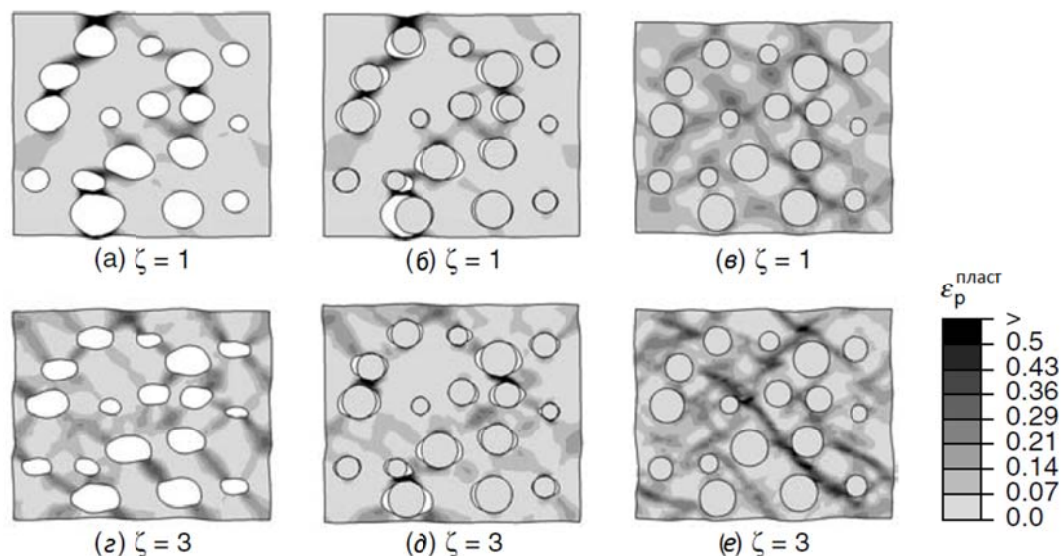


Рисунок 1.2. Значения пластической деформации $\epsilon_p^{\text{пласт}}$ для моделей наполненных композиций с пустотами (а, г); с непрочно связанными твердыми частицами (б, д) полностью связанными твердыми частицами (в, е) при $\dot{\epsilon}(t) = 0.1$ [4]

Из вышесказанного можно сделать вывод, что наполнение более эффективно для аморфных полимеров. Рассмотрим, однако, практическое применение наполненных кристаллизующихся полимеров, проблемы, возникающие при этом, и их решение.

1.2. Обзор наполнителей для полиолефинов

В [58] исследована композиция на основе полиэтиленов высокого (ПЭВД) и низкого (ПЭНД) давлений и базальта (таблица 1.2). Видно, что наполнитель резко ухудшает физико-механические свойства композиции, и наполнение более 40 масс. % нецелесообразно.

В [59] исследованы деформационно-прочностные свойства пленок ПЭВД – алюмосиликат (АС). Показано, что введение 20 – 30 масс. % АС приводит к существенному уменьшению этих показателей по сравнению с исходной ПЭВД пленкой. При увеличении концентрации АС до 50 масс. % наблюдается некоторое увеличение прочности композиционных пленок. В то же время наблюдается уменьшение их разрывной деформации.

При введении алюминия в ПЭНД [51] при его содержании до 12 об.% частицы наполнителя не образуют агломераты и распределены в полимерной матрице равномерно. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя приводит к его агломерации и закономерному падению деформационно-прочностных характеристик материала.

Таблица 1.2. Физико-механические характеристики наполненных базальтом композиций на основе полиэтилена высокого и низкого давления [58]

| Состав композиции, масс. ч. на 100 масс. ч. полиэтилена | Изгибающее напряжение, МПа | Прочность на разрыв, МПа | Относительное удлинение при разрыве, % | Ударная вязкость кДж/м ² |
|---|----------------------------|--------------------------|--|-------------------------------------|
| ПЭВД | 15 | 22 | 195 | 22* |
| ПЭВД + 30% базальт | 17 | 14 | 5 | 11 |
| ПЭВД + 40% базальт | 24 | 14 | 5 | 39 |
| ПЭВД + 50% базальт | 23 | 14 | 5 | 21 |
| ПЭНД | 25 | 28 | 167 | 34* |
| ПЭНД + 30% базальт | 17 | 12 | 23 | 60 |
| ПЭНД + 40% базальт | 19 | 14 | 21 | 80 |
| ПЭНД + 50% базальт | 17 | 11 | 21 | 60 |
| * Образцы без надреза не ломаются | | | | |

В [60] показано, что введение шунгита (Ш) в полипропилен (ПП) вызывает незначительное снижение предела текучести и разрушающего напряжения при растяжении. С увеличением содержания Ш монотонно уменьшается относительное удлинение при разрыве. Изгибающее напряжение постепенно возрастает с 29,6 МПа до 44,8 МПа (70 масс. % Ш), выходя на плато после 50 масс. % Ш.

В настоящее время в качестве наполнителей часто используют неорганические отходы с различных производств, которые привлекательны для

переработчиков полимерной продукции низкой себестоимостью. Так, например, в [46] исследованы композиции на основе ПЭНД, наполненные золой. С увеличением содержания наполнителя до 15 масс. % наблюдается небольшой рост прочности при изгибе и растяжении. Относительное удлинение резко уменьшается при концентрации золы более 10 масс. %. Кроме того, увеличение содержания наполнителя приводит к росту вязкости материала, что, в свою очередь, вызывает необходимость повышать температуру и давление при переработке.

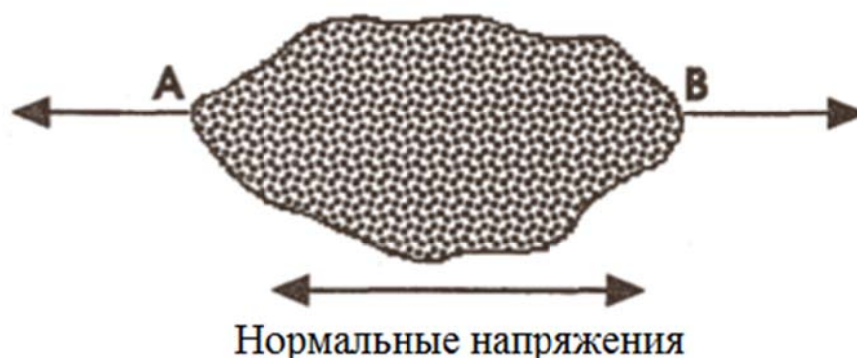
При наполнении полипропилена (ПП) железной рудой (до 30 масс. %) наблюдается снижение показателей прочностных характеристик и увеличение жесткости композиционного материала. Относительное удлинение также уменьшается при введении железной руды из-за отсутствия адгезии между матрицей ПП и наполнителем [36].

Особый интерес представляют исследования, приведенные в [40]. Для наполненных полиолефиновых композиций наблюдается увеличение модуля и резкое уменьшение относительного удлинения (**таблица 1.3**). Авторы объясняют такое поведение неоднородным распределением наполнителя, а также слабой адгезией между фазами. Кроме того, считается, что на частицу наполнителя действуют нормальные напряжения (**рисунок 1.3**). При максимальных напряжениях возможно образование пустот, которые могут инициировать образование трещин.

В литературе имеется довольно много данных, посвященных исследованию наполненных карбонатом кальция полиолефинов. Мел – один из самых крупнотоннажных наполнителей, он привлекателен, прежде всего, своей низкой стоимостью. Карбонат кальция нетоксичен, безвреден и не содержит тяжелых металлов. Кроме того, мел стабилен в широком интервале температур (температура разложения 800 – 900 °С) и имеет высокую теплопроводность, что позволяет увеличить производительность за счет быстрой передачи тепла от смеси к частям машины и, как следствие, быстро ее охладить [61 – 65].

Таблица 1.3. Свойства наполненных полиэтиленовых композиций [40]

| Композиция | Начальный модуль, ГПа | Относительное удлинение, % |
|-------------------------|-----------------------|----------------------------|
| ПЭНД | 0,7 | 900 |
| + 40 масс. % каолин | 3,1 | 1,6 |
| Кальцинированный каолин | 3,1 | 2,7 |
| CaSO ₄ | 2,8 | 1,3 |
| Слюда | 6,5 | 0,3 |
| CaCO ₃ | 2,7 | 3,0 |

**Рисунок 1.3.** Диаграмма нормальных напряжений, действующих на частицу. А и В – точки при максимальных нормальных напряжениях [40]

С другой стороны, карбонат кальция из-за полярности и высокой реакционной способности имеет ряд недостатков при использовании его в качестве наполнителя ТпКМ [66]:

1. При действии кислот выделяется диоксид углерода, и образуются растворимые соли.
2. При наполнении происходит охрупчивание полимеров, в том числе и полиэтилена (**таблица 1.4**). Для уменьшения охрупчивания полиэтиленовых композиций в их состав, как правило, вводят эластичные сополимеры этилена, используют аппреты и др. специальные покрытия на поверхности частиц.
3. Карбонат кальция обладает слабым усиливающим эффектом по сравнению с другими наполнителями вследствие тригональной кристаллической структуры.

4. Карбонат кальция содержит некоторое количество влаги (не менее 0,06 %). Поэтому при изготовлении материалов с повышенными требованиями по влагостойкости требуется дополнительная термообработка.

Таблица 1.4. Свойства композиций ПЭНД + мел [66]

| Свойство | ПЭНД | ПЭНД + мел (масс. %) | | |
|----------------------------|------|----------------------|------|------|
| | | 20 | 30 | 40 |
| Прочность на разрыв, МПа | 20,7 | 19,1 | 18,3 | 16,7 |
| Относительное удлинение, % | 450 | 21 | 18,5 | 14 |
| Твердость по Бринеллю, НВ | 8,1 | 10,4 | 11,2 | 12,3 |
| Теплостойкость по Вика, °С | 140 | 144 | 145 | 146 |

Интересно отметить результаты исследований, описанных в [4]. Показано, что для достижения максимального уровня механических характеристик наполненного карбонатом кальция полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) толщина граничного слоя должна быть равна 0,6 мкм (**рисунок 1.4**). Это подтверждает предположение, что важную роль в механизме упрочнения наполненных композитов на основе полиолефинов и других кристаллизующихся полимеров играет межфазный транскристаллический слой, состоящий из высокоориентированных ламеллярных кристаллитов, с пониженным пластическим сопротивлением.

В [66] исследована композиция на основе ПП и карбоната кальция. Показано, что увеличение содержания наполнителя приводит к уменьшению прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве. Также интересно отметить, что для полипропилена, наполненного карбонатом кальция, основную роль играет дисперсность наполнителя и его распределение в полимерной матрице. Так, образование агломератов инициирует хрупкий механизм разрушения. Поэтому, как показали исследования [4], целесообразно использовать карбонат кальция с размером частиц 0,07 – 1,9 мкм с содержанием наполнителя до 32 об. %. Кроме того, авторы считают, что улучшить диспергирование можно при использовании стеариновой кислоты.

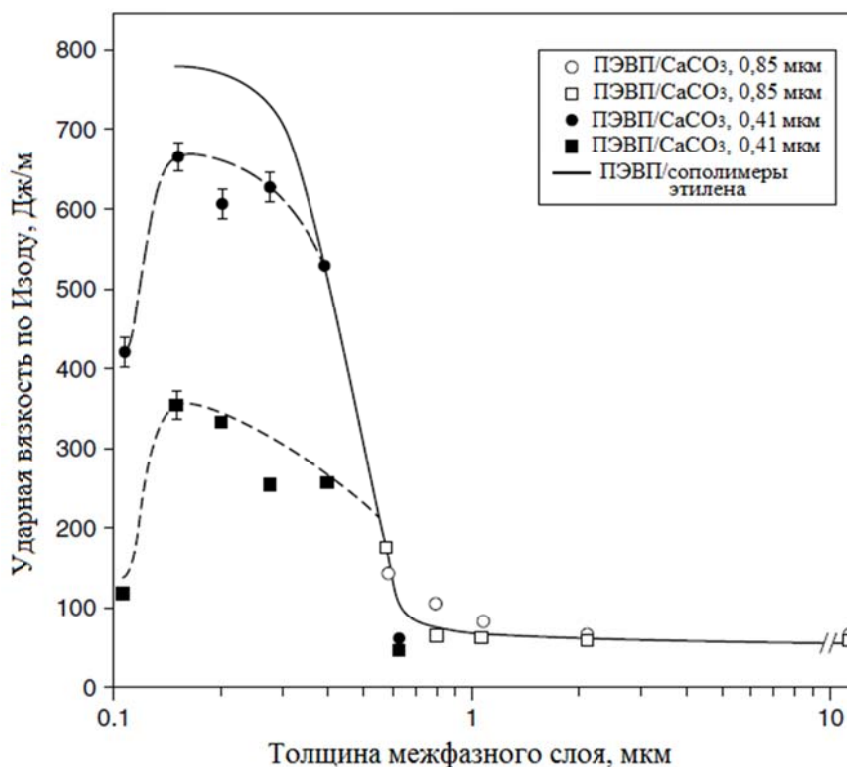


Рисунок 1.4. Зависимость ударной вязкости по Изоду от толщины межфазного слоя для образцов ПЭВП/СаСО₃ с размером частиц 0,85 мкм и ПЭВП/СаСО₃ с размером частиц 0,41 мкм [4]

Обобщая сказанное, можно сделать вывод о том, что введение наполнителей в состав полиолефинов значительно ухудшает их механические и технологические свойства из-за образования жесткого граничного слоя, увеличения степени кристалличности полимерной матрицы, низкой адгезии между фазами полимера и наполнителя. Как показывают литературные данные, даже небольшое содержание наполнителя приводит к резкому падению прочностных и, в особенности, деформационных характеристик материала, а также вызывает увеличение вязкости композиций, что приводит к необходимости повышения температуры и давления при переработке. Таким образом, практическое применение таких систем ограничено техническими требованиями к современным материалам.

Тем не менее, некоторые исследователи считают, что свойства наполненных полиолефинов можно улучшить за счет введения в их состав еще одного компонента – модификатора. Поэтому рассмотрим основные принципы и виды модифицирования наполненных полиолефиновых композиций.

1.3. Модифицирование высоконаполненных полиолефиновых композиций

Для достижения высоких показателей механических и технологических характеристик высоконаполненных полиолефиновых композиций должна быть обеспечена хорошая адгезия между матрицей и наполнителем. Однако поверхность полиолефинов, как правило, отличается по своей химической природе от поверхности используемых наполнителей, из-за чего смачивания частиц наполнителя полимером не происходит, и это, в свою очередь, отрицательно сказывается на свойствах материала в целом. Если же удастся достичь образования адгезионных связей между матрицей и наполнителем, то граничный слой становится жестким, не способным к деформированию. Все это приводит к низкому уровню реологических и механических характеристик материала [67 – 78].

Хорошо известно, что для улучшения технологических и механических свойств наполненных полиолефинов в их состав предлагается дополнительно вводить небольшое количество твердых пластификаторов (5 – 10 масс. %) [79 – 82]. Цель этого способа – преодолеть полимерофобность наполнителя, то есть дать способность поверхности наполнителя смачиваться полимером. Это позволяет сблизить природу полимера и наполнителя и, как следствие, улучшить распределение частиц наполнителя в полимерной матрице [83 – 85].

Кроме того, свойства поверхности наполнителя могут быть также модифицированы его поверхностной обработкой за счет покрытия частиц поверхностно-активными веществами (ПАВ). Не следует также забывать, что помимо достижения хорошей адгезии между полимером и наполнителем важно уменьшить взаимодействие между частицами наполнителя, обуславливающее их агломерацию, что также отрицательно сказывается на механических и технологических показателях. Модификация наполнителей способна решить и эту проблему, уменьшая его поверхностную энергию и улучшая тем самым диспергирование [86 – 88].

Как уже было сказано, сами по себе высоконаполненные полиолефины обладают недостаточными для их практического применения механическими и технологическими свойствами. Таким образом, для того, чтобы иметь возможность использовать такие композиции, необходимо их модифицировать. К основным способам модифицирования полимерных композиций относятся поверхностное модифицирование наполнителей и модификация непосредственно полимера [89, 90]. Далее рассмотрим их более подробно.

1.3.1. Поверхностное модифицирование наполнителей

Одним из самых простых способов модификации полимерной композиции является поверхностная обработка наполнителя. Для этого вида модификации могут быть использованы различные соединения, самыми распространенными среди них являются поверхностно-активные вещества (жирные кислоты и их соли, амины, ангидриды и др.) и так называемые «связывающие агенты» (силаны, титан, цирконий и др.). В силу своего дифильного строения поверхностно-активные вещества (ПАВ) обладают высокой поверхностной активностью, способностью образовывать на поверхности частиц наполнителя адсорбционный слой, ориентированный углеводородным радикалом в полимерную среду, а полярной группой к поверхности наполнителя. Такой адсорбционный слой гидрофобизует поверхность частиц по отношению к полимеру, что улучшает их совмещение и распределение наполнителя в полимере [91, 92].

1.3.1.1. Адсорбционное модифицирование наполнителей

Адсорбционное модифицирование – это один из наиболее часто используемых видов поверхностной обработки наполнителя. Данный способ заключается в том, что на полярную поверхность неорганического наполнителя наносится покрытие, состоящее из органического соединения, имеющего амфифильное строение, – поверхностно-активного вещества (ПАВ). Механизм такого модифицирования прост: снижение поверхностной энергии наполнителя за счет двойственной природы ПАВ. Наполнитель взаимодействует с полярной

группой поверхностно-активного вещества, тогда как неполярная группа ПАВ ориентируется в полимерную среду. Таким образом, основное действие модифицирующей добавки связано с тем, что поверхность наполнителя становится гидрофобной и, следовательно, совместимой с полимером.

Достоинствами данного метода являются, прежде всего, его высокая эффективность за счет ввода небольших количеств добавки и простота в осуществлении из-за отсутствия необходимости в сложном оборудовании и больших временных затратах. Необходимо, однако, помнить, что такая обработка не подразумевает протекание сложных химических реакций, что делает систему функцией динамического равновесного состояния. Изменение температуры или других условий окружающей среды может привести к десорбции, распаду ПАВ или потере стабильности [91].

Один из главных вопросов адсорбционного модифицирования – количество поверхностно-активного вещества. Оно зависит от многих факторов, например: тип взаимодействия, размер обрабатываемой поверхности, сродство модификатора к ней и др. Недостаточное его количество не приведет к желаемому эффекту, избыток ПАВ может ухудшить механические свойства конечного материала и привести к проблемам при его переработке. Как правило, необходимое количество и химическая структура модификатора выбирается чисто эмпирически, отдельно для каждого конкретного случая [84]. Попробуем выявить основные закономерности правильного подбора модифицирующей добавки и ее количества с учетом особенностей свойств полимерной матрицы и наполнителя.

Известно, что одним из условий ускорения любой химической реакции является протекание ее в гомогенной среде. Поэтому при подборе модификаторов необходимо определять их совместимость с полимерной матрицей и вводить модификатор в концентрации, соответствующей его растворимости в полимере [68]. Для определения необходимого количества ПАВ существует несколько методик, одна из них заключается в том, что наполнитель покрывается постепенно увеличивающимися количествами модификатора, после чего часть

ПАВ, которая не адсорбировалась на поверхности частиц, растворяется [27]. На **рисунке 1.5** показана кривая адсорбции стеариновой кислоты на поверхности карбоната кальция. На практике обработка должна осуществляться количеством ПАВ, полностью адсорбированного на поверхности наполнителя (c_{100}). Однако следует отметить, что наполнитель может адсорбировать большее количество поверхностно-активного вещества (c_{max}), но в процессе последующего смешения часть его может быть удалена с поверхности растворением или сдвиговым напряжением.

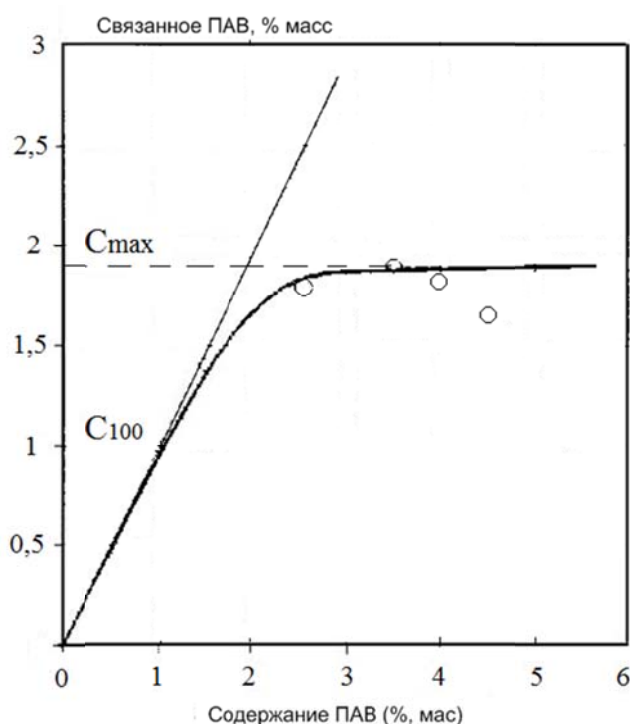


Рисунок 1.5. Адсорбция и растворение стеариновой кислоты с поверхности CaCO_3 [27]

Таким образом, несмотря на то, что обнаружен и физический, и химический характер адсорбции ПАВ на поверхности наполнителя, величина хемосорбции остается постоянной в отличие от физически сорбированной части модификатора. Однако следует отметить, что при использовании физически адсорбированных поверхностно-активных веществ их активирующее действие может отсутствовать из-за вытеснения ПАВ с поверхности частиц полимером.

Результатом адсорбционного модифицирования наполнителей, как правило, является понижение их поверхностной энергии (**таблица 1.5**). Это приводит, в свою очередь, к ослаблению взаимодействия между частицами наполнителя. Ослабление взаимодействия означает улучшение диспергирования и уменьшение агрегации, что приводит к гомогенности и улучшению механических свойств композиции [86, 93, 94].

Таблица 1.5. Поверхностные энергии наполнителей и полимеров [86]

| Материал | Поверхностная энергия (мДж/м ²) |
|---|---|
| CaCO ₃ | 65 – 70 |
| CaCO ₃ , покрытый стеариновой кислотой | 25 – 30 |
| Полимеры | 15 – 60 |
| Полипропилен | 31 |

Также интересно отметить влияние длины углеводородной (УВ) цепи ПАВ на качество модифицирования. УВ цепь обеспечивает адгезию между полимерной матрицей и наполнителем. Как показали исследования [83, 85], если УВ цепь поверхностно-активного вещества содержит менее 14 атомов углерода, она не способна «переплестись» с цепью полимера и, следовательно, обеспечить хорошую адгезию, поэтому даже небольшие нагрузки способны привести к разрушению связи матрица-наполнитель.

Необходимо отметить, что поверхностная обработка наполнителя оказывает влияние не только на взаимодействие между его частицами, но и на взаимодействие матрица-наполнитель [27]. Это подтверждается уменьшением предела прочности наполненной карбонатом кальция полипропиленовой композиции при обработке наполнителя стеариновой кислотой (**рисунок 1.6**).

Кроме механических свойств поверхностная обработка наполнителя эффективна для модифицирования реологических свойств. Добавки, как правило, уменьшают вязкость расплава, увеличивая производительность. Однако данные по реологии очень противоречивы [95, 96].

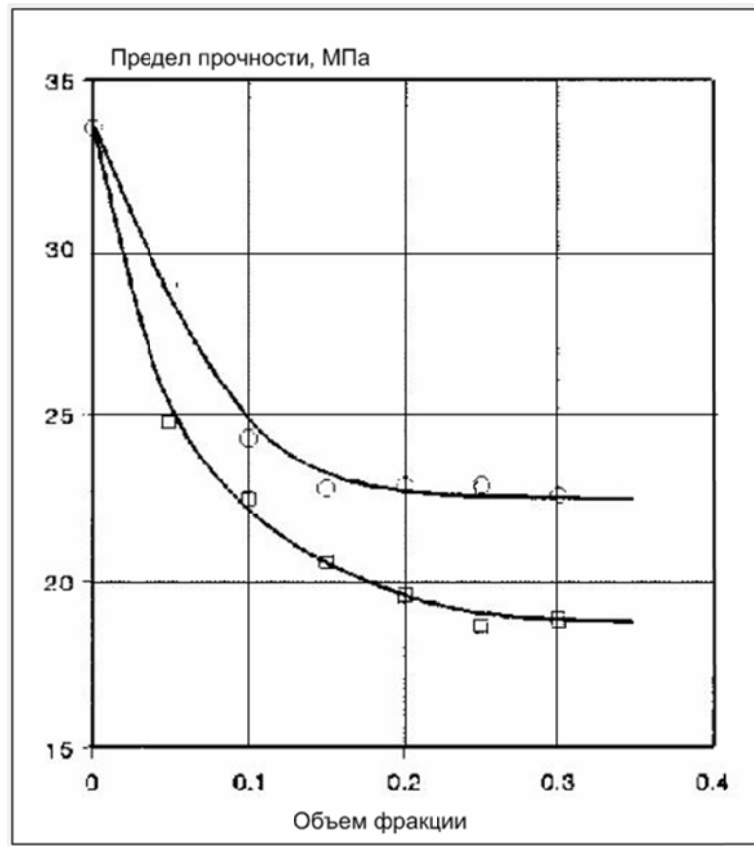


Рисунок 1.6. Влияние поверхностной обработки CaCO_3 стеариновой кислотой на прочность ПП композиции: необработанный (○), 100% покрытие (□)[27]

Таким образом, для эффективного модифицирования поверхности наполнителя с помощью ПАВ необходимо помнить несколько важных правил. Во-первых, нужно достичь хемосорбции ПАВ на поверхности наполнителя. Во-вторых, необходимо ввести такое количество добавки, которое не будет отрицательно влиять на механические характеристики композиции из-за избыточного количества ПАВ в матрице полимера, то есть обеспечить неполное покрытие частиц наполнителя модификатором. В-третьих, молекулярная природа ориентированной наружу части адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ (их углеводородных радикалов) и полимера должны быть близки друг к другу. Модифицирование не происходит при применении хемосорбирующихся, но не «полимерофилизирующих» поверхность ПАВ [84]. И, наконец, неполярная часть ПАВ должна обеспечивать прочное сцепление наполнителя с полимерной матрицей (УВ цепь должна состоять не менее чем из 14 углеродных атомов).

1.3.1.2. Модифицирование карбоната кальция стеариновой кислотой

Карбонат кальция как наполнитель проявляет основные свойства и, как следствие, способен взаимодействовать с кислотами. Модифицирование CaCO_3 стеариновой кислотой используется уже давно. Доказано, что молекулы стеариновой кислоты способны взаимодействовать с карбонатом кальция: карбоксильный ион реагирует с поверхностью наполнителя, а органические цепи ориентируются по нормали к ней [29, 86, 88]. Целью такой модификации является улучшение совместимости полярного карбоната кальция с неполярным полимером, уменьшение взаимодействия между частицами наполнителя и, как следствие, более однородное их распределение в полимерной матрице и отсутствие агломерации.

Один из сложных вопросов, касающихся данной темы, – строение поверхностного слоя, образующегося в результате взаимодействия карбоната кальция и стеариновой кислоты. В настоящее время считается, что гидрофобизирующий слой состоит из чистой кислоты ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) и из ее солей – стеаратов ($\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$), которые получаются путем реакции кислоты с наполнителем. Однако, с другой стороны, такая точка зрения нецелесообразна, так как при использовании чистых стеаратов наблюдается слабая адгезия с наполнителем, что обычно приводит к ухудшению свойств наполненных композиций. Вероятно, что слой имеет сложную структуру и является по составу смесью неполной соли, чистой кислоты и полной соли. Не следует также забывать о том, стеариновая кислота, как правило, содержит примеси пальмитиновой, олеиновой и других кислот, что затрудняет научные исследования и еще больше усложняет состав поверхностного слоя [97].

Следует отметить, что при монослойном покрытии 1 молекула стеариновой кислоты занимает на поверхности наполнителя площадь около $0,21 \text{ нм}^2$ при ориентировании углеводородных цепей перпендикулярно поверхности [94]. Однако возможна и многослойная адсорбция стеариновой кислоты на карбонате кальция. Показано (рисунок 1.7), что уровень покрытия изменяется циклически.

Это объясняется тем, что молекулы стеариновой кислоты не всегда ориентируются по нормали к поверхности, но и параллельно ей [86].

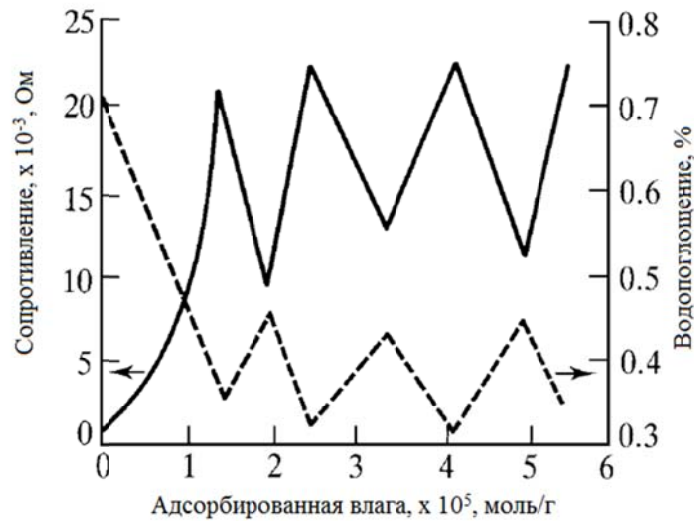


Рисунок 1.7. Влияние покрытия стеариновой кислотой (из изопропилового спирта) на водопоглощение и сопротивление мела [86]

Важный вопрос при изучении модификации CaCO_3 стеариновой кислотой — это доля покрытой поверхности. Установлено [94], что 3,2 % стеариновой кислоты покрывают только 40 % поверхности карбоната кальция, для 100 % покрытия необходимо 8 % кислоты. Однако следует отметить, что оптимальным будет не 100 % покрытие. Как правило, полимерная матрица не взаимодействует с поверхностью минерального наполнителя. Однако при покрытии наполнителя жирной кислотой полимерные цепи проникают к его поверхности между углеводородными цепями кислоты. Это дает более однородное взаимодействие и улучшенную ориентацию полимерных цепей на поверхности наполнителя. Дальнейшее увеличение покрытия жирной кислотой (более 5 %) не дает достаточно места для взаимодействия полимера с поверхностью наполнителя и, как следствие, уменьшает его усиливающий эффект.

Для определения характера адсорбции стеариновой кислоты на поверхности карбоната кальция исследована кинетика данного процесса [94]. Стеариновую кислоту промаркировали тритием (на 9 и 10 углеродном атомах), далее путем разбавления приготовили растворы различной концентрации и получили изотермы адсорбции и хемосорбции (рисунок 1.8).

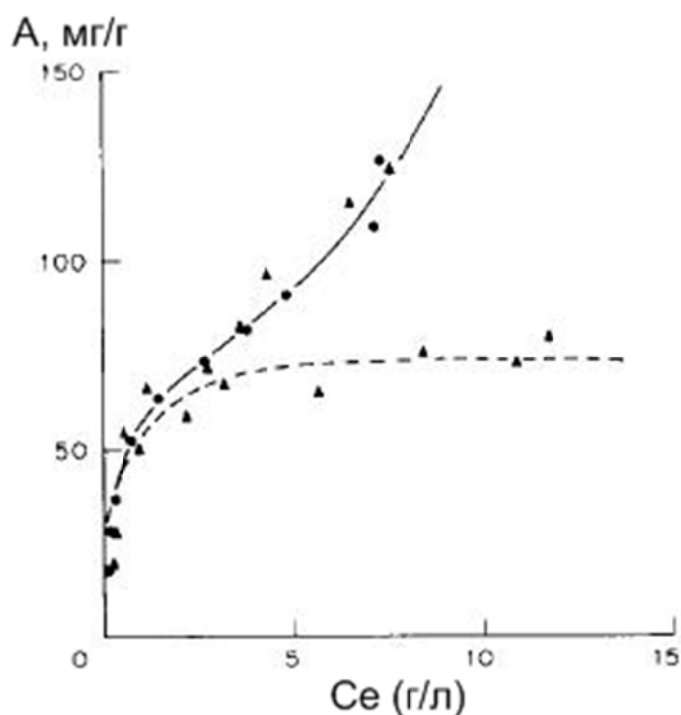


Рисунок 1.8. Изотерма физической адсорбции (30°C) стеариновой кислоты на CaCO_3 (●). Изотерма хемосорбции (30 °C), определенная после экстракции толуола (▲)[94]

Следует отметить, что физическая адсорбция соответствует многослойной адсорбции. После извлечения образцов, соответствующих изотерме физической адсорбции, из горячего толуола в течение 24 часов получается изотерма хемосорбции. Это изотерма ленгмюровского типа, подтверждающая образование монослоя стеариновой кислоты на поверхности карбоната кальция [94].

Также важно знать, что адсорбционное равновесие между стеариновой кислотой и карбонатом кальция достигается в течение длительного периода времени. Это может быть связано с димеризацией жирной кислоты в растворе через водородную связь между карбоксильными группами, которая влияет на способность жирной кислоты взаимодействовать с поверхностью наполнителя.

Интересно отметить, что стеариновая кислота не оказывает значительного влияния на механические свойства наполненных полиолефиновых композиций, ее вводят, в основном, только для улучшения реологических характеристик (таблица 1.6) [79]. Кроме того, относительное удлинение высоконаполненных композиций крайне мало, их невозможно использовать для практического

применения. Это подтверждает актуальность и новизну темы диссертационного исследования.

Таблица 1.6. Влияние количества карбоната кальция и его поверхностной обработки на физико-механические свойства композиций на основе ПЭВД [79]

| Содержание карбоната кальция, масс. ч. | Количество стеариновой кислоты на поверхности частиц карбоната кальция, % | Предел текучести при растяжении, МПа | Разрушающее напряжение при растяжении, МПа | Напряжение при 300 % растяжении, МПа | Относительное удлинение при разрыве, % |
|--|---|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--|
| 0 | 0 | 8,93/6,84 | 11,87/11,22 | 8,77 | 532/500 |
| 2,5 | 0 | 9,31 | 11,85 | 9,19 | 490 |
| 2,5 | 1 | 9,33 | 11,31 | 8,76 | 490 |
| 5 | 0 | 8,82 | 12,17 | 8,56 | 480 |
| 5 | 1 | 9,37 | 12,48 | 9,55 | 480 |
| 10 | 0 | 9,60/8,74 | 10,23/9,93 | 8,94 | 460/490 |
| 20 | 0 | 9,87/9,58 | 9,99/9,47 | 8,69 | 444/280 |
| 20 | 1 | 9,02/7,54 | 10,20/7,81 | 8,26 | 440/278 |
| 40 | 0 | 10,55/9,12 | 10,43/8,46 | - | 230/190 |
| 40 | 1 | 9,31/7,93 | 9,00/7,47 | - | 230/193 |
| 50 | 0 | 10,45/9,25 | 8,95/7,91 | - | 170/155 |
| 60* | 1 | 9,34/8,41 | 8,27/7,65 | - | 115/130 |
| 80 | 1 | 9,11/8,27 | 8,23/7,58 | - | 55/80 |
| 100 | 1 | 9,26/8,32 | 8,74/7,36 | - | 20/40 |

Примечания

1. В числителе – при толщине пленки 1,91 мм; в знаменателе – 0,2 – 0,3 мм.
2. * При содержании карбоната кальция более 50 масс. ч. вводили адгезионную смазку (стеариновую кислоту) для облечения снятия композиции с вальцов и извлечения готовых изделий из формы.

1.3.1.3. «Реактивная» поверхностная обработка

В настоящее время широко распространен еще один способ модификации наполнителя поверхностно-активными веществами - так называемая «реактивная» поверхностная обработка. Данный вид модифицирования, в отличие от предыдущего метода, предполагает химическую реакцию ПАВ с обоими компонентами (как с наполнителем, так и с полимерной матрицей). В этом случае для того, чтобы добавка была эффективна, она должна, с одной стороны, взаимодействовать с полярной поверхностью наполнителя, и, с другой, быть совместимой с неполярным полимером. Именно поэтому реактивная обработка полиолефиновых композиций затруднена из-за отсутствия функциональных групп в полимерной матрице [27].

Важным вопросом является механизм такого модифицирования. На данный момент существует нескольких точек зрения. Одна из них предполагает, что между наполнителем и полимером образуются ковалентные связи за счет того, что полярные группы модификатора взаимодействуют с поверхностью наполнителя, тогда как органофункциональные группы реагируют с полимером. Согласно другой точке зрения, молекулы модификатора диффундируют в полимерную матрицу с последующим образованием флуктуационной сетки за счет зацепления макромолекул. Есть и много других теорий, описывающих данный процесс эффектами смачивания и поверхностной энергии, морфологией, кислотно-основными реакциями и образованием ионных связей. Однако ни один из этих механизмов полностью не объясняет процессы, происходящие при «реактивной» модификации полиолефинов [27].

Рассмотрим конкретные примеры. На **рисунке 1.9** показано изменение прочностных характеристик наполненного слюдой полипропилена (ПП), модифицированного аminosиланом, в зависимости от содержания добавки. Предполагается, что реакция модификатора с ПП проходит через образование свободных радикалов. Однако результаты показывают, что ПП окисляется в

процессе даже в присутствии стабилизаторов и сформировавшиеся кислотные группы взаимодействуют с аminosиланом, образуя ковалентные связи [27].

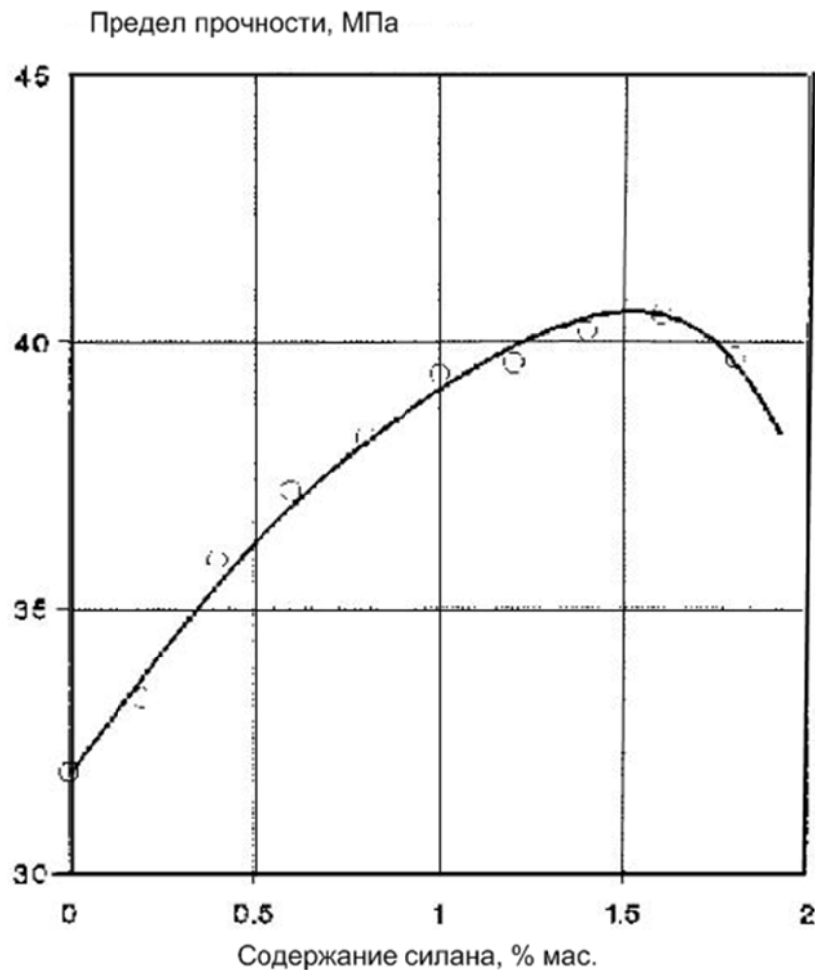


Рисунок 1.9. Реактивная обработка слюды аminosиланом в композиции на основе полипропилена [27]

В [27] исследована композиция на основе полипропиленовой матрицы и карбоната кальция, обработанного аminosиланом. На **рисунке 1.10** изображена зависимость относительного предела прочности от содержания наполнителя для трех композиций: с необработанным карбонатом кальция, а также с модифицированным стеариновой кислотой и аminosиланом CaCO_3 . Очевидно, что стеариновая кислота выступает как ПАВ, способное взаимодействовать только с поверхностью наполнителя, тогда как аminosилан – реактивный модификатор, реагирующий как с наполнителем, так и с полимерной матрицей: сила взаимодействия хорошо отражается наклоном прямой линии.

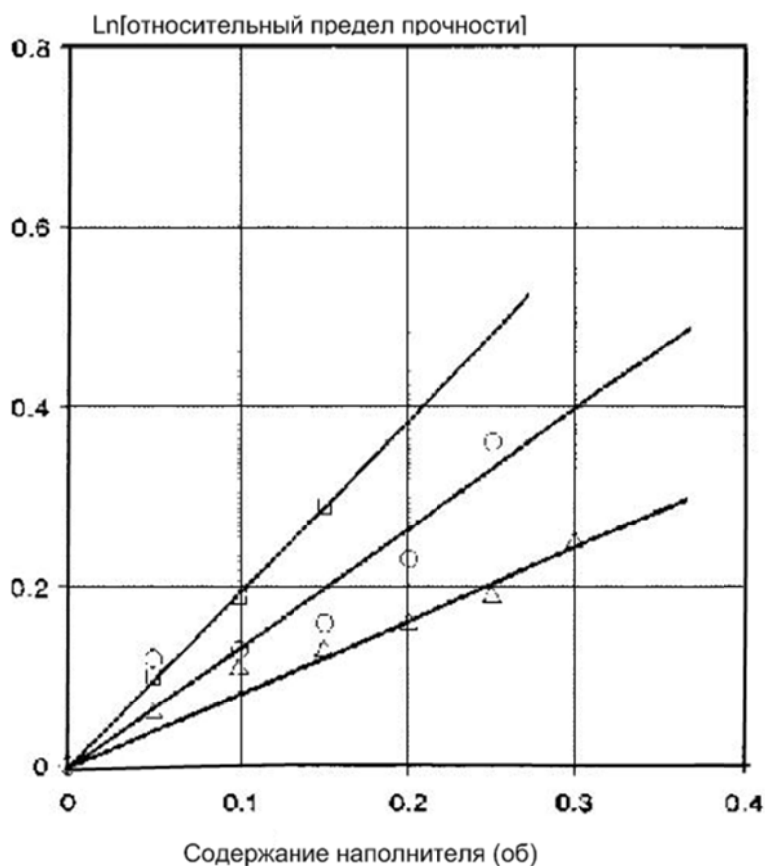


Рисунок 1.10. Влияние поверхностной обработки на относительный предел прочности композиции ПП/ CaCO₃. Наполнитель обработан стearиновой кислотой (Δ), необработанный (○), аминосиланом (□) [27]

Следует, однако, отметить, что реактивная поверхностная обработка, как и адсорбционная, имеет множество противоречивых результатов. Важно помнить, что необходима оптимизация количества и типа модификатора, так как неверный выбор добавки может привести к недостаточному или даже ухудшающему эффекту [27].

1.3.2. Модификация высоконаполненных полиолефиновых композиций введением в их состав эластомеров (пластификаторов)

Кроме поверхностно-активных веществ, модификаторами могут быть и полимеры, содержащие активные функциональные группы [98 – 102]. Такие полимеры, аналогично ПАВ, взаимодействуют с наполнителями соответствующей природы, образуя хемосорбционный слой. Преимуществом подобных модификаторов является возможность создания максимально

полимерофильной адсорбционной оболочки, отличающейся от основного полимера только наличием активных групп [20, 27]. Кроме того, модифицирование полимерами можно осуществить не только при его адсорбции на частицах, но и путем радиационной прививки полимера или механическим путем к свежесформованной поверхности наполнителя в процессе его диспергирования в среде мономера или полимера. Этот способ целесообразен для наполнителей, на поверхности которых отсутствуют активные адсорбционные центры. Однако в этом случае может возникнуть ряд проблем из-за возможности протекания химических реакций между компонентами и достижения их достаточной совместимости [82, 84].

Большинство полимеров, в том числе полиолефины, термодинамически несовместимы. Как правило, их структура представляет собой или сферолиты, которые содержат макромолекулы компонента с меньшей степенью кристалличности (так называемые «набухшие» сферолиты), или капли и фибриллы одного компонента в матрице другого: структура «композитного» типа. У микрогетерогенных смесей полиолефинов есть несколько характерных особенностей: нелинейная зависимость свойств от состава композиций (неаддитивность), сильное влияние степени ориентации и реотермической обработки на характеристики смесей, и, кроме того, они легко подвергаются изменениям при введении в их состав наполнителей и добавок, способствующих смачиванию [103 –105].

Обычно смеси полимеров многофазны, и поэтому не являются термодинамически равновесными системами, следовательно, в процессе эксплуатации может происходить переход системы к равновесию, или к разделению фаз. Однако, исходя из опыта, можно с большой долей уверенности сказать, что многофазные смеси полимеров могут существовать длительное время благодаря кинетической, а не термодинамической устойчивости. Согласно современным представлениям, кинетическая устойчивость смесей полимеров обуславливается высокой вязкостью компонентов, большим размером

макромолекул и надмолекулярных образований, низким поверхностным натяжением на границе раздела фаз, а также наличием переходных слоев [82].

Когда два полимера контактируют между собой, происходит частичная взаимодиффузия их сегментов. В результате этого на межфазной границе образуется слой, состоящий из смеси сегментов поверхностных макромолекул, так называемый слой сегментальной растворимости, толщина которого колеблется в пределах 2 – 20 нм (в зависимости от природы контактируемых полимеров). Следствием этого является низкое значение межфазного натяжения ($10^2 - 10^3$ Н/м). Как правило, в межфазной области концентрируются низкомолекулярные фракции, а также компоненты, вводимые в смесь полимеров при получении композиционного материала. Поэтому в данной области надмолекулярная структура полимеров может измениться, и это, в свою очередь, приводит к образованию межфазного слоя, в состав которого также входит слой сегментальной растворимости, причем толщина межфазного слоя может достигать несколько микрометров [103 – 105].

При создании композиций и определении условий образования слоя модификатора на поверхности наполнителя, обеспечивающего связь последнего с полимером (адгезию), важно иметь в виду, что максимальные силы связи между полимером и наполнителем не всегда оптимальны. Увеличение этих сил, повышая прочность композиционного материала, одновременно приводит к его хрупкости. Оптимальный уровень адгезии полимера и наполнителя, к которому следует стремиться при создании композиции, определяется условиями эксплуатации наполненного полимера. Приповерхностные (переходные) слои полимера в композициях с несмачивающимся наполнителем включают адсорбционный слой, в котором полимер находится в аморфизированном состоянии, и переходные слои, отличающиеся по структуре и свойствам от полимера в объеме. Если композиция содержит слои модификатора на поверхности наполнителя, строение переходного слоя определяется совместимостью полимера-связующего и модификатора. В отсутствие такой совместимости на слое модификатора происходит адсорбция связующего, в результате чего образуется адсорбционный

слой, а над ним формируются переходные слои. Если же модификатор и полимер совместимы, адсорбционный слой не образуется, между слоем модификатора и полимера возникает дискретный промежуточный слой, включающий молекулы (макромолекулы) модификатора и макромолекулы связующего. Поэтому совместимость полимера и модификатора играет важную роль в создании композиционного материала [27, 82, 84].

Хорошо известно, что наполнители и пластификаторы, вводимые в полимеры по отдельности, могут существенно изменять их структуру, а, следовательно, и свойства. Причем эти изменения, происходящие отдельно при пластификации и наполнении полимеров, могут иметь как подобный, так и совершенно различный характер. Поэтому целесообразно использовать эти добавки совместно с целью более широкого варьирования свойств материалов [14, 82, 84].

Кроме того, необходимо помнить, что при использовании смесей полимеров как связующего ПКМ возможно неравномерное распределение наполнителя в смеси. Основными причинами этого является разное сродство полимеров в смеси к поверхности наполнителей и неспособность наполнителей к диффузии в покоящейся смеси. Перенос наполнителей из фазы в фазу происходит в процессе механического перемешивания. Это означает, что условия перемешивания и порядок введения наполнителей оказывают решающее влияние на его распределение между фазами. И это влияние иногда более существенно, чем влияние различий в сродстве полимеров смеси к поверхности данного наполнителя [55].

Рассмотрим практическое применение систем на основе полиолефинов, в составе которых есть как наполнитель, так и пластификатор. В [20] рассмотрена композиция, где в качестве связующего используется смесь ПП с малеинизированным ПП, а в качестве наполнителя – стекловолокно. Как показывают результаты исследований, (таблица 1.7) модификация стеклонаполненного ПП сопровождается существенным улучшением ряда характеристик.

Таблица 1.7. Сравнение свойств немодифицированного стеклонаполненного полипропилена с модифицированным сополимером пропилен и малеинового ангидрида [20]

| | Немодифицированная композиция | Модифицированная композиция |
|--|-------------------------------|-----------------------------|
| Прочность, МПа | 30 – 35 | 68 – 75 |
| ПТР | 2 – 6 | 2 – 6 |
| Относительное удлинение, % | 5 – 8 | 4 – 5 |
| Ударная прочность по Шарпи без надреза, кДж/м ² | 22 – 25 | 35 – 40 |
| Температура деформации под нагрузкой 1,8 МПа, °С | 100 – 110 | 135 – 140 |

Аналогичные исследования описаны в [27], где приведены результаты модифицирования целлюлозонаполненной полипропиленовой композиции сополимером полипропилена с малеиновым ангидридом (МА-ПП) (**рисунок 1.11**). Результаты исследований показали, что этот сополимер влияет на свойства композиций, в состав которых входят наполнители с высокой поверхностной энергией, например: целлюлоза, карбонат кальция, древесина, стекловолокно и др.

Одна из точек зрения на механизм модифицирования сополимерами представлена в [20]. Считается, что при введении такого сополимера в состав наполненной композиции происходит передача напряжений от полимерной матрицы к наполнителю, что позволяет улучшить механические и термомеханические свойства материала. Функциональные группы сополимера-модификатора взаимодействуют с полярными группами на поверхности наполнителя, образуя химические связи. Кроме того, образуются и физические связи за счет сокристаллизации макромолекул модификатора с макромолекулами полимерной матрицы.

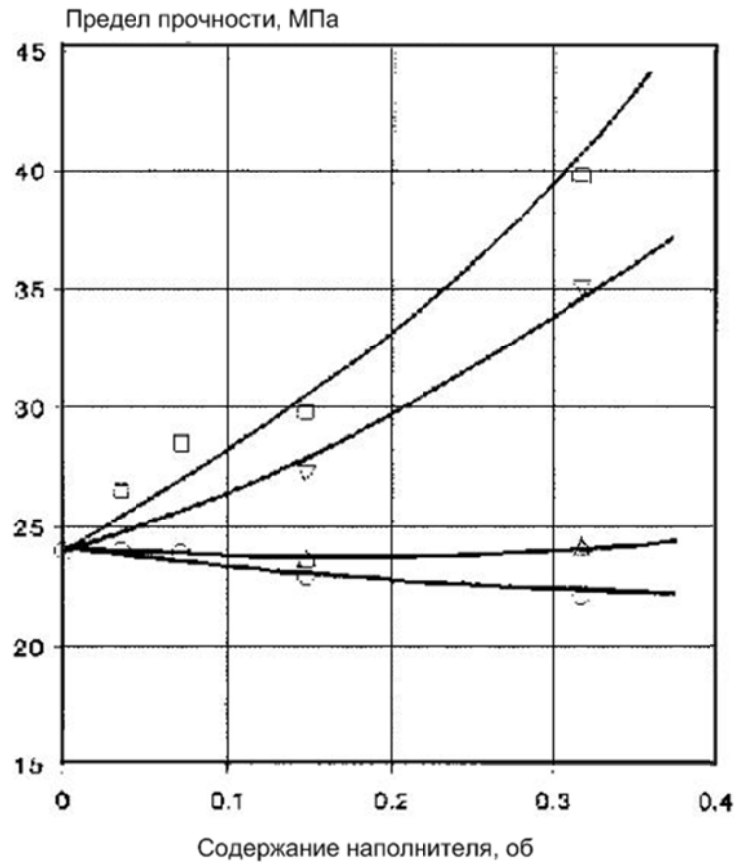


Рисунок 1.11. Модифицирование МА-ПП композиции ПП/целлюлоза. Молекулярная масса сополимера малеинового ангидрида с ПП: (○) необработанная композиция; (Δ) 350; (▽) 4500; (□) $3,9 \cdot 10^4$ [27]

Также одним из распространенных полимеров с функциональными группами, используемый для модифицирования наполненных полиолефинов, является сополимер этилена и винилацетата. В [82] рассмотрена наполненная композиция на основе полиэтилена низкого давления (ПЭНД) с содержанием наполнителей 50 масс. %. Видно (таблица 1.8), что введение сополимера этилена и винилацетата улучшает физико-механические показатели полиолефиновой композиции.

Этот эффект проявляется при одновременном смешении наполнителя и полиэтилена с полярной несокрystalлизующейся полимерной добавкой. В этом случае в состав слоя, покрывающего поверхность наполнителя, входит смесь ПЭНД с модификатором, причем его концентрация в этом слое значительно больше средней концентрации добавки в полимерной части наполнителя.

Таблица 1.8. Свойства наполненных композиций на основе ПЭНД и СЭВА [82]

| | Мел | Тальк | Слюда |
|---|-----------|-----------|-----------|
| Прочность при разрыве, МПа | 15/19 | 18/22 | 23/28 |
| Относительное удлинение, % | 0/10 – 15 | 0/10 – 15 | 0/15 – 20 |
| Ударная вязкость, кДж/м ² | 7/16 | 11/18 | 5/9 |
| Примечание – В числителе указаны свойства композиции без добавки сополимера, в знаменателе – с добавкой сополимера. Сополимер вводился в расплав полиэтилена одновременно с наполнителем. | | | |

Также полиолефиновые композиции на основе полиэтилена или полипропилена часто модифицируют сополимером этилена и пропилена (СКЭПТ). Так, в [27] показано, что модуль Юнга композиции ПП/СКЭПТ/СаСО₃ уменьшается с увеличением содержания наполнителя (**рисунок 1.12, а**), тогда как ударопрочность этой композиции, напротив, повышается с увеличением содержания карбоната кальция (**рисунок 1.12, б**). Как предполагается [87], в композиции, где присутствуют, кроме полимерной матрицы, эластомер и наполнитель, могут образоваться два типа структуры граничного слоя. Наполнитель и полимер могут быть либо диспергированы отдельно в полимерной матрице, либо эластомер образует слой вокруг частиц наполнителя. В рассматриваемой трехкомпонентной композиции образование той или иной структуры зависит от относительной величины адгезии и сдвиговых усилий во время смешения. Однако, как показывает практика, формируется смешанная структура.

Похожие исследования проводились на примере смесей полиэтилена низкой плотности с сополимерами этилена различного химического строения [79]. Видно (**рисунок 1.13, 1.14**), что прочность и относительное удлинение композиций на основе полиолефинов и мела почти во всех случаях уменьшается. Однако наблюдается определенное улучшение свойств наполненных карбонатом кальция композиций при использовании сополимеров этилена. Тем не менее, и прочность,

и относительное удлинение наполненных композиций (при содержании мела 50%) не удовлетворяют эксплуатационным требованиям.

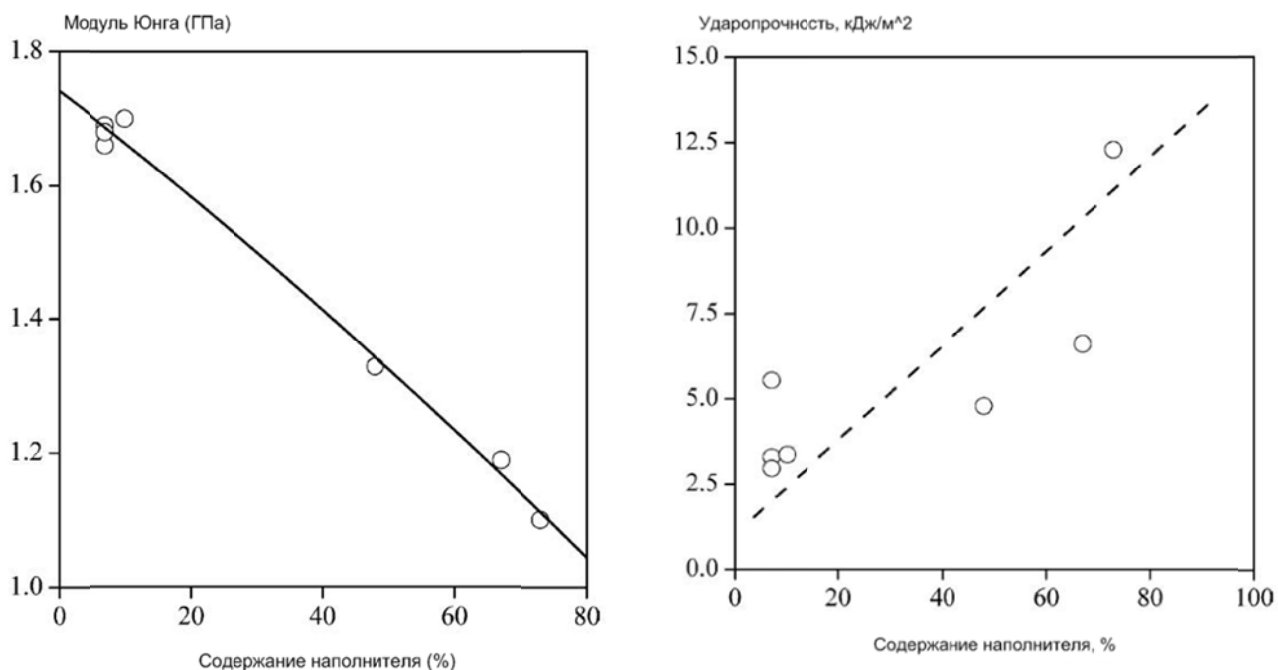


Рисунок 1.12. Зависимость жесткости трехкомпонентной композиции ПП/СЭП/ CaCO_3 (а) и ударпрочности (б) от содержания наполнителя [28]

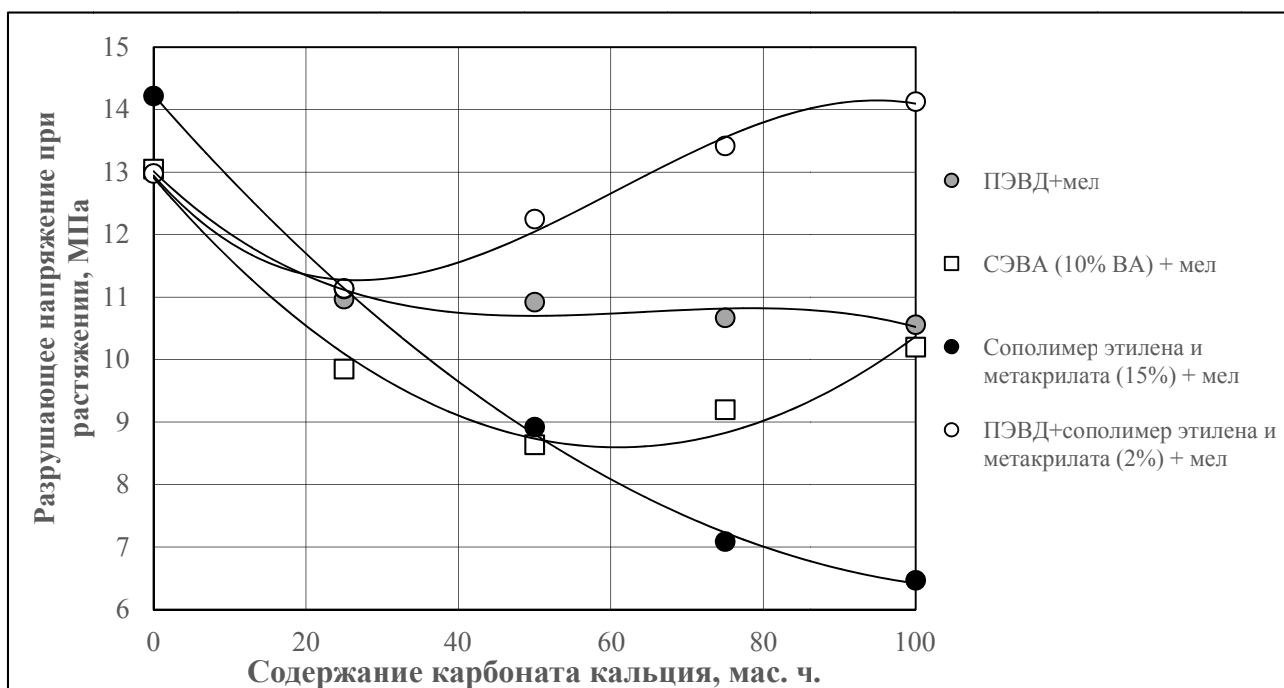


Рисунок 1.13. Зависимость прочности наполненных карбонатом кальция композиций от его содержания [79]

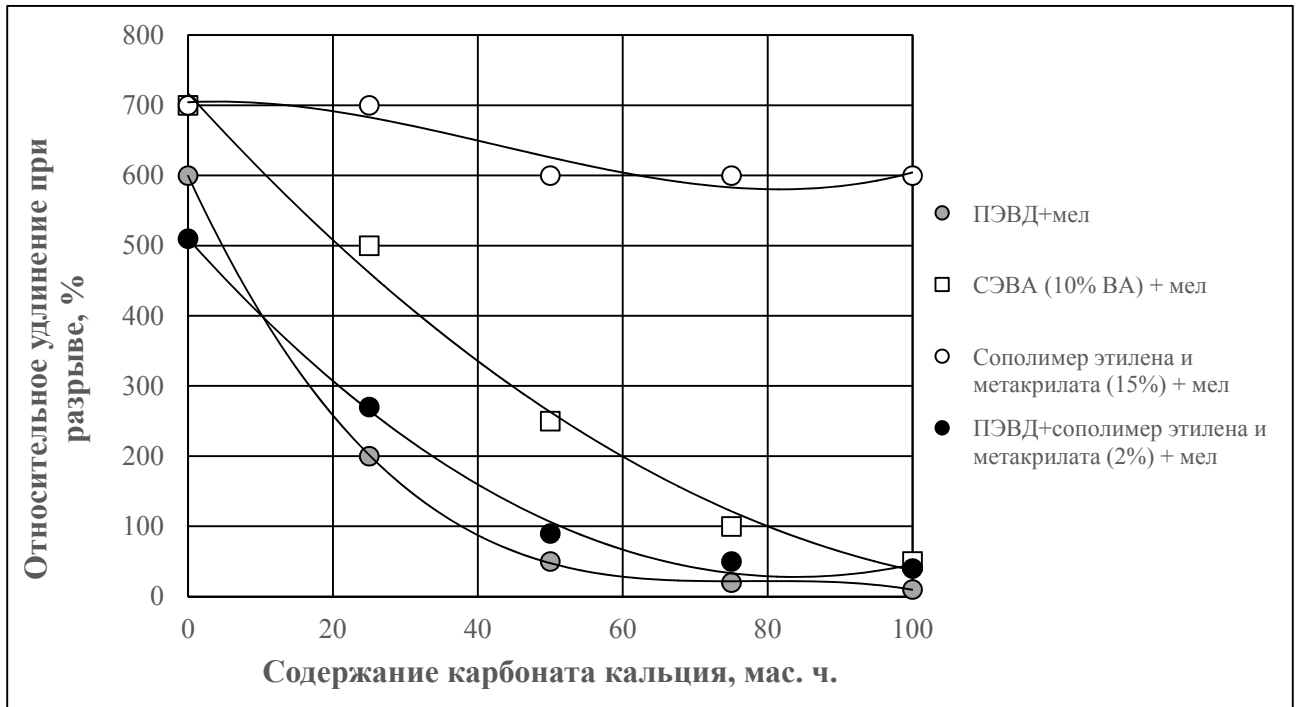


Рисунок 1.14. Зависимость относительного удлинения наполненных карбонатом кальция композиций от его содержания [79]

Таким образом, можно сделать вывод, что пластификация композиционных материалов является перспективным направлением модификации высоконаполненных систем. Во-первых, при этом имеется возможность использования композиций, содержащих большие количества наполнителей, что позволит значительно удешевить материал. Во-вторых, для улучшения механических свойств высоконаполненных композиции необходимы малые количества добавок. Для малонаполненных систем их пластификация имела бы смысл в том случае, если бы суммарный эффект повышения физико-механических свойств полимера, достигаемый при совместном введении пластификаторов и наполнителей, превышал эффект, достигаемый при введении той добавки, которая обуславливает максимальный прирост механического свойства. В-третьих, вышеописанные методы позволяют получить материалы с улучшенными свойствами, отвечающие требованиям современной техники. Следует также отдельно отметить, что согласно литературным данным, не все возможности оптимизации состава и свойств композиций на основе полиэтилена и карбоната кальция реализованы в настоящее время [79].

1.4. К вопросу о комплексообразовании стеарата кальция

В ходе исследований было показано, что при добавлении смеси стеарата кальция и стеариновой кислоты в соотношении 2:1 в наполненную композицию ПЭВД – мел = 50:50 наблюдается увеличение относительного удлинения в 5 – 7 раза по сравнению с композицией без добавок. Необходимо было выяснить механизм действия этого модификатора.

Предполагалось, что улучшение деформационных свойств может быть связано с аморфизацией полиэтилена и/или с улучшением адгезии наполнителя с полимерной матрицей за счет адсорбции добавок на поверхности частиц карбоната кальция. Для проверки этой гипотезы были исследованы наполненные мелом и модифицированные стеаратом кальция и стеариновой кислотой композиции на основе ПЭВД. Очевидно, что при верном построении теории о механизме действия модификатора механические свойства материала улучшались бы при добавлении той или иной добавки по отдельности, однако результаты исследований, а также литературные данные показали, что это не так. Поэтому было сделано предположение о возможности взаимодействия между стеаратом кальция и стеариновой кислотой. Чтобы подтвердить это предположение, был проведен анализ литературы на предмет возможности взаимодействия жирных кислот и их солей.

Как известно, поверхностно-активные вещества, в том числе жирные кислоты и их соли вводят в состав композиций, прежде всего, для улучшения их реологических свойств, а именно вязкости и текучести [106 – 108]. В результате солубилизации ПАВ на поверхности порошкообразных ингредиентов облегчается их внедрение в полимерную композицию, повышается подвижность надмолекулярных структур за счет снижения поверхностного натяжения, то есть ПАВ, в особенности жирные кислоты и их соли, способствуют структурной пластификации. Кроме того, поверхностно-активные вещества выступают в роли смазки между компаундом и обрабатывающим оборудованием.

В литературе есть сведения о том, что жирные кислоты и их соли способны изменять природу полярной поверхности наполнителя, делая ее гидрофобной [109]. Как уже было сказано, в этом случае повышается сродство наполнителя к полимерной матрице, однако о резком увеличении механических свойств материала при введении в его состав жирных кислот и их солей не упоминается. Поэтому осталось ответить на вопрос о возможности образования химического соединения при взаимодействии вышеупомянутых ПАВ, способного улучшить механические и технологические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций.

В стандартной учебной литературе, как известно, не упоминается о способности жирных кислот взаимодействовать с их солями [110 –112]. Тогда было решено посмотреть на проблему с другой стороны. Что, если реакция между стеариновой кислотой и стеаратом кальция – процесс не только химический, но и физический? Тогда, возможно, продукт этого взаимодействия имеет кристаллическую структуру, которая не всегда объясняется привычными законами неорганической химии.

Так, было показано, что ион кальция имеет координационное число, равное 8 [113 – 117], то есть он может быть окружен 8 лигандами, а не 2-мя, как следует из закона валентности. Кроме того, на возможность комплексообразования ионов кальция со стеариновой кислотой было указано ранее [118]. Рассмотрим этот процесс более подробно.

В [118] исследованы пленки, которые были получены на границе раздела между водным раствором хлорида кальция и раствором стеариновой кислоты в гексане. Показано, что ионы кальция формируют комплексы с лигандами стеарата. Кроме того, предполагается, что между ионами кальция и атомами кислорода, которые окружены 4 эквивалентными карбоксильными лигандами, образуется решетчатая структура. Строение и структура решетки стеарата кальция зависит от концентрации ионов металла в пленке и имеет жесткие пространственные ограничения. Экспериментальное изучение этих пространственных требований затруднено из-за изменения длины, степени

насыщения и разветвления углеводородной цепи используемой пленки жирной кислоты. Установлено, что твердые сконденсированные пленки не образуются при низком рН, когда многие жирные кислоты находятся в недиссоциированном состоянии, кроме того, их формирование возможно только при использовании насыщенных жирных кислот, таких, как пальмитиновая или стеариновая. Предполагаемый тип решетки приведен на **рисунке 1.15**.

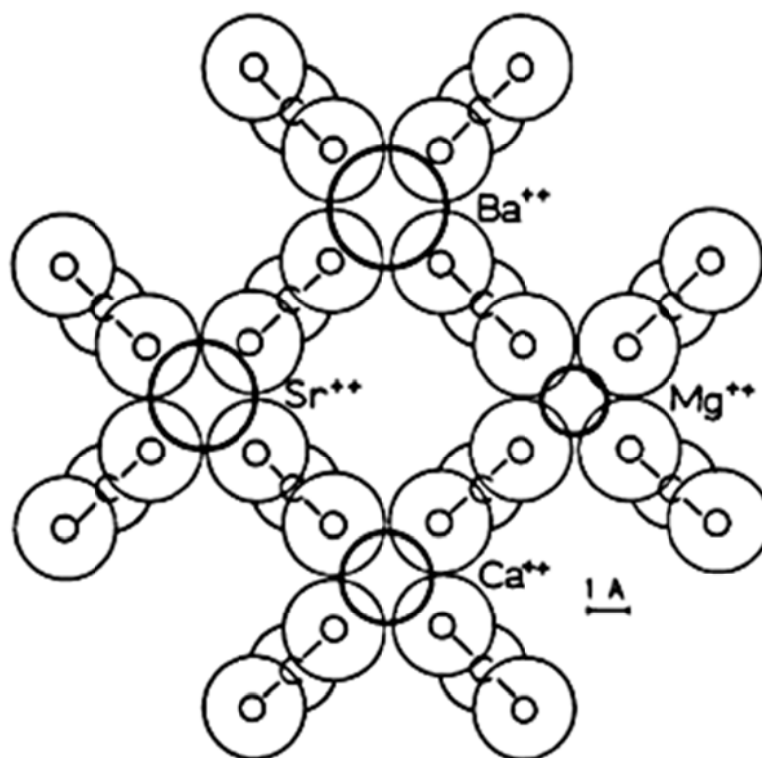


Рисунок 1.15. Сополимерная решетка лигандов стеарата с щелочноземельными ионами [118]

Для более детального изучения состава таких пленок был использован метод ИК-спектроскопии. В ходе исследований было установлено, что полосы карбоксильной группы (COO^-) появляются в спектрах плёнок при высоких показателях рН. При средних значениях рН в спектре пленок видны полосы как карбоксильной группы, так и карбоксильной кислоты COOH ($1698 - 1710 \text{ см}^{-1}$). Полосы COO^- исчезают при низких значениях рН, вместо них появляется обычный спектр неионизированной карбоксильной (COOH) кислоты [118].

Следует отметить, что для неионизированных карбоксильных кислот характерен пик поглощения при 1710 см^{-1} , причем этот пик исчезает при

ионизации. Вместо обычной полосы поглощения карбонильной группы (1710 см^{-1}) появляются несимметричные и симметричные С – О растягивающие колебания COO^- группы приблизительно на $1550 - 1610$ и $1300 - 1400\text{ см}^{-1}$ соответственно. Кроме того, однозначно может быть определена полоса поглощения с более высокой энергией, образование которой можно объяснить тем, что асимметричные С – О растягивающие колебания оказывают влияние на часть металлических ионов, связанных с карбоксильным лигандом. Исходя из этого, можно предположить существование комплексов стеарата кальция. Интересно также отметить, что для гидратированного и высушенного образцов наблюдается различная картина ИК-спектров (**рисунок 1.16 а, б**). Из-за образования водородных связей понижается частота поглощения карбоксильной группы и этим, несомненно, объясняется сдвиг частоты между гидратированными и негидратированными комплексами и образование разделенных полос в диапазоне $1540 - 1590\text{ см}^{-1}$. Высушенная пленка стеарата кальция обладает 2 сильными поглощениями при 1540 и 1580 см^{-1} . После сушки в вакууме при оксиде фосфора пик 1540 см^{-1} полностью исчезает, и другой пик смещается до 1583 см^{-1} [118].

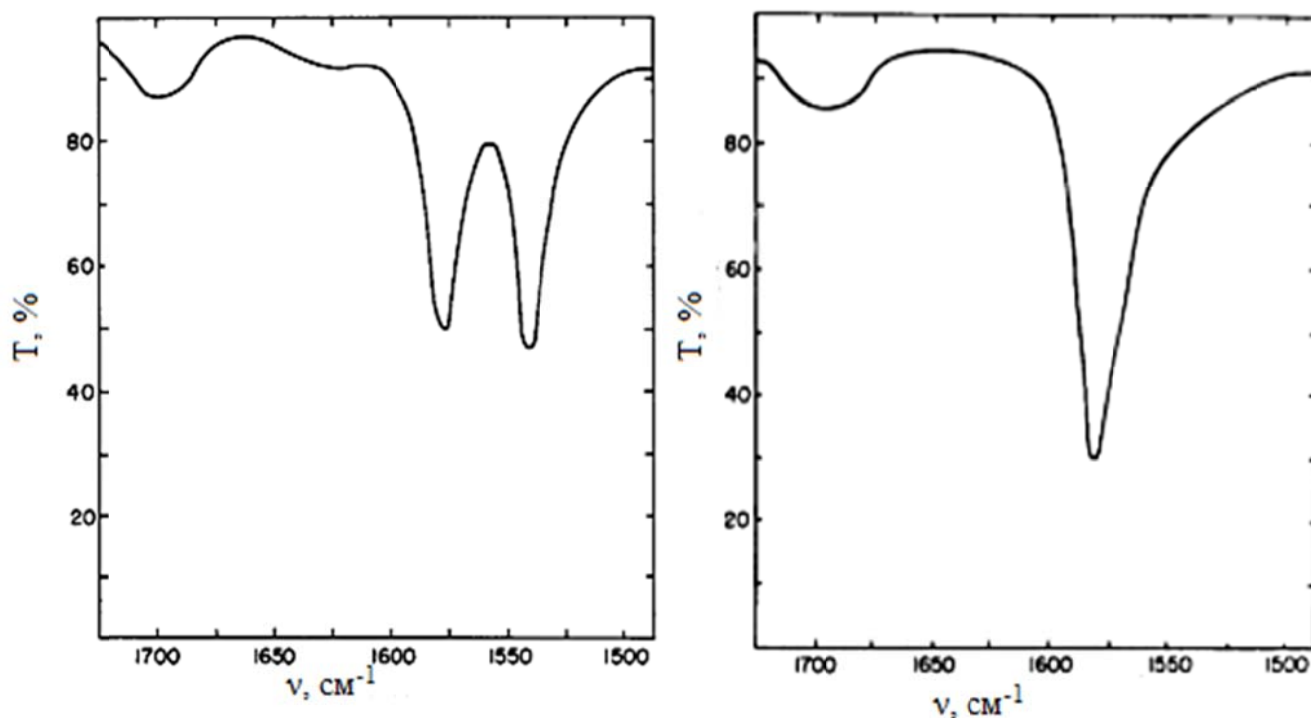


Рисунок 1.16. ИК-спектр пленки стеарат кальция-стеариновая кислота при рН 6,7 (**а**). ИК-спектр пленки стеарата кальция после сушки P_2O_5 (**б**) [118]

Следует также отметить, что связь кальций – кислород в стеарате кальция, как предполагают, носит частично ковалентный характер. Это помогает объяснить некоторые аномальные свойства пленки. В частности, частично ковалентный характер объясняет, почему связь кальций – кислород прочнее связи кислорода с натрием (гидроксидом натрия в данном исследовании регулировали рН, поэтому в пленке присутствовал также и стеарат натрия). Однако, диапазон частоты ($1512 - 1617 \text{ см}^{-1}$) ИК поглощения для щелочноземельных и натриевых комплексов указывает, что связь, главным образом, ионная во всех комплексах.

Таким образом, взаимодействие стеарата кальция и стеариновой кислоты возможно в рамках кристаллохимии. Кроме того, огромное значение на процесс взаимодействия оказывают такие факторы, как: наличие примесей, рН, температура и самое важное – соотношение компонентов. Вопрос о структуре продукта взаимодействия стеарата кальция и стеариновой кислоты остается, однако, открытым. И самая важная задача – узнать, как это вещество влияет на механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций [118].

Хотелось бы также отметить, что использование смеси стеарата кальция и стеариновой кислоты известно для композиций на основе поливинилхлорида (ПВХ) [95, 119]. Однако в этих системах данные поверхностно-активные вещества используются только для регулирования реологических свойств композиций, характер изменения механических характеристик не исследован.

1.5. Вторичный полиэтилен

С развитием научно-технического прогресса связано применение перспективных конструкционных полимерных материалов, в том числе на основе термопластичных полимеров. Однако их использование сопровождается образованием большого количества отходов, реализация которых представляет определенную сложность из-за того, что вторичные полимеры как сырье по своим основным характеристикам хуже, чем первичные. Непрерывный рост потребления полимерных материалов, вопросы ресурсо- и энергосбережения вынуждают нас все больше внимания уделять прогнозированию качества

получаемых вторичных полимеров. Прежде всего, это связано, с тем, что даже в Европе основным способом утилизации полимерных отходов является сжигание (рисунок 1.17) [120].

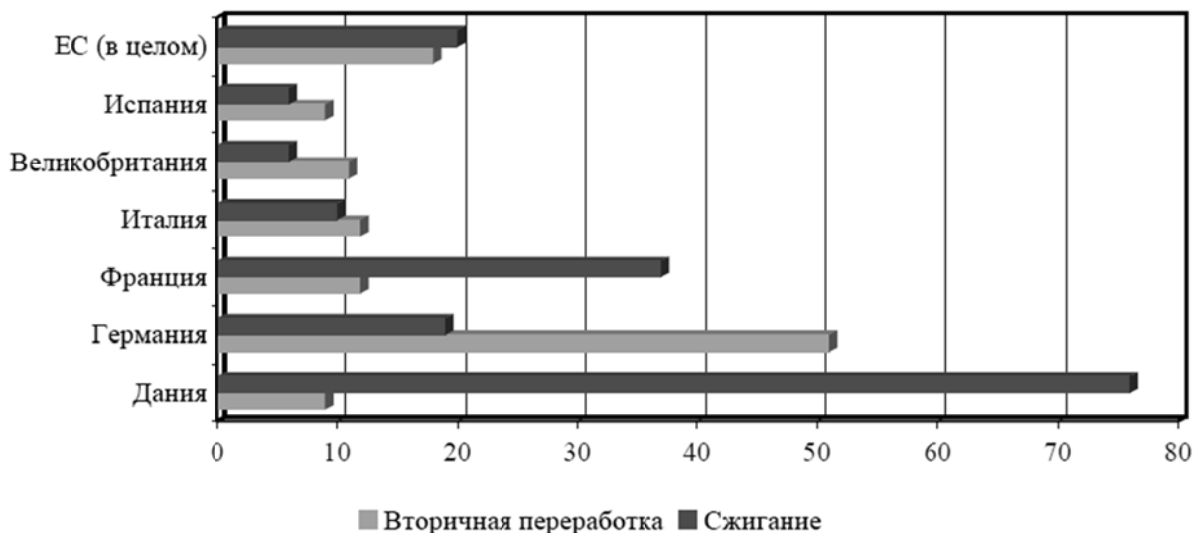


Рисунок 1.17. Способ переработки полимерных отходов в странах Европы, % [120]

Рассмотрим основные причины ухудшения свойств вторичных материалов. В случае карбоцепных полимеров это объясняется образованием значительного количества гидроперекисных и карбонильных групп в процессе эксплуатации полимерных пленок. В результате полимер поглощает больше кислорода, что приводит к закономерному образованию винильных и винилиденовых групп в макромолекуле. Они, в свою очередь, являются инициаторами старения вторичного полимера, снижая его термоокислительную стойкость (таблица 1.9).

Экспериментально установлены [121] следующие значения содержания гидроперекисных групп в полиэтилене (ПЭ): первичный ПЭ – 0,1%; после старения в течение 4-х месяцев в условиях Абшерона – 1,7%; вторичный полиэтилен (ВПЭ) – 1,8%.

Однако не всегда наличие кислородсодержащих групп будет являться недостатком. При модифицировании вторичного полиэтилена методами перекисного сшивания и химического вспенивания его повышенная химическая активность может быть положительным качеством [122].

Таблица 1.9. Показатели полиэтиленовой пленки до и после старения в течение 4-х месяцев [121]

| Наименование показателя | Значение |
|--|-------------|
| Содержание групп С – О, моль | 1,7 (0,1)* |
| Содержание низкомолекулярных продуктов, % | 6,1 (0,1) |
| Содержание геля, % | 20 (0) |
| Разрушающее напряжение при растяжении, МПа | 10,5 (15,5) |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 75 (490) |
| Показатель текучести расплава, г/10 мин | 0,4 (2,0) |
| Водопоглощение за 24 часа, % | 1,1 (0,001) |
| <hr/> <p>* В скобках приведены значения для первичной полиэтиленовой пленки.</p> | |

При использовании вторичного полиэтилена возникает вопрос о сопоставимости его свойств со свойствами первичного полимера. Как показывает практика, подвергаются изменениям основные характеристики материала, такие как: плотность, степень кристалличности, молекулярная масса, степень разветвленности цепей и др. [123 – 130]. Попробуем разобраться в основных закономерностях, которым подчиняются такие изменения, и в возможностях их контроля.

1.5.1. Сопоставление свойств первичного и вторичного полиэтилена

В [130] была измерена степень кристалличности образцов первичного и вторичного полиэтиленов высокого давления (ПЭВД). В ходе исследований были получены следующие данные: степень кристалличности первичного и вторичного ПЭВД составляет 56 и 66% соответственно. Следует отметить, что значения плотности для первичного и вторичного ПЭВД – 0,93 и 0,96 г/см³ соответственно - хорошо согласуются с данными по степени их кристалличности.

Кроме того, были изучены [130] термомеханические свойства первичного и вторичного ПЭВД (рисунок 1.18). Повышение степени кристалличности

приводит к повышению температуры плавления вторичного ПЭВД и к существенному изменению механических свойств. Прочность и модуль упругости для вторичного ПЭВД существенно выше, чем для первичного. Для пленок первичного ПЭВД прочность при растяжении 12,5 МПа, модуль упругости 330 МПа, тогда как для вторичного ПЭВД прочность 22,7 МПа, модуль упругости – 950 МПа. В то же время относительное удлинение при разрыве для вторичного ПЭВД (5%) значительно ниже, чем для первичного (800%). Эти данные хорошо согласуются с данными из [125], где проведен сравнительный анализ физико-механических свойств первичного и вторичного полиэтиленов (таблица 1.10). Видно, что уровень показателей вторичного полиэтилена значительно ниже первичных ПЭВД и ПЭВД. Данную особенность можно объяснить процессами старения структурно-деструктивного характера, которым подвергаются изделия из полиэтилена в процессе эксплуатации под воздействием света и тепла. Немаловажную роль, кроме того, играет также процесс измельчения материала. Таким образом, измельченный вторичный полиэтилен представляет собой полимер, макромолекула которого в отличие от первичных ПЭВД и ПЭВД имеет более разветвленную структуру неупорядоченного характера, о чем свидетельствует (таблица 1.10) снижение физико-механических показателей.

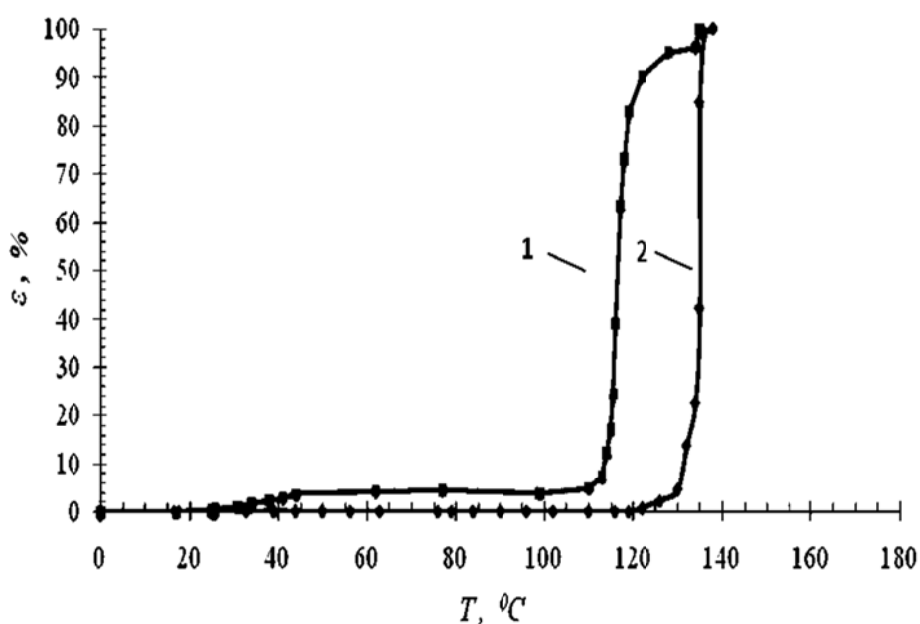


Рисунок 1.18. Термомеханические кривые для первичного (1) и для вторичного (2) полиэтилена высокого давления [130]

Таблица 1.10. Свойства первичного и вторичного полиэтилена [125]

| Свойства | ВПЭ | ПЭНД | ПЭВД |
|--------------------------------------|-----------|-------------|-----------|
| Плотность, кг/м ³ | 890 – 915 | 940 – 960 | 920 – 930 |
| Температура плавления, °С | 125 – 160 | 120 – 180 | 108 – 110 |
| Предел прочности при растяжении, МПа | 9,8 | 22 – 35 | 12 – 16 |
| Водопоглощение за 30 суток, % | 0,05 | 0,03 – 0,04 | 0,04 |

Вторичные полимеры испытывают не менее двух-трех циклов переработки, причем каждый цикл вызывает дополнительную деструкцию материала. Кроме того, часто для улучшения свойств композиций используют смеси из вторично переработанных и первичных материалов, что приводит к повторной переработке рекуперированных пластиков. Естественно, при многократной переработке полимерных материалов их свойства с увеличением числа циклов переработки постоянно ухудшаются [130].

Хорошо видно (таблица 1.11), что изменения механических свойств ПЭВП после 15 циклов переработки относительно невелики. Однако показатель текучести расплава и, следовательно, обрабатываемость материала меняются значительно.

Таблица 1.11. Изменение свойств ПЭВП после 15 циклов вторичной переработки [130]

| Свойство | Изменение свойства, % |
|------------------------------|-----------------------|
| Модуль упругости | -8,2 |
| Предел текучести | -3,0 |
| Удлинение | -20,7 |
| Ударная прочность (по Шарпи) | +12 |
| Показатель течения расплава | -60,5 |

При 3 – 4-кратной переработке наблюдается рост разрушающего напряжения при растяжении вторичного полиэтилена высокого давления (ВПЭВД). В то же время относительное удлинение при разрыве ВПЭВД линейно

снижается с увеличением кратности переработки с 6% до 4%. Твердость по Бринеллю вторичного полиэтилена монотонно увеличивается с ростом кратности переработки, в то же время удельная ударная вязкость ВПЭВД практически не зависит от нее (таблица 1.12) [130].

Таблица 1.12. Влияние кратности переработки на физико-механические свойства полиэтилена высокого давления [130]

| Наименование показателя. | Кратность переработки | | | | |
|--|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Разрушающее напряжение, МПа, при: | | | | | |
| растяжении | 29,00 | 33,02 | 35,90 | 35,03 | 34,15 |
| сжатии | 17,00 | 16,02 | 17,07 | 14,32 | 14,06 |
| изгибе | 22,70 | 23,82 | 22,48 | 24,95 | 22,25 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 6,00 | 5,22 | 4,98 | 4,50 | 4,20 |
| Твердость по Бринеллю, МПа | 34,50 | 34,88 | 35,76 | 37,91 | 37,03 |
| Удельная ударная вязкость кДж/м ² | 7,10 | 7,05 | 6,98 | 6,98 | 7,08 |

В таблице 1.13 проводится сравнение характеристик образцов бывшего в употреблении полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и исходного полимера. Хорошо видно, что большая часть свойств очень близка, что объясняется, по-видимому, кратковременным использованием ПЭВП и отсутствием существенной деструкции. Однако наблюдается расширение молекулярно-массового распределения, что, вероятно, является следствием некоторых изменений строения во время вторичной переработки. Кроме того, значительно изменяются модуль упругости и относительное удлинение при разрыве, а также у переработанного материала несколько выше прочность при растяжении [130].

Эти различия можно объяснить некоторой перестройкой структуры и морфологии полимера. Как правило, наблюдается изменение молекулярной массы (ММ) как в большую (вследствие ветвления цепи полимера), так и в меньшую (из-за разрывов цепей) сторону. Кроме того, могут проходить реакции сшивания,

которые сложно определить на фоне изменений ММ, однако они могут оказать существенное влияние на конечные свойства вторичного материала [124].

Таблица 1.13. Молекулярные и механические свойства исходного и вторично переработанного образца ПЭВП [124]

| Свойство | Исходный ПЭВП | Вторично переработанный ПЭВП |
|--|---------------|------------------------------|
| Модуль упругости, МПа | 596 | 640 |
| Прочность при растяжении, МПа | 33,7 | 34,2 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 69,7 | 36,9 |
| Ударная прочность, Н | 135 | 120 |
| Молекулярная масса | 236 100 | 238 600 |
| Полидисперсность | 7,47 | 7,94 |

Исходя из вышесказанного, можно сделать следующие выводы. Во-первых, для прогнозирования наиболее вероятных характеристик вторично переработанных пластмасс и, следовательно, для определения доступных сфер их применения, необходимо знать связь между свойствами материала и циклами переработки. Во-вторых, конечные свойства будут сильно зависеть от свойств рекуперированных материалов, от условий эксплуатации, характера переработки и ее условий [124]. Поэтому необходима предварительная оценка партий вторичного полиэтилена на возможность их использования для получения композиционных материалов. Однако критерии такой оценки не выяснены, что говорит о перспективности исследований в этом направлении.

1.5.2. Использование вторичного полиэтилена как основы для создания полимерных композиционных материалов

Хорошо известно, что в чистом виде полимеры используются довольно редко. Как уже было сказано, на их основе обычно создают композиционные

материалы, что позволяет в более широком диапазоне регулировать свойства и снижать себестоимость компаундов. Исключением не стали и вторичные полимеры. Однако, учитывая, что при вторичной переработке свойства материала все-таки могут значительно измениться, рассмотрим возможность практического применения вторичных полиолефинов в качестве основы ПКМ.

В [126] была исследована возможность модификации вторичного полиэтилена низкого давления (ВПЭНД) введением поверхностно-активных веществ (ПАВ). Были получены следующие результаты (таблица 1.14).

Таблица 1.14. Физико-механические свойства ВПЭНД + 2% ПАВ [126]

| Композиция | σ_p , МПа | ϵ_p , % | $\alpha_{уд}$, МПа |
|-------------|------------------|------------------|---------------------|
| ВПЭНД | 24 | 62 | 58 |
| ВПЭНД+2%ПАВ | 28 | 66 | 62 |

При введении ПАВ наблюдается улучшение механических и деформационных характеристик вторичного ПЭНД. Это можно объяснить тем, что ПАВ образует слой модификатора вокруг полиэтилена, который действует как демпфирующая пленка, имеющая более эластичные свойства по сравнению с матрицей. Благодаря этому слою снижаются внутренние напряжения и образуются активные функциональные группы, взаимодействующие с активными группами полимера [126].

Однако более интересно рассмотреть наполненные композиции на основе вторичных полиолефинов. В [127] исследован наполненный древесной мукой вторичный полиэтилен. Показано, что свойства композиций сильно зависят от времени и температуры смешения, а также от содержания наполнителя. Так, например, максимальная прочность на изгиб достигается при содержании древесной муки 40 масс. %. При увеличении содержания вторичного полиэтилена с 40 до 80 масс. % наблюдается рост водонепроницаемости. Также на свойства композиции влияет плотность наполнителя: при изменении плотности с 800 до 1000 кг/м³ значительно увеличивается прочность на изгиб и водонепроницаемость. Кроме того, положительное влияние на эти

характеристики композиции оказывает повышение температуры и времени смешения до 200 °С и 9,6 мин соответственно.

В [128] приведены исследования механических и технологических характеристик композиций на основе вторичного полиэтилена и отходов с производства волокон. При введении наполнителя для композиций с удовлетворительной текучестью (ПТР 0,7 – 1,5 г/10 мин) наблюдается некоторый рост прочности при растяжении и значительное повышение модуля упругости (в 3 – 7 раз), однако также увеличивается и водопоглощение композиций. При модифицировании наполненного материала диизоцианатами удается достичь улучшения всех свойств, в том числе и водонепроницаемости. Авторы объясняют этот эффект более сильной адгезией между матрицей и наполнителем. Например, при содержании 3 масс. % модификатора и 40 масс. % наполнителя прочность при растяжении увеличивается в 1,4 раза по сравнению с прочностью полимерной матрицы. Кроме того, ПТР композиции с 40 масс. % наполнителя – не ниже 2 г/10 мин, а водопоглощение – не более 4,5 масс. % при 23 °С.

Подобные исследования приведены в [35]. Методом электронной микроскопии изучена поверхность образцов композиционного материала. Наблюдается образование гладкой поверхности, что говорит о несовместимости полимерной матрицы (вторичного полиэтилена) и наполнителя (натуральных волокон). Из-за этого наполнитель «встраивается» в полимерную матрицу, вызывая образование микротрещин. Однако волокна не отрываются от объемной фазы полиэтилена; причем с уменьшением их размера увеличивается прочность скрепления наполнителя с вторичным полиэтиленом. За счет этого волокна оказывают усиливающее действие на матрицу полимера. Следует, однако, отметить, что наибольшую прочность при растяжении дают композиции с малым (всего 5 масс. %) содержанием наполнителя. Дальнейшее увеличение доли наполнителя отрицательно сказывается на прочностных свойствах материала. К тому же, текучесть композиции резко уменьшается с увеличением содержания наполнителя.

В [5] исследованы наполненные органическими наполнителями композиции на основе вторичного ПЭ. Показано, что для достижения оптимальных характеристик материала необходимо обеспечить адгезию между полярным наполнителем и неполярной полимерной матрицей за счет поверхностной модификации наполнителя. Прочность при разрыве композиции увеличивается при введении наполнителя тем больше, чем меньше размер его частиц, причем для модифицированного поверхностно-активными веществами (ПАВ) наполнителя прочность выше, чем для немодифицированного. С помощью электронного микроскопа доказано более равномерное распределение и меньшее агрегирование обработанного ПАВ наполнителя.

Интересны также исследования, приведенные в [45]. Показано, что из-за разной полярности вторичного полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и органического наполнителя происходит его агломерация, что ухудшает деформационно-прочностные характеристики материала. Отмечено, что для получения качественной композиции необходимо обеспечить хорошую адгезию между двумя фазами. Гидрофильность наполнителя приводит к его агломерации в матрице полимера, что вызывает образование трещин и пустот, а также закономерное уменьшение прочности композиции.

В [129] исследуются свойства композиции на основе ПЭНП и ядер кокоса с содержанием наполнителя 5 – 25%. Твердость композиции увеличивается, тогда как прочность при растяжении, относительное удлинение и модуль упругости уменьшаются. Исследования методом электронной микроскопии показывают слабую адгезию между полимерной матрицей и наполнителем, что объясняет ухудшение механических характеристик материала.

В [127] исследованы композиты на основе вторичного полимера и отходов с производства древесины. Отмечено, что химическая природа древесины и полиэтилена имеет существенные различия, из чего следует их малая совместимость и низкая вероятность их химического взаимодействия. С целью улучшения совместимости наполнителя и полимерной матрицы предложено использовать третий компонент – этилен-пропиленовый каучук (СКЭПТ). В ходе

исследований найден оптимальный состав композиции, при котором наблюдаются максимальные значения предела прочности при растяжении, а также наименьшие значения водопоглощения и набухания: вторичный полиэтилен – 41 – 48 масс. %; древесные частицы – 49 – 55 масс. %; СКЭПТ – 3 – 4 масс. %.

Подобные исследования приведены в [131]. Здесь отмечено, что помимо химического состава композиции важную роль играют режимы переработки: давление, температура, время. Так, например, прочность при растяжении увеличивается с повышением температуры прессования, уменьшается с увеличением времени прессования и проходит через максимум в зависимости от давления прессования. Отмечено, что самое большое влияние на свойства композита оказывает температура переработки. По совокупности характеристик был предложен следующий режим прессования: температура 180 °С, время 7 минут и давление прессования 40 кг/см².

Таким образом, использование вторичных материалов постепенно получает широкое распространение. Однако на данный момент такие композиты используют, в основном, в малоответственных областях из-за недостаточного уровня механических и, прежде всего, деформационных свойств. Кроме того, есть сложности с отбором партий вторичного материала и оценки его качества. Поэтому разработка методики оценки качества различных партий вторичного полиэтилена приобретает особую актуальность.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Основой для разработки наполненных композиций послужили полиэтилены высокого давления марок ПЭВД 10803-020 (ПЭ-108) и ПЭВД 15813-020 (ПЭ-158), основные свойства которых приведены в **таблице 2.1**.

Таблица 2.1. Характеристики ПЭВД 10803-020 и ПЭВД 15813-020

| Наименование показателя | ПЭВД 15813-020 | ПЭВД 10803-020 |
|--|-------------------|-------------------|
| Плотность, г/см ³ | 0,919 | 0,9185 |
| ПТР, г/10 мин, T = 190 °С, 2,16 кг | 1,5 – 2,5 | 1,7 – 2,3 |
| Прочность при разрыве, МПа, не менее | 11,3 | 12,5 |
| Относительное удлинение при разрыве, %, не менее | 600 | 550 |

В качестве наполнителей использовали мел различных марок: М-60, ММСТ-10, ЮКАЛ 15С, а также гидроксиды алюминия и магния и тальк. Основные характеристики наполнителей приведены в **таблицах 2.2, 2.5, 2.6, 2.7**.

В качестве сополимеров-модификаторов использовали сополимеры этилена различного химического строения. Основные характеристики сополимеров приведены в **таблицах 2.3, 2.4**.

Таблица 2.2. Характеристики различных марок мела

| Наименование показателя | Марки мела | | |
|--|------------|---------|----------|
| | М-60 | ММСТ-10 | ЮКАЛ 15С |
| Содержание CaCO ₃ +MgCO ₃ , %, не менее | 98,5 | 98,5 | 99 |
| Нерастворимый в HCl остаток, %, не более | 0,8 | 0,8 | 0,1 |
| Содержание Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ ,%, не более | 0,2 | 0,3 | 0,06 |
| Содержание Fe ₂ O ₃ ,%, не более | 0,1 | 0,2 | 0,01 |
| Средний размер частиц, мкм | 10 | 10 | 2,9 |
| Массовая доля влаги, %, не более | 0,3 | 0,3 | 0,2 |

Таблица 2.3. Характеристики сополимеров этилена

| Сополимер | Доля винилацетата, масс. % | Доля этилена, масс. % | ПТР, г/10мин (190 °С, 2,16 кг) | Вязкость по Муни, (125°С) | Прочность при разрыве, МПа, не менее | Относительное удлинение при разрыве, %, не менее |
|---|----------------------------------|-----------------------------|---|---------------------------------|--|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Сополимер этилена и винилацетата (ВА) СЭВА 11306-075 | 10,0 – 14,0 | 86,0 – 90,0 | 5,0 – 10,0 | – | 9,8 | 600 |
| Сополимер этилена и ВА СЭВА 11507-070 | 21,0 – 24,0 | 76,0 – 79,0 | 4,5 – 10,0 (125 °С) | – | 4,9 | 650 |
| Сополимер этилена с малеиновым ангидридом (МА); марка 8002 | – | 99,0 | 25 | – | – | 2 000 |
| Сополимер ЭВА с МА; марка 2113 | 28 | 71,2 | 12 – 20 | – | 14,0 | 1 500 |
| Сополимер этилена и бутилакрилата (СЭБА); марка Lucofin 1400MN | – | 83 | 7 | – | 17 | 800 |
| Линейный полиэтилен низкой плотности (сополимер этилена и 1-бутена); марка Sabic 318BJ | – | – | 2,8 | – | 13 | 710 |

Окончание таблицы 2.3

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---------|-----|---------|------|-------|
| Линейный полиэтилен низкой плотности (сополимер этилена и 1-октена); марка Queo 8201 | – | – | 1,1 | – | 18 | 750 |
| Сополимер этилена и пропилена Vistalon-404 | – | 44,5 | – | 28 | 0,15 | 2 000 |
| Сополимер этилена и пропилена Vistalon 1703 P | – | 76,8 | – | 25 | 2,8 | 600 |
| Сополимер этилена и пропилена Vistalon 7001 | – | 73,0 | – | 60 | – | – |
| Сополимер этилена и пропилена Suprene 501 A | – | 53 | – | 30 | 0,1 | 800 |
| Сополимер этилена и пропилена Suprene 6090 F (50% масла) | – | 70 | – | 55 | – | 1 500 |
| Сополимер этилена и пропилена Suprene 5206 F | – | 60 | – | 81 – 90 | – | 1 900 |
| Сополимер этилена и пропилена СКЭПТ-40 (13030) | – | 60 – 67 | – | 25 | 18,0 | 350 |
| Сополимер этилена и пропилена СКЭПТ-50 (14440) | – | 60 – 67 | – | 29 | 19,0 | 350 |

Таблица 2.4. Характеристики парафинового воска

| Наименование показателя | Значение |
|--|-----------|
| Плотность при 20°C, г/см ³ , не менее | 0,810 |
| Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с, в пределах | 4,5 – 7,5 |
| Показатель преломления при 70°C, не более | 1,4600 |
| Температура плавления, °С, не менее | 55 |
| Массовая доля механических примесей, %, не более | 0,006 |
| Массовая доля воды, % | следы |

Таблица 2.5. Характеристики гидроксида алюминия

| Наименование показателя | Значение |
|--|-------------|
| Массовая доля диоксида кремния (SiO ₂), в %, не более | 0,08 |
| Массовая доля оксида железа, (Fe ₂ O ₃), в %, не более | 0,02 |
| Массовая доля суммы оксидов натрия (Na ₂ O) и калия (K ₂ O) в пересчете на оксид натрия (Na ₂ O), в %, не более | 0,4 |
| Массовая доля влаги, %, не более | 15 |
| Потери массы при прокаливании, % | 34,0 – 34,8 |

Таблица 2.6. Характеристики гидроксида магния

| Наименование показателя | Значение |
|--|-------------|
| Массовая доля гидроксида магния, %, не менее | 97,0 |
| Массовая доля летучих веществ при температуре 105 °С, %, не более | 0,3 |
| Массовая доля железа в пересчете на оксид железа (Fe ₂ O ₃), %, не более | 0,01 |
| Массовая доля кальция в пересчете на оксид кальция (CaO), %, не более | 0,20 |
| Массовая доля хлоридов, %, не более | 0,10 |
| Массовая доля сульфатов, %, не более | 0,20 |
| Массовая доля алюминия в пересчете на триоксид алюминия (Al ₂ O ₃), %, не более | 0,10 |
| Массовая доля потерь при прокаливании при температуре 1000 °С, % | 30,0 – 33,0 |

Таблица 2.7. Характеристики талька

| Наименование показателя | Значение |
|--|----------|
| Массовая доля соединений железа, растворимых в соляной кислоте, в пересчете на оксид железа (Fe ₂ O ₃), %, не более | 0,5 |
| Массовая доля железа, извлекаемого магнитом, %, не более | 0,02 |
| Массовая доля прокаленного, нерастворимого в соляной кислоте остатка, %, не менее | 90 |
| Массовая доля водорастворимых веществ, %, не более | 0,2 |
| Массовая доля Cl ⁻ в водной вытяжке, %, не более | 0,01 |
| Массовая доля SO ₄ ²⁻ в водной вытяжке, %, не более | 0,01 |
| Массовая доля закиси марганца MnO, %, не более | 0,01 |
| Массовая доля меди (Cu), %, не более | 0,003 |
| Потеря массы при прокаливании, %, не более | 7 |
| Массовая доля влаги, %, не более | 0,5 |

Для модифицирования наполненных композиций использовали различные партии стеарата кальция, стеариновой и пальмитиновой кислоты. Свойства модификаторов приведены в **таблицах 2.8, 2.9, 2.10**.

Таблица 2.8. Характеристики стеарата кальция

| Наименование показателя | Значение |
|--|-----------|
| Массовая доля кальция, %, в пределах | 5,8 – 7,0 |
| Массовая доля кальция стеарата, %, не менее | 98 |
| Массовая доля воды, %, не более | 4,0 |
| Кислотное число, %, не более | 0,5 |
| Температура плавления, °С, в пределах | 130 – 150 |
| Удельная электрическая проводимость водной вытяжки, См/м, не более | 0,04 |
| Остаток при просеве через сито с сеткой 0315, %, не более | 0,5 |

Таблица 2.9. Характеристики стеарина

| Наименование показателя | Значение |
|---|-----------------|
| Внешний вид | Хлопья, порошок |
| Йодное число, г. I ₂ / 100 г, не более | 32 |
| Массовая доля неомыляемых веществ, %, не более | 0,7 |
| Температура застывания, °С, не ниже | 53,0 |
| Кислотное число, мг КОН/г | 192 – 210 |
| Число омыления, мг КОН/ г | 194 – 213 |
| Массовая доля влаги, %, не более | 0,2 |
| Массовая доля золы, %, не более | 0,02 |

Таблица 2.10. Характеристики пальмитиновой кислоты

| Наименование показателя | Значение |
|--|-----------|
| Температура плавления, °С, в пределах | 50 – 62 |
| Кислотное число, мг КОН/г | 209 – 220 |
| Число омыления, мг КОН/ г | 209 – 223 |
| Остаток после прокаливания, %, не более | 0,5 |
| Йодное число, г I ₂ / 100 г, не более | 4 |

Для термической стабилизации полимерных композиций были использованы следующие продукты: Irganox PS-802 и Irganox 1010. Характеристики стабилизаторов приведены в **таблице 2.11.**

Таблица 2.11. Характеристики стабилизаторов

| Наименование показателя | Значение | |
|--|---------------------|--------------------|
| | Irganox PS-802 | Irganox 1010 |
| Температура плавления, °С | 64 – 67 | 110 – 125 |
| Температура вспышки, °С | 257 | 297 |
| Давление насыщенного пара (20 °С), Па | $6,6 \cdot 10^{-6}$ | $7 \cdot 10^{-10}$ |
| Насыпная плотность, г/л | 400 – 450 | 530 – 630 |

2.2. Методы исследования

2.2.1. Приготовление композиций и изготовление образцов

Полимерные наполненные композиции получали путем смешения компонентов в лопастном смесителе СЛ-4 типа Бенбери при температуре 165 – 170 °С в течение 40 – 50 минут. Прессование композиций проводилось при температуре 170 °С. Из полученных пластин фигурным ножом вырубались образцы для испытаний. Содержание добавок (%) рассчитывалось на 100 масс. ч. композиции.

2.2.2 Определение показателей структурно - механических свойств

Физико-механические характеристики определяли на приборе СМПП-РХТУ при постоянной скорости нагружения в ступенчатом режиме. Лопатки образцов вырубали фигурным ножом. Испытания проводили при комнатной температуре с шагом приращения нагрузки 0,02 – 0,1 от σ_p каждые 15 секунд вплоть до разрушения образца. Оценивали изменение числа делений шкалы под воздействием нагрузки. Прочность при разрыве σ_p и относительное удлинение при разрыве ε_p рассчитывали по следующим формулам:

$$\sigma_p = \frac{K_\sigma \times P}{100 \times a \times b};$$

$$\varepsilon_p = \frac{N \times K_\varepsilon}{L_0},$$

где a , b и L_0 - начальные толщина, ширина и длина образца, мм; P – нагрузка, г; N – число делений прибора; K_σ – передаточный коэффициент; K_ε – константа прибора.

Термомеханические испытания образцов проводили при заданном напряжении ($\sigma = 0,5$ МПа). При непрерывном действии нагрузки P :

$$P = \frac{\sigma \times a \times b \times 100}{K_\sigma}$$

оценивали изменение числа делений шкалы при скорости изменения температуры (T) 5 ± 2 °C/мин. Затем рассчитывали относительное удлинение ε_p и получали термомеханические кривые $\varepsilon_p = f(T)$.

2.2.3. Метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК)

Для исследований теплофизических характеристик образцов и взаимодействия стеарата кальция со стеариновой кислотой использовали метод ДСК. Испытания образцов исследуемых материалов массой 15 – 20 мг проводили на дифференциальном сканирующем микрокалориметре DSC822e фирмы METTLER в атмосфере азота в 3-х режимах:

1. Динамический режим нагрева в интервале температур $0 \div 150$ °C со скоростью 10 °C /мин.
2. Тройной режим: нагрев от 0 до 150 °C – охлаждение от 150 до 20 °C – повторный нагрев от 20 до 150 °C со скоростью нагрева (охлаждения) 10 °C /мин.
3. Изотермический режим. Температура испытания составляла $100, 120, 140, 160, 180$ °C.

По диаграмме ДСК определяли температуру (T) и энтальпию (ΔH) плавления. В случае многократного сканирования для определения данных характеристик использовали термограмму, полученную после повторного нагрева.

2.2.4. Инфракрасная спектроскопия

Метод инфракрасной спектроскопии (ИК) использовался в работе для анализа химического состава модифицирующих добавок, а также контроля изменений химического состава модификатора при взаимодействии его компонентов. Оптическая плотность и площадь полос поглощения определялись с помощью ИК-Фурье спектрометра средней области инфракрасного спектра Thermo Nicolet 360 FT IR на стеклах из KBr диаметром 50 мм. Спектры снимали при температуре $20 - 25$ °C в диапазоне длин волн $400 - 4000$ см^{-1} в отраженном свете методом неполного внутреннего отражения.

Обработку проводили с использованием пакета стандартных программ «EZ OMNIC». Экспертную оценку и сравнительный анализ выполнялся с использованием следующих баз данных: Aldrich Condensed Phase Sample Library, Aldrich FT-IR Collection ed.II, Aldrich Polymers, Coating Technology, Hummel Polymer and Additives, Polymer Additives and Plasticizers, Polymer EIM&EIL, Sprouse Polymer by ATR, The Nicolet Oil Library 3.1.

2.2.5. Методика определения показателя текучести расплава

Оценку показателя текучести расплава (ПТР) осуществляли с помощью капиллярного вискозиметра ИИРТ-М2 согласно ГОСТ 11645-73. Температура испытания составляла 175 °С, масса грузов – 7,5 кг. Показатель текучести расплава (ПТР) определялся по массе расплава полимера (г), истекаемого за 10 минут через капилляр вискозиметра.

2.2.6. Методика определения технологических характеристик наполненных композиций в условиях экструзии

Переработку композиции проводили на двухшнековом экструдере – компаундере ZSC 25/44 D фирмы «WEMEX» в CHEMNITZ UNIVERSITY of TECHNOLOGY при начальной температуре 150 °С и частоте вращения шнеков 300, 500 и 700 мин⁻¹. При этом определяли значения тока нагрузки на валу двигателя, температуру и давление расплава в головке экструдера. Подробная схема переработки наполненной композиции на двухшнековом экструдере приведена в **Приложении А**. Зависимости вязкости от скорости сдвига оценивали на вискозиметре типа Rabinowisch.

2.2.7. Метод рентгеноструктурного анализа

Определение межплоскостных расстояний и доли аморфной фазы в композиционных материалах проводили методом рентгеноструктурного анализа (РСА) с использованием рентгеновского дифрактометра Empyrean фирмы PANalytical (на базе ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ). Испытания проводили при

монохроматическом излучении CuK_α (длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 0,154$ нм) на никелевом фильтре. Напряжение на трубке составило 40 кВ, сила тока 30 мА. Образцы сканировали в диапазоне углов рассеяния 2θ : $1 - 70^\circ$ с шагом $0,50$ град/мин. Расшифровку полученных рентгенограмм проводили с помощью программного обеспечения X'Pert SOFTWARE.

Межплоскостные расстояния (d) и долю аморфной фазы (φ) в исходном полимере (ПЭ-108), в наполненном материале (ПЭ-108 + 50 масс. % мела) и в модифицированной наполненной композиции (ПЭ-108 + 50 масс. % мела + 2 масс.% CaSt_2 + 1 масс. % St) рассчитывали на основании данных РСА в диапазоне углов $14 - 30^\circ$ по следующим уравнениям:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta};$$

$$\varphi = \frac{\sum A_i}{\sum A_n},$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, A_i – площадь аморфный пиков, A_n – площадь всех пиков.

2.2.8. Метод рентгенофазового анализа

Фазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометрах ДРОН-3М (Россия) на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева и «Ultima IV» фирмы «Rigaku» (Япония) на базе экспериментально-криминалистического центра прокуратуры РФ в диапазоне углов рассеяния 2θ : $1 - 60^\circ$ и $1 - 75^\circ$ соответственно. Для расшифровки результатов измерений использовали программное обеспечение RDPW/DRON (для прибора ДРОН-3М) и программный пакет PDXL «Rigaku» по базе данных PDF-2 (для прибора «Ultima IV»).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С увеличением содержания мела в смеси с ПЭ-108 до 60 масс. % уменьшается прочность и резко снижается разрывная деформация (рисунок 3.1).

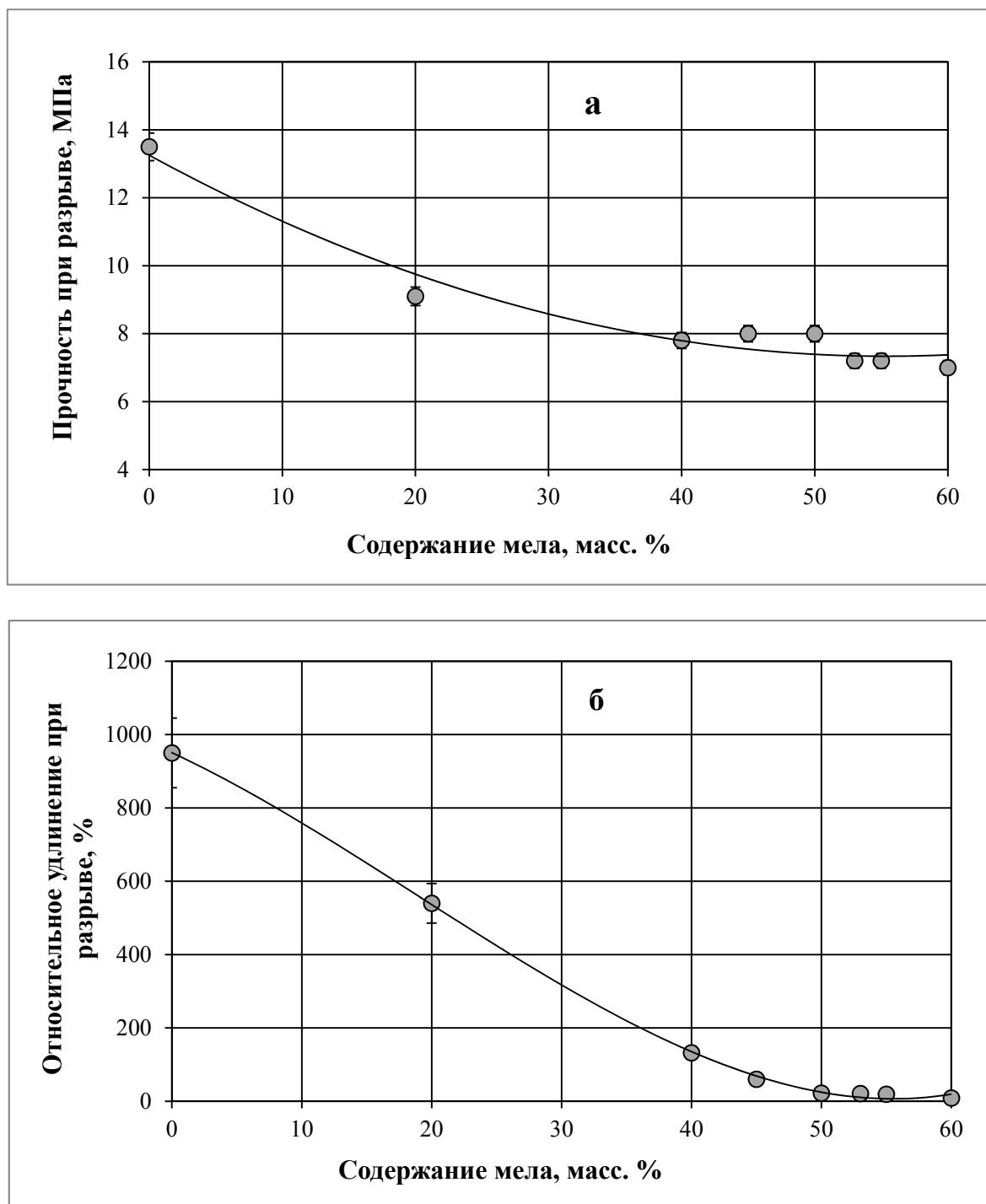


Рисунок 3.1. Зависимости прочности (а) и разрывной деформации (б) от содержания мела в композиции с ПЭ-108

Однако с точки зрения сырьевой себестоимости (**рисунок 3.2**) наиболее выгодным является применение высоконаполненных композиций (более 50 масс. % наполнения), при котором относительное удлинение всего 10 – 20%, что не удовлетворяет требованиям ТУ [13].

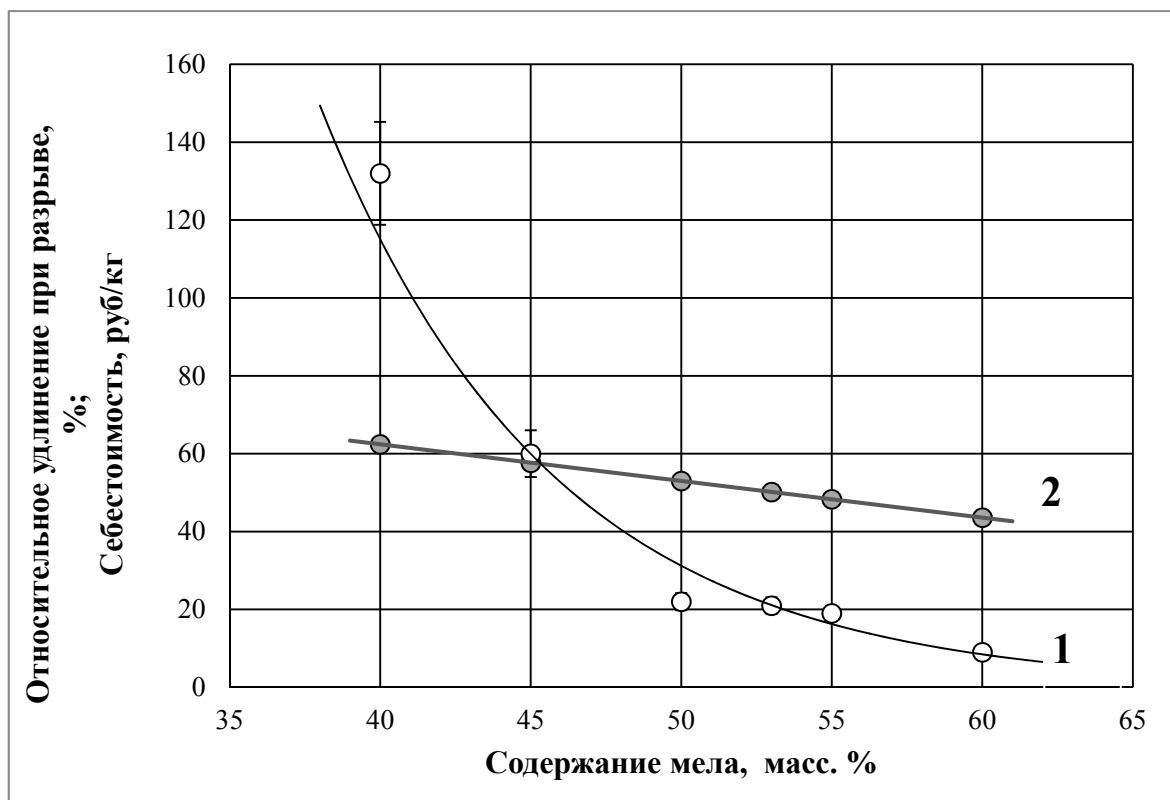


Рисунок 3.2. Зависимости разрывной деформации (1) и сырьевой себестоимости (2) от содержания мела в композиции с ПЭ-108

Известно, что для улучшения механических свойств наполненных композиций на основе полиолефинов в их состав иногда вводят небольшое количество (до 10 масс. %) сополимеров этилена различного химического строения. В связи с этим целесообразно было исследовать влияние полимерных модифицирующих добавок на структурно-механические характеристики высоконаполненных полиолефиновых композиций.

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

При выборе модификаторов использовали полимеры (сополимеры, каучуки), сходные по химическому строению с полиэтиленом и отличающиеся друг от друга по величине энтальпии плавления. С учетом того, что значения энтальпии плавления (ΔH), определенные методом ДСК, пропорциональны степени кристалличности, рассчитанной методом рентгеноструктурного анализа (РСА) [11, 37, 57, 132, 133], для характеристики кристаллической структуры исходных полимеров-модификаторов и наполненных композиций использовали значения энтальпии плавления.

В качестве модификаторов использовали:

- сополимеры этилена с винилацетатом: СЭВА-113 (10 – 14 масс. % ВА) и СЭВА-115 (21 – 24 масс. % ВА);
- сополимер этилена с бутилакрилатом – СЭБА (марка Lucofin 1400MN);
- сополимер этилена с малеиновым ангидридом (марка 8002);
- тройной сополимер этилена, винилацетата и малеинового ангидрида (марка 2113);
- парафиновый воск Par.Wax;
- линейный полиэтилен низкой плотности – сополимер этилена и 1-бутена (LLDPE бутен С4, марка Sabic 318BJ);
- линейный полиэтилен низкой плотности – сополимер этилена и 1-октена (LLDPE октен С8, марка Queo 8201);
- сополимеры этилена с пропиленом (СКЭПТ) с различным содержанием этилена производства России и зарубежных марок Vistalon и Suprene, отличающиеся значением вязкости по Муни (M).

Характеристики исходных полимеров и наполненных композиций приведены в **таблице 3.1**. Диаграммы ДСК исходных полимеров-модификаторов и наполненных 50 масс. % мела композиций приведены в **Приложениях Б и В**.

Таблица 3.1. Данные ДСК и механические свойства исходных полимеров и наполненных композиций с 50 масс. % мела

| Полимер | Характеристики полимера | | | | | Характеристики композиции с 50 масс. % мела | | | |
|-------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------|---------------------|---------------------|--|-------------------|---------------------|---------------------|
| | ПТР, г/10 мин | $\Delta H_{пол}$, Дж/г | T_{max} , °С | σ_p , МПа | ϵ_p , % | $\Delta H_{комп}$, Дж/г | T_{max} , °С | σ_p , МПа | ϵ_p , % |
| ПЭ-108 | 2 | 130,6 | 106 | 15,0 | 860 | 59,7 | 106 | 8,0 | 22 |
| LLDPE бутен С4 | 2,8 | 126,3 | 125 | 18,0 | 900 | 66,5 | 123 | 7,8 | 54 |
| СЭВА-113 | 7 | 79,9 | 90 | 15,8 | 1 650 | 38,6 | 92 | 8,4 | 380 |
| СЭБА | 7 | 76,7 | 97 | 17,4 | 850 | 37,6 | 96 | 9,2 | 202 |
| СЭВА-115 | 8 | 48,1 | 80 | 13,5 | 870 | 27,5 | 80 | 9,5 | 575 |
| 2113 | 12 | 40,0 | 48; 122 | 15,7 | 1 670 | 19,4 | 40; 120 | 11,6 | 1 080 |
| LLDPE октен С8 | 1 | 32,7 | 49 | 21 | ~2 000 | 12,7 | 43 | 14,5 | 1 200 |

Между значениями энтальпии плавления исходных полимеров и полимеров в наполненных композициях существует закономерная корреляционная связь (**рисунок 3.3**). Угловой коэффициент зависимости близок к значению 0,5, то есть наполнитель (мел) не оказывает существенного влияния на параметры кристаллической структуры полимера. Об этом же свидетельствует незначительное изменение температуры максимума плавления (T_{max}) наполненных композиций по сравнению с исходными полимерами (**таблица 3.1**).

Установлена связь между значениями энтальпии плавления полимера и механическими свойствами наполненных композиций (50 масс. % мела) на их основе. С увеличением энтальпии плавления от 13 до 67 Дж/г прочность снижается в два раза, а относительное удлинение – почти в 60 раз (**таблица 3.1, рисунок 3.4**). Это свидетельствует о том, что для достижения удовлетворительных механических

свойств высоконаполненных полиолефиновых композиций действительно необходимо стремиться к аморфизации полимерной основы, например, за счет введения небольшого количества сополимеров этилена (10 масс. %) с меньшей степенью кристалличности.

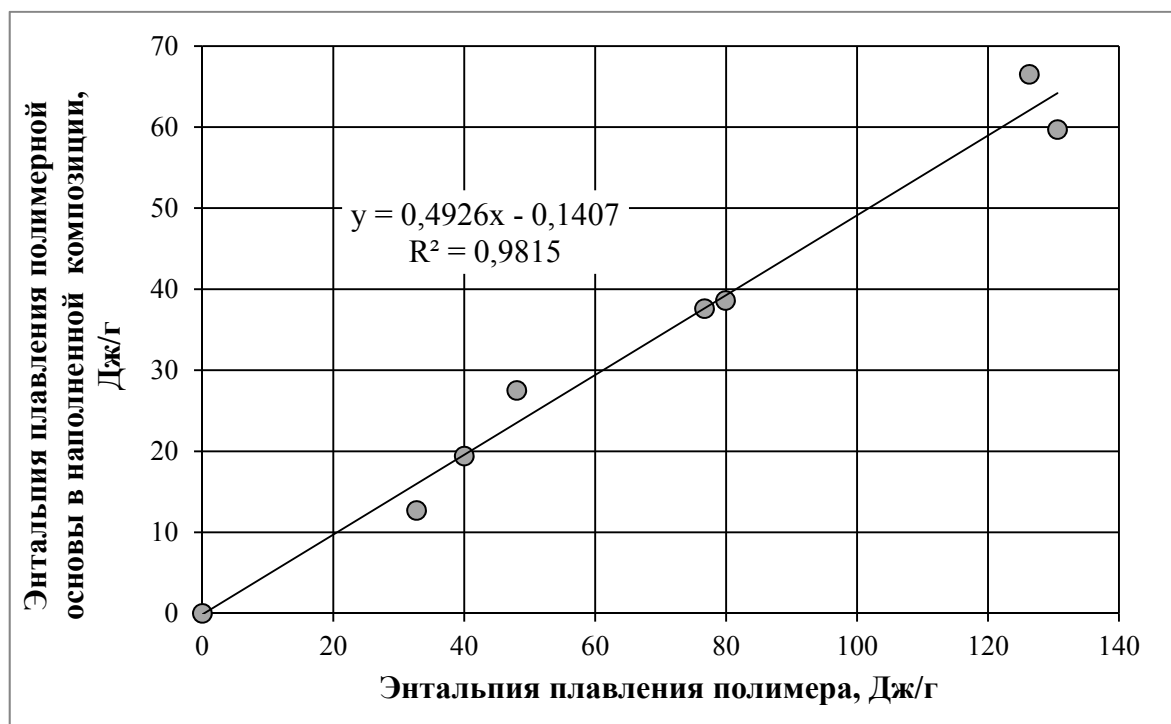


Рисунок 3.3. Корреляционная зависимость между энтальпиями плавления полимеров в исходных и наполненных композициях

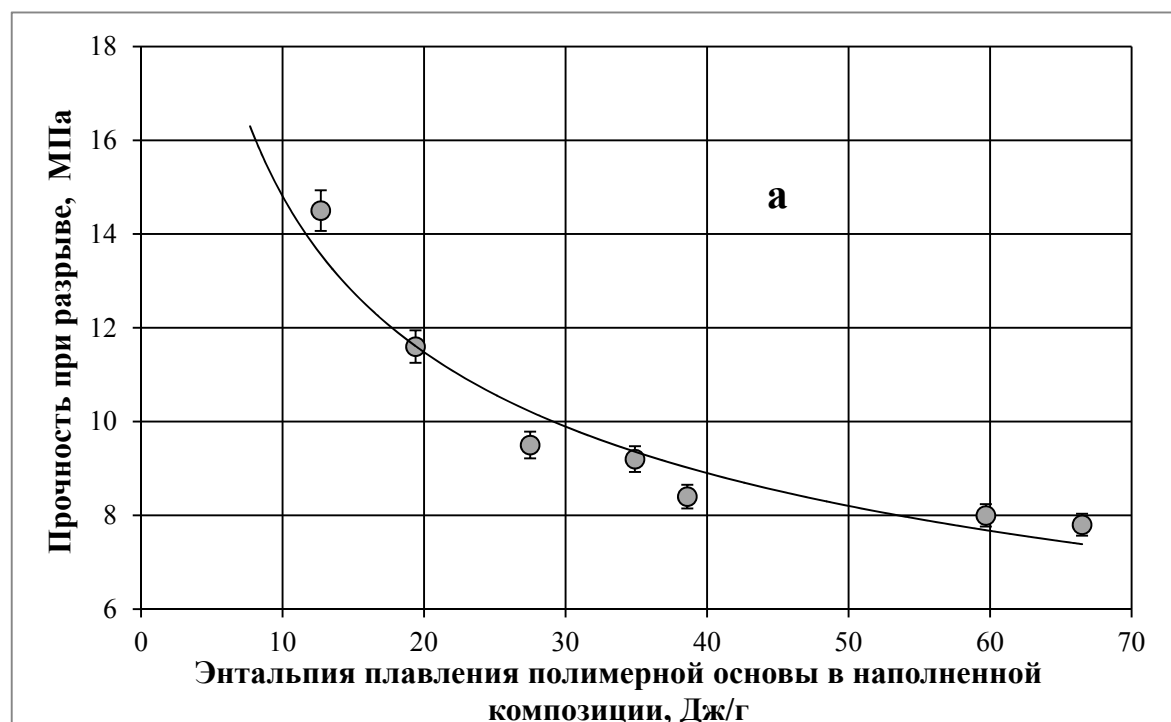




Рисунок 3.4. Зависимости прочности (а) и разрывной деформации (б) композиций с 50 масс. % мела от энтальпии плавления полимеров в наполненных композициях

Характеристики композиций на основе ПЭ-108, модифицированных 10 масс. % сополимеров (каучуков), приведены в **таблице 3.2**. Диаграммы ДСК наполненных и модифицированных композиций приведены в **Приложении Г**. Энтальпия плавления (и, как следствие, степень кристалличности) используемых сополимеров и особенно каучуков (**таблица 3.2**) значительно меньше по сравнению с исходным ПЭ-108.

С уменьшением энтальпии плавления (ΔH) сополимеров наблюдается тенденция к снижению ΔH полимерной основы наполненной и модифицированной композиции. Однако это снижение не столь значительно от 60 Дж/г для индивидуального ПЭ-108 до 45 – 55 Дж/г для композиции с 10 масс. % сополимеров (**таблица 3.2, рисунок 3.5**).

В общем случае с уменьшением энтальпии плавления действительно наблюдается тенденция к росту относительного удлинения при разрыве наполненных композиций (**рисунок 3.6 б**).

Таблица 3.2. Характеристики наполненных композиций (50 масс. % мел) на основе ПЭ-108, модифицированных 10 масс. % сополимеров (каучуков)

| Полимер-модификатор | Характеристики сополимера, каучука | | | Характеристики наполненной композиции (50 масс. % мела) | | | |
|------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|---|--|------------------|------------------|
| | ПТР, г/10 мин (190 °С, 2,16 кг) | Вязкость по Муни (M), у.е.(125 °С) | $\Delta H_{пол}$, Дж/г | $\Delta H_{комп}$, Дж/г | $M/\Delta H_{комп}$, (Дж/г) ⁻¹ | σ_p , МПа | ϵ_p , % |
| Полимеры (сополимеры) | | | | | | | |
| Par. Wax | – | 1 | 168,0 | 56,9 | 0,018 | 6,8 | 12 |
| 8002 | – | 2 | 118,4 | 53,4 | 0,037 | 7,8 | 14 |
| LLDPE бутен С4 | 2,8 | 10 | 126,3 | 59 | 0,169 | 6,8 | 54 |
| СЭВА-113 | 7 | 5 | 79,9 | 57,7 | 0,087 | 8,5 | 35 |
| СЭВА | 7 | 5 | 76,7 | 54,8 | 0,091 | 7,2 | 45 |
| СЭВА-115 | 8 | 4 | 48,1 | 53,8 | 0,074 | 9,7 | 52 |
| 2113 | 12 | 4 | 40,0 | 48,8 | 0,082 | 10,8 | 85 |
| Каучуки | | | | | | | |
| Vistalon 1703 | – | 25 | 42,4 | 53,4 | 0,469 | 6,5 | 88 |
| Vistalon 404 | – | 28 | 0,67 | 49,4 | 0,567 | 6,4 | 130 |
| Suprene 501A | – | 30 | 0,99 | 50,0 | 0,600 | 5,9 | 112 |
| Suprene 6090F | – | 55 | 2,43 | 45,5 | 1,209 | 7,8 | 178 |
| Suprene 5206F | – | 85 | 1,58 | 50,9 | 1,670 | 7,2 | 340 |
| СКЭПТ-40 | – | 25 | 0,27 | 47,5 | 0,526 | 7,4 | 114 |
| СКЭПТ-50 | – | 29 | 0,16 | 50,0 | 0,580 | 7 | 120 |

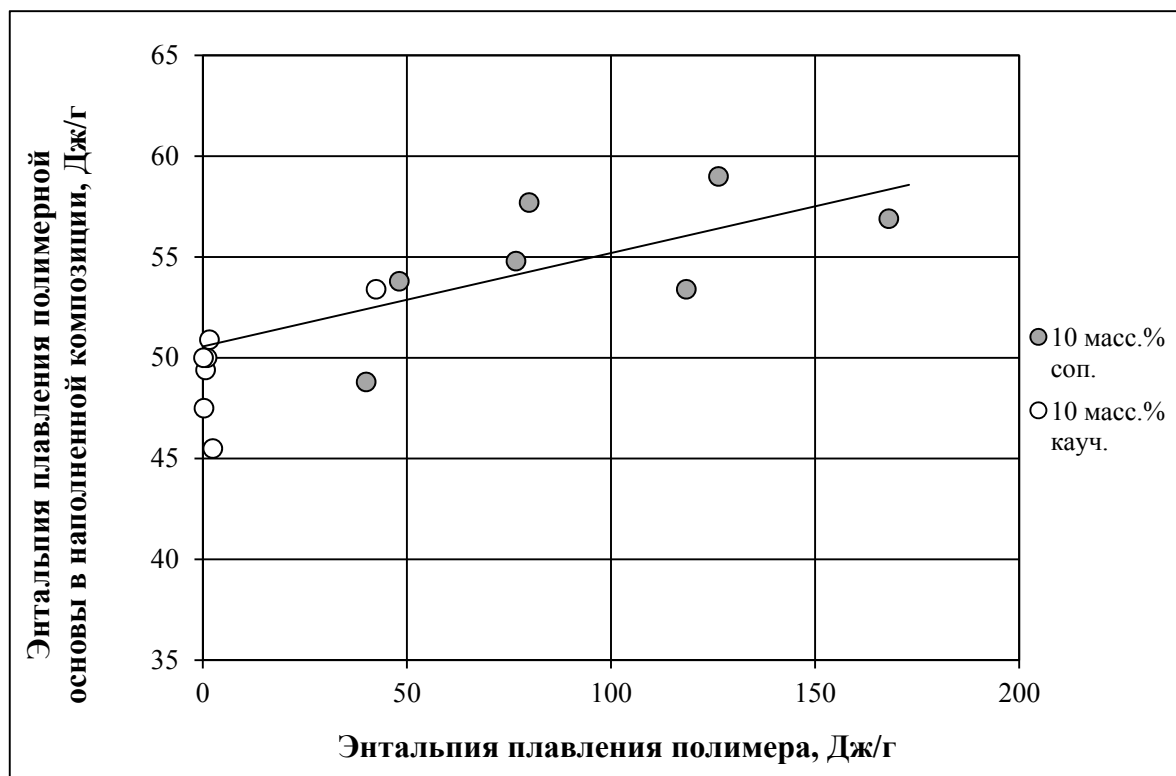
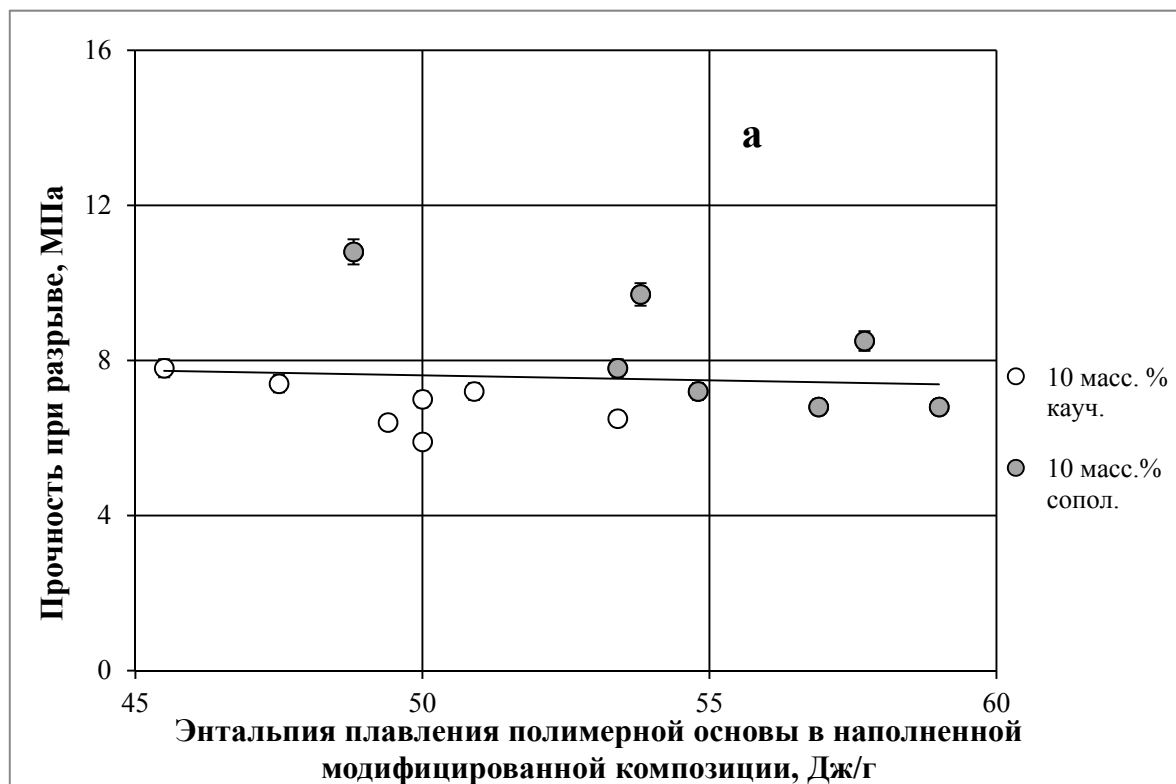


Рисунок 3.5. Корреляционная зависимость между значениями энтальпий плавления наполненных модифицированных композиций (ПЭ-108, 10 масс. % сополимеров, мел – 50 масс. %) и сополимеров-модификаторов



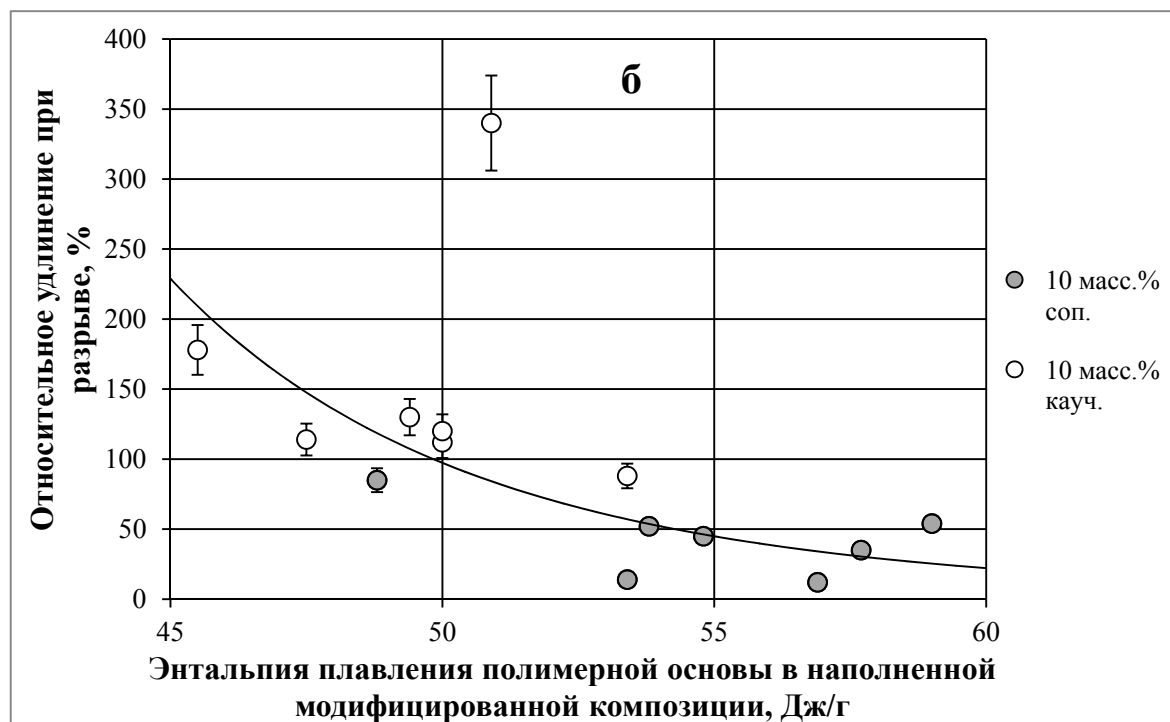


Рисунок 3.6. Влияние энтальпии плавления полимерной основы в наполненной композиции, модифицированной 10 масс. % сополимеров и каучуков СКЭПТ на прочность (а) и относительное удлинение при разрыве (б)

Однако для всей совокупности данных, особенно для композиций на основе ПЭ – СКЭПТ в области $\Delta H \sim 50$ Дж/г, наблюдается существенный разброс значений. Это означает, что степень аморфизации структуры ПЭ, очевидно, не является единственным показателем, определяющим свойства наполненных композиций. Разброс показателей может быть связан также с отличиями сополимеров-модификаторов и каучуков по величине молекулярной массы. Известно, что в общем случае повышение молекулярной массы полимера должно приводить к увеличению его относительного удлинения. Если для сополимеров-модификаторов косвенным показателем, характеризующим молекулярную массу, является показатель текучести расплава (ПТР), то для каучуков СКЭПТ таким показателем является величина вязкости по Муни (M). Одновременное определение ПТР и вязкости по Муни иногда проводится для полимеров, обладающих свойствами каучуков, в частности, для линейных полиэтиленов низкой плотности (сополимеры этилена и 1-бутена), выпускаемых фирмой «SABIC» [134]. Зависимость вязкости по Муни от величины ПТР по данным [134] приведена на рисунке 3.7.

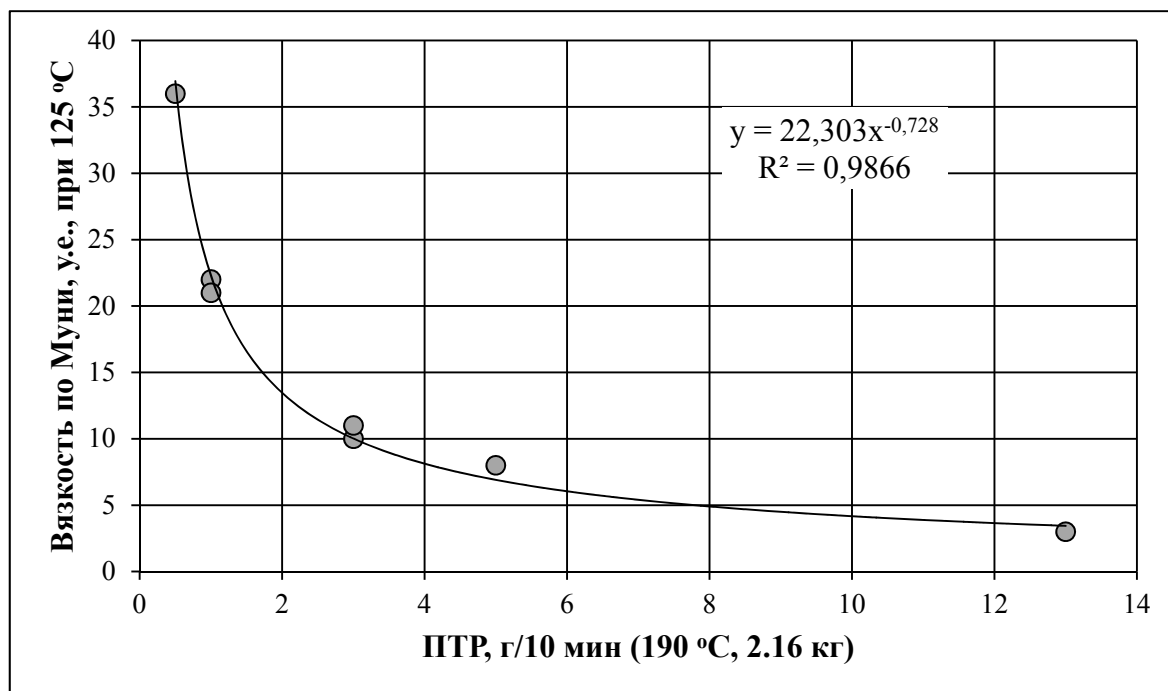
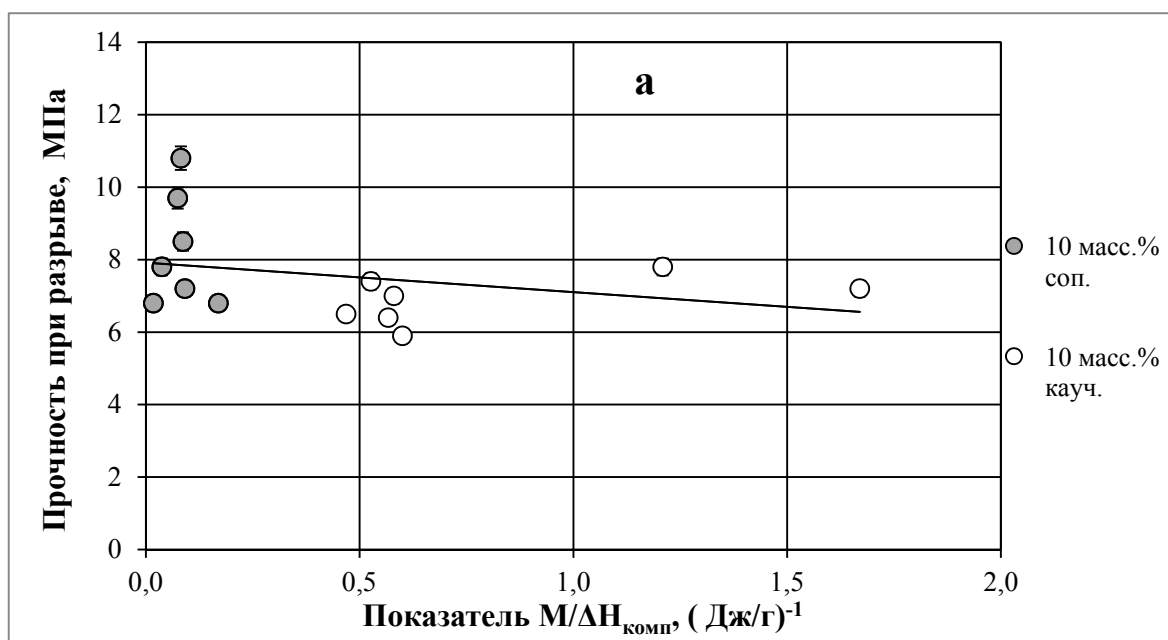


Рисунок 3.7. Зависимость вязкости по Муни от показателя ПТР по данным «SABIC» [134]

Для совместной характеристики молекулярной массы как полимеров, так и каучуков на основании зависимости (рисунок 3.7) для полимеров по значениям ПТР рассчитали величину вязкости по Муни (M). В качестве обобщенного параметра модификаторов, одновременно учитывающего аморфизацию полимерной матрицы ($\Delta H_{комп}$) и молекулярную массу модификатора, использовали объединенный показатель $M/\Delta H_{комп}$ (таблица 3.2, рисунок 3.8).



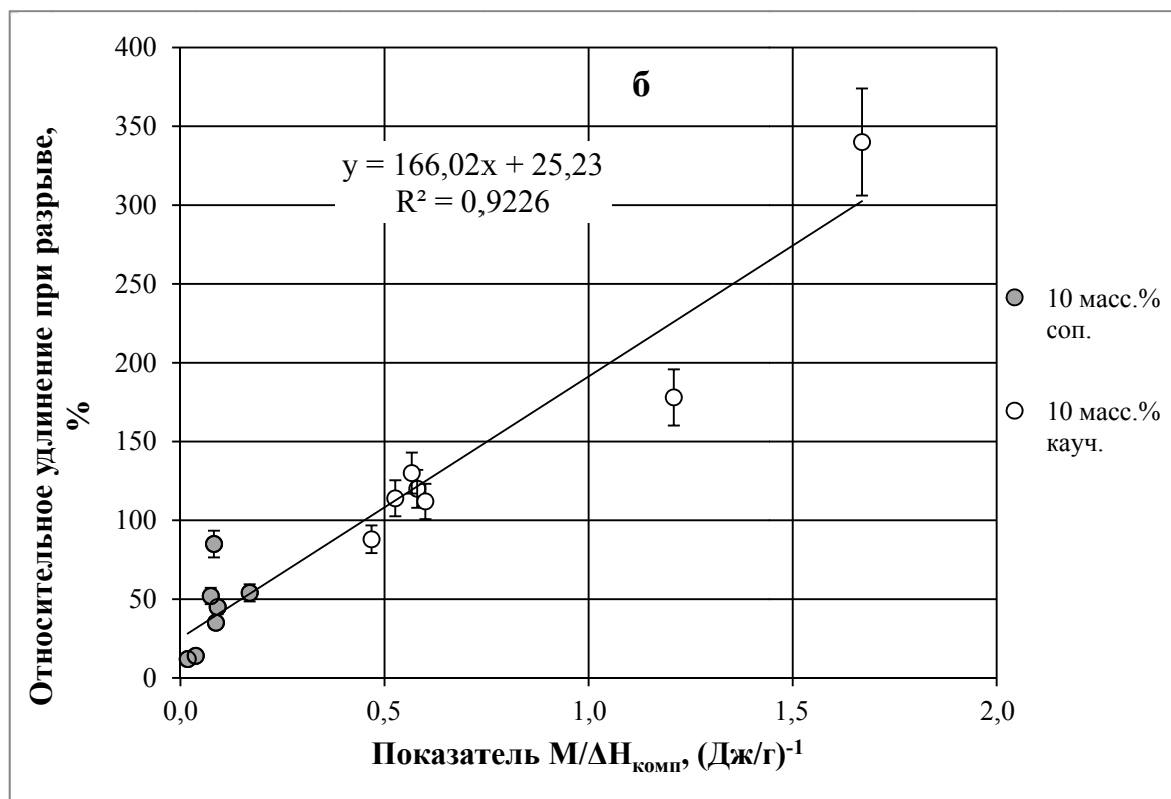


Рисунок 3.8. Зависимости прочности (а) и относительного удлинения при разрыве (б) наполненных композиций на основе ПЭ-108, модифицированных 10 масс. % сополимеров и каучуков СКЭПТ, от объединенного показателя $M/\Delta H_{\text{комп}}$

Видно, что все композиции на основе сополимеров-модификаторов и каучуков СКЭПТ подчиняются единой зависимости от показателя $M/\Delta H_{\text{комп}}$.

Однако реальное использование каучуков с высокими значениями вязкости по Муни в качестве модификаторов представляется сомнительным. По сравнению с СЭВА-113 введение 10 масс. % каучуков приводит к резкому ухудшению реологических свойств композиций – снижению показателя ПТР (таблица 3.3) и необходимости повышения температуры переработки (смешения, экструзии) со 160 °С до 180 – 190 °С. В связи с этим возникла необходимость существенного увеличения показателя текучести расплава (ПТР) композиций. Для достижения этой цели было исследовано влияние различных модифицирующих добавок на реологические и технологические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций.

Таблица 3.3. Влияние сополимеров этилена на реологические свойства композиции ПЭ-108 + 50 масс. % мела

| Композиция | ПТР, г/10 мин. 175°C, 7,5 кг |
|------------------|------------------------------|
| Без добавок | 6,3 |
| + СЭВА-113 | 6,8 |
| + 2113 | 6,5 |
| + СКЭПТ-50 | 1,5 |
| + Vistalon 404 | 2,8 |
| + Suprene 501 A | 1,6 |
| + Suprene 5206 F | 0,9 |

Таким образом, предложен критерий выбора сополимеров (каучуков) для модификации структурно-механических и, прежде всего, деформационных свойств наполненных композиций по величине показателя $M/\Delta H$: минимальное значение энтальпии плавления (степени кристалличности) и максимальный показатель вязкости по Муни (молекулярной массы).

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

Известно, что реологические свойства и ПТР полиолефинов можно регулировать ведением небольшого количества (до 3 масс. %) добавок: стеарата кальция (CaSt_2), стеариновой кислоты (St), парафинового воска (Par. Wax), кремнийорганических олигомеров (ПМС) и др. [84]. В качестве базовой была выбрана композиция на основе вторичного полиэтилена (ВПЭ-2), наполненная 50 масс. % мела и модифицированная 10 масс. % СЭВА-113 (композиция №3).

Стеарат кальция практически не оказывает влияния на величину ПТР, а наиболее эффективным оказалось введение стеариновой кислоты (**таблица 3.4, рисунок 3.9**). Интересно отметить, что при 3 масс. % стеариновой кислоты для композиции с 50 масс. % мела ПТР (12,7 г/10 мин) оказался даже выше, чем для ненаполненного ПЭ-108 (11 г/10 мин).

Таблица 3.4. Влияние добавок на ПТР и механические свойства композиции №3

| Образец | ПТР, г/10мин 175°C, 7,5 кг | Плотность, г/см ³ | σ_p , МПа | ε_p , % |
|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|------------------|---------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Стеарат кальция | | | | |
| №3 | 5,9 | 1,338 | 10,2 | 39 |
| №3+ 1 масс. % CaSt ₂ | 6,3 | 1,337 | 9,3 | 31 |
| №3+ 3 масс. % CaSt ₂ | 6,5 | 1,331 | 8,8 | 28 |
| ПМС | | | | |
| №3+ 0,1 масс. % ПМС | 6,5 | 1,334 | 9,3 | 31 |
| №3+ 0,5 масс. % ПМС | 6,5 | 1,334 | 8,6 | 45 |
| Par.Wax | | | | |
| №3 | 5,9 | 1,338 | 10,2 | 39 |
| №3+ 0,5 масс. % Par.Wax | 6,7 | 1,339 | 9,2 | 40 |
| №3+ 1 масс. % Par.Wax | 7,5 | 1,32 | 9,1 | 50 |
| №3+ 3 масс. % Par.Wax | 8,7 | 1,315 | 9,8 | 32 |
| Стеариновая кислота | | | | |
| №3 | 5,9 | 1,338 | 10,2 | 39 |
| №3+ 1 масс. % стеарина | 8,3 | 1,338 | 8,2 | 32 |
| №3+ 2 масс. % стеарина | 10,3 | 1,330 | 8,4 | 29 |
| №3+ 3 масс. % стеарина | 12,7 | 1,315 | 7,7 | 27 |

Окончание таблицы 3.4

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|------|-------|------|-----|
| Смесь стеарата кальция со стеариновой кислотой в соотношении 2:1 | | | | |
| №3 | 5,9 | 1,338 | 10,2 | 39 |
| №3+ 1 масс. % смеси | 7,3 | 1,333 | 9,4 | 118 |
| №3+ 2 масс. % смеси | 8,9 | 1,328 | 8,5 | 196 |
| №3+ 3 масс. % смеси | 10,5 | 1,323 | 7,7 | 275 |

Важно отметить, что при использовании смеси стеарата кальция и стеариновой кислоты ПТР композиции заметно превышает ожидаемые аддитивные значения, что может быть связано с взаимодействием между компонентами (**рисунок 3.9**). Одновременное использование стеариновой кислоты с другими технологическими добавками, в частности стеаратом кальция, хорошо известно для композиций на основе поливинилхлорида [108, 119], но практически не используется для наполненных полиэтиленовых композиций. В связи с этим представляло интерес исследовать совместное влияние стеарата кальция и стеариновой кислоты на технологические и механические свойства наполненных полиолефиновых композиций.

Из данных **таблицы 3.4** следует, что большинство добавок наряду с увеличением ПТР приводит к снижению относительного удлинения. 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 (**рисунок 3.10 б**).

Модифицирующий эффект сохраняется и для композиции на основе первичного полиэтилена ПЭ-108 (**рисунок 3.11 б, таблица 3.5**).

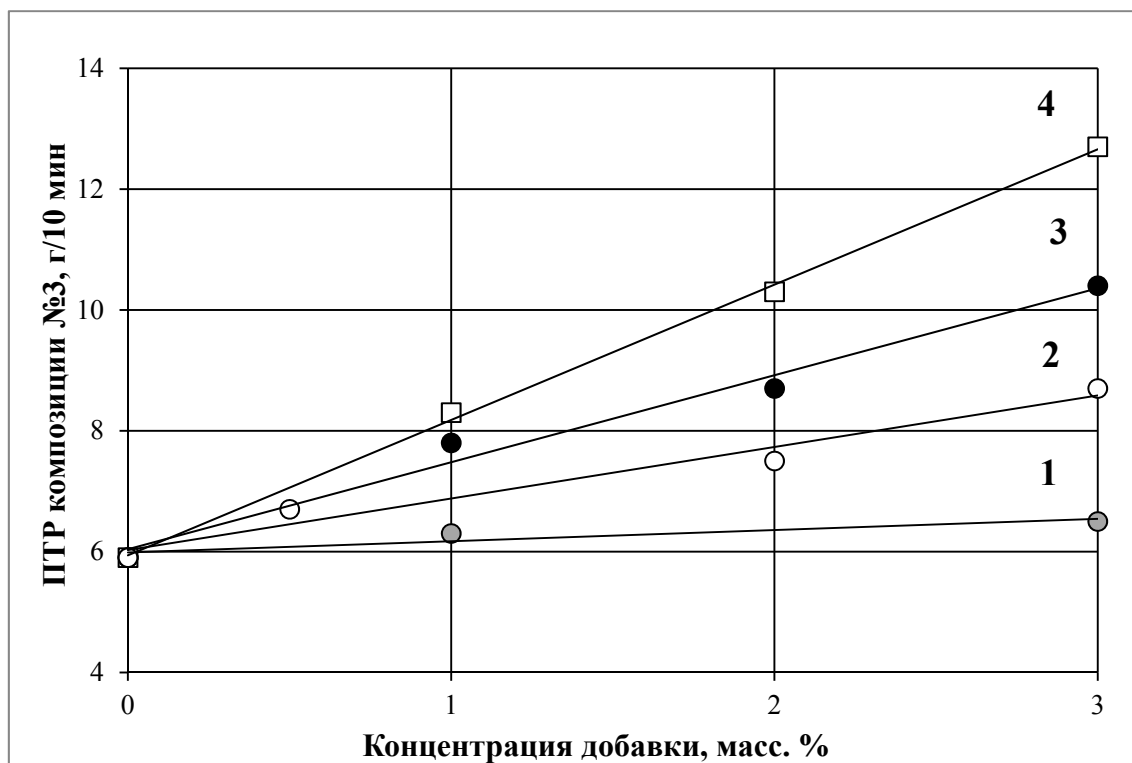
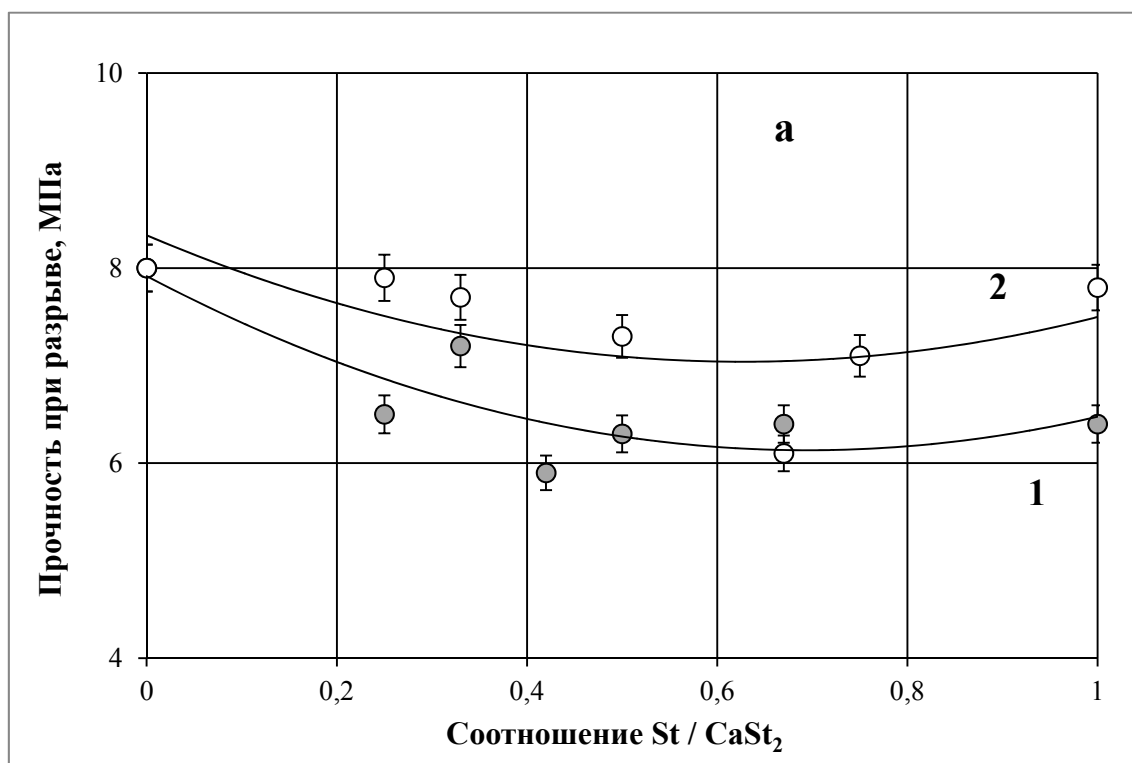


Рисунок 3.9. Влияние на ПТР композиции №3 стеарата кальция (1); Par. Wax (2), смеси стеарата кальция со стеариновой кислотой в соотношении 2:1 (3), стеариновой кислоты (4)



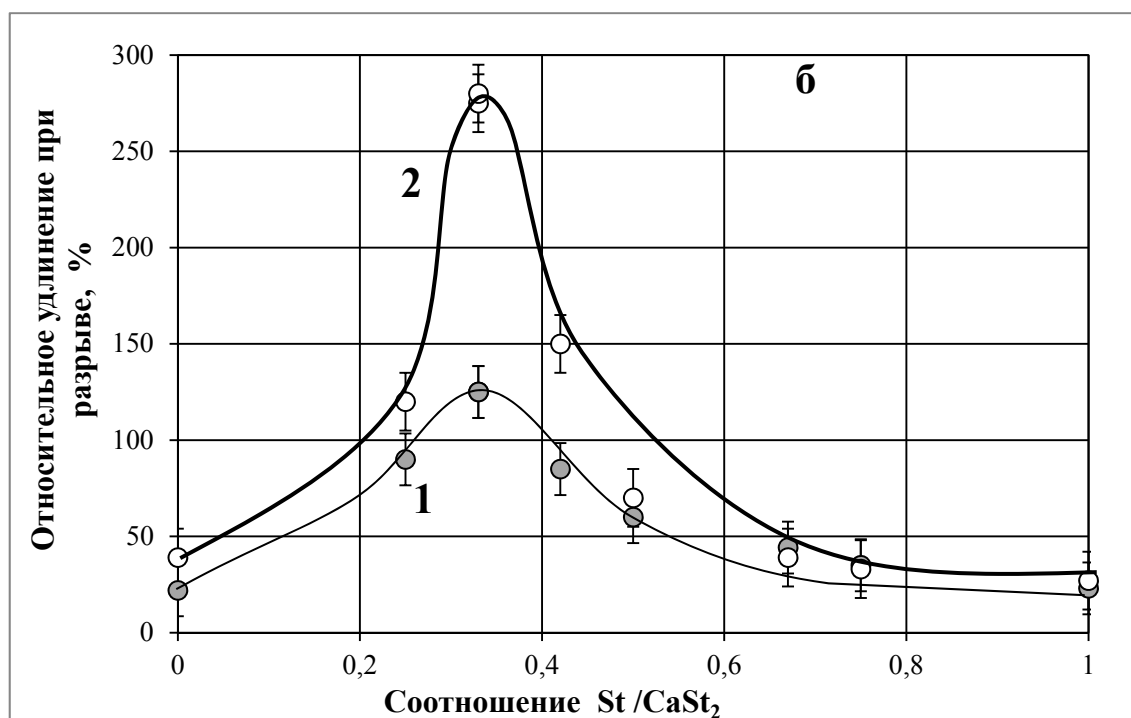


Рисунок 3.10. Влияние содержания стеариновой кислоты в смеси со стеаратом кальция (общее содержание добавок 3 масс. %) на прочность (а) и разрывную деформацию (б) композиции наполненных композиций (50 масс. % мела) на основе ПЭ-108 (1) и №3 (2)

Таблица 3.5. Влияние модифицирующих добавок (3 масс. %) на свойства композиций ПЭ-108 с 50 масс. % мела

| Модифицирующая добавка | ПТР, г/10 мин, 175°C, 7,5 кг | Плотность, г/см ³ | σ_p , МПа | ε_p , % |
|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------|---------------------|
| Без добавки | 5,9 | 1,338 | 10,2 | 32 |
| CaSt ₂ | 6,5 | 1,334 | 8,8 | 28 |
| St | 12,7 | 1,335 | 6,4 | 23 |
| Смесь CaSt ₂ : St = 1:1 | 10,2 | 1,338 | 6,5 | 60 |
| Смесь CaSt ₂ : St = 2:1 | 10,5 | 1,337 | 7,2 | 125 |

Исходя из вышесказанного, был сделан вывод о возможности взаимодействия стеарата кальция со стеариновой кислотой. Предстояло изучить механизм этого взаимодействия.

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

3.2.2.1. Изучение взаимодействия стеарата кальция и стеариновой кислоты методом ИК - спектроскопии

Методом ИК-спектроскопии исследованы химически чистые компоненты: стеариновая кислота (**рисунок 3.11**), стеарат кальция, их механическая смесь $\text{CaSt}_2:\text{St} = 2:1$ (масс.) и сплав компонентов того же состава (**рисунок 3.12 а, б, в**).

На **рисунках 3.12 г и 3.13** приведены спектры сравнения стеариновой кислоты со стеаратом кальция и механической смеси со сплавом компонентов $\text{CaSt}_2:\text{St} = 2:1$ (масс.) в области $1\ 800 - 1\ 360\ \text{cm}^{-1}$. В спектре стеариновой кислоты присутствует характерный пик поглощения при $1\ 702\ \text{cm}^{-1}$, соответствующий колебаниям ($>\text{C}=\text{O}$) карбоксильной группы. Для стеарата кальция колебаниям (CO_2^-) соответствуют частоты $1\ 576$ и $1\ 541\ \text{cm}^{-1}$. В сплаве полоса ($>\text{C}=\text{O}$) стеариновой кислоты заметно (на $27\ \text{cm}^{-1}$) смещается в сторону меньших частот ($1\ 675\ \text{cm}^{-1}$). Полоса $1\ 541\ \text{cm}^{-1}$ стеарата кальция в сплаве также смещается (на $15\ \text{cm}^{-1}$) до $1\ 526\ \text{cm}^{-1}$.



Рисунок 3.11. ИК-спектр стеариновой кислоты

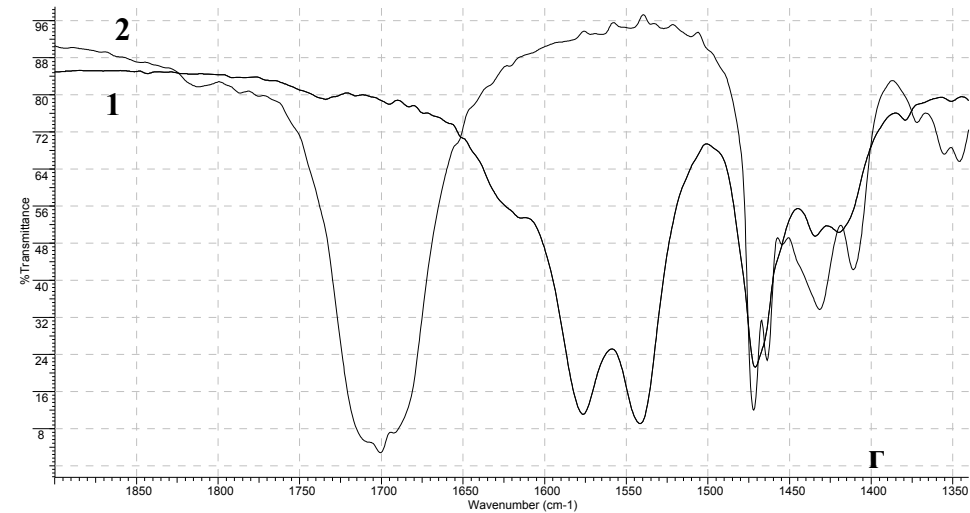
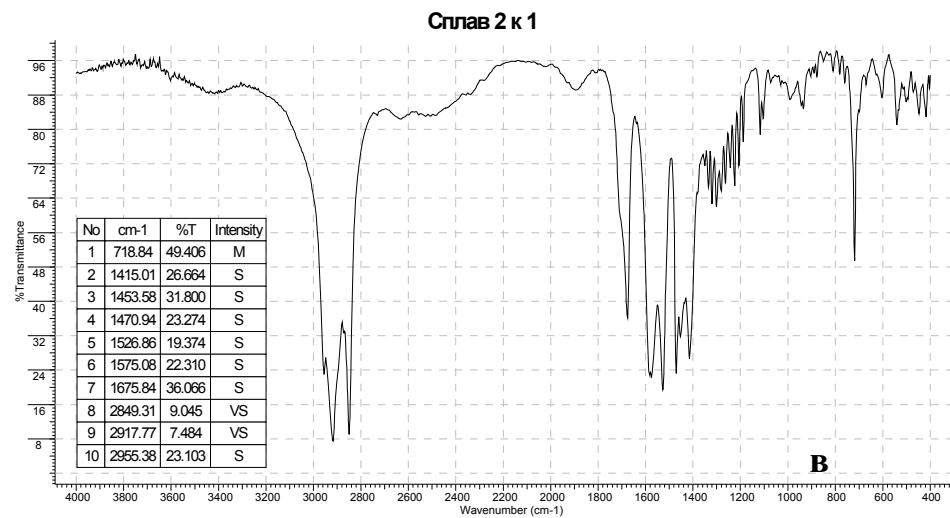
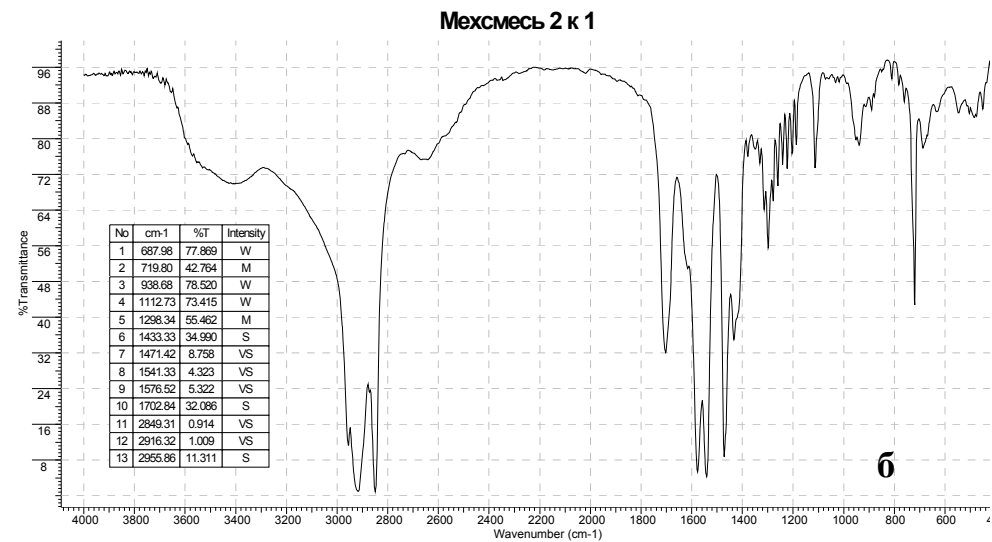
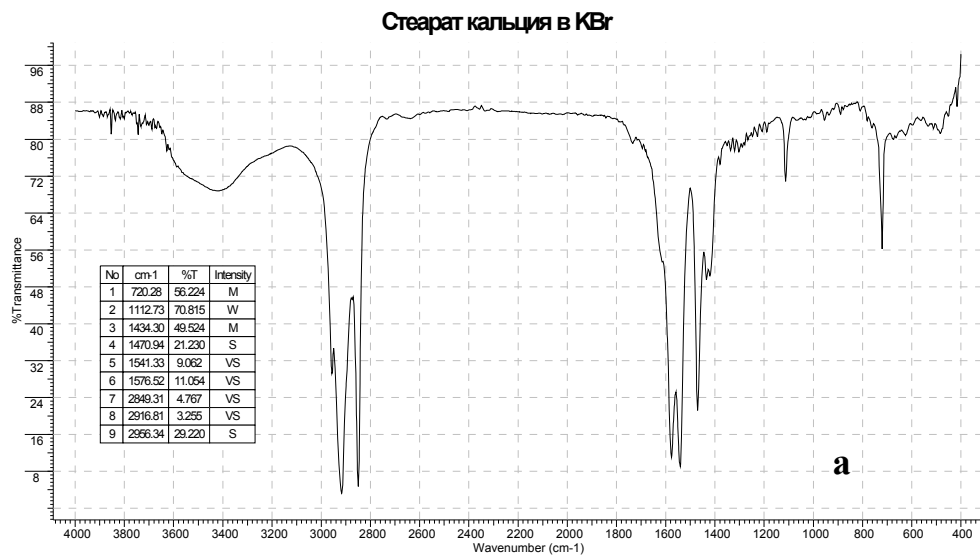


Рисунок 3.12. ИК-спектр стеарата кальция (**а**); смеси (**б**) и сплава (**в**) стеарата кальция и стеариновой кислоты в соотношении 2:1(масс.); сравнения **1** - стеарата кальция и **2** - стеариновой кислоты (**г**)

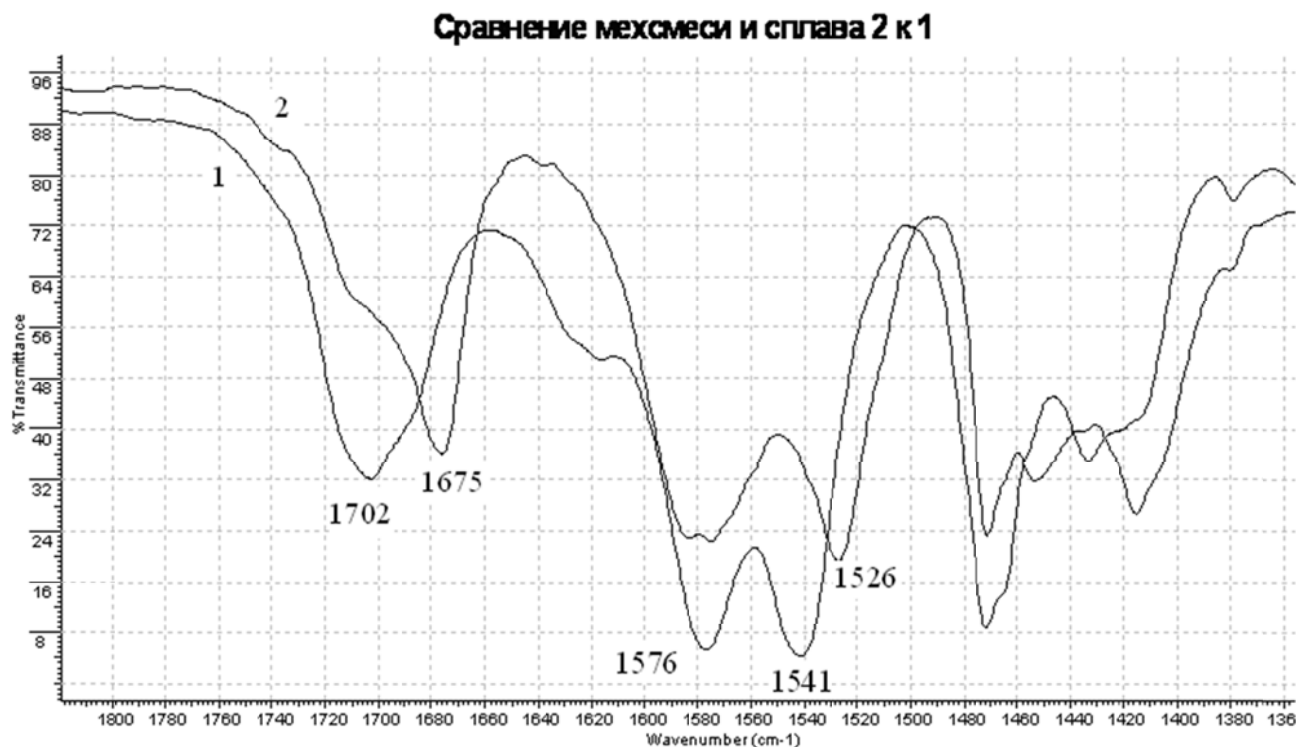


Рисунок 3.13. ИК-спектр сравнения смеси (1) и сплава (2) $\text{CaSt}_2:\text{St} = 2:1$ (масс.)

Подобное смещение свидетельствует об одновременном удлинении связи ($>\text{C}=\text{O}$) стеариновой кислоты и (CO_2^-) стеарата кальция и свидетельствует об образовании физических связей между компонентами.

3.2.2.2. Изучение взаимодействия стеарата кальция со стеариновой кислотой методом ДСК в изотермическом режиме

При исследовании смеси стеарата кальция со стеариновой кислотой в соотношении 2:1 (масс.) методом ДСК в изотермическом режиме при температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$ регистрируется экзотермический пик (**рисунок 3.14**). Отсутствие эффекта при более высоких температурах ($100 - 120$) $^\circ\text{C}$ объясняется, видимо, высокой скоростью взаимодействия компонентов модификатора, которое полностью заканчивается в процессе нагрева до заданной температуры.

Образование экзотермического пика на диаграмме ДСК свидетельствует о взаимодействии между стеаратом кальция и стеариновой кислотой.

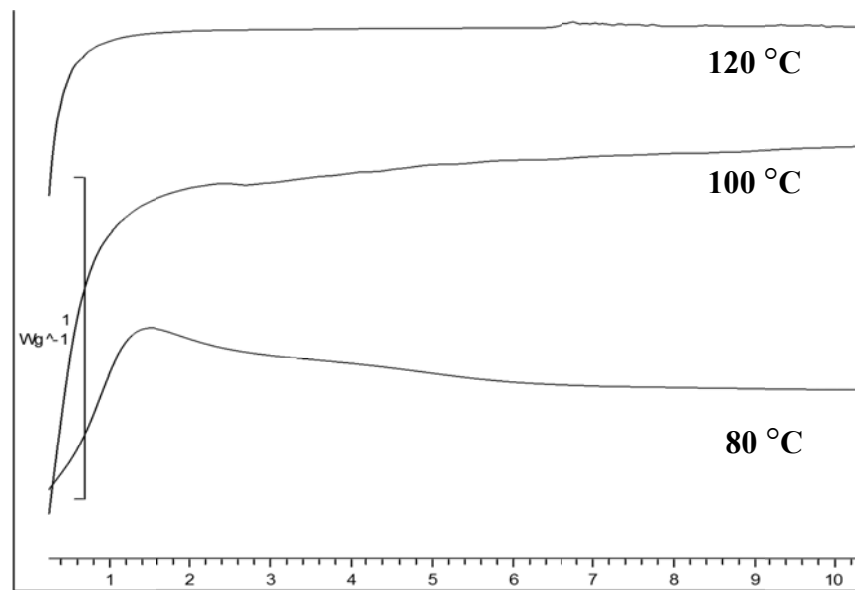
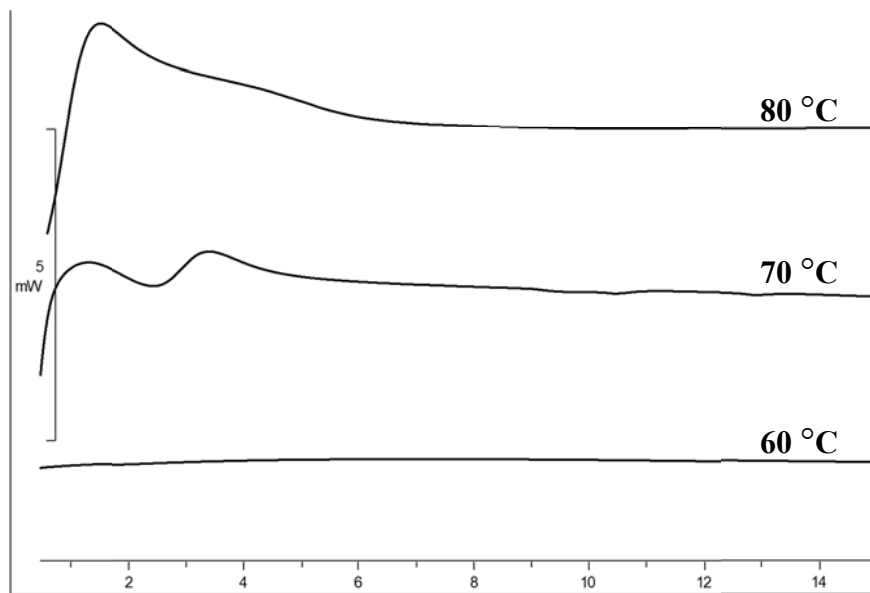
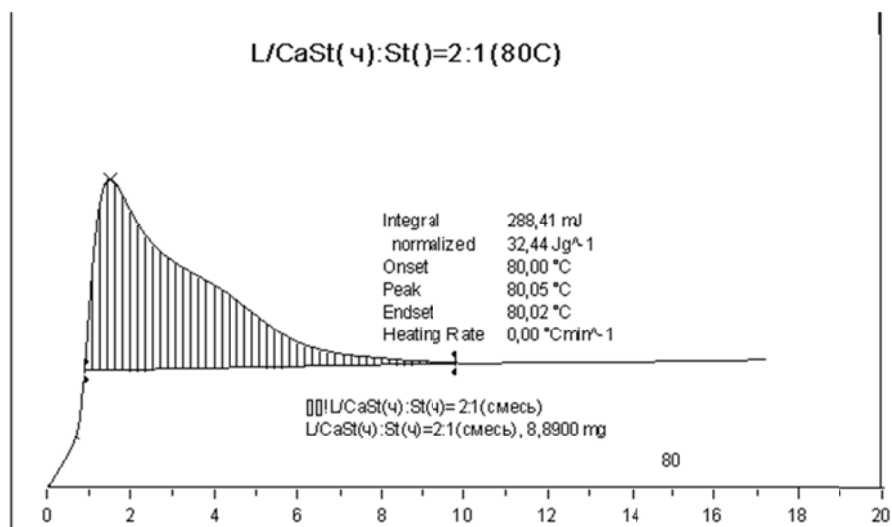


Рисунок 3.14. Диаграммы ДСК при испытании смеси CaSt₂:St=2:1 (масс.) в изотермическом режиме при различных температурах

3.2.2.3. Изучение взаимодействия стеарата кальция со стеариновой кислотой методом ДСК в режиме многократного сканирования

Для каждого из индивидуальных компонентов стеарата кальция и стеариновой кислоты характерно наличие одного эндотермического пика плавления при 115 – 125 °С и 60 – 75 °С соответственно (рисунок 3.15; таблица 3.6). Сплав компонентов $\text{CaSt}_2:\text{St} = 2:1$ (масс.) имеет промежуточное значение температуры плавления 90 °С.

Таблица 3.6. Данные ДСК для различных партий стеарата кальция, стеариновой кислоты и сплава $\text{CaSt}_2:\text{St} = 2:1$ (масс.)

| Образец | T_{max} , °С | ΔH , Дж/г |
|---|----------------|-------------------|
| Стеарат кальция | | |
| Партия 1 | 114,6 | 183,6 |
| Партия 2 (от 11.10.2013) | 116,7 | 186,3 |
| Дзержинск | 114,7 | 186,9 |
| Северо-Донецк | 116,0 | 196,0 |
| Турция | 122,0 | 197,6 |
| НИИПЛ | 123,1 | 188,7 |
| Германия | 120,6 | 183,3 |
| ХЧ | 117,2 | 198,1 |
| Стеариновая кислота | | |
| Индонезия | 60,1 | 155,1 |
| НИИПЛ | 64,9 | 181,8 |
| Германия | 64,0 | 185,3 |
| ХЧ | 70,4 | 207,8 |
| Пальмитиновая кислота ХЧ | 63,8 | 190,9 |
| $\text{CaSt}_2:\text{St}=2:1$ (масс.) сплав | | |
| | 90 | 135 |

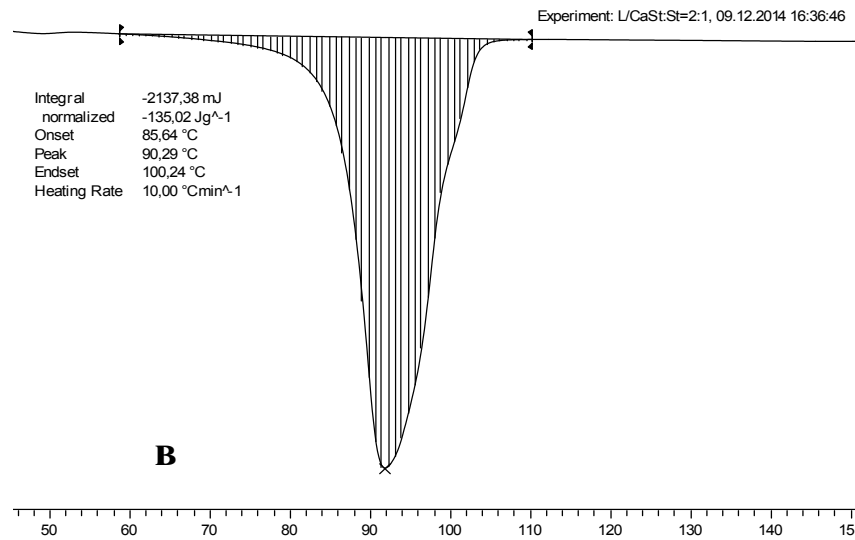
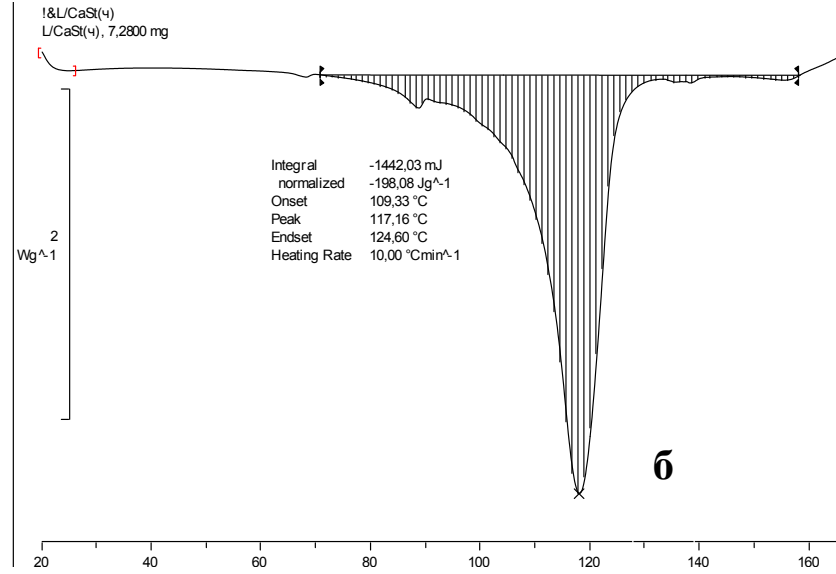
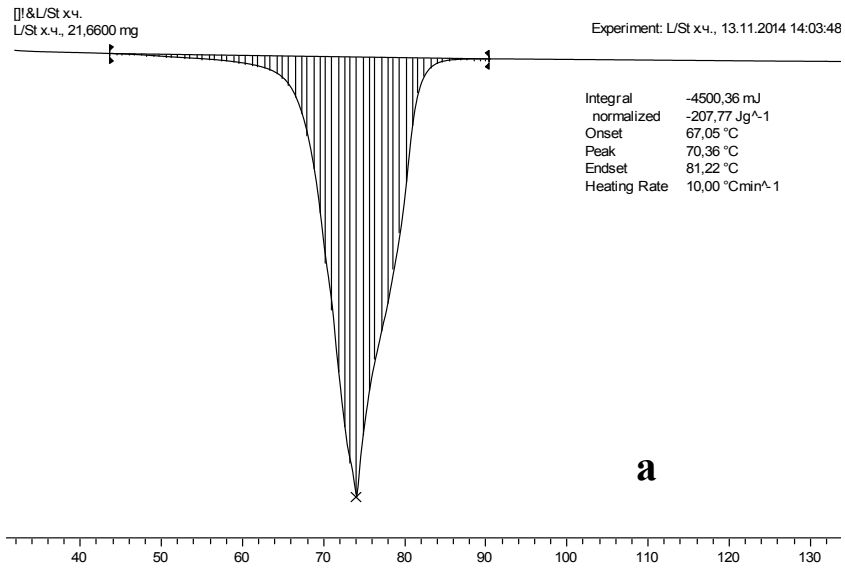


Рисунок 3.15. Диаграммы ДСК для компонентов ХЧ: стеарата кальция (**а**), стеариновой кислоты (**б**) и сплава CaSt₂:St = 2:1 масс. (**в**)

При первичном нагревании смеси компонентов регистрируется большое количество размытых пиков (**рисунок 3.16**), которые могут быть связаны с тепловыми эффектами плавления стеариновой кислоты, растворения стеарата кальция в стеариновой кислоте и их взаимодействия друг с другом. При этом при больших содержаниях стеариновой кислоты пик стеарата кальция при 120 °С вообще исчезает.

При исследовании смесей CaSt_2 и St различного состава в режиме нагрев – охлаждение – нагрев (**рисунок 3.16**) установлено, что при охлаждении и последующем нагреве помимо пика стеариновой кислоты (~ 60 °С) появляется промежуточный эндотермический пик при ~ 90 °С который связан, видимо, с образованием – плавлением продукта взаимодействия CaSt_2 и St . В **Приложении Д** приведены диаграммы ДСК для смесей стеарата кальция и стеариновой кислоты в различных соотношениях.

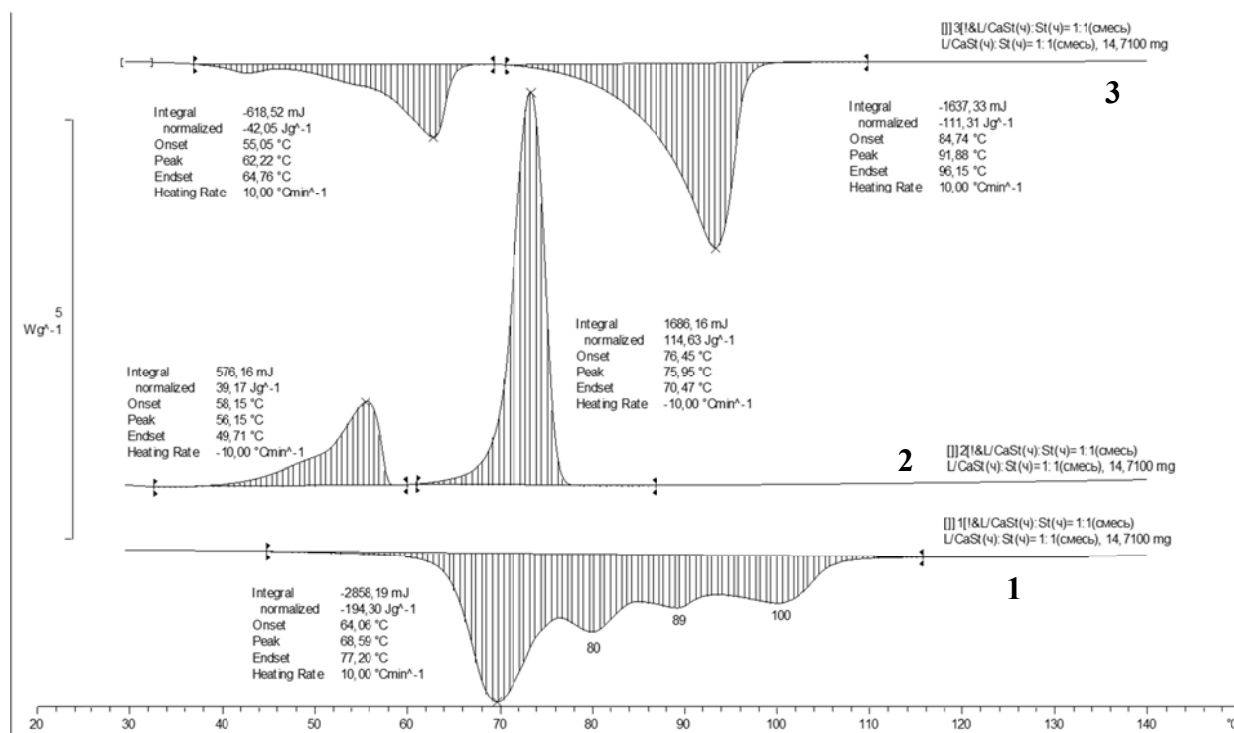


Рисунок 3.16. Диаграмма ДСК в режиме нагрев – охлаждение – нагрев (**1 – 2 – 3**) для смеси стеарата кальция и стеариновой кислоты в соотношении 1:1 (масс.)

Аналогичные исследования сплавов показывают (**рисунок 3.17**), что «СМ» является устойчивым и не разрушается при многократном нагревании – охлаждении.

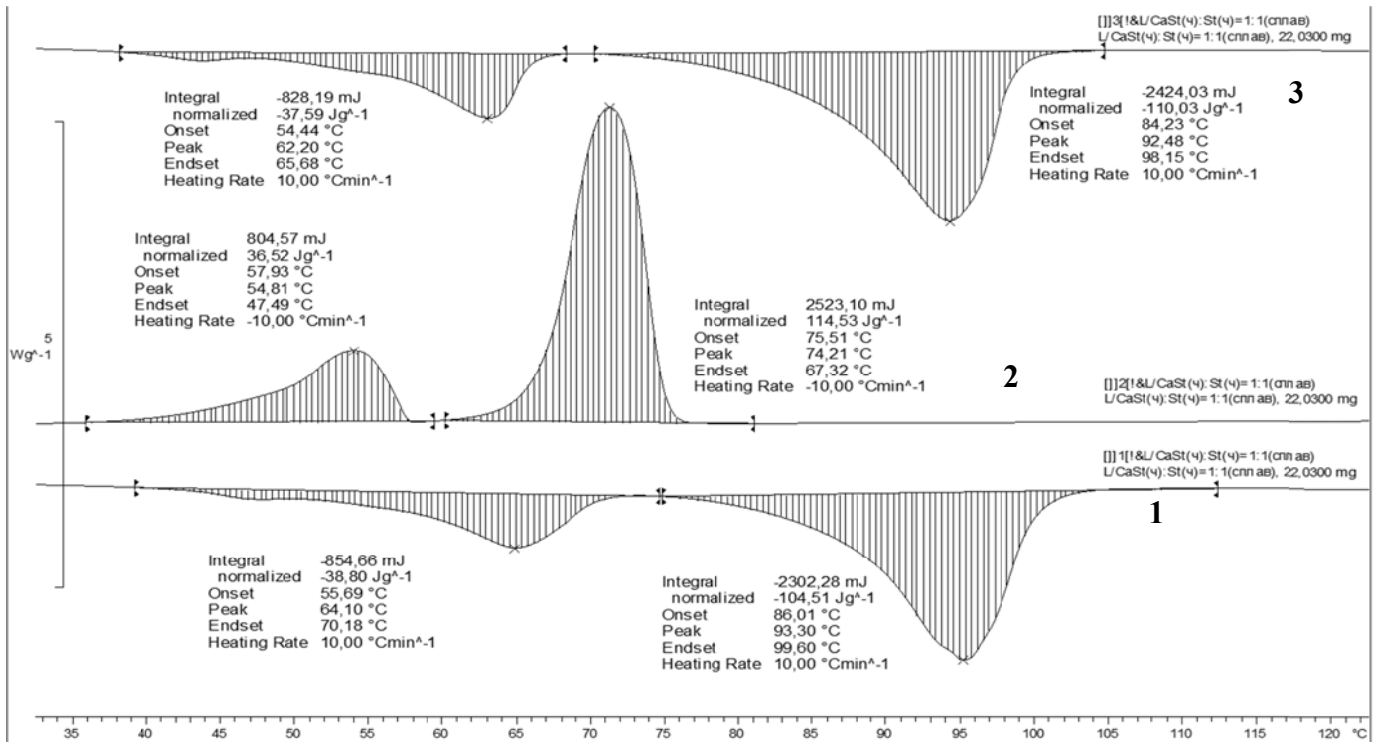


Рисунок 3.17. Диаграмма ДСК в режиме нагрев – охлаждение – нагрев (1 – 2 –3) сплава стеарата кальция и стеариновой кислоты в соотношении 1:1 (масс.)

На **рисунке 3.18** приведены зависимости тепловых эффектов плавления «СМ» (**а**) и стеариновой кислоты (**б**) от содержания стеариновой кислоты в смеси со стеаратом кальция.

На основании зависимостей тепловых эффектов от соотношения компонентов можно судить об ориентировочном составе «СМ» (**рисунке 3.18, таблица 3.7**).

Таблица 3.7. Значения температуры и тепловых эффектов плавления низко- и высокотемпературных максимумов смеси CaSt₂: St на кривых ДСК от содержания стеариновой кислоты

| Содержание St, масс. % | T_1 , °C | ΔH_1 , Дж/г | T_2 , °C | ΔH_2 , Дж/г |
|------------------------|------------|---------------------|------------|---------------------|
| 0 | – | – | 117,2 | 198,1 |
| 16,7 | – | – | 124,9 | 79,0 |
| 25 | – | – | 90,4 | 124,8 |
| 33,3 | 56,3 | 2,6 | 89,9 | 141,4 |
| 40 | 53,0 | 10,1 | 88,5 | 126,5 |

Окончание таблицы 3.7

| Содержание St, масс. % | T_1 , °C | ΔH_1 , Дж/г | T_2 , °C | ΔH_2 , Дж/г |
|------------------------|------------|---------------------|------------|---------------------|
| 50 | 53,9 | 49,5 | 83,5 | 80,2 |
| 66,7 | 55,4 | 92,3 | 80,2 | 40,9 |
| 100 | 70,4 | 207,8 | – | – |

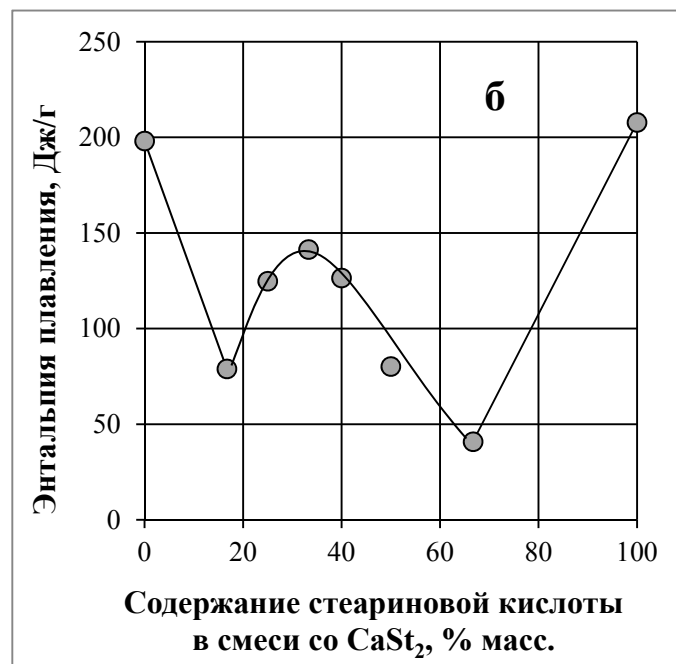
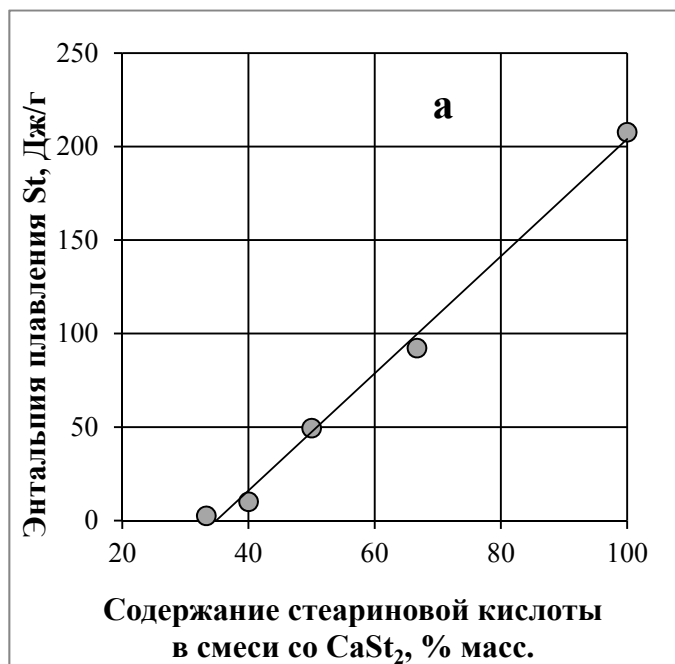


Рисунок 3.18. Зависимости теплового эффекта плавления стearиновой кислоты (а) и «СМ» (б) от содержания стearиновой кислоты в смеси со стеаратом кальция

При концентрации стearиновой кислоты менее 30 масс. % ее пик на диаграмме ДСК полностью исчезает (рисунок 3.18 а). Максимальный выход «СМ» достигается при содержании стearиновой кислоты в смеси со стеаратом кальция около 33 масс. % (рисунок 3.18 б).

Полученная зависимость во многом напоминает известные диаграммы плавкости при сокристаллизации двух низкомолекулярных соединений [135, 136]. Максимальная энтальпия плавления «СМ» (~140 Дж/г) заметно меньше энтальпий плавления исходных CaSt_2 и St (198 и 208 Дж/г соответственно), что также свидетельствует об образовании новой кристаллической структуры (рисунок 3.18 б).

3.2.2.4. Изучение взаимодействия стеарат кальция – стеариновая кислота методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа

Для более точного определения структуры «СМ» методом рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного анализа (РСА) были исследованы исходные вещества (стеарат кальция и стеариновая кислота), а также их механическая смесь и сплав при соотношении компонентов $\text{CaSt}_2:\text{St} = 2:1$ (масс).

На **рисунке 3.19** приведены рентгенограммы РФА, полученные на приборе ДРОН-3М. На рентгенограмме сплава по сравнению с рентгенограммой смеси компонентов исчезает характерный пик стеариновой кислоты при 11° . В сплаве наблюдается также смещение и размножение пиков, имеющих в стеарате кальция (**приложение Е**). Точная расшифровка рентгенограмм на основании имеющихся баз данных в настоящее время не представляется возможной. Однако по заключению специалистов данные рентгенофазового анализа указывают на образование новой кристаллической структуры.

Для проверки этого заключения проведено повторное исследование тех же веществ методом РФА на приборе «Ultima IV» фирмы «Rigaku» (**рисунок 3.20**). Результаты данного исследования полностью подтверждают предыдущие. Кристаллическая структура сплава стеарата кальция со стеариновой кислотой в соотношении 2:1 (масс.) отличается от структуры исходных веществ и их смеси и, возможно, состоит из двух модификаций, что коррелирует с иногда встречающимся раздваиванием пика, характерного для «СМ», на термограммах, полученных методом ДСК (**приложение Д**).

По данным рентгеноструктурного анализа исходных компонентов, а также смеси и сплава стеарата кальция со стеариновой кислотой в соотношении 2:1 (масс.) (**рисунок 3.22, приложение Ж**) на рентгенограмме сплава по сравнению с рентгенограммами индивидуальных соединений появляются новые пики, которые не являются результатом наложения двух картин.

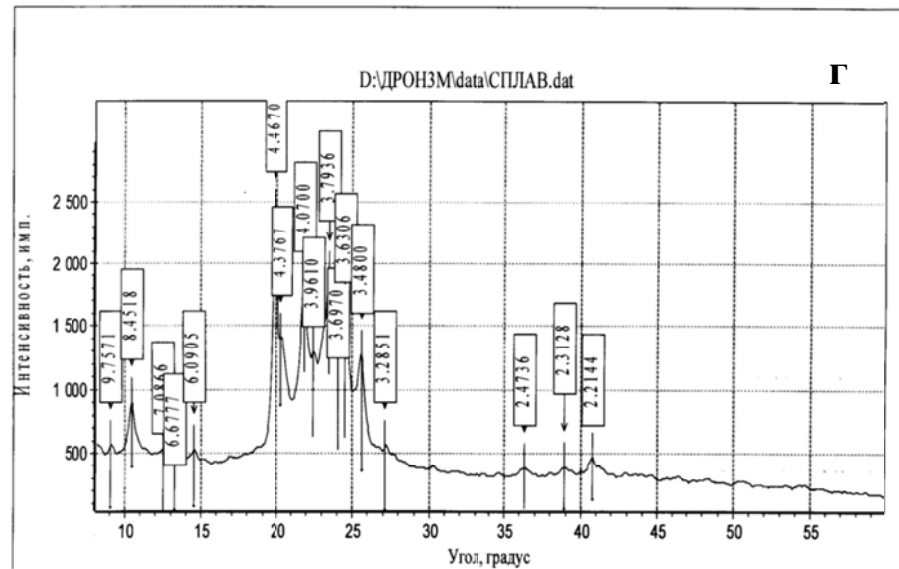
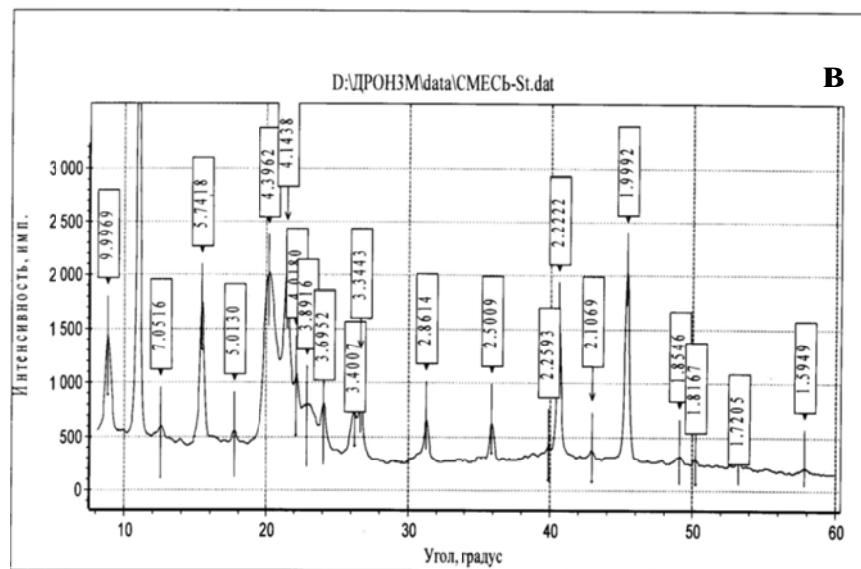
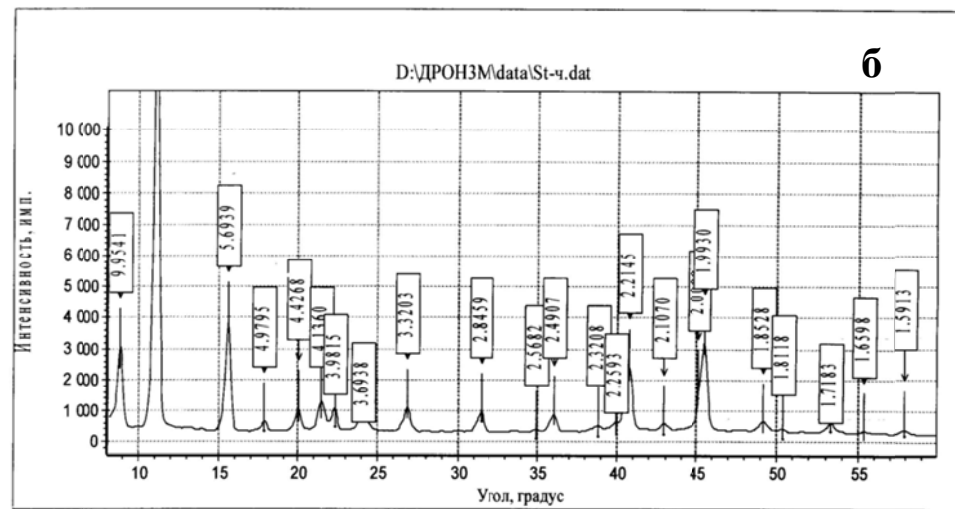
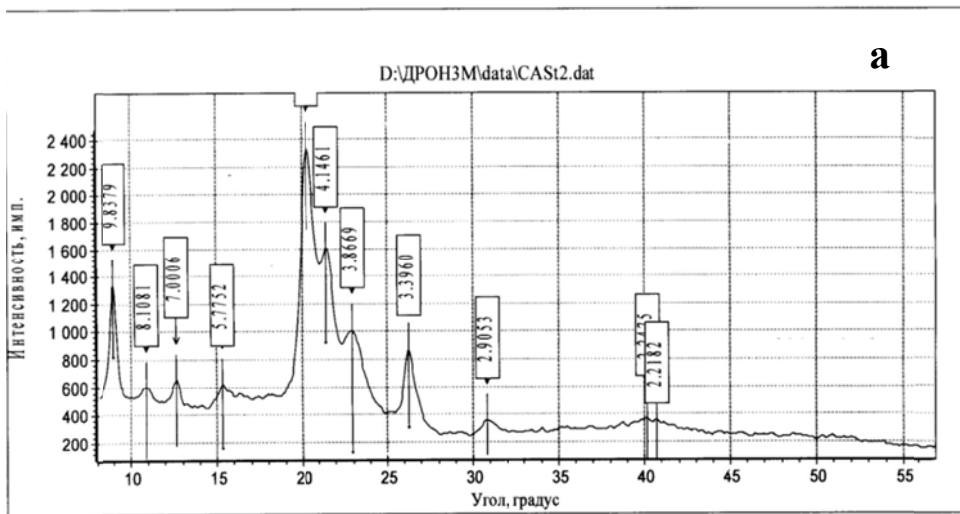


Рисунок 3.19. Рентгенограммы РФА (Дрон -ЗМ) стеарата кальция (**а**), стеариновой кислоты (**б**), их смеси (**в**) и сплава (**г**) при соотношении 2:1 (масс.)

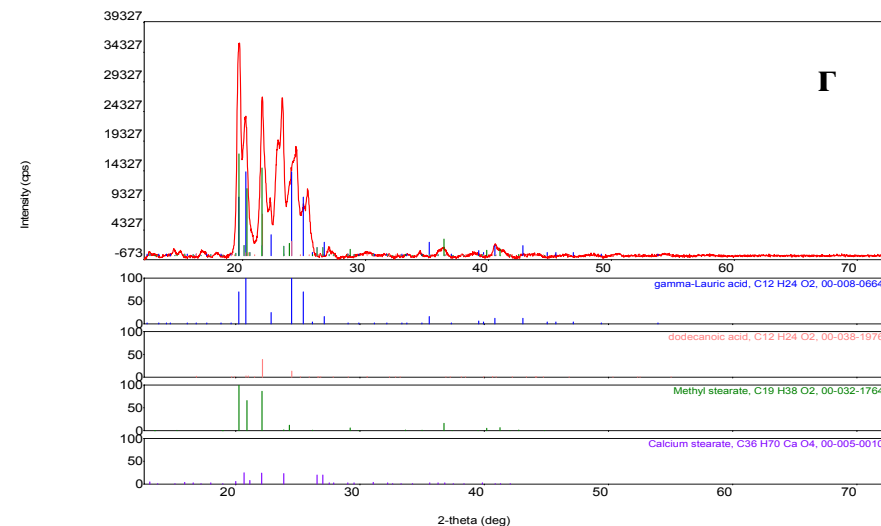
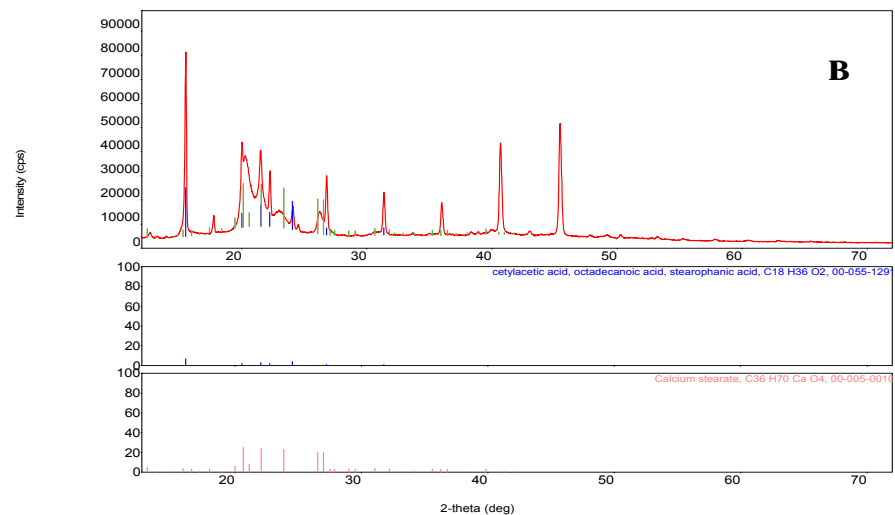
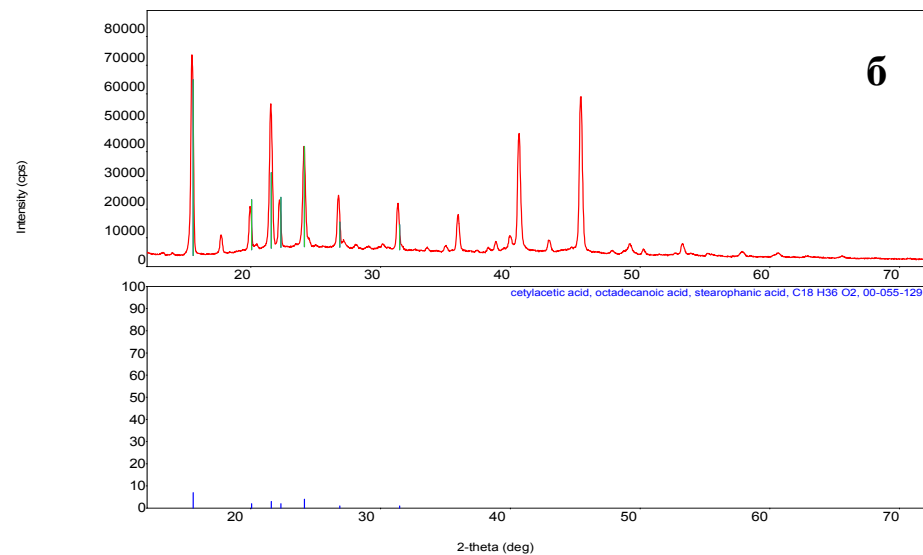
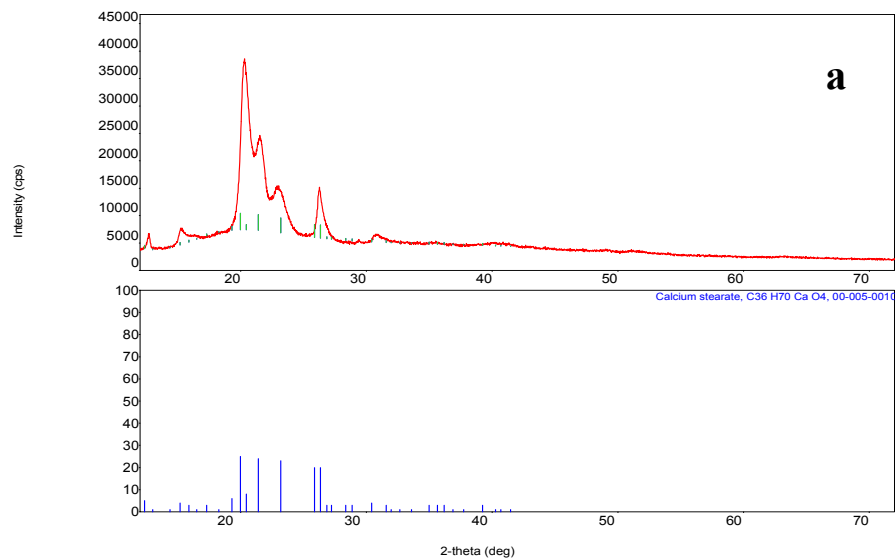


Рисунок 3.20. Рентгенограммы РФА (Ultima IV) стеарата кальция (**а**), стеариновой кислоты (**б**), их смеси (**в**) и сплава (**г**) при соотношении 2:1 (масс.)

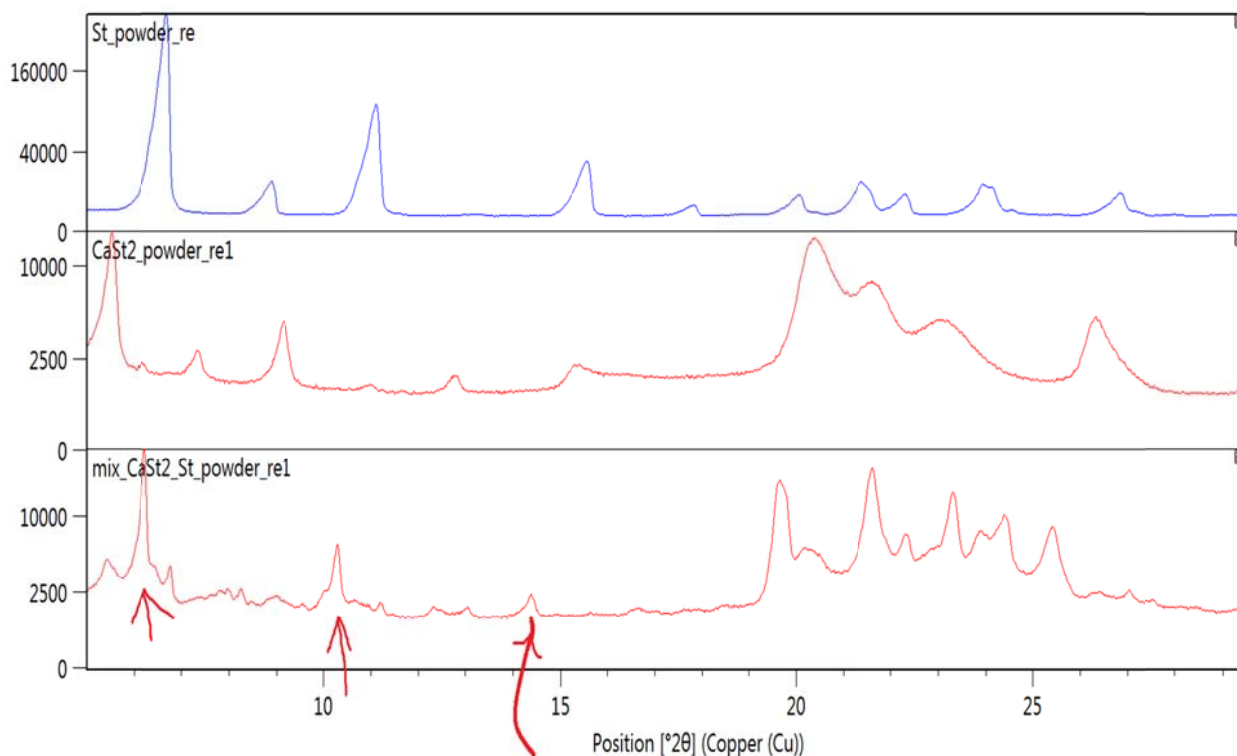


Рисунок 3.21. Сравнение рентгенограмм РСА сплава стеарата кальция и стеариновой кислоты в соотношении 2:1 (масс.) с рентгенограммами индивидуальных соединений на приборе Empyrean

Обобщая сказанное, можно сделать вывод, что при взаимодействии стеарата кальция со стеариновой кислотой образуется аддукт состава CaSt_2 : St = 2:1 (масс.) с индивидуальной температурой, энтальпией плавления и оригинальной кристаллической структурой

3.2.2.5. Изучение механизма влияния смесового модификатора на механические свойства наполненных композиций

Введение в композицию смесового модификатора сопровождается значительным увеличением показателя текучести расплава (**рисунок 3.9**). То есть «СМ», по-видимому, обладает свойствами поверхностно-активных веществ, и его влияние на механические и особенно деформационные свойства можно объяснить известными факторами: гидрофобизацией поверхности мела (повышением полимерофильности), увеличением адгезии полимер – наполнитель и более равномерным распределением частиц наполнителя (разрушением агломератов) [27,

54, 82, 84]. Кроме того, не исключено влияние «СМ» на параметры кристаллической структуры ПЭ.

Установлено, что высокие значения относительного удлинения наполненного полиэтилена при растяжении (более 20%) могут быть достигнуты только после образования шейки. Большинство немодифицированных образцов разрушаются по квазихрупкому механизму еще до образования или в момент образования шейки. Видно (**рисунок 3.22**), что предел текучести композиции с добавкой $\text{CaSt}_2:\text{St} = 2:1$ масс. (5 – 6 МПа) заметно ниже, чем для исходной системы (7 – 8 МПа), что говорит об изменениях более тонкой структуры кристаллитов, позволяющих им легче перестраиваться при растяжении. Снижение величины энтальпии плавления ПЭ при введении 3 масс. % «СМ» свидетельствует об аморфизации полимерной матрицы, а повышение доли энтальпии плавления при температуре менее $100\text{ }^\circ\text{C}$ $\frac{\Delta H_{<100}}{\Delta H}$ – о меньшей упорядоченности кристаллитов (**таблица 3.8**). Кроме того, в присутствии смесового модификатора термомеханические кривые сдвигаются в сторону меньших температур (**рисунок 3.23**), что также указывает на снижение упорядоченности (термостойкости) кристаллитов.

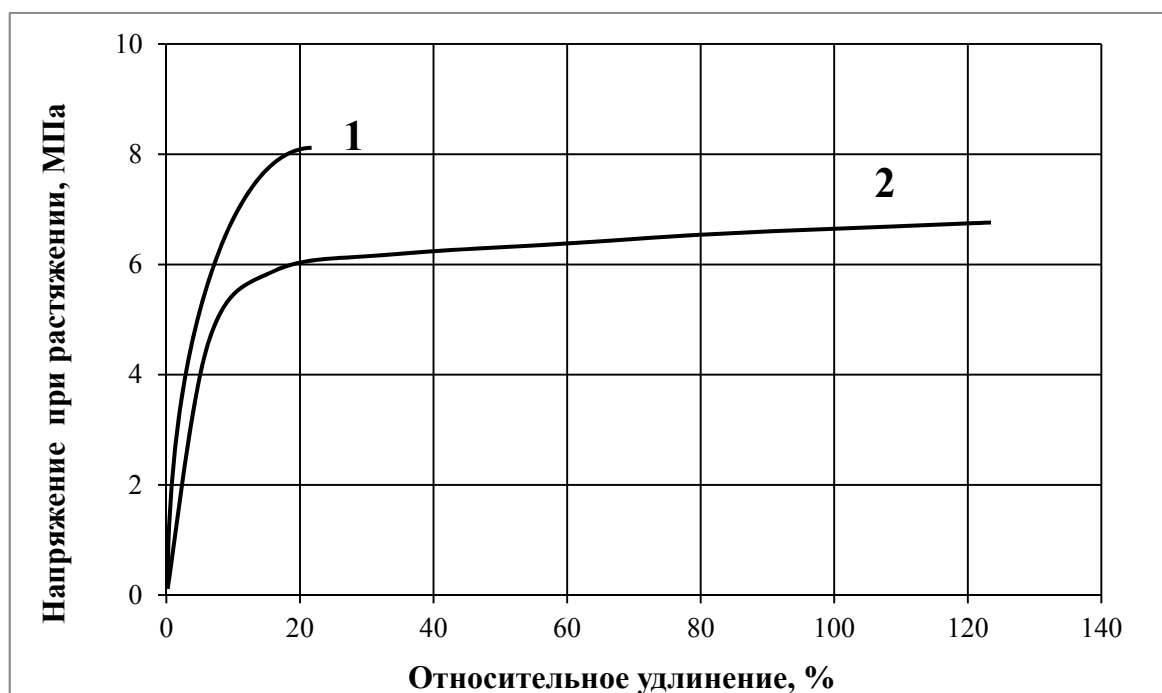


Рисунок 3.22. Кривые растяжения композиции ПЭ-108 + мел – 50 масс.% (1) и композиции с добавкой $\text{CaSt}_2:\text{St} = 2:1$ (2)

Таблица 3.8. Механические свойства и данные ДСК композиций ПЭ-108 (50 масс. % мела). Влияние добавки $\text{CaSt}_2 : \text{St} = 2:1$ масс.

| Образец | σ_p , МПа | ε_p , % | $T_{пл}$, °С | ΔH , Дж/г | $\frac{\Delta H_{<100}}{\Delta H}$ |
|---|------------------|---------------------|---------------|-------------------|------------------------------------|
| ПЭ-108+50 масс. % мела | 7,9 | 32 | 107 | 60 | 0,55 |
| ПЭ-108+50 масс % мела 2 масс. % CaSt_2 + 1 масс. % St | 7,2 | 125 | 108 | 48,5 | 0,57 |
| ПЭ-108 + 50 масс. % мела СЭВА-113 – (10 масс. %) 2 масс. % CaSt_2 + 1 масс. % St | 6,7 | 175 | 106 | 42 | 0,61 |

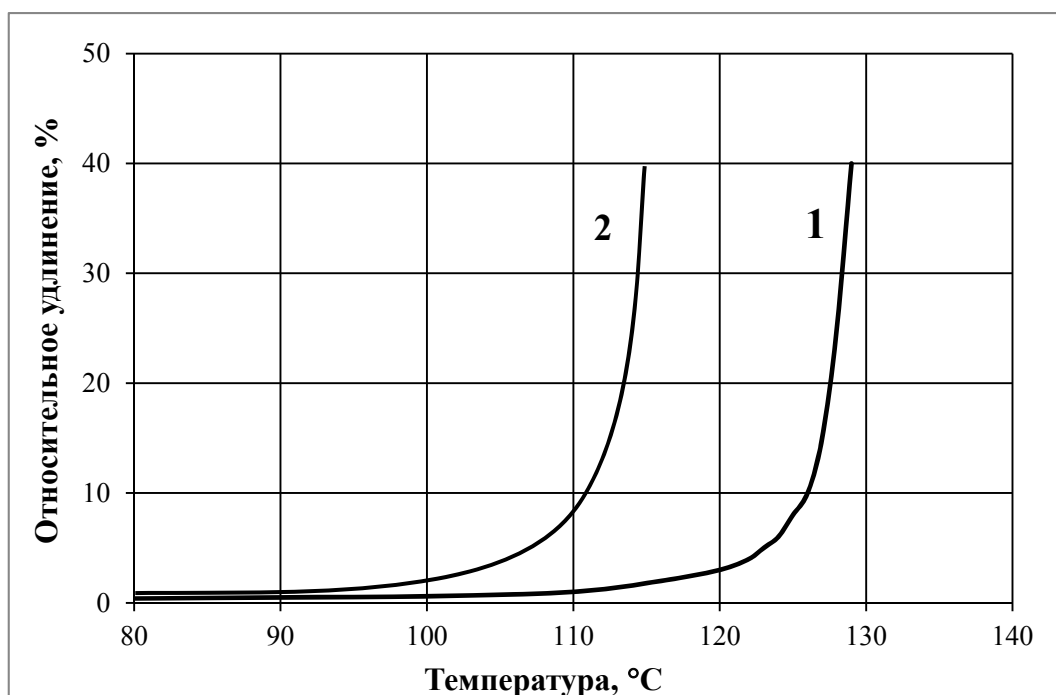


Рисунок 3.23. Термомеханическая кривая композиции ПЭ-108 + Мел – 50 масс. % (1) и композиции с добавкой $\text{CaSt}_2:\text{St}= 2:1$ масс. (2)

Для более точного определения механизма влияния «СМ» на структурно-механические характеристики высоконаполненных полиолефиновых композиций методом рентгеноструктурного анализа были исследованы исходный полимер (ПЭ-108), наполненная композиция (ПЭ-108 + 50 масс. % мела) и наполненная

композиция с модифицирующими добавками (ПЭ-108 + 50 масс. % мела + 3 масс. % «СМ»). Полученные рентгенограммы приведены на **рисунках 3.24 а, б, в.**

Таблица 3.9. Доля аморфной фазы и межплоскостные расстояния в полиэтиленовых композициях

| Композиция | Межплоскостные расстояния (d), Å | | | Доля аморфной фазы |
|------------------------------------|--------------------------------------|---------|--------------|--------------------|
| | № | d , Å | d_{cp} , Å | |
| ПЭ-108 | 1 | 6,04626 | 4,10517 | 57 |
| | 2 | 4,46289 | | |
| | 3 | 4,46289 | | |
| | 4 | 4,23800 | | |
| | 5 | 4,23800 | | |
| | 6 | 4,13415 | | |
| | 7 | 4,13415 | | |
| | 8 | 3,73533 | | |
| | 9 | 3,73533 | | |
| | 10 | 2,98491 | | |
| | 11 | 2,98491 | | |
| ПЭ-108 + 50 масс. % мела | 1 | 4,41470 | 4,06816 | 43 |
| | 2 | 4,41470 | | |
| | 3 | 4,20053 | | |
| | 4 | 4,20053 | | |
| | 5 | 4,08961 | | |
| | 6 | 4,08961 | | |
| | 7 | 3,80544 | | |
| | 8 | 3,69915 | | |
| | 9 | 3,69915 | | |
| ПЭ+50 масс. % мела+ 3 масс. % «СМ» | 1 | 4,42444 | 4,09135 | 46 |
| | 2 | 4,42444 | | |
| | 3 | 4,23056 | | |
| | 4 | 4,23056 | | |
| | 5 | 4,11755 | | |
| | 6 | 4,11755 | | |
| | 7 | 3,83005 | | |
| | 8 | 3,72348 | | |
| | 9 | 3,72348 | | |

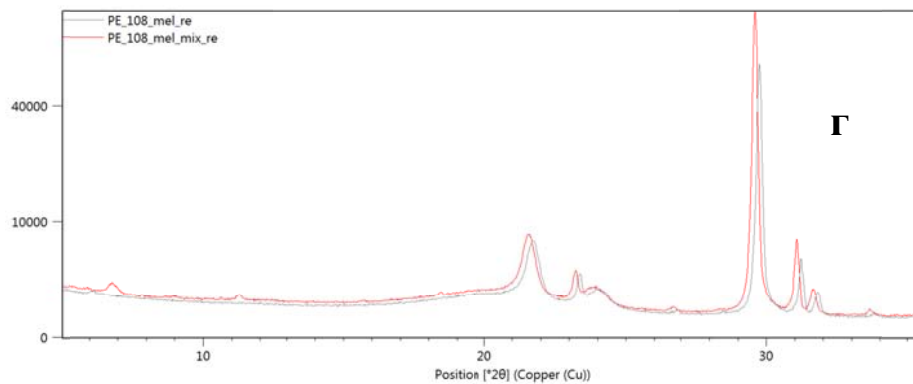
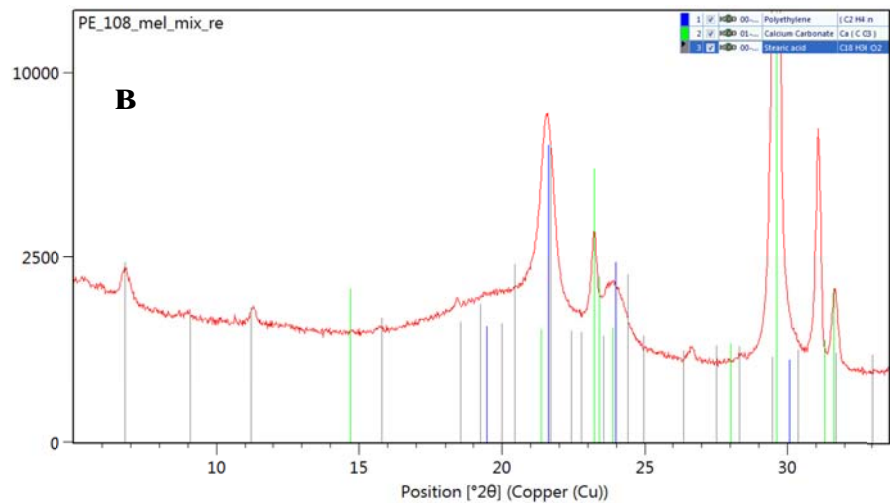
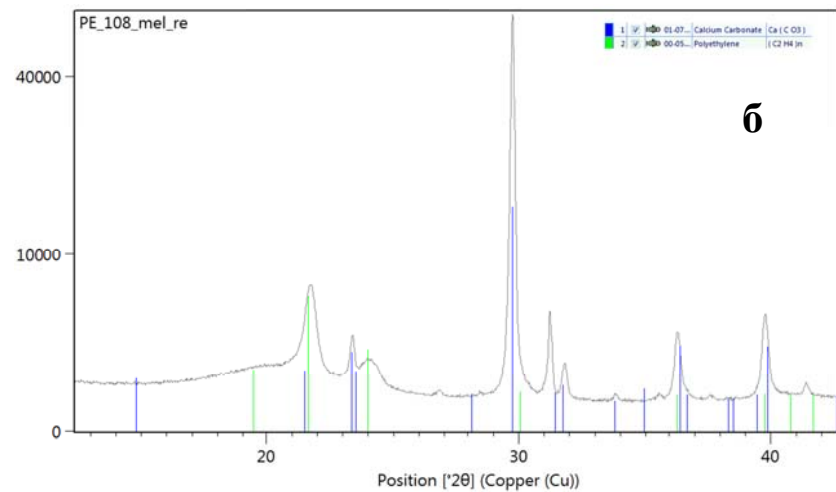
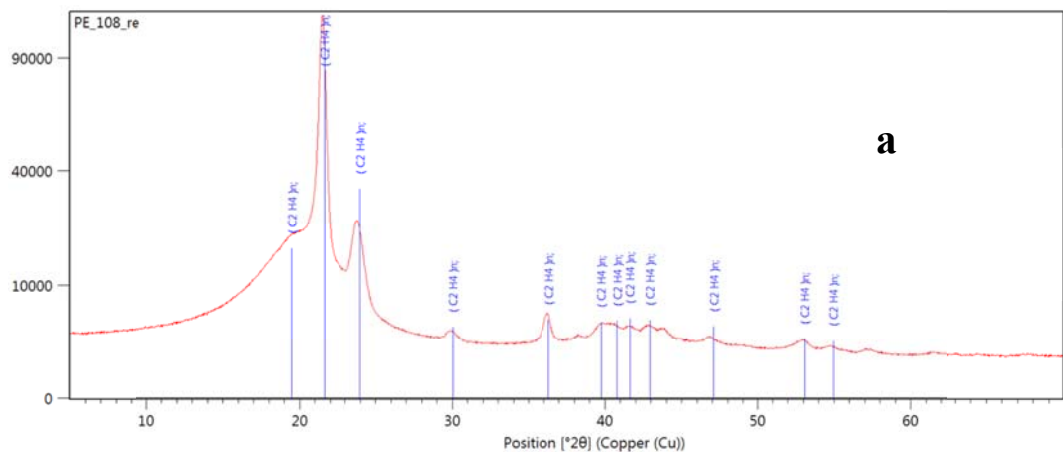


Рисунок 3.24. Рентгенограммы РСА ПЭ-108 (**а**), ПЭ-108 + 50 масс. % мела (**б**), ПЭ-108 + 50 масс. % мела + 3 масс. % «СМ» (**в**), сравнения наполненной композиции со «СМ» и без (**г**)

При наложении рентгенограмм наполненной композиции и композиции со смесевым модификатором (**рисунок 3.24 г**) видно, что состав фаз практически идентичен. Однако на рентгенограмме модифицированной композиции по сравнению с рентгенограммой наполненной композиции без «СМ» наблюдается образование промежуточных пиков, которые принадлежат стеариновой кислоте.

Методом рентгеноструктурного анализа по приведенным рентгенограммам были рассчитаны межплоскостные расстояния и доля аморфной фазы образцов (**таблица 3.9**). Видно, что для модифицированной композиции наблюдается увеличение данных характеристик.

Таким образом, основной причиной влияния добавок смесового модификатора на механические свойства композиций является аморфизация полимерной матрицы ПЭ, увеличение межплоскостных расстояний, что приводит к снижению упорядоченности кристаллитов и, как следствие, облегчает деформирование материала.

3.3. Исследование влияния различных факторов на эффективность действия смесового модификатора

3.3.1. Исследование влияния соотношения и качества исходных компонентов смесового модификатора на механические свойства наполненных композиций

Следует отметить, что данные, приведенные выше, были получены на химически чистых компонентах. Естественно, качество различных производственных партий стеарата кальция и стеариновой кислоты может различаться и способно оказывать влияние на их модифицирующую способность. В связи с этим целесообразно было определить критерии, позволяющие определить возможность использования компонентов «СМ» в качестве модификаторов высоконаполненных полиолефиновых композиций. Действительно, модифицирующий эффект для различных производственных партий стеарата кальция существенно различается (**таблица 3.10**).

Таблица 3.10. Механические свойства модифицированных композиций ПЭ-108 (50 масс. % мела) на основе различных партий CaSt_2 ($\text{CaSt}_2 : \text{St} = 2:1$)

| Партия стеарата кальция | $\text{CaSt}_2 : \text{St} = 2:1$ | | $\text{CaSt}_2 : \text{St} = 3:1$ | |
|-------------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|
| | σ_p , МПа | ε_p , % | σ_p , МПа | ε_p , % |
| НИИплл | 7,1 | 114 | 6,8 | 114 |
| Турция | 6,8 | 99 | 6,7 | 86 |
| Северо-Донецк | 6,3 | 70 | 7,2 | 136 |
| ХЧ | 6,8 | 158 | 6,7 | 133 |

Для всех наполненных композиций при использовании различных партий стеарата кальция подтверждается экстремальный характер изменения разрывной деформации от содержания стеариновой кислоты в составе модификатора (рисунок 3.25). Однако максимальный уровень разрывной деформации и расположение максимума для различных образцов стеарата кальция различаются, что может быть связано с присутствием посторонних примесей в промышленных образцах (мел, термостабилизаторы и т.д.).

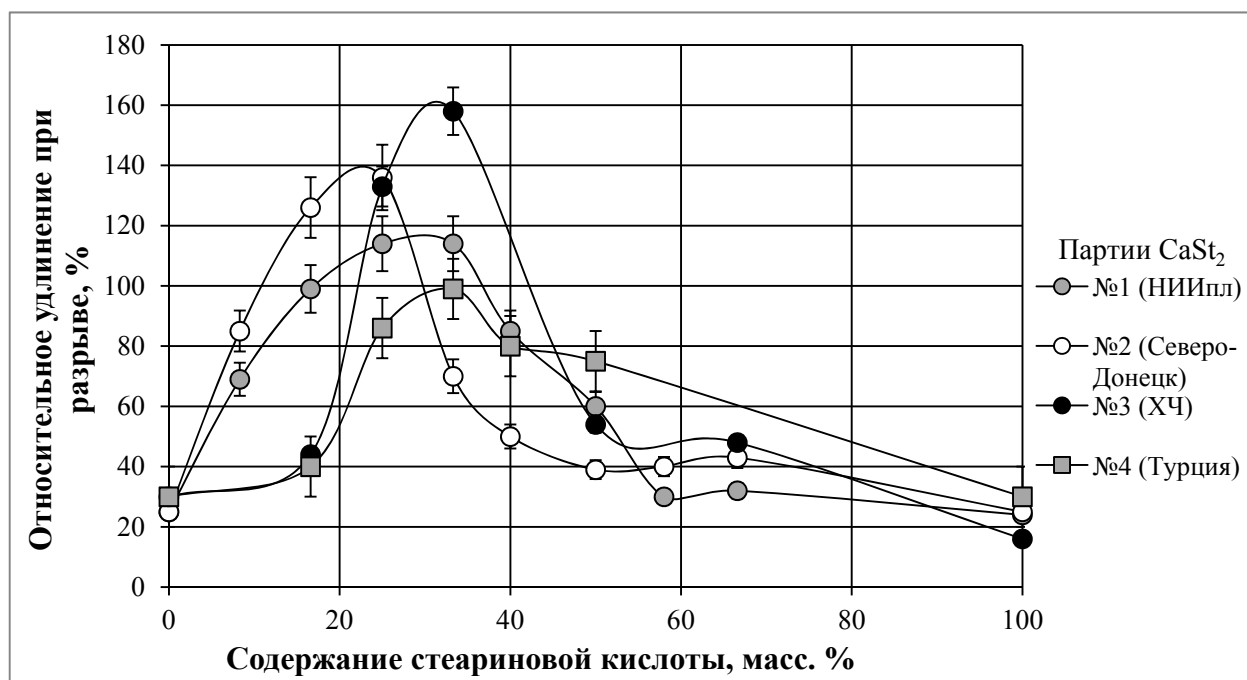


Рисунок 3.25. Зависимость разрывной деформации композиций ПЭ-108 (50 масс. % мела) с 3 масс. % добавок от содержания стеариновой кислоты в смеси со стеаратом кальция в составе модификатора

В связи с этим целесообразно было ввести параметр, который мог бы контролировать качество различных партий компонентов. При различном соотношении стеарата кальция со стеариновой кислотой на диаграммах ДСК регистрируются максимумы плавления стеариновой кислоты и «СМ».

С увеличением энтальпии плавления стеариновой кислоты, то есть с увеличением ее содержания в составе смесового модификатора, наблюдается резкое снижение уровня разрывной деформации (**рисунок 3.26**). И, наоборот, при малых содержаниях стеариновой кислоты в смеси со стеаратом кальция (при отсутствии пика St на кривых ДСК) с увеличением теплового эффекта плавления «СМ» разрывная деформация возрастает (**рисунок 3.27**).

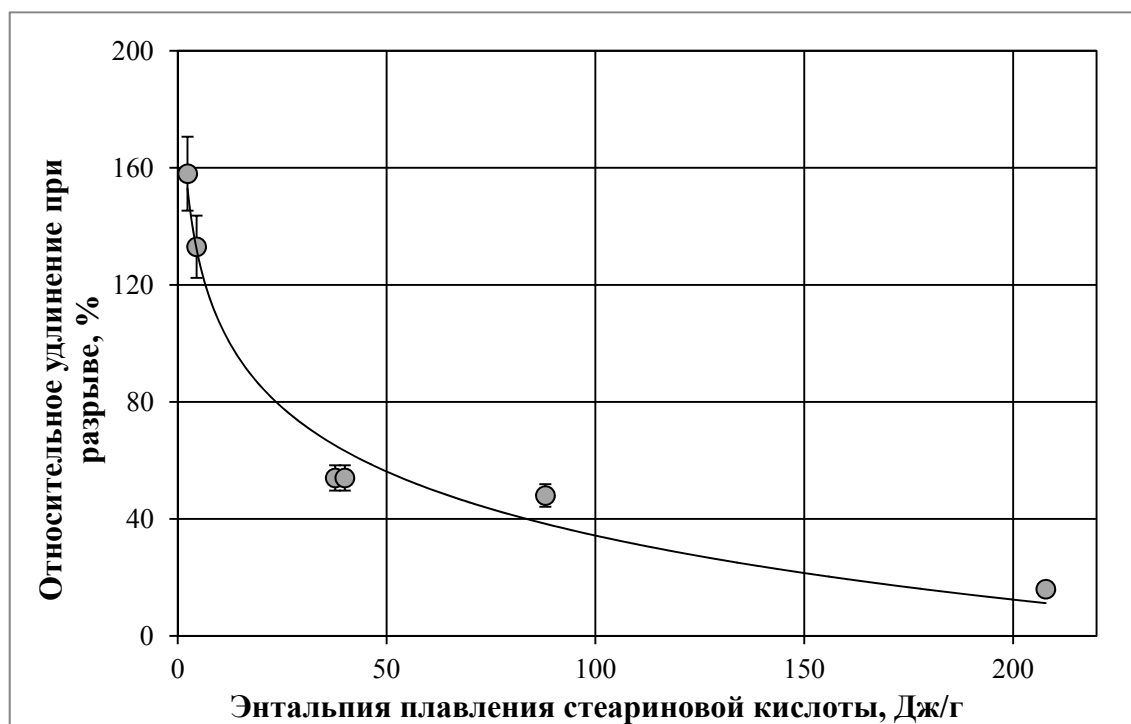


Рисунок 3.26. Зависимость разрывной деформации композиции ПЭ-108 (50 масс. % мела) от величины энтальпии плавления стеариновой кислоты в составе смеси модифицирующих добавок – 3 масс. % (различное соотношение $\text{CaSt}_2:\text{St}$)

То есть содержание стеариновой кислоты и «СМ» оказывают противоположное – конкурирующее влияние на величину относительного удлинения. Поэтому с увеличением соотношения $\Delta H_{\text{«СМ»}}/\Delta H_{\text{St}}$ разрывная деформация композиции закономерно возрастает (**рисунок 3.28**). Видимо, 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.

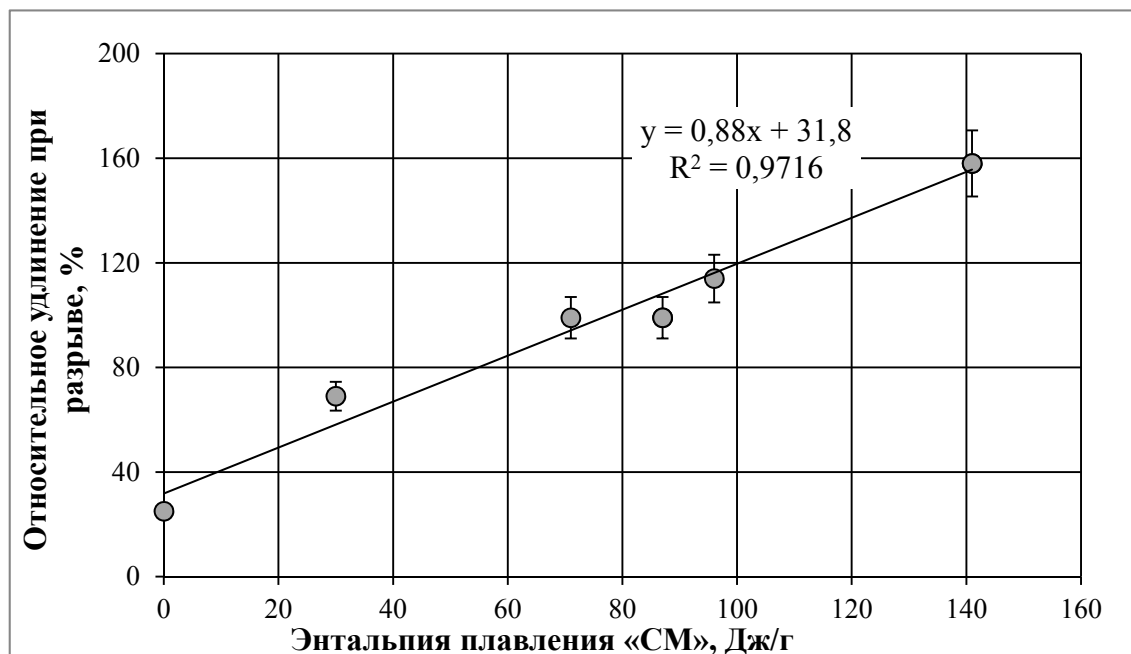


Рисунок 3.27. Зависимость разрывной деформации композиции ПЭ-108 (50 масс. % мела, 3 масс. % CaSt_2 :St = 2:1) от величины энтальпии плавления «СМ»

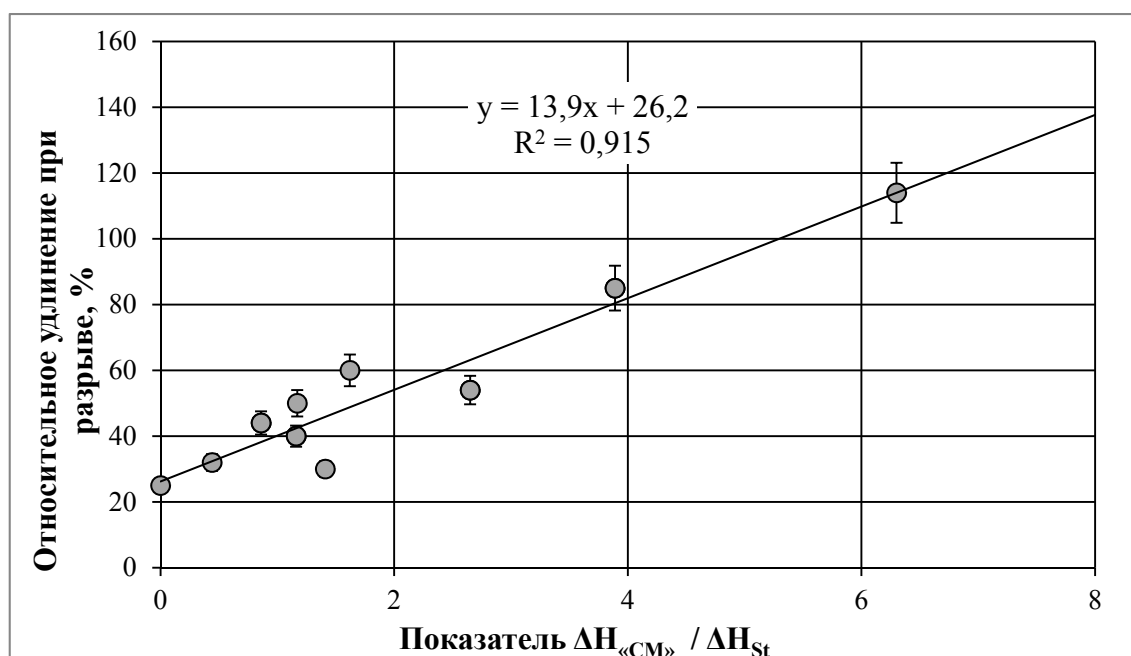


Рисунок 3.28. Зависимость разрывной деформации композиции ПЭ-108 (50 масс. % мела, 3 масс. % модификатора) от соотношения $\Delta H_{\text{«СМ»}} / \Delta H_{\text{St}}$

Таким образом, необходимо выбирать такое соотношение компонентов, при котором будет обеспечен максимальный выход «СМ». Однако в промышленных условиях это не всегда осуществимо. Поэтому, учитывая полученные данные для различных партий стеарата кальция, можно рекомендовать соотношение стеарата кальция со стеариновой кислотой 3:1, при котором различия в механических свойствах наполненных композициях уменьшаются (таблица 3.10).

Видно также (рисунок 3.29), что в узком диапазоне изменения содержания модифицирующих добавок 1 – 3% относительное удлинение изменяется незначительно 90 – 110%.

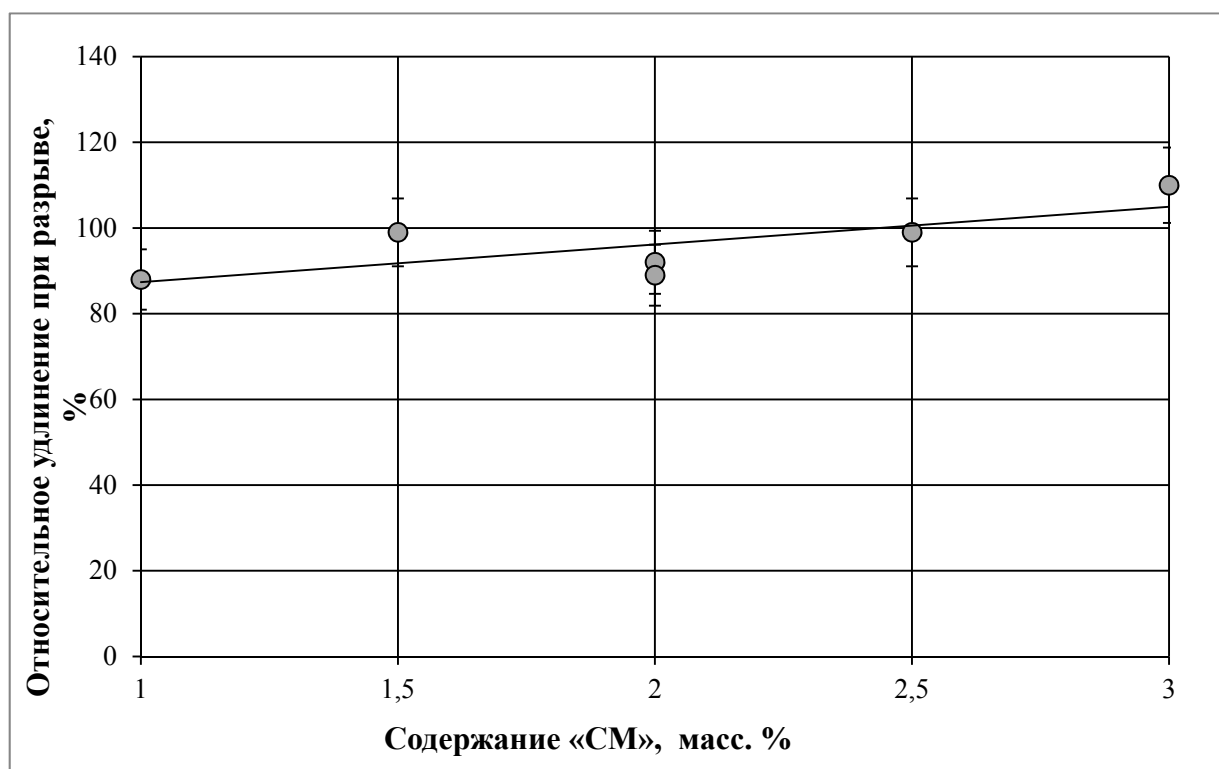


Рисунок 3.29. Изменение относительного удлинения наполненной (50 масс. % мела) и модифицированной ($\text{CaSt}_2 : \text{St} = 2:1$ масс) композиции на основе ПЭ-108 в узком диапазоне изменения содержания модифицирующих добавок

Это свидетельствует о возможности снижения содержания количества модификатора до 1 – 2 масс. %.

3.3.2. Исследование влияния концентрации модификатора и дисперсности наполнителя на механические свойства композиций

Модифицирующий эффект смеси стеарата кальция со стеариновой кислотой, будет зависеть от ряда факторов помимо соотношения компонентов в составе модификатора: концентрации добавки, природы и дисперсности наполнителя, способа ввода добавок.

Для ненаполненного полиэтилена наблюдается ухудшение механических свойств при увеличении содержания «СМ» (рисунок 3.30).

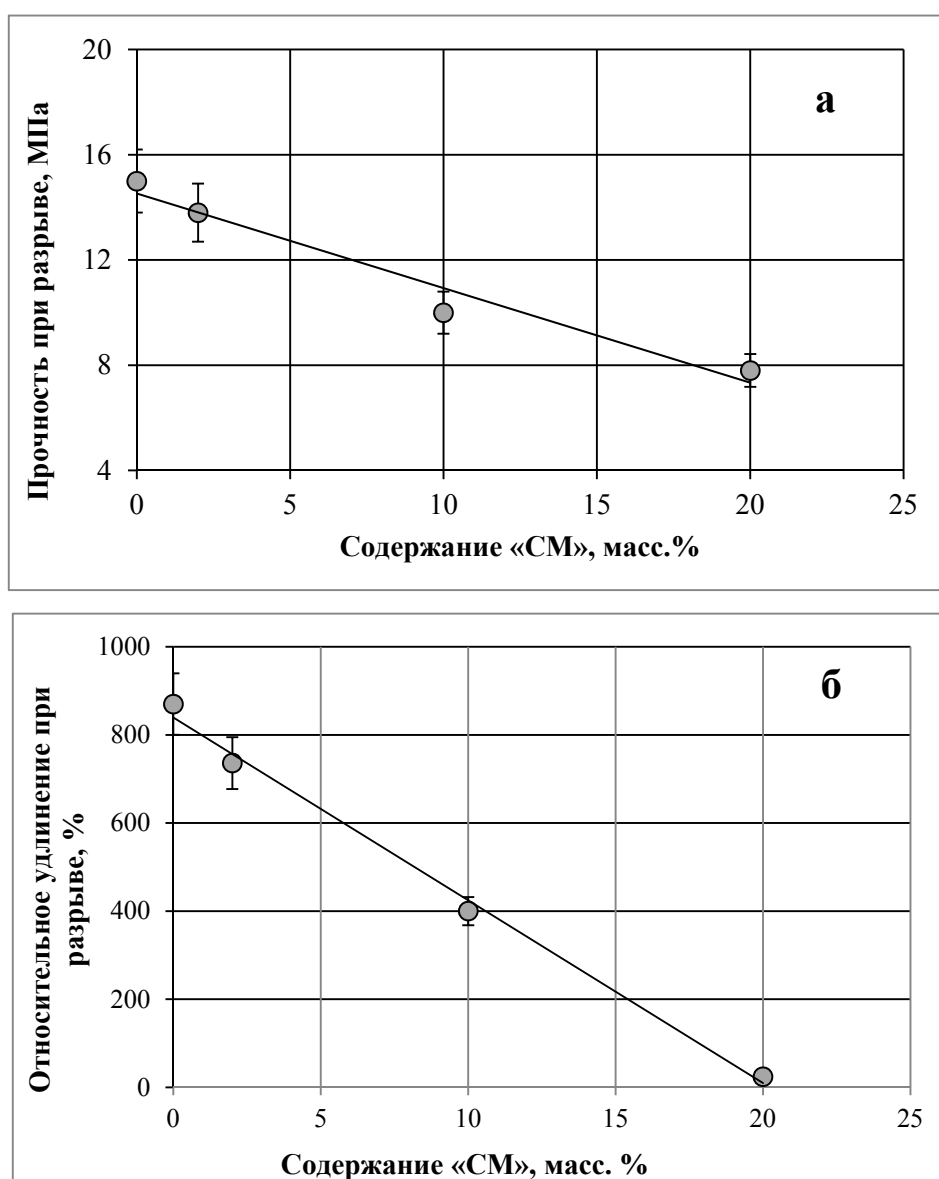


Рисунок 3.30. Зависимости прочности (а) и разрывной деформации (б) ПЭ-108 без наполнителя от содержания модифицирующих добавок (CaSt₂ : St = 2:1 масс.)

Из этого следует, что модификатор оказывает влияние на поверхность мела и с полиэтиленом не взаимодействует.

С увеличением содержания смесового модификатора прочность композиций с 50 масс. % мела уменьшается, а относительное удлинение проходит через максимум (рисунок 3.31; 3.32).

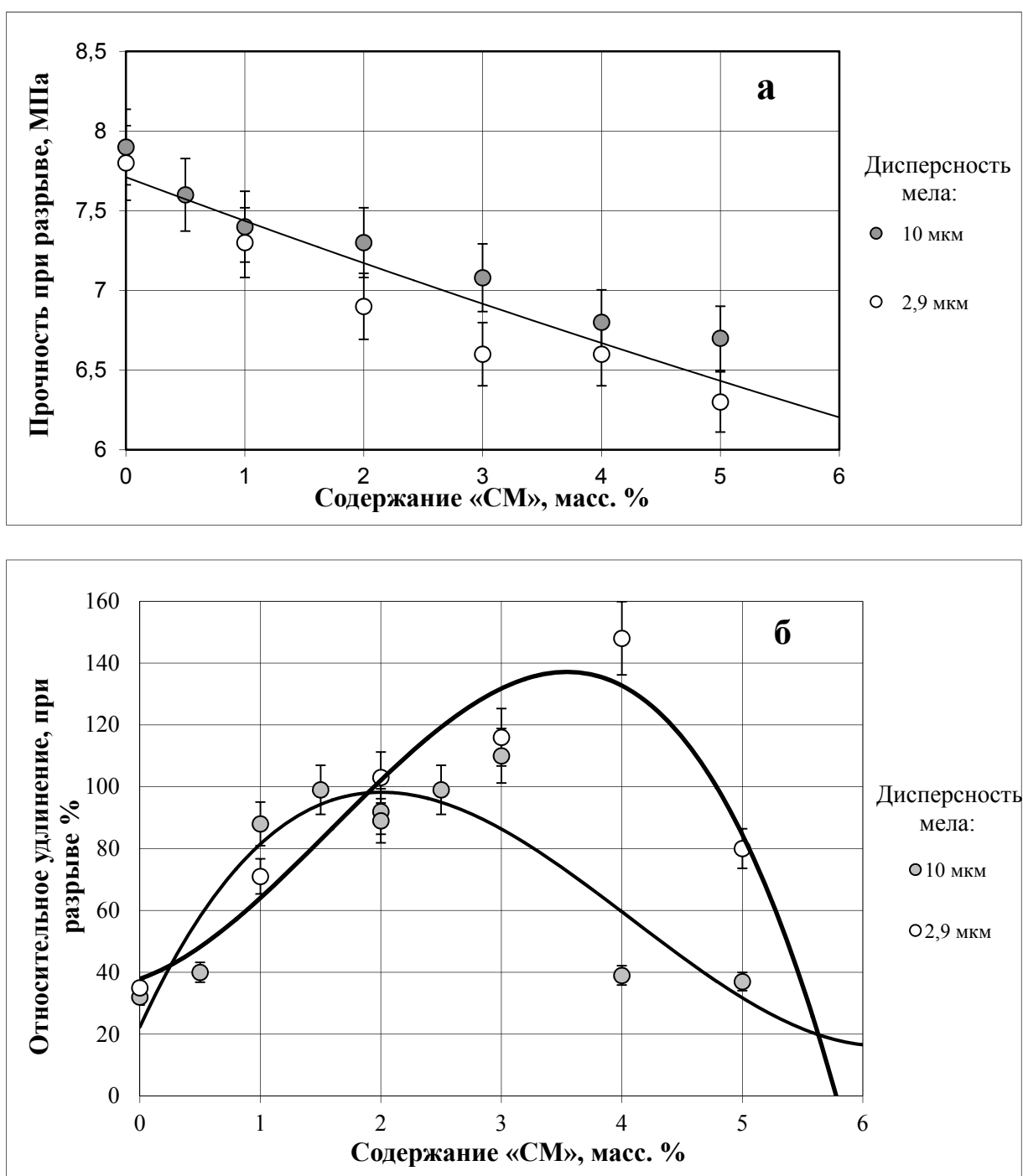


Рисунок 3.31. Зависимости прочности (**а**) и разрывной деформации (**б**) от содержания модифицирующих добавок ($\text{CaSt}_2 : \text{St} = 2:1$ масс.) для композиций с 50 масс. % мела на основе ПЭ-108

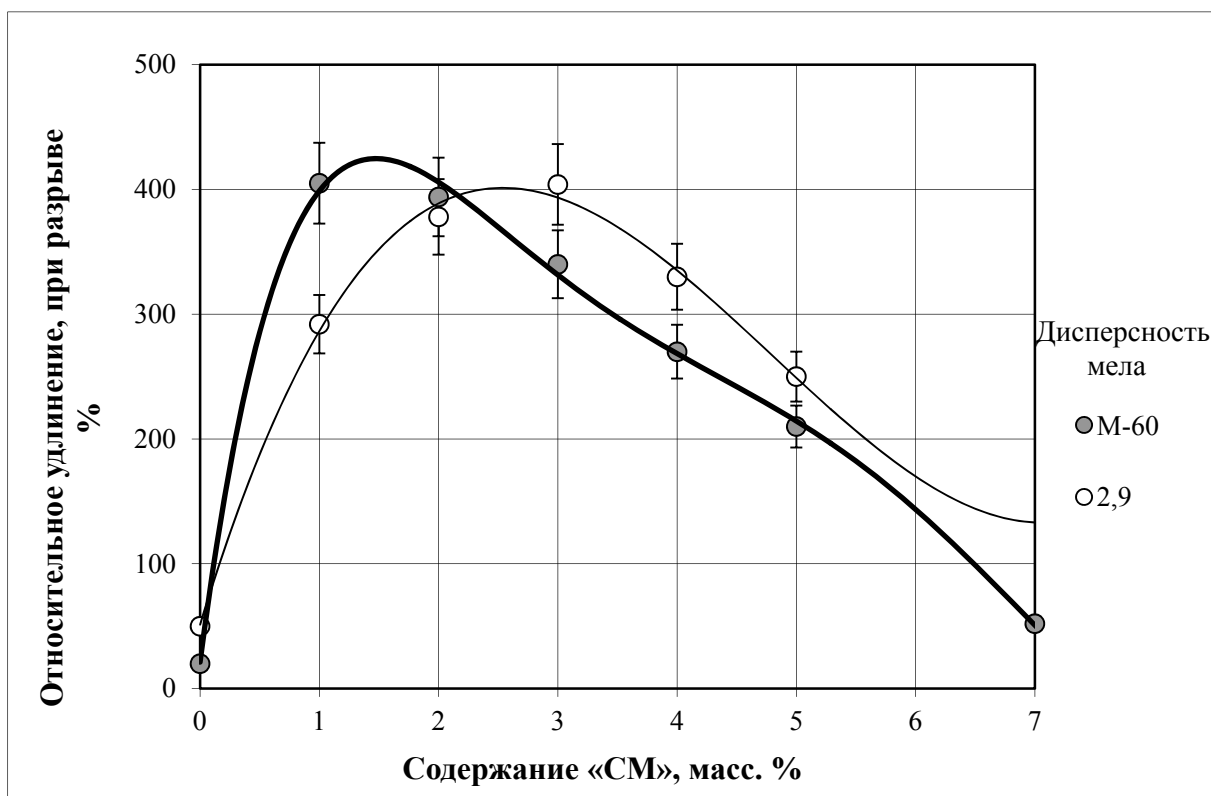
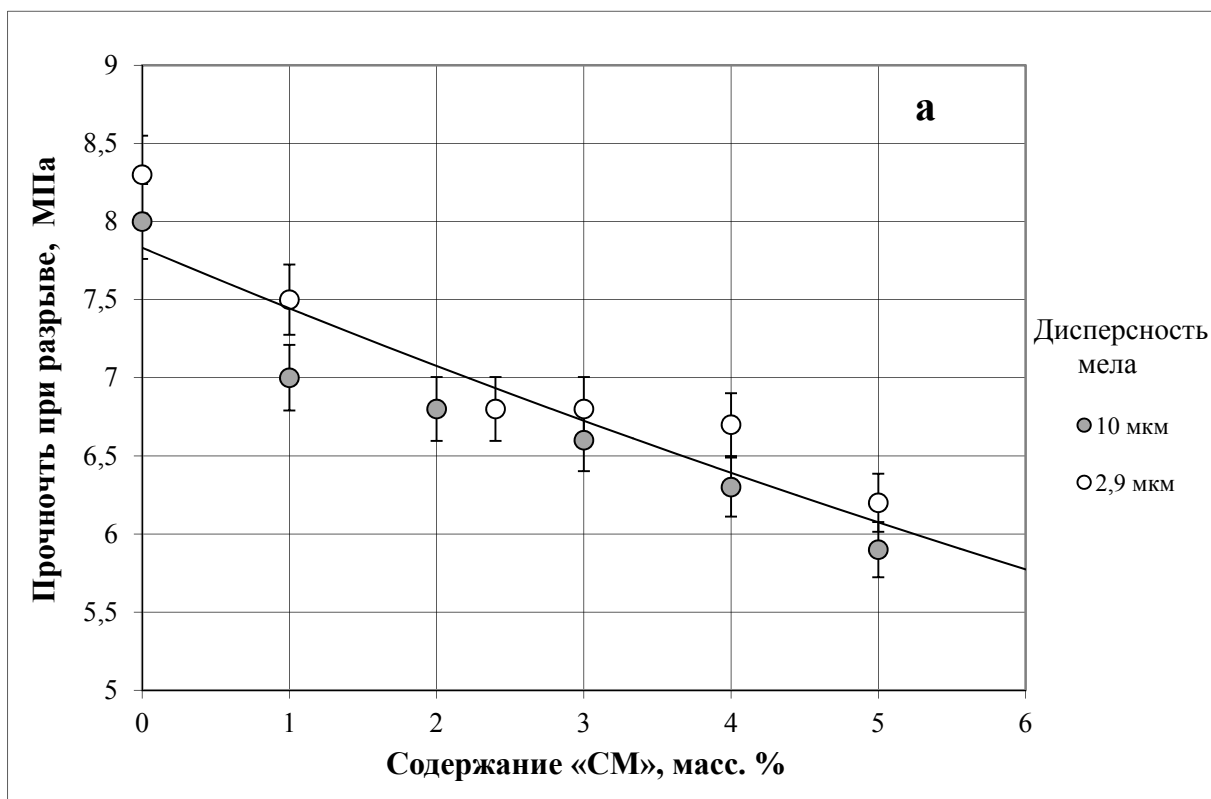


Рисунок 3.32. Зависимости прочности (**а**) и разрывной деформации (**б**) от содержания модифицирующих добавок ($\text{CaSt}_2 : \text{St} = 2:1$ масс.) для композиций с 50 масс. % на основе вторичного ПЭ, модифицированного 10 масс. % СЭВА-113

Для мела с меньшим размером частиц и большей удельной поверхностью максимум сдвинут в сторону больших содержаний модификатора. Это подтверждает, что эффект увеличения относительного удлинения связан с модификацией поверхности мела. Увеличение деформации на левой ветви кривых связано с модификацией «СМ» поверхности мела. Максимум соответствует полному покрытию поверхности мела «СМ». Уменьшение деформации композиции с ростом содержания модификатора связано с тем, что избыточное содержание «СМ» располагается в матрице ПЭ, снижая его относительное удлинение (рисунок 3.31 б; 3.32 б).

Таким образом, максимальные значения относительного удлинения можно достичь при содержании добавки 1,5 – 4 масс. % в зависимости от дисперсности наполнителя.

3.3.3. Исследование влияния природы наполнителя на свойства модифицированных полиэтиленовых композиций

Целесообразно было выяснить, сохранится ли модифицирующее влияние смесового модификатора для наполнителей другой химической природы. Выбор наполнителей был обусловлен возможностью их использования в составе безгалогенных негорючих кабельных композиций. Полученные данные представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11. Характеристики композиций ПЭ-108 с 50 масс.% наполнителя

| Наполнитель | ρ , г/см ³ | $\gamma \cdot 10^{-3}$, мДж/м ² | Исходная композиция | | + 3 масс. % «СМ» | | $\varepsilon_K/\varepsilon$ |
|---------------------|-------------------------------|--|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
| | | | σ_p , МПа | ε_p , % | σ_p , МПа | ε_p , % | |
| Мел | 2,8 | 65 | 8,0 | 22 | 7,2 | 125 | 5,7 |
| Тальк | 2,9 | – | 7,4 | 13 | 6,3 | 26 | 2 |
| Mg(OH) ₂ | 2,34 | ~ 350 | 7,6 | 20 | 6,4 | 120 | 6 |
| Al(OH) ₃ | 2,42 | ~ 550 | 7,8 | 23 | 6,4 | 175 | 7,6 |

Из данных **таблицы 3.11** следует, что эффект увеличения относительного удлинения в присутствии «СМ» наблюдается практически для всех наполнителей, но в разной степени. Полученные данные были проанализированы в зависимости от величины поверхностной энергии наполнителей.

Видно, что в общем случае относительное удлинение композиций в присутствии «СМ» имеет тенденцию к увеличению с ростом поверхностной энергии наполнителя.

3.3.4. Влияние природы полимерной основы на свойства модифицированных полиэтиленовых композиций

Необходимо было выяснить, сохраняется ли влияние смесового модификатора на свойства наполненных композиций при изменении природы полимерной основы.

Для всех композиций наблюдается улучшение деформационных свойств при введении «СМ» (**таблица 3.12**). Однако его эффективность проявляется по-разному в зависимости от природы полимерной основы. Для индивидуальных полиолефинов наибольший эффект влияния «СМ» наблюдается для композиции на основе сополимера этилена и 1-бутена – 9,8.

Таблица 3.12. Механические свойства исходных и модифицированных наполненных композиций (50 масс. % мел)

| Полимер | Исходная | | + 3% «СМ» | | $\varepsilon_k/\varepsilon$ |
|---|------------------|---------------------|------------------|---------------------|-----------------------------|
| | σ_p , МПа | ε_p , % | σ_p , МПа | ε_p , % | |
| ПЭ-108 | 8,0 | 22 | 7,2 | 125 | 5,7 |
| LLDPE C4 (сополимер этилена и 1-бутена) | 8,3 | 54 | 8,2 | 530 | 9,8 |
| СЭВА -113 | 8,4 | 380 | 7,1 | 610 | 1,6 |
| СЭБА | 9,2 | 202 | 7,8 | 970 | 4,8 |
| ПЭ-158 + 10 масс. % СЭВА-113 | 8,0 | 20 | 6,6 | 340 | 17 |
| №3 (ВПЭ + 10 масс. % СЭВА-113) | 8,0 | 39 | 7,7 | 280 | 7,2 |

Наименьший эффект влияния «СМ» проявляется для композиций на основе сополимеров СЭВА-113 и СЭБА (1,6 и 4,8 раз соответственно), видимо, вследствие их большей полярности и возможности связывания части «СМ» в полимерной матрице за счет водородных связей. Вместе с тем, для смесей ПЭ с СЭВА-113 эффективность влияния «СМ» выше, чем для индивидуальных полиэтиленов.

Таким образом, модифицирующий эффект смесевых модификаторов проявляется не только для полиэтилена, но и для других полиолефинов, что позволяет изготавливать высоконаполненные композиции на их основе.

3.3.5. Исследование влияния способа ввода модифицирующих добавок на механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций

В ряде случаев, при вводе смеси добавок в расплав композиции ПЭ-108 + 50 масс. % мела наблюдается эффект невоспроизводимости деформационных свойств композиций (**таблица 3.13**). Было сделано предположение, что порядок (способ) ввода модифицирующих добавок может оказывать влияние на свойства композиции. Смесь стеарата кальция со стеариновой кислотой вводили 3-мя способами: в расплав полиэтилена, в расплав композиции ПЭ-108+ 50 масс. % мела и в мел. Таким же образом вводили заранее изготовленный при 160 °С сплав компонентов. Кроме того, использовали способ ввода добавок через концентрат. Первая стадия такого способа – изготовление 20 %-го концентрата добавок в полиэтилене. Вторая стадия – ввод необходимого количества полимера и наполнителя для обеспечения необходимого состава композиции.

При использовании механической смеси ($\text{CaSt}_2:\text{St} = 2:1$ масс.) наилучшие свойства обеспечиваются при вводе в расплав ПЭ, а при использовании их сплава относительное удлинение композиций максимально и вообще не зависит от способа ввода. Причем значения относительного удлинения при введении смеси добавок в расплав ПЭ и сплава практически совпадают (114 – 123) % (**таблица 3.13**). То есть для обеспечения максимального модифицирующего эффекта необходимо

предварительное взаимодействие стеарата кальция и стеариновой кислоты. Расплав ПЭ служит средой для взаимодействия компонентов.

Таблица 3.13. Влияние способа ввода модифицирующих добавок (3 масс. % CaSt₂ : St = 2:1) на механические свойства композиции ПЭ-108 (50 масс. % мела)

| Способ ввода добавок | | ПТР, г/10 мин | σ_p , МПа | ε_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 |

В технологии пластмасс существует практика введения небольших количеств добавок (пигментов, стабилизаторов и т.д.) в виде концентрата в полимере. Преимуществом этого способа является повышенная точность дозирования компонентов и более равномерное их распределение.

Было предложено использовать концентрат смеси модифицирующих добавок в полиэтилене для их введения в наполненную композицию.

Изготовление концентрата (20 масс. %) в ПЭ-158 в количестве 50 кг и смешение композиции с 50 масс. % мела проведено на двухшнековом экструдере – компаундере ZSC 25/44 D фирмы «WEMEX» в CHEMNITZ UNIVERSITY of TECHNOLOGY при 150 °С.

Установлено (**таблица 3.14**), что при изготовлении образцов с 3 масс. % модификатора путем прессования гранул относительное удлинение (19%) ниже, чем даже для немодифицированной композиции (32%).

Таблица 3.14. Свойства композиции ПЭ-158 (50 масс % мела) с 3 масс. % смесевого модификатора, введенного через 20 масс. % концентрат в ПЭ

| Способ изготовления композиции | | σ_p , МПа | ε_p , % |
|--|---|------------------|---------------------|
| Без «СМ» | | 8,0 | 22 |
| Усреднение в экструдере, время 6 мин. | Прессование гранул | 7,4 | 19 |
| | Гранулы смешаны в СЛ-4, 160 °С, 20 мин | 7,5 | 142 |

Очевидно, при таком способе добавка не успевает выйти на поверхность мела, остается в матрице ПЭ и приводит к ухудшению его свойств. Тогда как при проработке гранул в смесителе деформация возрастает до максимального значения 140%. Это свидетельствует, что требуется определенное время для диффузии «СМ» из массы ПЭ на поверхность мела, что необходимо учитывать при переработке композиции.

3.4. Исследование свойств модифицированных композиций на основе вторичного полиэтилена

Вторичный полиэтилен (ВПЭ), благодаря меньшей себестоимости (~ 70 руб. / кг), более привлекателен для использования в высоконаполненных композициях по сравнению с ПЭ-108 (~ 100 руб. / кг). Естественно, качество различных партий ВПЭ будет существенно различаться, и контролировать его достаточно сложно.

С целью выработки критериев отбора вторичного полиэтилена для переработки в наполненные композиции проведены исследования ПТР и механических свойств 11 различных партий ВПЭ (**таблица 3.15**).

Установлено, что с ростом ПТР и относительного удлинения (ε_p) исходных партий ВПЭ наблюдается увеличение ε_p модифицированных (3 масс. % CaSt₂:St = 2:1) наполненных (мел – 50 масс. %) композиций (**рисунок 3.33**).

Таблица 3.15. Характеристики вторичного полиэтилена и наполненных композиций на его основе (50 масс. % мела)

| Марка ВПЭ | Внешний вид, цвет | Вторичный полиэтилен | | | Модифицированная* композиция, 50 масс. % мела | | |
|------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|--|------------------|---------------------|
| | | ПТР, 175°С, 7,5 кг | σ_p , МПа | ε_p , % | ПТР, 175°С, 7,5 кг | σ_p , МПа | ε_p , % |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| ПВД (упаковка первичного ПЭ) | гранулы, голубой | 1,9 | – | – | – | – | – |
| ПВД (вкладыши из биг-бэгов) | гранулы, желтоватый, полупрозрачный | 4,5 | 17,9 | 820 | 4,4 | 6,2 | 48 |
| ПВД (термоусадочная пленка) | гранулы, желтоватый, полупрозрачный | 2,0 | – | – | – | – | – |
| ПВД (пленка чистая) | гранулы, рубка жгута, зеленый | 7,7 | 12,8 | 195 | – | 5,5 | 10 |
| ПНД (флаконы) | гранулы, рубка жгута, голубой | 1,8 | 27,9 | 155 | 2,0 | 3,0 | 7 |
| ПНД (пленка чистая) | крупные гранулы, черный | 0,6 | – | – | – | – | – |

Окончание таблицы 3.15

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|--|---|------|------|------|------|-----|-----|
| ПВД (стрейч полупрозрачный после мойки) | гранулы, полупрозрачный | 10,7 | 18,0 | 1480 | 14,4 | 7,0 | 120 |
| ПВД (стрейч чистый) | гранулы, рубка жгута, полупрозрачный | 12,3 | 12,5 | 1050 | 13,4 | 6,7 | 64 |
| ПВД (пленка после мойки) | гранулы, серо-желтоватый, не прозрачный | 4,7 | 16,5 | 560 | 3,0 | 7,8 | 42 |
| ПВД 153, черный (ВПЭ-1) | гранулы, черный | 8,0 | 18,6 | 1150 | 9,0 | 7,0 | 70 |
| ПВД 153, серый (ВПЭ-2) | гранулы, серый | 4 | 13,5 | 756 | 6,0 | 6,5 | 65 |
| <hr/> <p>* Композиции модифицированы реологическими добавками CaSt₂, St</p> | | | | | | | |

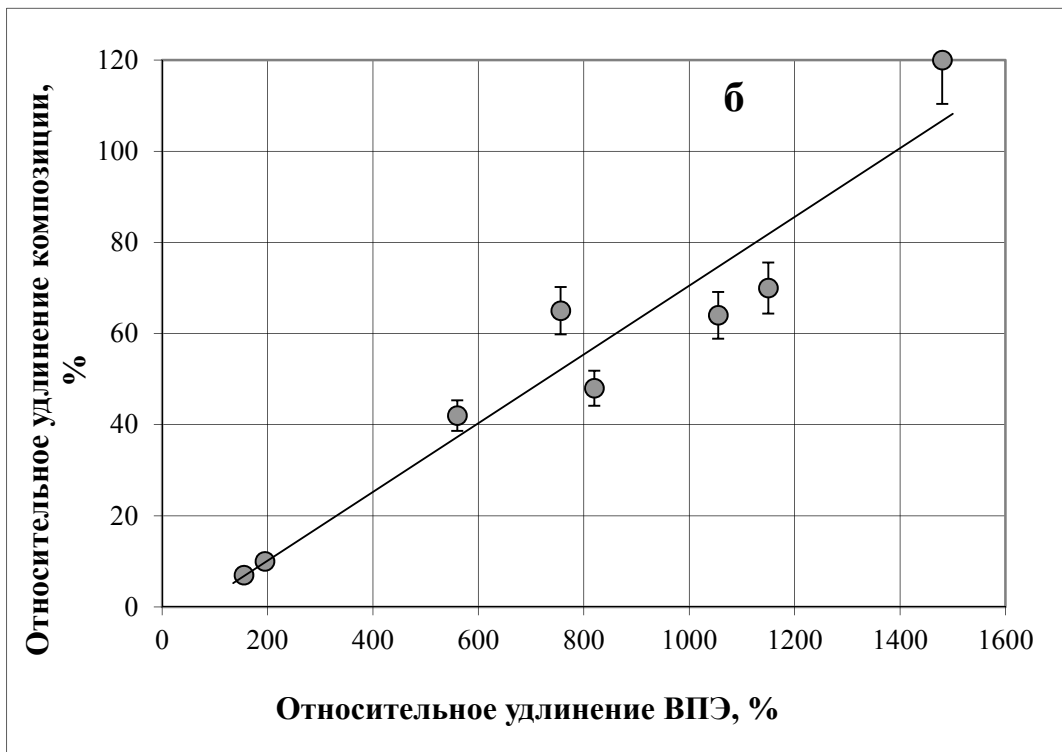
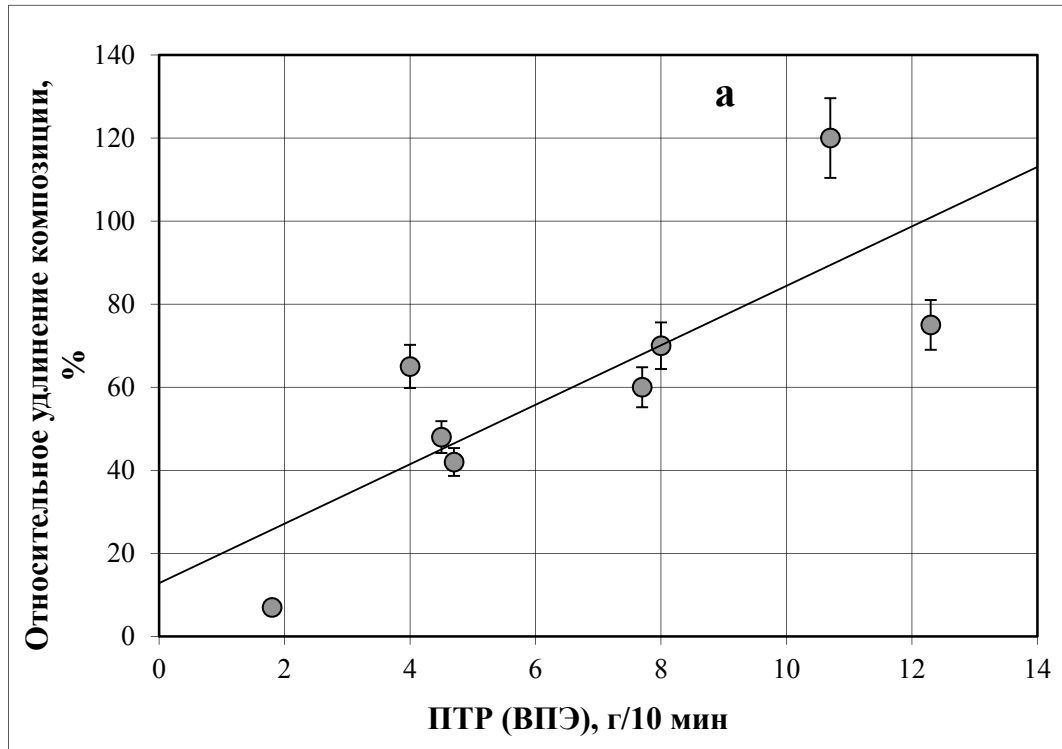


Рисунок 3.33. Зависимости разрывной деформации композиций 50 масс. % мела от ПТР (а) и относительного удлинения (б) исходных партий ВПЭ

Интересно отметить, что согласно корреляционному уравнению ПТР модифицированных наполненных композиций в 1,2 раза выше, чем для ненаполненного вторичного полиэтилена (рисунок 3.34).

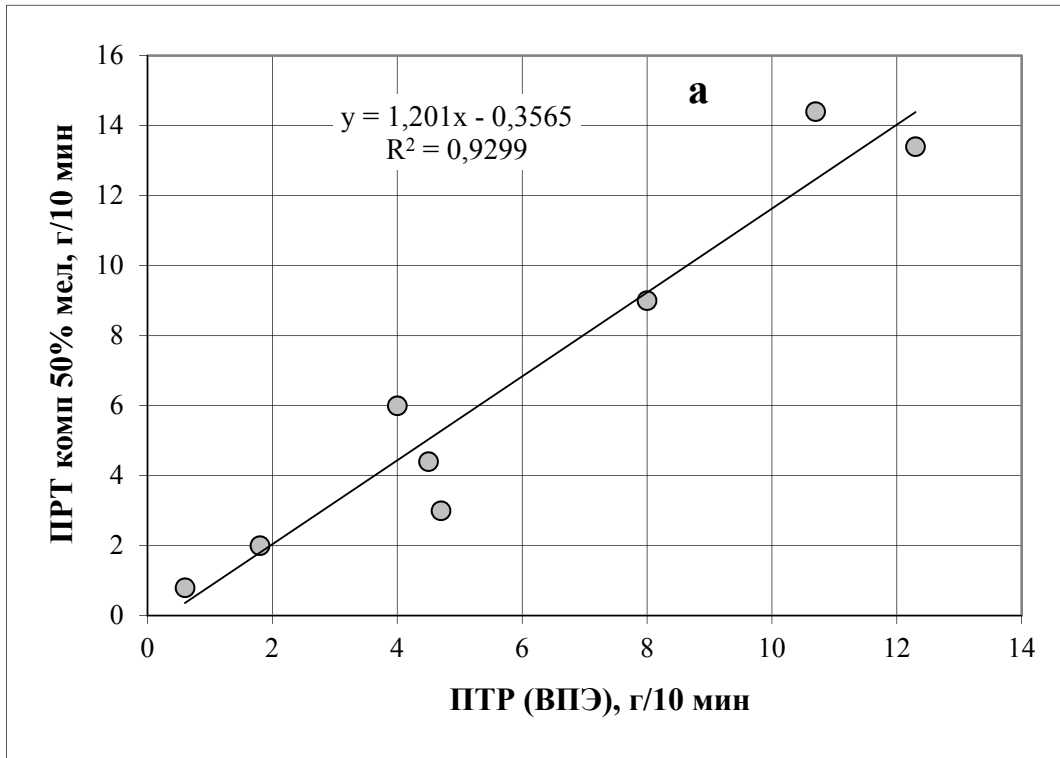


Рисунок 3.34. Корреляционная зависимость между значениями ПТР наполненных композиций и исходных ВПЭ

Исходя из условия применимости наполненных композиций (ϵ_p не менее 50%) были выработаны следующие критерии отбора партий ВПЭ:

1. ПЭВД (ПЭНП).
2. Отсутствие окраски. В окрашенном полиэтилене возможно присутствие пигментов и других наполнителей.
3. ПТР (175 °С, 7,5 кг) не ниже 4 г/см³, ПЭНД – не пригоден.
4. Относительное удлинение ВПЭ не ниже 400%.

В условиях Политехнического университета г. Кемниц (Германия) была проведена опытно-промышленная проверка перерабатываемости композиций на двухшнековом экструдере (компаундере) фирмы «WEMEX».

Установлено, что введение 3 масс. % модифицирующих добавок (CaSt₂:St = 2:1) приводит к заметному снижению вязкости расплава при 150 °С в 2,5 – 1,5 раза в зависимости от скорости сдвига (**рисунок 3.35**).

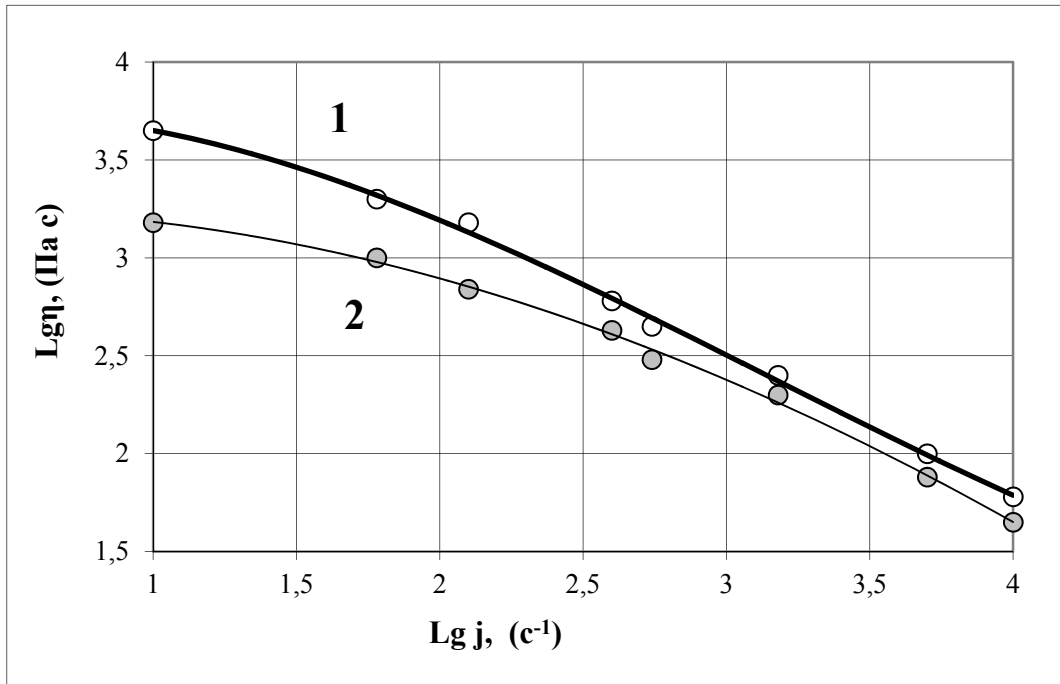


Рисунок 3.35. Кривые течения при 150 °С для композиции ВПЭ+СЭВА-113+50% мел (1) и композиции с 3 масс. % модифицирующих добавок (2)

При переработке в экструдере введение 3 масс. % модификаторов приводит к снижению потребляемой электроэнергии (тока на валу двигателя), температуры расплава, и давления в головке (таблица 3.16; рисунок 3.36).

Таблица 3.16. Свойства композиций вторичный ПЭ, СЭВА-113 (10 масс. %), мел (50 масс. %)

| Композиция | ПТР, 175°С, 7,5 кг, г/10 мин | Ток на валу двигателя, А n = 300 мин ⁻¹ | Температура расплава в головке экструдера, °С | Давление в головке экструдера, бар. | σ_p , МПа | ϵ_p , % |
|------------------|------------------------------------|--|---|--|---------------------|---------------------|
| Исходная | 5,9 | 39 | 175 – 210 | 44 | 8,8 | 25 |
| + 3 масс. % «СМ» | 9,7 | 21 | 165 – 175 | 24 | 7,0 | 150 |

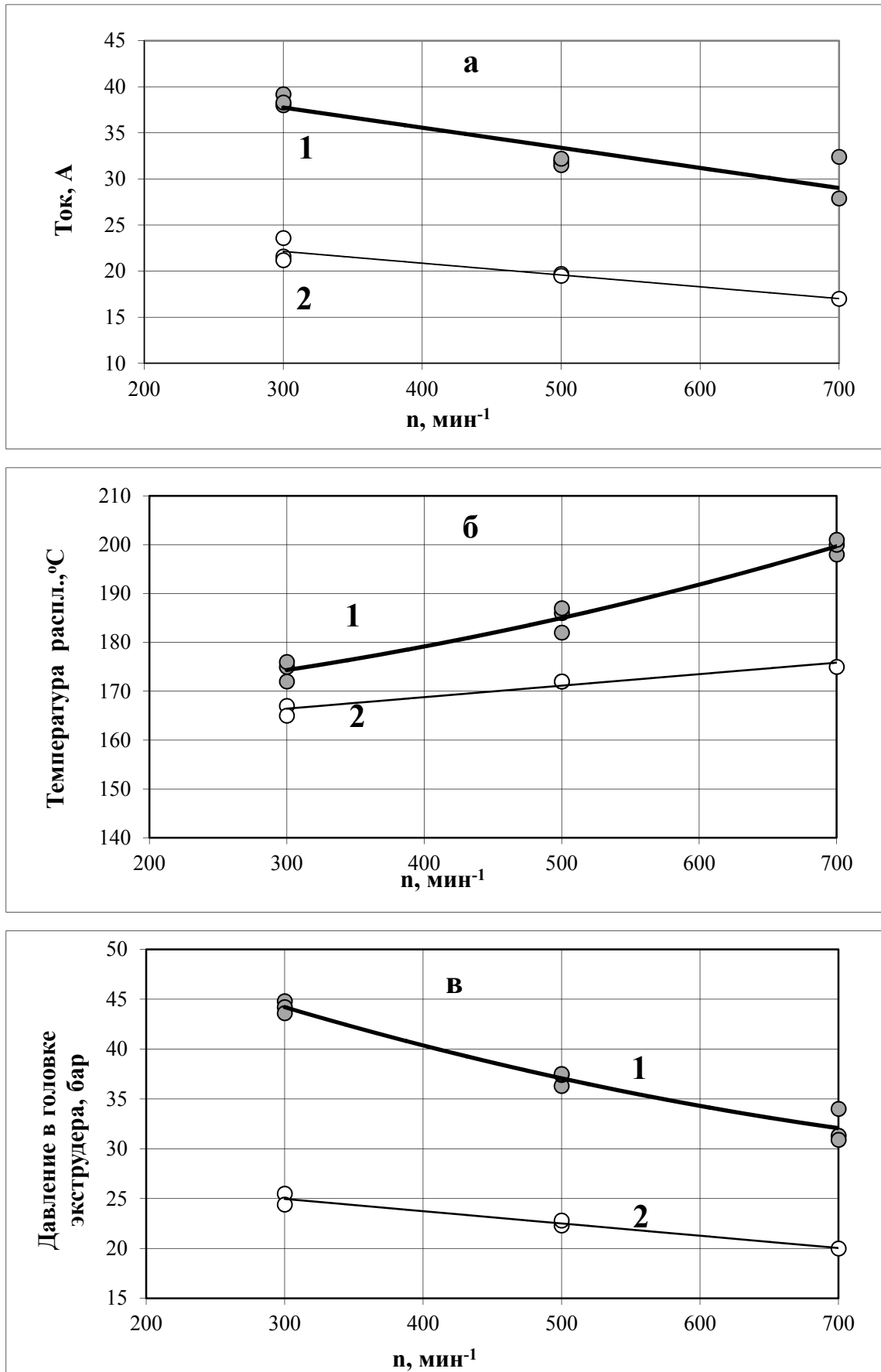


Рисунок 3.36. Зависимости потребляемого тока на валу двигателя (а), температуры расплава (б) и давления в головке (в) от частоты вращения шнеков экструдера для исходной (1) и модифицированной (2) композиции

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные по наполненным композициям на основе первичного и вторичного полиэтиленов сведены в **таблице 3.17 [137]**. Видно, что относительное удлинение и значения ПТР модифицированных композиций с 50 масс. % мела как с добавкой СЭВА, так и без него возрастают соответственно в 2 и 5 – 8 раз по сравнению с композициями без добавки.

Таблица 3.17. Характеристики наполненных композиций

| Компоненты | Содержание компонентов, масс. % | | | | | | | | | |
|--|---------------------------------|-----|-----|------|------|-----|------|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| ПЭВД 10803-020 | 50 | | 40 | | 47 | | 37 | | 42 | 37 |
| ВПЭ (ПЭВД 15303-003) | | 50 | | 40 | | 47 | | 37 | | |
| СЭВА 11306-75 | | | 10 | 10 | | | 10 | 10 | | |
| Мел марки М-60 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 55 | 60 |
| Стеариновая кислота | | | | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Стеарат кальция | | | | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Свойства композиций | | | | | | | | | | |
| ПТР, 175°С, 7,5 кг | 5,3 | 4,1 | 5,8 | 5,0 | 11,0 | 9,0 | 11,7 | 9,7 | 8,9 | 7,5 |
| Разрывное напряжение, МПа | 8,0 | 8,8 | 8,5 | 10,3 | 7,2 | 7,0 | 6,7 | 8,0 | 6,0 | 5,3 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 20 | 23 | 34 | 38 | 145 | 170 | 175 | 285 | 85 | 50 |

Таким образом, показана возможность увеличения степени наполнения до 55 – 60 масс. % и, следовательно, снижения себестоимости продукции при сохранении удовлетворительных технологических и эксплуатационных свойств. Из данных композиций можно получать изделия сложной формы на основе доступных отечественных компонентов с меньшими энергетическими затратами. Это подтверждается актами наработки и опытно-промышленной проверки композиции такими предприятиями, как: ООО «ГуммиПласт», ООО «КЗ КабельПласт» и ООО «Полимерхимпроминвест» (**Приложение И**).

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Studies on the Physical Properties of Modified Starch-Filled HDPE Film: / [B. G. Kang and etc.] // Journal of Applied Polymer Science. – 1996. – vol.60. – pp. 1977 – 1984.
2. Homogeneous, highly-filled, polyolefin composites: патент 4187210 США; МПК: C08K 9/00; E. G. Howard, патентообладатель: E. I. Du Pont de Nemours and Company. – № 699942; заявл. 25.06. 1976; опубл. 5.02.1980. – 35 с.
3. Алентьев А. Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов: учебное пособие / А. Ю. Алентьев, М. Ю. Яблокова. – М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2010. – 69 с.
4. Mechanical Properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology / ed. by Michler G. H., Baltá-Calleja F. J. – NY: Taylor & Francis Group, 2005. – 738 p.
5. Usman M. A. Effect of Groundnut Shell Powder on the Mechanical Properties of Recycled Polyethylene and Its Biodegradability / Usman M. A., Momohjimoh I., Gimba A. S. B. // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2016. – № 4. – pp. 228 – 240.
6. Yilgor E. Modification of Polyolefins with Silicone Copolymers. II. Thermal, Mechanical, and Tribological Behavior of PP and HDPE Blended with Silicone Copolymers / E. Yilgor, T. Sinmazcelik, I. Yilgor // Journal of Applied Polymer Science. – 2002. – Vol. 84. – pp. 535–540.
7. Oladele I. O. Tensile Properties and Fractographic Analysis of Low Density Polyethylene Composites Reinforced with Chemically Modified Keratin-Based Biofibres / [I. O. Oladele and etc] // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2015. – № 3. – pp. 344 – 352.
8. Badji A. M. The Effect of Poly-Ethylene-co-Glycidyl Methacrylate Efficiency and Clay Platelets on Thermal and Rheological Properties of Wood Polyethylene Composites / [A. M. Badji and etc] // Advances in Chemical Engineering and Science. – 2016. – №6. – pp. 436 – 455.

9. Al-Attar F. Thermal Mechanical and Rheological Properties of Low Density/Linear Low Density Polyethylene Blend for Packing Application / F. Al-Attar, M. Alsamhan, A. Al-Banna, J. Samuel // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2018. – № 6. – pp. 32 – 38.

10. Modification of polyolefins: патент 20100298502 США; МПК: CSF 8/00; G. Moad, M. S. O'Shea, G. Peeters, A. Postma; патентообладатель: Advanced Polymerik Pty Ltd. – № 12/670330; заявл. 23.07. 2008; опубл. 25.11.2010. – 13 с.

11. Масталыгина Е. Е. Структура, свойства и биоразлагаемость тройных композиций – полипропилен, полиэтилен низкой плотности и природные наполнители: дис. ... кандидата хим. наук: 02.00.06 / Масталыгина Елена Евгеньевна; ИБХФ РАН. – Москва, 2015. – 159 с.

12. Adeosun S.O. Characterization of LDPE Reinforced with Calcium Carbonate—Fly Ash Hybrid Filler / [S. O. Adeosun and etc.] // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2014. – № 2. – pp. 334 – 345.

13. ТУ 16-705.499-2010. Кабели силовые с пластмассовой изоляцией на напряжение 0,66; 1 и 3 кВ. – Введ. 01.10.2010. – ОАО "ВНИИКП", 2010. – 45 с.

14. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. – Киев: Наукова думка, 1980. – 264 с.

15. Микуленок И. О. Классификация термопластичных композиционных материалов и их наполнителей // Пластические массы. – 2012. – № 9. – с. 29 – 37.

16. Kowalewski T. The role of the liquid interface agent in mechanical properties improvement of modified chalk filled polyolefins / [T. Kowalewski and etc.] // Colloid & Polymer Science. – 1982. – № 260. – pp. 652 – 662.

17. Linear polymers, polymer blends, and articles made therefrom: патент 20080038533 США; МПК В32В27/32, С08F10/00, С08J5/18, С08L23/0815, С08J2323/08, С08L23/06; S. A. Best, B. L. Bossaert, R. N. Cooke, P. M. German, B. A. Graham, C. A. Mota, C. K. Schram, B. C. Trudell; патентообладатель ExxonMobil Chemical Patents Inc., – №11789391; заяв. 24.04.2007; опубл. 14.02.2008. – 34 с.

18. Материал для защитных покрытий строительных сооружений и конструкций и способ его получения: патент 2293748 РФ; МПК С08L 23/06, E04D

5/06; Дудченко А. В., Котова Н. И., Сиротинин В. Н., Чернов О. Н.; патентообладатель: ООО «Техноресурс». – 2005135511/04; заяв. 16.11.2005; опубл. 20.02.2007, Бюл. №5. – 8 с.

19. Полимерная композиция на основе полиэтилена и бутилкаучука: патент 258257 СССР; МПК C08L 23/22, C08L 23/06; Скирдова К. М., Ильин С. Н., Вайнберг Г. Ф., Лифшиц И. Д., Наринская Ф. Э., Аляутдинов А. О., Михайлова А. И., Шувалова Л. С., Либерова Р. А., Никифорова А. П.; патентообладатель: Всесоюзный научно-исследовательский институт пленочных материалов и искусственной кожи. – №1025042/23-5; заяв. 02.09.1965; опубл. 03.12.1969, Бюл. №1. – 1 с.

20. Handbook of polypropylene and polypropylene composites / ed. by H. G. Karian. – 2nd edition. – NY, Basel: Marcel Dekker, Inc, 2003. – 740 p.

21. Краснов К. В. Модификация смесевых композиций на основе термоэластопластов / Краснов К. В., Чалая Н. М., Осипчик В. С. // Пластические массы. – 2015. – № 9 – 10. – с. 51 – 53.

22. Phiriyawirut M. Influence of Poly(vinyl chloride) on Natural Rubber/Chlorosulfonated Polyethylene Blends / M. Phiriyawirut, S. Luamlam // Open Journal of Organic Polymer Materials. – 2013. – № 3. – pp. 81 – 86.

23. Dasgupta S. Surface Modification of Polyolefins for Hydrophilicity and Bondability: Ozonization and Grafting Hydrophilic Monomers on Ozonized Polyolefins // Journal of Applied Polymer Science. – 1990. – Vol. 41. – pp. 233 – 248.

24. Process for the modification of polyolefins using carboxylic compounds: патент 3342771 США; МПК: C08F8/46, C08C19/28, C08C19/36, C08F8/00, 10S260/31; Cheritat R., Oddoux J., патентообладатель: Nationale des Petroles Aquitaine SA. – № 372376; заявл. 3.06. 1964; опубл. 19.09.1967. – 4 с.

25. Method for the modification of polyolefins: патент 6716926 США; МПК: C08L 51/06, C08L 23/10, C08F 255/02; K. L. Vorve; патентообладатель: Borealis Technology Oy. – № 10/031,224; заявл. 7.07. 2000; опубл. 6.04.2004. – 6 с.

26. Haworth B. Polyethylene Compounds Containing Mineral Fillers Modified by Acid Coatings. 1: Characterization and Processing / B. Haworth, C. L. Raymond, I.

Sutherland // Polymer Engineering and Science. – 2000. – Vol.40, №9. – pp. 1953 – 1968.

27. Vasile C. Handbook of polyolefins. – 2nd edition. – New York: Marcel Dekker, Ink, 2000. – 1032 p.

28. Madsen N. B. Modification and characterization of the interface in polymer/inorganic composites // Riso National Laboratory, PhD. – Dissertation Roskild, Denmark. – 1999. – pp. 1 – 8.

29. Armit C. D. Dispersants and Coupling Agents / C. D. Armit, R. Rothon // Applied Plastics Engineering Handbook. – 2011. – 1st ed., chapter 25. – pp. 441 – 454.

30. Renneckar S. H. Modification of Wood Fiber with Termoplastics by Reactive Steam-Explosion Processing: diss... Degree of Doctor Philosophy: Wood Science and Forest Products / Scott H. Renneckar; Virginia Polytechnic Institute & State University. – Blacksburg, 2004. – 238 p.

31. Modification of polyolefins with polycarboxylic acids: патент 3205185 США; МПК: C08K5/092; G. A. Lessells, L. J. Rekers, патентообладатель: Millennium Petrochemicals. – № 1052919; заявл. 25.04. 1961; опубл. 7.09.1965.– 2 с.

32. Use of organomodified siloxanes for surface modification of polyolefins: патент 7105233 США; МПК: B32B 9/04; N. Bechthold, M. Scheiba, S. Stadtmiller, M. Weimann; патентообладатель: Goldschmidt GmbH. – № 10/910068; заявл. 3.08. 2004; опубл. 12.09.2006. – 6 с.

33. Miloslav N. The IUPAC Compendium of Chemical Terminology (Gold Book) / Miloslav N., Jiri J., Bedrich K. [Электронный ресурс]. – Version 2.3.3. – Prague: Institute of Chemical Technology, 2014. – 1670 p. – URL: <http://goldbook.iupac.org/index.html>

34. Основы технологии переработки пластмасс: учебник для вузов / [С. В. Власов и др.]; под ред. В. Н. Кулезнева и В. К. Гусева – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Химия, 2004. – 600 с.: ил.

35. Olumuyiwa A. J. Effects of Palm Kernel Shell on the Microstructure and Mechanical Properties of Recycled Polyethylene / Palm Kernel Shell Particulate

Composites / [Agunsoye J. Olumuyiwa and etc.] // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2012. – №11. – pp. 825 – 831.

36. Adedayo S. M. Mechanical Properties of Iron Ore Tailings Filled-Polypropylene Composites / S. M. Adedayo, M. A. Onitiri // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2012. – №11. – pp. 671 – 678.

37. Sutar H. Reinforced Composites with High Density Polyethylene (HDPE) as Matrix / [H. Sutar and etc.] // Materials Sciences and Applications. – 2018. – № 9. – pp. 502 – 515.

38. Yin B. Morphology and thermal properties of a PC/PE blend with reactive compatibilization / B. Yin, Y. Zhao, M. Pan, M. Yang // Polymers for Advanced Technologies. – 2007. – Vol. 18, № 6. – pp. 439 – 445.

39. Zhao L. A Review of the Miscibility of Polyethylene Blends / Zhao L., Choi P. // Materials and Manufacturing Process. – 2006. – Vol. 21, № 2. – pp. 135 – 142.

40. Dubois Ph. Polyolefin-Based Composites by Polymerization-Filling Technique / [Ph. Dubois and etc.] // Journal of macromolecular science. – 1998. – Vol. C38. – pp. 511 – 565.

41. Чагаев С. В. Модификация наполненных композиций на основе полиолефинов и полярных полимеров резорциновыми смолами: автореф. дис. ... канд. тех наук: 05.17.06 / Чагаев Сергей Владимирович; КГТУ. – Казань, 2010. – 20 с.

42. Пономарева Н. Р. Структурно-механические особенности деформационного поведения композиционных материалов на основе полиолефинов и минеральных частиц: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01, 02.00.06 / Пономарева Наталия Рудольфовна; МПГУ, ИСПИМ РАН. – Москва, 2010. – 19 с.

43. Ebevele R. O. Polymer Science and Technology. – NY: CRC Press, 2000. – 544 p.

44. Dzhafarov V. D. Synergistic effect of mixture of minerals fillers in composites based on low-density polyethylene / Dzhafarov V. D., Efendiev A. A. // International polymer science and technology. – 2008. – vol.35, №3. – pp. 43 – 48.

45. Ekwedigwe M. C. Experimental Evaluation of the Mechanical Properties of Recycled Low Density Polyethylene/Bean Pod Ash Particulate Bio-Composites / Ekwedigwe M. C., Nnuka E. E., Atuanya C. U. // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2015. – № 3. – pp. 362 – 372.

46. Ahmad I. Mechanical Properties of Fly Ash Filled High Density Polyethylene / I. Ahmad, P. A. Mahanwar // Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. – 2010. – Vol. 9, № 3. –pp. 183 – 198.

47. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебное пособие / [М. Л. Кербер и др.]; под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.: ил.

48. Контарева Т. А. Особенности деформационного поведения дисперсно-наполненных композитов на основе полиэтилена и частиц резин при повышенных температурах / [Т. А. Контарева и др.]. // Пластические массы. – 2012. – №11. – с. 37 – 45.

49. Лин Н. З. Изучение свойств высоконаполненных полиолефиновых композиций / [Н. З. Лин и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Том XXIX. – С. 41 – 43.

50. Тожиев П. Ж. Изучение физико-механических свойств высоконаполненных полиэтиленовых композиций / [Тожиев П. Ж. и др.] // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. – 2018. – №2(47). – 3 с.

51. Tavman I. H. Thermal and Mechanical Properties of Aluminum Powder-Filled High-Density Polyethylene Composites // Journal of Applied Polymer Science. – 1996. – Vol. 62. – pp. 2161 – 2167.

52. Мэнсон Дж. Полимерные смеси и композиты / Мэнсон Дж., Сперлинг Л.; пер. с англ., под ред. Ю. К. Годовского. – М.: Химия. – 1980. – 440 с. [Manson J. A. Polymer blends and composites / J. A. Manson, L. H. Sperling. – NY, London: Plenum Press, 1976]

53. Lipponen S. Silane functionalized polyolefins via metallocene catalysis; synthesis and use in polyolefin composites: dis. ... the Doctor of Science in Technology / Helsinki University of technology, Faculty of Chemistry and Materials Sciences,

Department of Biotechnology and Chemical Technology. – Espoo, Finland, 2009. – 60 p.

54. Толстая С. Н. Активация наполнителей полимерных материалов // Наполнители полимерных материалов: материалы семинара. – М.: Общество «Знание» РСФСР, Московский Дом научно-технической пропаганды имени Ф. Э. Дзержинского, 1977. – с. 11 – 18.

55. Заикин А. Е. Межфазное распределение наполнителя в гетерогенных смесях полиолефинов с другими полимерами и их свойства: Дис...доктора тех. наук: 02.00.16 / Заикин Александр Евгеньевич; КГТУ. – Казань, 2000. – 339 с.

56. Luyt A.S. Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low-density and linear low-density polyethylene composites / A.S. Luyt, J.A. Molefi, H. Krump // Polymer Degradation and Stability. – 2006. – № 91. – pp. 1629 – 1636.

57. Rocha L. F. M. Effect of Carbon Fillers in Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Matrix Prepared by Twin-Screw Extrusion / [L. F. M. Rocha and etc.] // Materials Sciences and Applications. – 2016. – №7. – pp. 863 – 880.

58. Егорова О. В. Полиэтиленовые композиции, наполненные дисперсным базальтом / Егорова О. В., Артеменко С. Е., Кадыкова Ю. А. // Пластические массы. – 2012. – № 9. – с. 38 – 39.

59. Шостак Т. С. Композиции на основе ПЭ, наполненные алюмосиликатом / [Т. С. Шостак и др.] // Пластические массы. – 2011. – № 4. – с. 39 – 43.

60. Вахтинская Т. Н. Шунгитонаполненные термопласты / Вахтинская Т. Н., Гуринови Л. Н., Андреева Т. И. // Пластические массы. – 2003. – №11. – с. 33 – 35.

61. Мамбиш С. Е. Минеральные наполнители в промышленности пластмасс // Пластические массы. – 2012. – № 7. – с. 3 – 5.

62. Абдурашидов Т. Р. Перспективы производства суперконцентратов на основе полиэтилена и карбоната кальция в Узбекистане / Абдурашидов Т. Р., Обьедков А. Л., Эшмуратов Б. Б. // Пластические массы. – 2002. – № 6. – с. 34 – 36.

63. Моргулис М. Л. Технология карбонатных наполнителей / Моргулис М. Л., Эдельман Л. И., Райло А. И. // Наполнители полимерных материалов: материалы семинара. – М.: Общество «Знание» РСФСР, Московский Дом научно-технической пропаганды имени Ф. Э. Дзержинского, 1977. – с. 45 – 49.
64. Ионченков А. Н. Наполнители для полиолефинов / Ионченков А. Н., Гилимьянов Ф. Г., Музыкантова А. И. // Наполнители полимерных материалов: материалы семинара. – М.: Общество «Знание» РСФСР, Московский Дом научно-технической пропаганды имени Ф. Э. Дзержинского, 1977. – с. 132 – 137.
65. Лин Н. З. Структурно-механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций / [Н. З. Лин и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Том XXVIII, №3. – с. 55 – 57.
66. Мамбиш С. Е. Карбонаты кальция в полиолефинах // Пластические массы. – 2008. – №5. – с. 3 – 6.
67. J. C. J. Bart Additives In Polymers: Industrial Analysis And Applications. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2005. – 819 p.
68. Галибеев С. С. О роли малых добавок химически активных соединений на эффективность модифицирования полиолефинов: дис... кандидата химических наук: 02.00.06 / Галибеев Сергей Сергеевич; КГТУ. – Казань, 2000. – 172 с.
69. Durmus A. Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology / [A. Durmus and etc.] // Polymer. – 2007. – vol.48 – pp. 4492 – 4502.
70. Kuila T. Preparation of functionalized graphene/linear low density polyethylene composites by a solution mixing method / [T. Kuila and etc.] // Carbon. – 2011. – vol.49. – pp. 1033 – 1051.
71. Вторичное использование полимерных материалов / под ред. Е. Г. Любешкиной. – М.: Химия, 1985. – 192 с.
72. Штарке Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс / пер. с нем., под ред. В. А. Брагинского. – Л.: Химия, 1987. – 176 с. [L. Starke Verwertung von Plastabfällen und Plastaltstoffen. – Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1984. – 235 p.]

73. Шитов Д. Ю. Нанокompозиты на основе полиолефинов / [Шитов Д. Ю. и др.] // Пластические массы. – 2015. – № 3-4. – с. 9 – 12.

74. Producing glass-reinforced polyolefin compositions: патент 4003874 США; МПК C08K 7/14; F. Ide, I. Sasaki; патентообладатель: Mitsubishi Rayon Co., Ltd., Токуо, Japan. – US05284722; заявл. 30.08.1972; опубл. 18.01.1977. – 12 p.

75. Solution modification of polyolefins: патент 6262182 США; МПК: C08F 255/00; C08F 110/06; R. L. Eagan, L. K. Templeton; патентообладатель: Eastman Chemical Co., Ltd. – № 09/453892; заявл. 14.03. 2000; опубл. 17.07.2001. – 9 с.

76. Mutua F. N. Surface Modification of Hollow Glass Microspheres / [F. N. Mutua and etc] // Materials Sciences and Applications. – 2012. – №3. – pp. 856 – 860.

77. Das L. R. Fabrication of Cellulose Based Reinforced Linear Low Density Polyethylene with Polyethylene Terephthalate Composite: Effect of Acacia catechu as Coupling Agent / [L. R. Das and etc.] // Materials Sciences and Applications. – 2015. – № 6. – pp. 995 – 1007.

78. Patankar S. N. Hollow Glass Microsphere HDPE Composites for Low Energy Sustainability / S. N. Patankar, Y. A. Kranov // Materials Science and Engineering: A. – 2010. – Vol. 527, №. 6. – pp. 1361 – 1366.

79. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие) / пер. с англ., под ред. П. Г. Бабаевского. – М: Химия. – 1981. – 736 с. [Handbook of fillers and reinforcements for plastics / ed. by H. S. Katz, V. Milewski. – NY: Van Nostrand Reinhold Company, 1978]

80. Basson N. C. The effect of molecular composition on the properties of polyolefin-wood composites: Dis. ... Doctor of Philosophy: Polymer Science / Nicolaas Christiaan Basson; Stellenbosh University. – Stellenbosh, 2013. – 119 p.

81. Guo H. Polymer surface modification via Noncovalent Binding of Functional (Macro)molecules: Investigation of Entrapment Strategy and Mechanism: Dis. ... Dr. rer. nat. / Haofei Guo, University Duisburg-Essen. – Essen, 2010. – 200 p.

82. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. – Л.: Химия, 1984. – 152 с.

83. Нейман М. И. Поверхностное модифицирование наполнителей стройпластмасс / Наполнители полимерных материалов: материалы семинара. – М.: Общество «Знание» РСФСР, Московский Дом научно-технической пропаганды имени Ф. Э. Дзержинского, 1977. – с. 54 –60.

84. Толстая С. Н. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности / С. Н. Толстая, С. А. Шабанова. – М.: Химия, 1976 – 176 с.

85. Hotta S. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays / S. Hotta¹, D.R. Paul // *Polymer*. – 2004. – vol.45 – pp. 7639 – 7654.

86. Particulate-filled Polymer Composites / ed. by Rothon R.N. – 2nd ed. – Shawbury: Rapra Technology Limited, 2003. – 545 p.

87. Pukanzsky B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future // *European polymer journal*. – 2005. – vol.41, №4. – pp. 645 – 662.

88. Functional Fillers for Plastics / ed. by M. Xanthos. – 2nd ed. – Wiley-VCH, 2010. – 531 p.

89. Сизова М. Д. Механохимическая модификация полиолефинов полярными мономерами в твердом состоянии: дис.... кандидата химических наук: 02.00.06 / Сизова Марина Дмитриевна; ИСПИМ РАН. – Москва, 2002. – 120 с.

90. Wyruch G. Handbook of fillers. – 2nd ed. – Toronto: ChemTec Publishing, 2000. – 910 p.

91. Wang B. Influence of surface modification on properties and applications of complex engineered nanoparticles: Dis...Doctoral of Philosophy /the College of Engineering at the University of Kentucky. – Lexington Kentucky, 2013. – 165 p.

92. Haworth B. Polyethylene compounds containing mineral fillers modified by acid coatings. 2: Factors influencing mechanical properties / Haworth B., Raymond C. L., Sutherland I. // *Polymer Engineering and Science*. – 2001. – vol. 41, №8. – pp. 1345 – 1364.

93. Jancar J. Yield behavior of polypropylene filled with CaCO₃ and Mg(OH)₂. I: “Zero” interfacial adhesion / Jancar J., Kucera J. // *Polymer Engineering and Science*. – 1990. – vol.30, №12. – pp. 707 – 713.

94. Papirer E. Surface properties of a calcium carbonate filled treated with stearic acid / Papirer E., Schultz J., Turchi C. // *European Polymer Journal*. – 1984. – vol. 20, № 12. – pp. 1155 – 1158 p.

95. Thermoplastic composite material and preparation method thereof as well as cable channel and preparation method thereof: патент 101942130 Китай; МПК В29С47/92, В29С2947/92704, В29С2947/92895; L. Si, D. Huizhong, L. Tszinmin; патентообладатель: Huatong Woao Electronics Co., Ltd. – №200910304060; заяв. 06.07.2009; опубл. 12.01.2011. – 9 с.

96. Электропроводящая полимерная композиция на основе полиэтилена: патент 316706 СССР; МПК: С08L 23/06, H01B 1/00; Василенок Ю. И., Деянова А. С., Коноплев Б. А., Лельчук Ш. Л.; – №1386978/23-5; заяв. 16.12.1969; опубл. 07.10.1971, Бюл. №30. – 3 с.

97. Fekete E. Surface modification and characterization of particulate mineral fillers / [Fekete E. и др.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1990. – vol.135, №1. – pp. 200 – 208.

98. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. – М.: Химия, 1980. – 304 с.

99. Осипчик В. С. Оценка эффективности модифицирования ПЭ высокой плотности термоэластопластами и органобетонитами / [Осипчик В. С. и др.] // *Пластические массы*. – 2010. – № 10. – с. 28 – 32.

100. Полимерные смеси: в 2-х т. Т. 1. / пер. с англ., под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. – М.: Мир, 1981. – 552 с. [Polymer blends. Vol 1 / ed. by D. R. Paul, S. Newman. – NY, San Francisco, London: Academic Press, 1978].

101. Jois Y. H. R. Modification of Polyolefins: An Overview / Y. H. R. Jois, J. B. Harrison // *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. – 1996. – Vol. 36, №3. – pp. 433 – 455.

102. Kabanov V.Ya. Modification of polyolefins and polyvinylchloride by the radiation-induced graft polymerization / [V.Ya. Kabanov and etc.] // *Radiation Physics and Chemistry*. – 1988. – Vol. 31, № 4 – 6. – pp. 579 – 585.

103. Полимерные смеси: в 2-х т. Т. 2. / пер. с англ., под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. – М.: Мир, 1981. – 453 с. [Polymer blends. Vol 2 / ed. by D. R. Paul, S. Newman. – NY, San Francisco, London: Academic Press, 1978].

104. Уайт Дж. Л. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Уайт Дж. Л., Чой Д. Д. // Перевод с англ. яз. под ред. Е.С. Цобкалло. – СПб.: Профессия, 2006. – 256 с., ил.

105. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. – издание 4-е, переработанное и дополненное. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.

106. Хаджиева З. Д. Технологические аспекты использования вспомогательных веществ в производстве лекарственных препаратов / Хаджиева З. Д., Кузнецов А. В., Бирюкова Д. В. // Pharmaceutical sciences. – 2012. – №5. – с. 436 – 440.

107. Кудрина Г. В. Влияние солей металлов жирных кислот на физико-химические свойства резин и параметры вулканизационной сетки / Кудрина Г. В., Калмыков В. В., Шутилин Ю. Ф. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Том 12, №4. – с. 369 – 374.

108. Исследование реологических свойств композиций на основе ПВХ / [Нифталиев С. И. и др.] // Вестник ВГУИТ. – 2014. – №2. – с. 132 – 134.

109. Wang Q. Fabrication of superhydrophobic surfaces on engineering material surfaces with stearic acid / [Q. Wang и др.] // Applied Surface Science. – 2008. – № 254(7). – pp. 2009 – 2012.

110. Грандберг И. И. Органическая химия: учеб. для студентов вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2001. – 672 с.

111. Bailey's industrial oil and fat product / ed. by F. Shahidi. – 6th ed. – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005. – 1300 p.

112. Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology / ed. by C. C. Akoh, D. B. Min. – 2th ed. – New York/Basel: Marcel Dekker, Inc., 2002. – 1014 p.

113. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука, 1971. – 400 с.

114. Rustan A. C. Fatty Acids: Structures and Properties / A. C. Rustan, Ch. A. Drevon // Encyclopedia of life sciences, 2005. – John Wiley & Sons, Ltd. – 7 p.
115. Scrimgeour C. Chemistry of Fatty Acids / ed. by F. Shahidi // Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 2005. – 6th ed., vol.6 – John Wiley & Sons, Inc., – 44 p.
116. Чигарева О. Г. Спектрофотометрическое исследование синтетических волокнистых фторамфиболов / Чигарева О. Г., Грум-Гржимайло С. В., Федосеев А. Д. // Записки Российского минералогического общества. – 1969. – Часть 98, выпуск 1. – с. 96 – 101.
117. Katz A. K. Calcium Ion Coordination: A Comparison with That of Beryllium, Magnesium, and Zinc / [A. K. Katz и др.] // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – vol.118, №24. – pp. 5752 – 5763.
118. Deamer D. W. Properties, composition, and structure of stearic acid – stearate monolayers on alkaline earth solutions / D. W. Deamer, D. W. Meek, D. G. Cornwell // Journal of lipid research. – 1967. – vol.8. – pp. 255 – 263.
119. Поливинилхлорид / Под ред. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. / пер. с англ., под ред. Заикова Г. Е. – СПб: Профессия, 2007. – 800 с. [PVC: Handbook / ed. by Ch. E. Wilkes, Ch. A. Daniels, J. W. Summers. – Munchen: Hanser, 2005. – 723 p.].
120. Бухкало С. И. Оценка качества вторичных полимеров с помощью математической модели / Бухкало С. И., Ольховская О. И., Борхович А. А. // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2008. – №2. – с. 51 – 55.
121. Гулиев С. А. Высокопрочные композиции на основе вторичных полиэтилена и полиамида / [Гулиев С. А. и др.] // Пластические массы. – 2008. – №9. – с. 42 – 43.
122. Бухкало С. И. Математическая модель процесса модификации вторичного полиэтилена // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2003. – №4. – с. 16.
123. Филкова Т. Сборник статей и информационных материалов по технологиям переработки муниципальных отходов / [Филкова Т. и др.] // Бишкек. – 2006. – 256 с.

124. Мантия Ф. Л. Вторичная переработка пластмасс / пер. с англ., под. ред. Г. Е. Заикова // СПб: Профессия. – 2006. – 400 с., ил.

125. Глазков С. С. Строительные композиционные материалы на основе вторичных материалов промышленности // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. – 2009. – №2. – с. 38 – 43.

126. Абдуллаев Р. А. Модификация вторичных полимеров для изготовления изделий различного функционального назначения: дис.... кандидата технических наук: 05.17.06 / Абдуллаев Равшан Амонуллаевич; СГТУ имени Гагарина Ю.А.. – Саратов, 2007. – 130 с.

127. Lyutyu P. Properties of flat-pressed wood-polymer composites made using secondary polyethylene / [P. Lyutyu and etc.] // Acta facultatis xylogologiae zvolen – 2014. –№56(1). – pp. 39–50.

128. Kajaks J. A. Physicomechanical properties of composites from recycled polyethylene and linen yarn production wastes / Kajaks J. A., Reihmane S. A., Tsiprin M. G. // Mechanics of Composite Materials – 1999. – vol.35, №2. – pp. 139–146.

129. Agunsoye J. O. Study of Mechanical Behaviour of Coconut Shell Reinforced Polymer Matrix Composite / J. O. Agunsoye, T. S. Isaac, S. O. Samuel // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2012. –№ 11. – pp. 774 – 779.

130. Попова М. Н. Структура и свойства вторичных полиолефинов и поливинилхлорида: Дис.... доктора химических наук: 02.00.04 / Попова Марина Николаевна; ИНЭОС РАН. – Москва, 2011. – 380 с.

131. Atuanya C. U. Optimization of Process Parameter for Sawdust/Recycled Polyethylene Composites / C. U. Atuanya, Ch.M. Obele // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2016. – № 4. – pp. 270 – 277.

132. Лямкин Д. И. Влияние предварительной ориентации на структурно-механические свойства фторопласта Ф-10 / [Лямкин Д. И. и др.] // Успехи в специальной химии и хим. технологии – 2005. – ч.3. – с. 57 – 62.

133. Уайт Дж. Л. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. / Уайт Дж. Л., Чой Д. Д.; пер. с англ., под ред. Е. С. Цобкалло. – Спб.: Профессия. – 2006. – 256 с. [White J. L. Polyolefins: Processing, Structure Development, and Properties / J. L. White, D. D. Choi. – Munchen: Hanser, Verlag, 2004]

134. Технический паспорт на продукцию SABIC FORTIFY / ГК «ЕТС». – Москва, Спб. – 2 с.

135. Краснов К. С. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика: Учеб. для вузов / [Краснов К.С. и др.] // под ред. Краснова К. С. – 3-е изд., испр., – М.:Высш. шк. – 2001. – 512 с., ил.

136. Malijevsky A. Physical chemistry in brief / [A. Malijevsky and etc.] // Prague: Institute of Chemical Technology, Faculty of Chemical Engineering, 2005. – 466 p.

137. Высоконаполненная полиэтиленовая композиция: пат. 2573559 Рос. Федерация; МПК C08 L 23/06 C08L 31/04 C08K 5/09 C08K 13/02 C08J 11/04; Д. И. Лямкин, Г.Ф. Рудаков, А. Н. Жемерикин, П. А.Черкашин, Е. А.Дудочкина, А. М. Воронцов, Детлеф Хегенбарт; заявитель и патентообладатель Д. И. Лямкин. – №2014112299/04; заяв. 01.04.14; опубл. 20.01.16, Бюл. №2. – 8 с.: ил.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

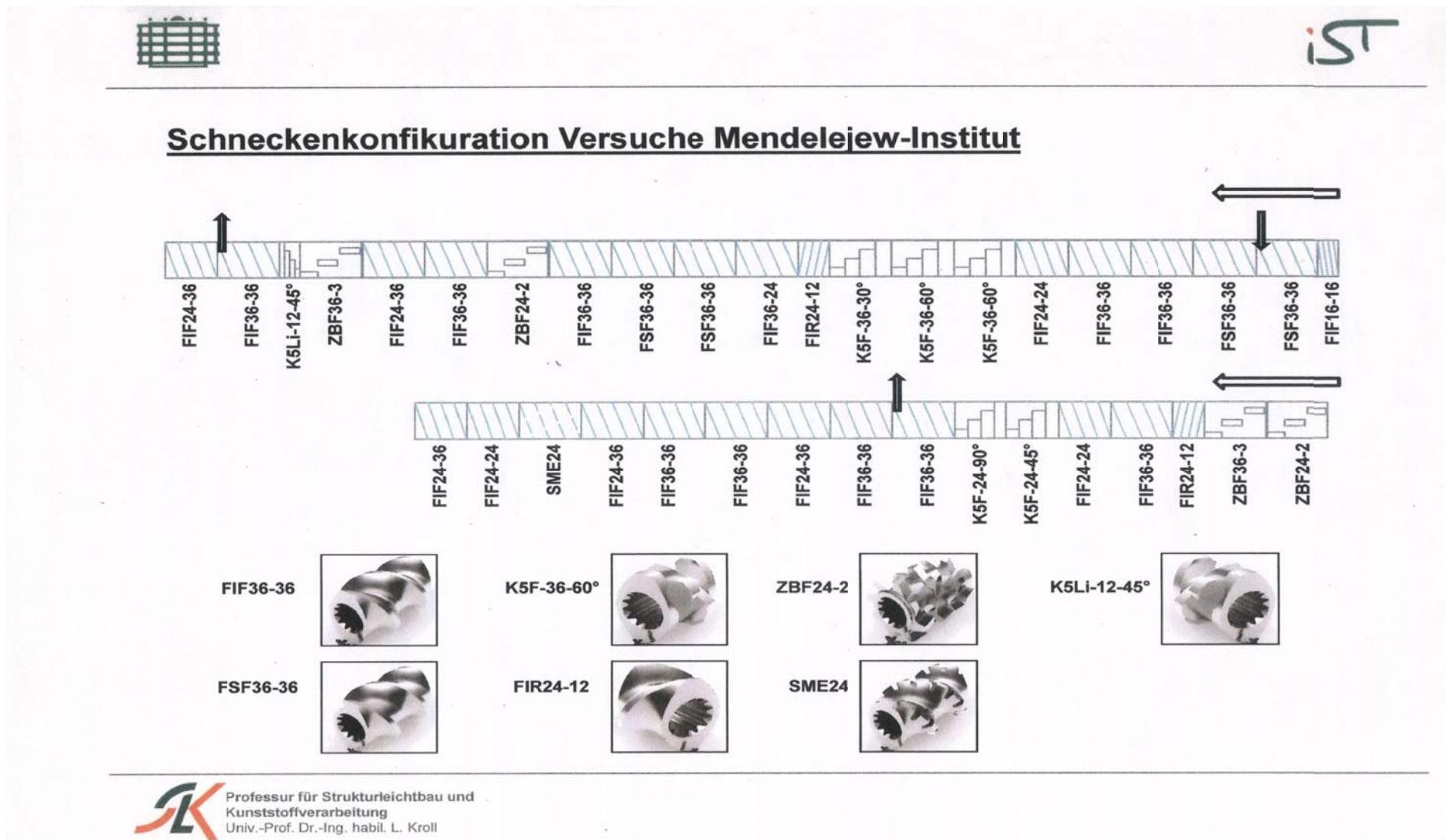


Рисунок А.1. Конфигурация шнека для переработки композиции: ВПЭ, СЭВА-113 (10 масс. %), мел (50 масс. %)

| | | | |
|-------------------------------|--|--|---|
| Datum: 24.-25.03.2014 | | Versuchsteilnehmer: Mendelejew Institut, TUC | |
| Maschine: ZSC 25 / 44 D | Dosierung: | Versuchsmaterial: | |
| Motor: 20 kW / 45 A | G1: DDW-MD5-FW 40/5plus LDPE | Polymer: | LDPE-Kabelmischung (50% Kreide) (0,675 g/cm ³) |
| Schnecke: Basalt III | G2: DDW-DSR28N-10 | Additive | Calziumstearat (russ. Material) 2,0 % (0,462 g/cm ³) |
| Nachfolge: Stranggranulierung | G3: DDW-MD2_DDSR20-10 | | Stearinsäure (russ. Material) 1,0 % (0,57 g/cm ³) |
| Werkzeug: 2 Düsen, Ø 3 mm | G4: DDW-MD0-RT-1.5 (RotoTube) | | Calziumstearat, Ceasit SW/PA (Baerlocher), (Schmierstoff, Wachs) Vormischung: |
| | G5: DDW-MD0-MT-0.5(1.0)[1.5] (Mini-Twin) | | Baerolub FTA (Fettsäuremischung) (0,462 g/cm ³) |
| | | | Baerolub TX 1318 |

| Antrieb | Antrieb | spez. Antrieb sleistg | Schnecke | SE1 | SE2 | Durchsatz G1 | Durchsatz G2 | Durchsatz G3 | Durchsatz G4 | Durchsatz G5 | Durchsatz Pumpe | Masse-temp. | Masse-druck | Entgasung | Z1 | Z2 | Z3 | Z4 | Z5 | Z6 | Z7 | Z8 | Z9 | Z10 | W11 |
|---------|---------|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------|-------------|-------------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| A | V | kWh/kg | min ⁻¹ | min ⁻¹ | min ⁻¹ | kg/h | kg/h | kg/h | kg/h | kg/h | kg/h | °C | bar | bar | °C | °C | °C | °C | °C | °C | °C | °C | °C | °C | °C |
| Pr. 1 | | | | | | LDPE | | | | | | | | | 130 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| 39,2 | | | 300 | 30 | 30 | 10 | | | | | | 172 | 44,8 | | | | | | | | | | | | |
| 38 | | | 300 | 30 | 30 | 10 | | | | | | 175 | 44,2 | | | | | | | | | | | | |
| 38,3 | | | 300 | 30 | 30 | 10 | | | | | | 176 | 43,6 | | | | | | | | | | | | |
| Pr. 2 | | | | | | LDPE | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 31,9 | | | 500 | 30 | 30 | 10 | | | | | | 182 | 36,3 | | | | | | | | | | | | |
| 31,5 | | | 500 | 30 | 30 | 10 | | | | | | 186 | 37,4 | | | | | | | | | | | | |
| 32,2 | | | 500 | 30 | 30 | 10 | | | | | | 187 | 37,5 | | | | | | | | | | | | |
| Pr. 3 | | | | | | LDPE | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 27,2 | | | 700 | 30 | 30 | 10 | | | | | | 198 | 31,3 | | | | | | | | | | | | |
| 32,4 | | | 700 | 30 | 30 | 10 | | | | | | 200 | 34 | | | | | | | | | | | | |
| 27,9 | | | 700 | 30 | 30 | 10 | | | | | | 201 | 30,9 | | | | | | | | | | | | |
| Pr. 4 | | | | | | LDPE | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 32,4 | | | 300 | 30 | 30 | 9,7 | | | | | 0,3 | 179 | 40,7 | | | | | | | | | | | | |
| 30,4 | | | 300 | 30 | 30 | 9,7 | | | | | 0,3 | 174 | 39 | | | | | | | | | | | | |
| 29,3 | | | 300 | 30 | 30 | 9,7 | | | | | 0,3 | 173 | 30,9 | | | | | | | | | | | | |
| Pr. 5 | | | | | | LDPE | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 25,4 | | | 500 | 30 | 30 | 9,7 | | | | | 0,3 | 183 | 32,9 | | | | | | | | | | | | |
| 25,6 | | | 500 | 30 | 30 | 9,7 | | | | | 0,3 | 185 | 32 | | | | | | | | | | | | |
| 24,7 | | | 500 | 30 | 30 | 9,7 | | | | | 0,3 | 184 | 31,5 | | | | | | | | | | | | |
| Pr. 6 | | | | | | LDPE | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 22,6 | | | 700 | 30 | 30 | 9,7 | | | | | 0,3 | 190 | 27,9 | | | | | | | | | | | | |
| 22,4 | | | 700 | 30 | 30 | 9,7 | | | | | 0,3 | 193 | 25,5 | | | | | | | | | | | | |
| 22,1 | | | 700 | 30 | 30 | 9,7 | | | | | 0,3 | 193 | 27,1 | | | | | | | | | | | | |
| Pr. 7 | | | | | | LDPE | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 23,6 | | | 300 | 30 | 30 | 9,7 | | | | | 0,1 | 0,2 | 174 | 41 | | | | | | | | | | | |
| 21,6 | | | 300 | 30 | 30 | 9,7 | | | | | 0,1 | 0,2 | 167 | 25,5 | | | | | | | | | | | |
| 21,2 | | | 300 | 30 | 30 | 9,7 | | | | | 0,1 | 0,2 | 165 | 24,4 | | | | | | | | | | | |
| Pr. 8 | | | | | | LDPE | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 19,7 | | | 500 | 30 | 30 | 9,7 | | | | | 0,1 | 0,2 | 172 | 22,3 | | | | | | | | | | | |
| 19,5 | | | 500 | 30 | 30 | 9,7 | | | | | 0,1 | 0,2 | 172 | 22,8 | | | | | | | | | | | |

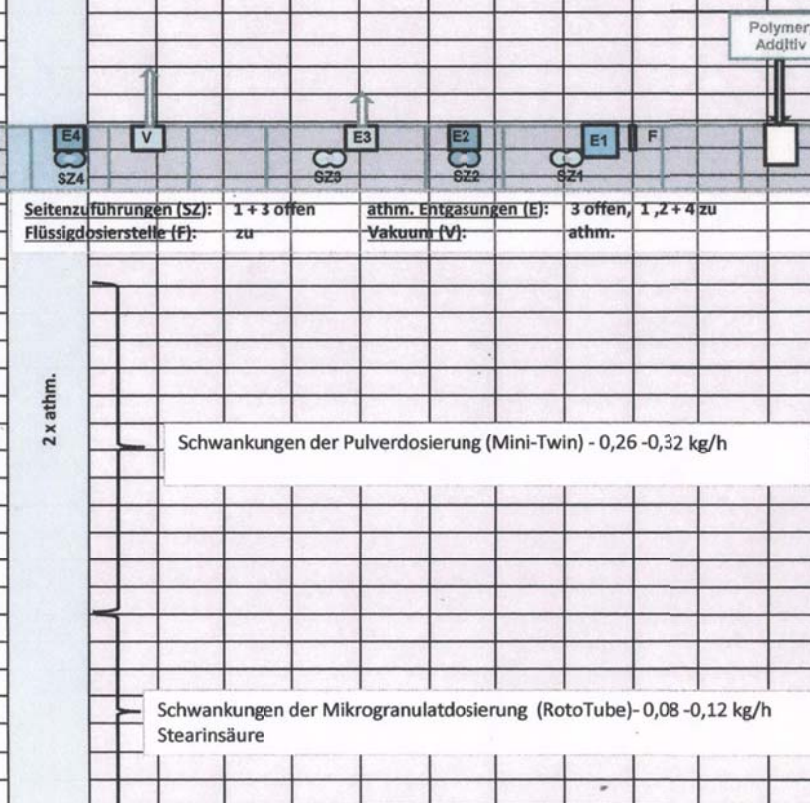
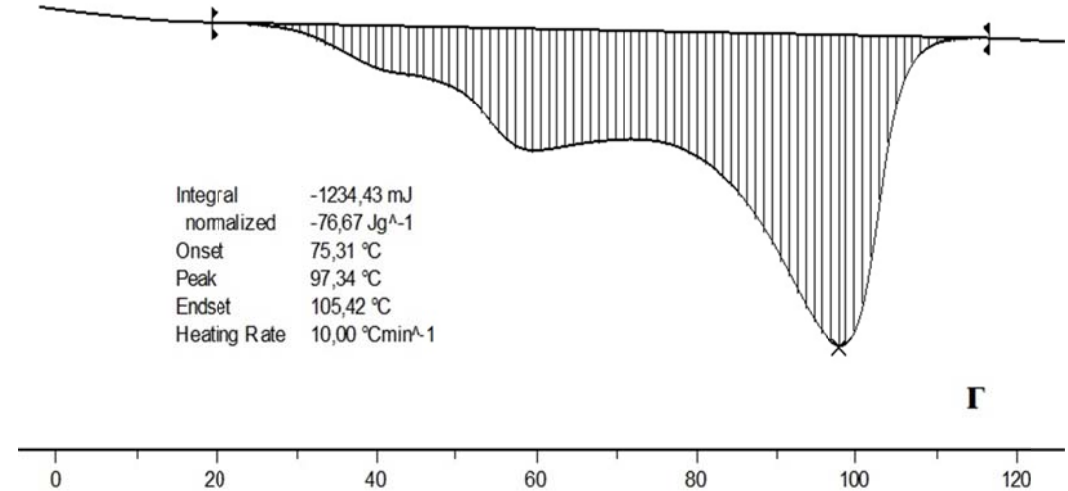
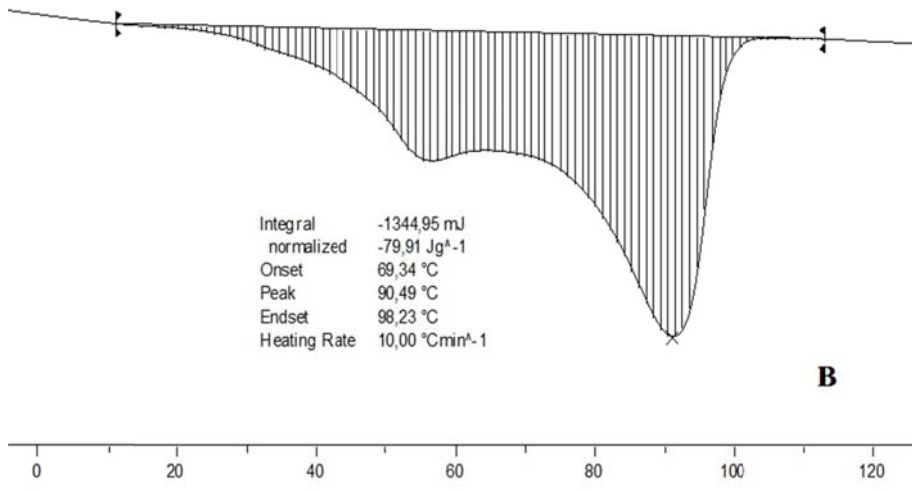
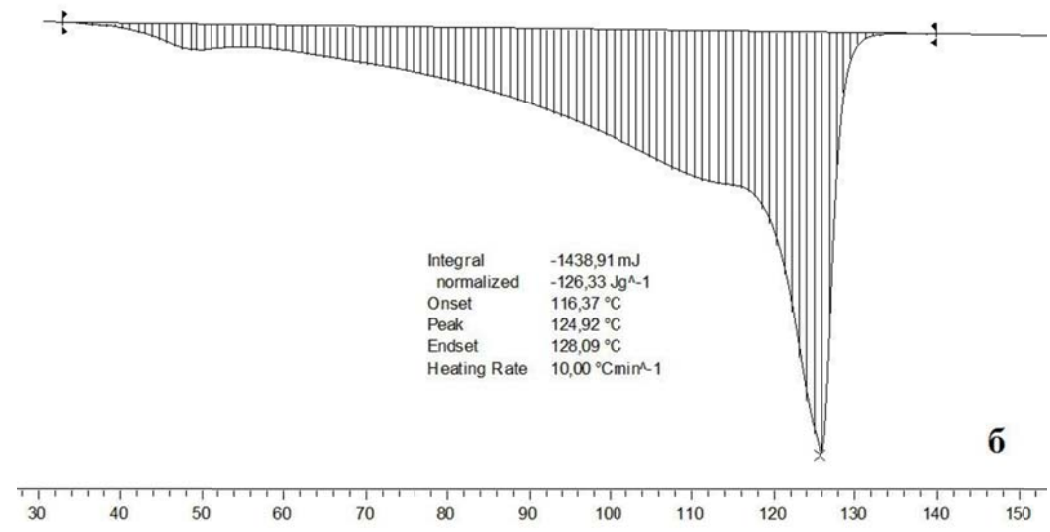
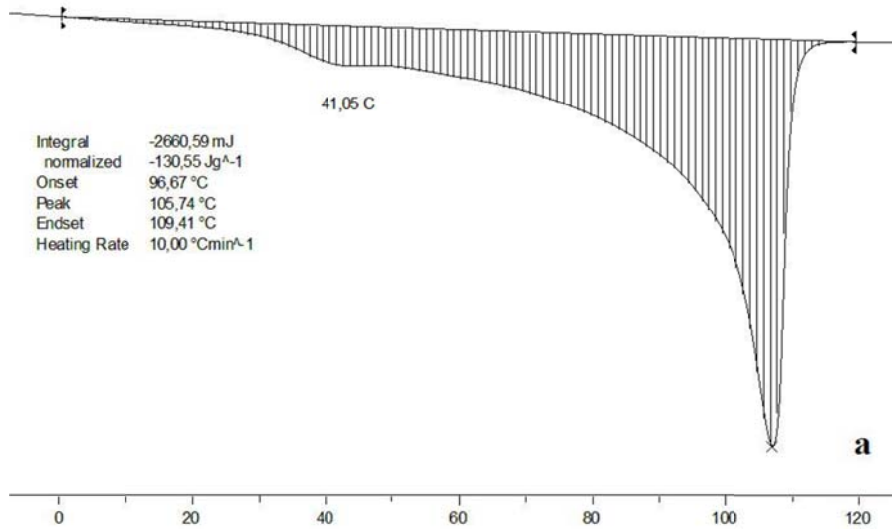


Рисунок А.2. Режимы переработки композиции: ВПЭ, СЭВА-113 (10 масс. %), мел (50 масс. %)

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



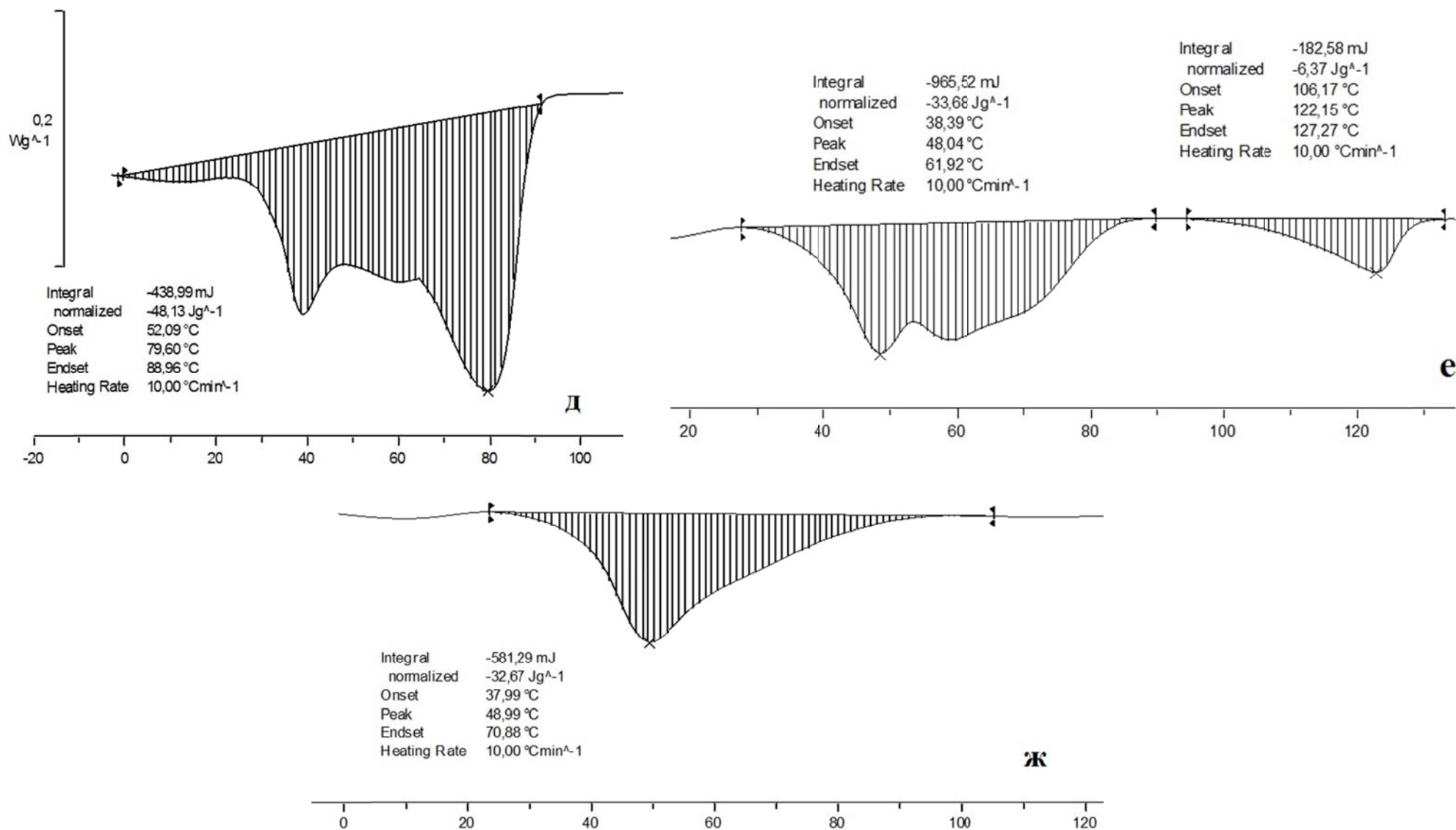
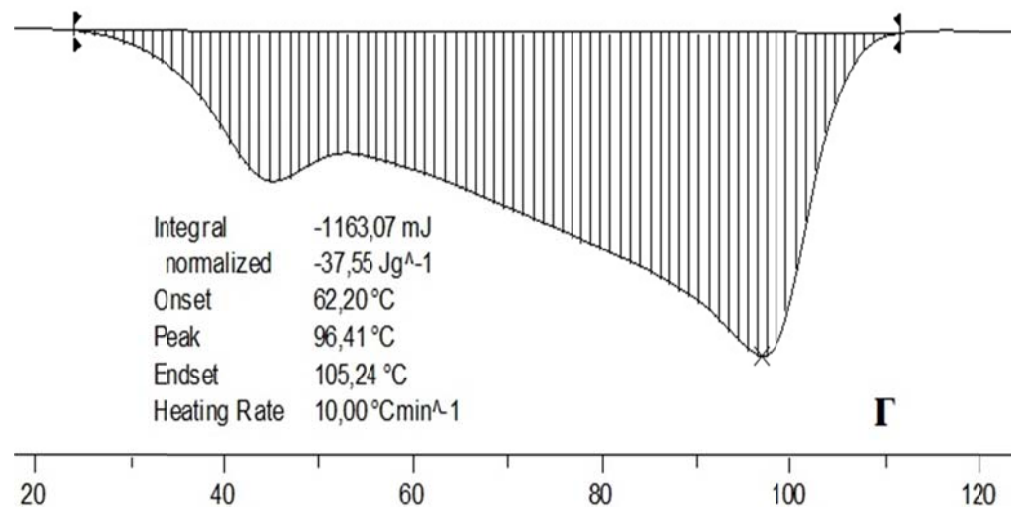
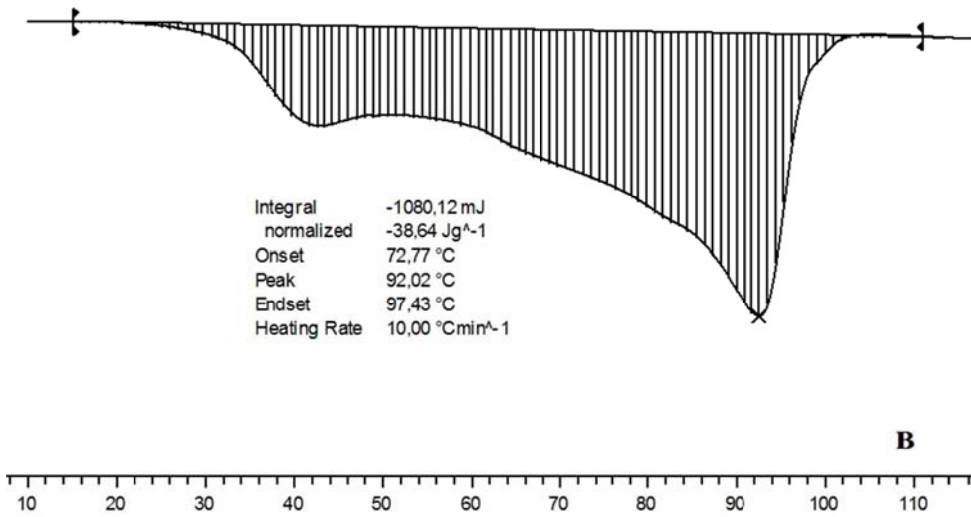
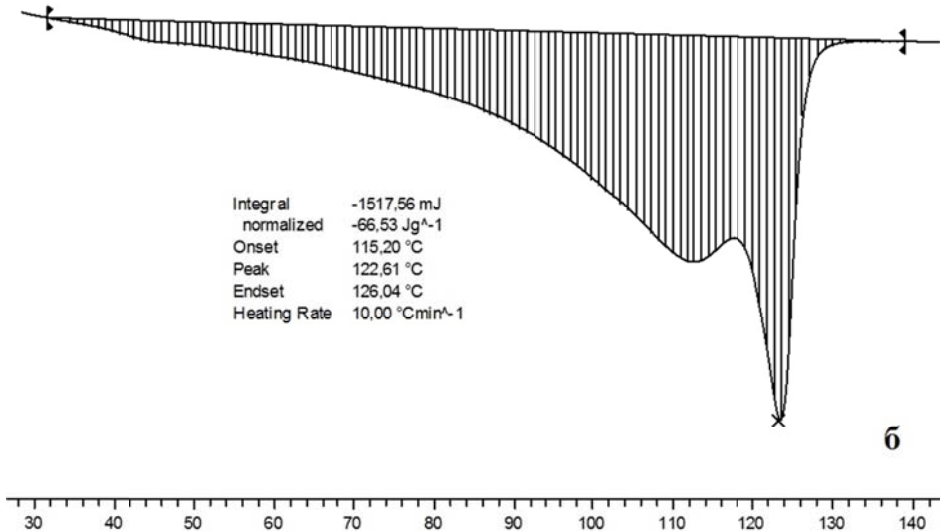
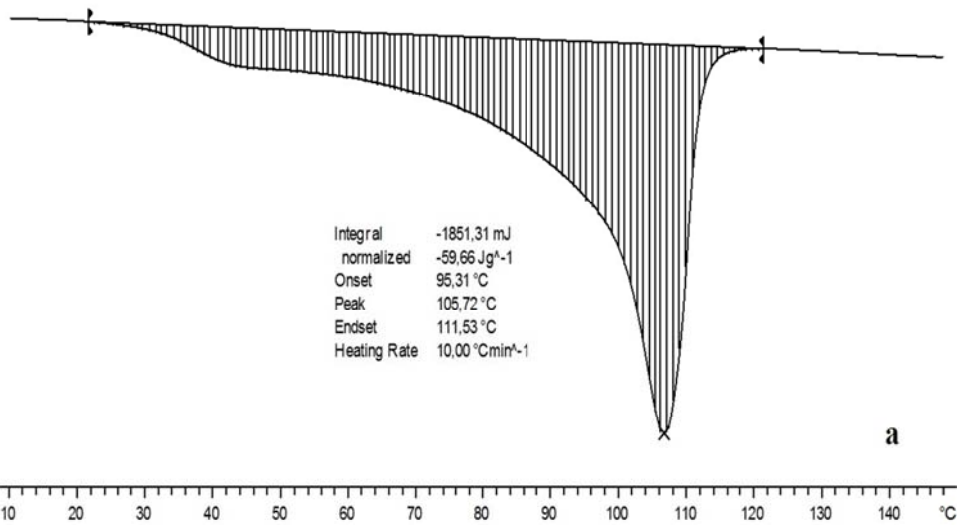


Рисунок Б.1. Диаграммы ДСК для исходных полимеров: ПЭ-108 (а); LLDPE бутен С4 (б); СЭВА-113 (в); СЭБА (г); СЭВА-115 (д); 2113 (е); LLDPE октен С8 (ж)

ПРИЛОЖЕНИЕ В



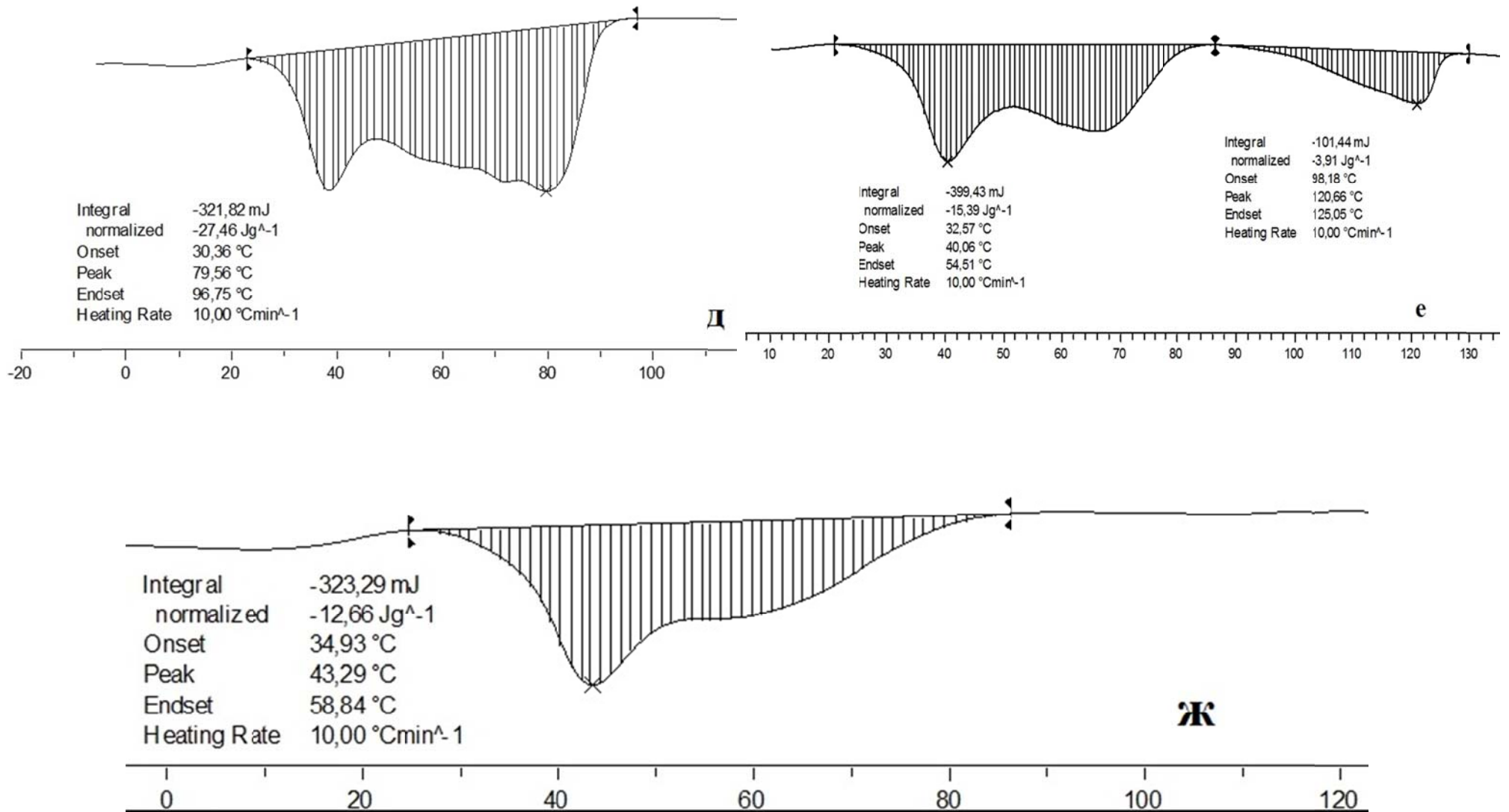
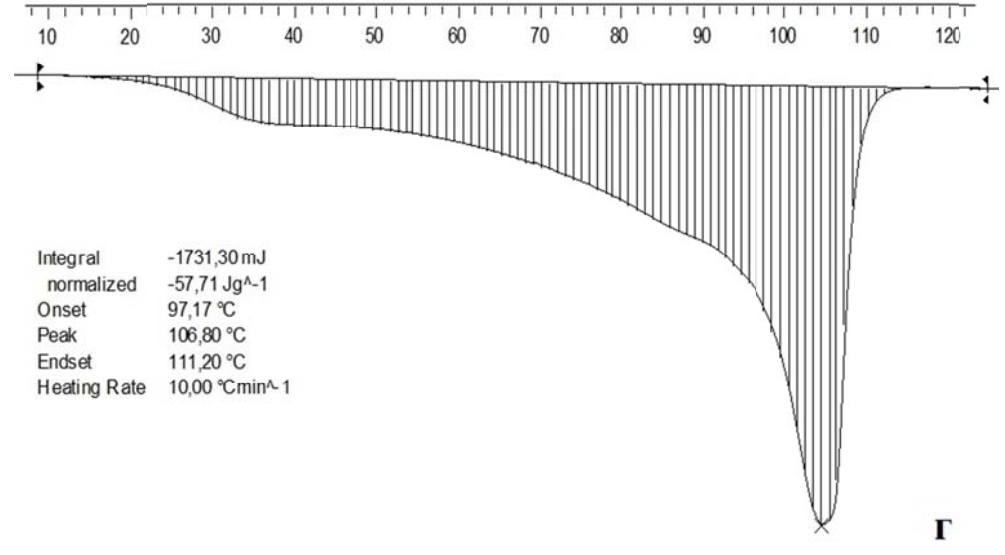
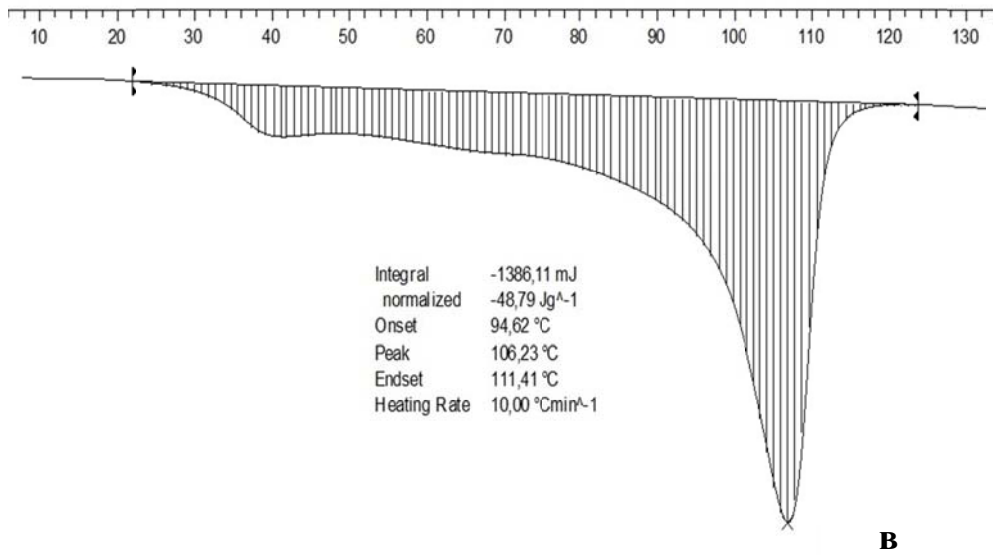
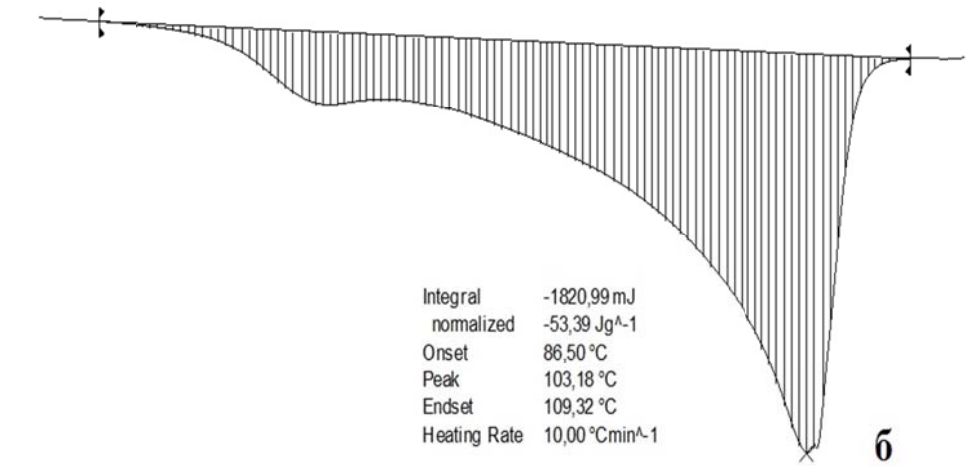
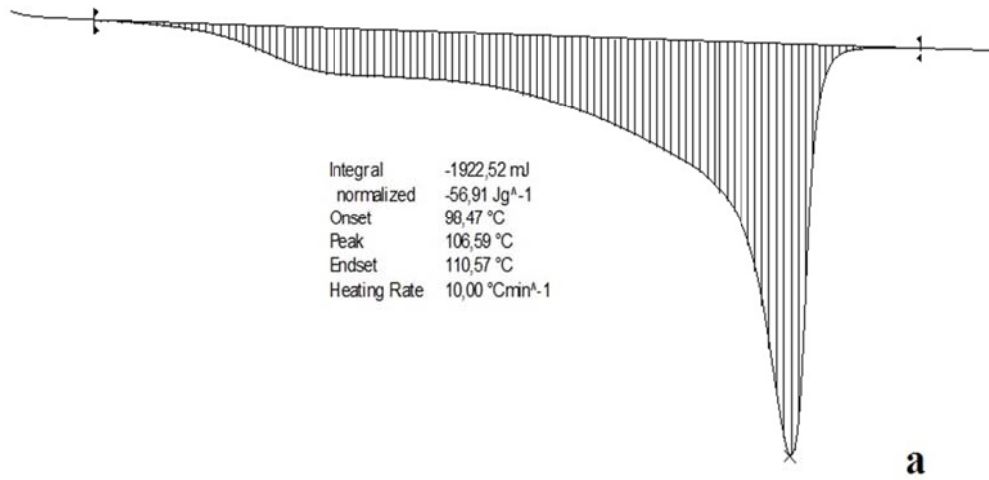


Рисунок В.1. Диаграммы ДСК для наполненных (50% масс. мела) полимеров: ПЭ-108 (а); LLDPE бутен С4 (б); СЭВА-113 (в); СЭВА (г); СЭВА-115 (д); 2113 (е); LLDPE октен С8 (ж)

ПРИЛОЖЕНИЕ Г



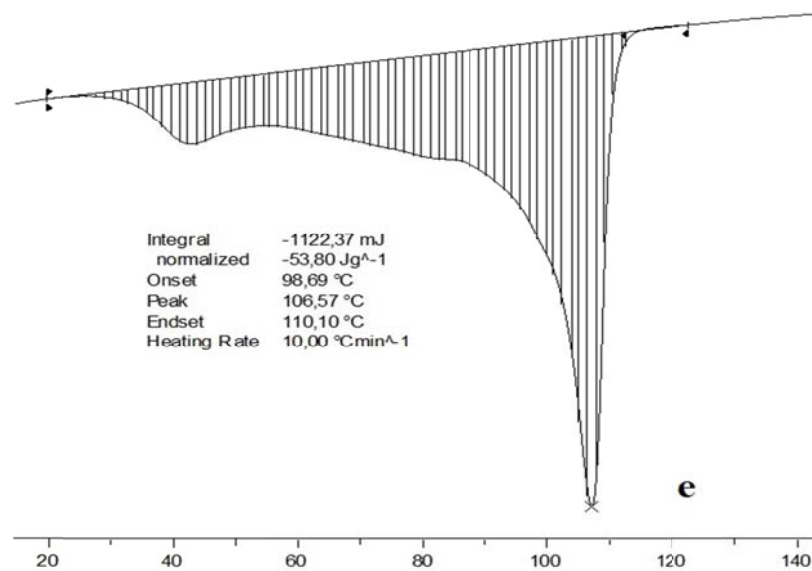
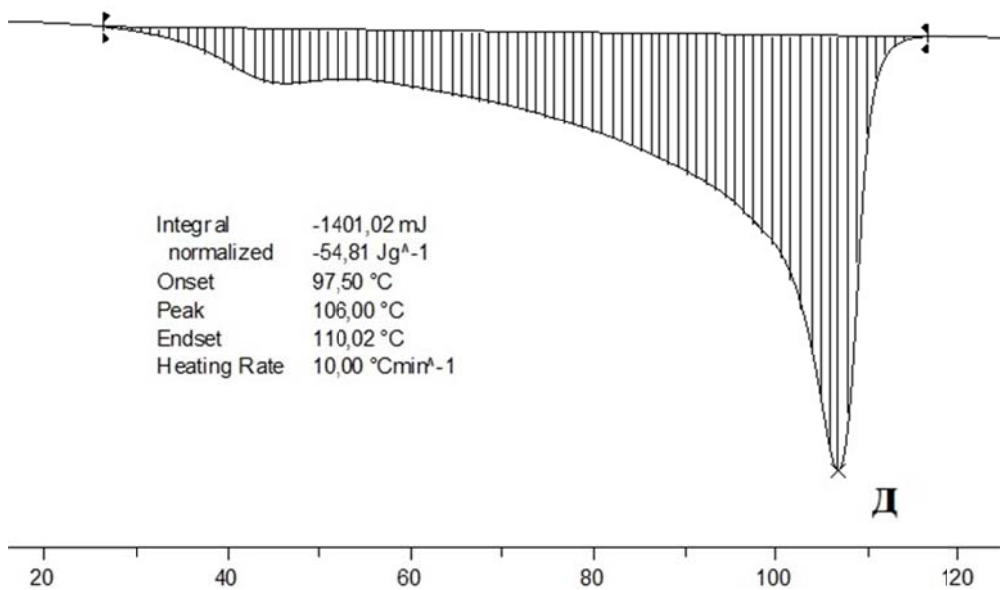
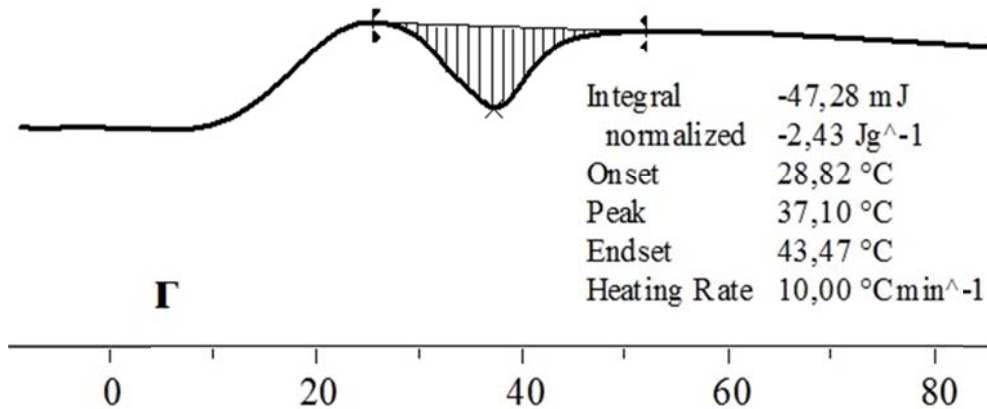
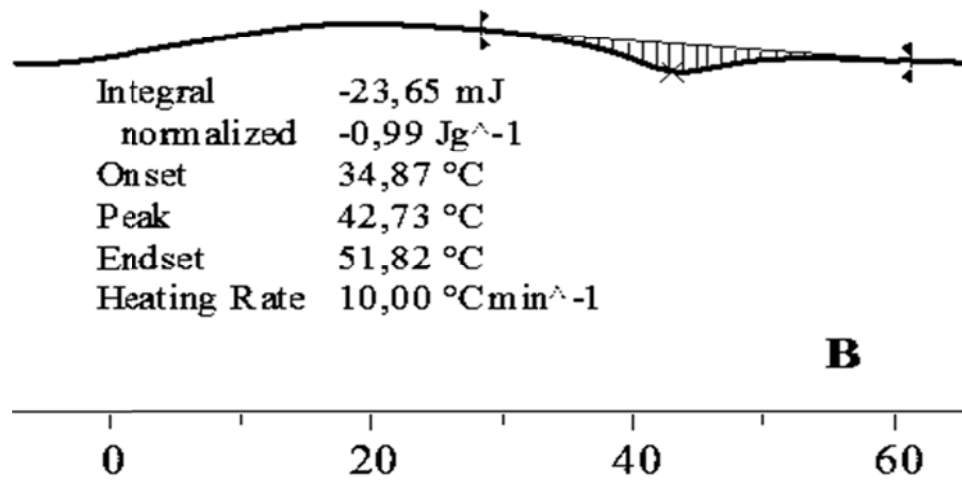
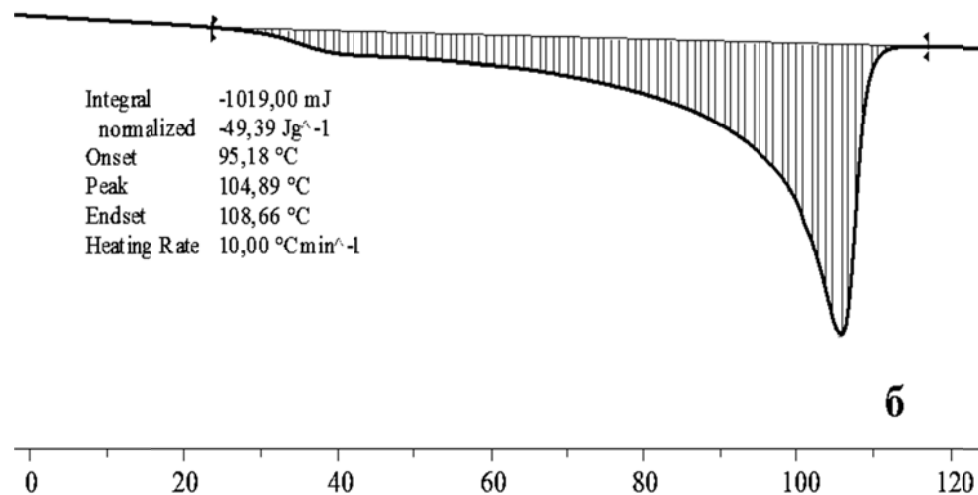
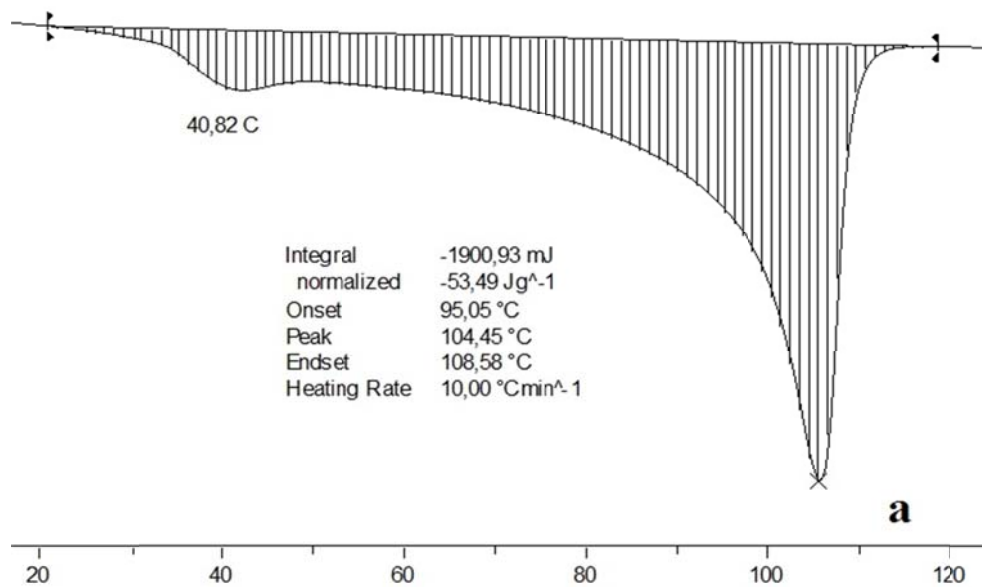


Рисунок Г.1. Диаграммы ДСК для наполненного (50% масс. мела) ПЭ-108, модифицированного 10% масс. сополимеров: Par.Wax (а); 8002 (б); 2113 (в); СЭВА-113 (г); СЭБА (д); СЭВА-115 (е)



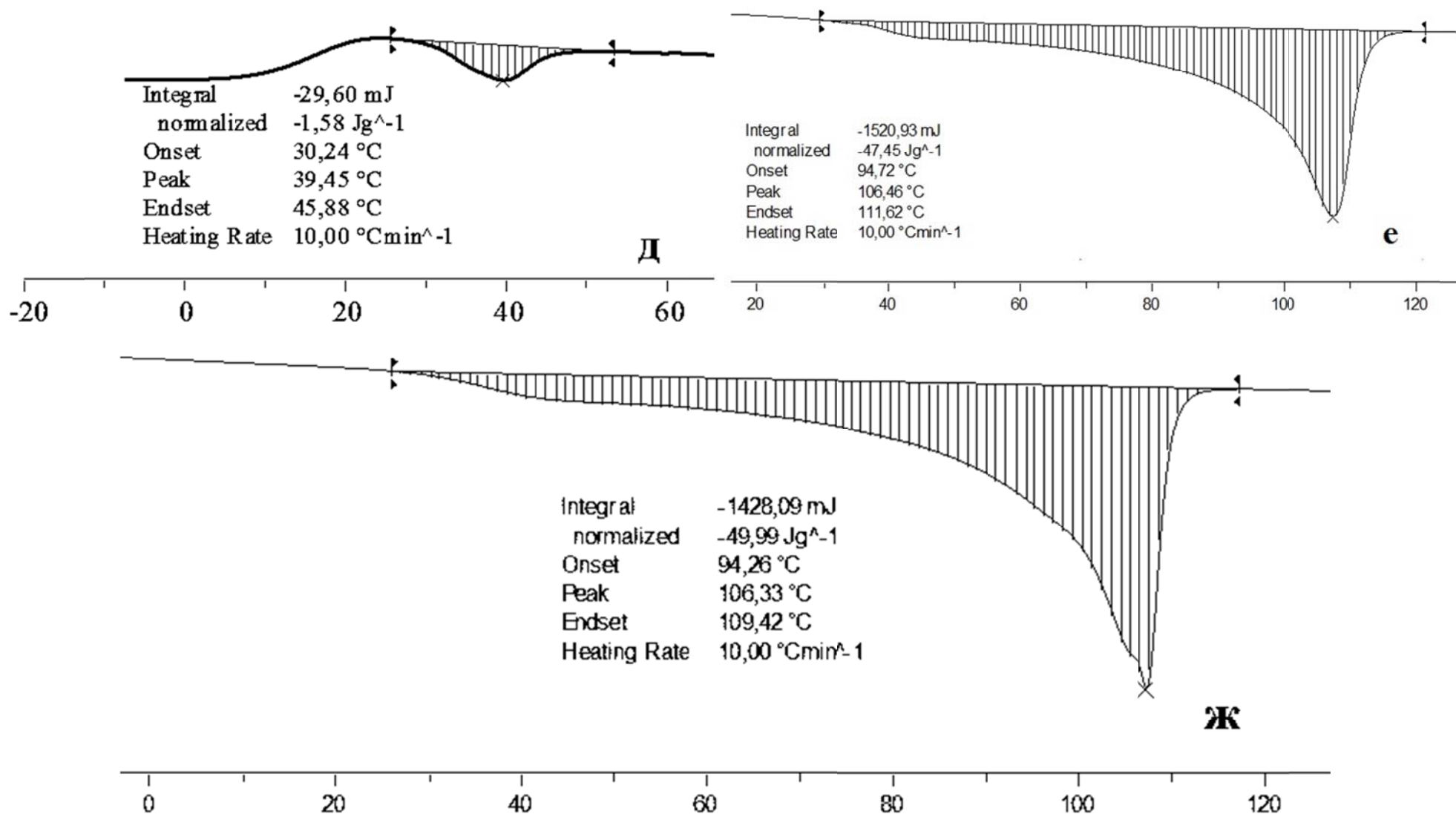
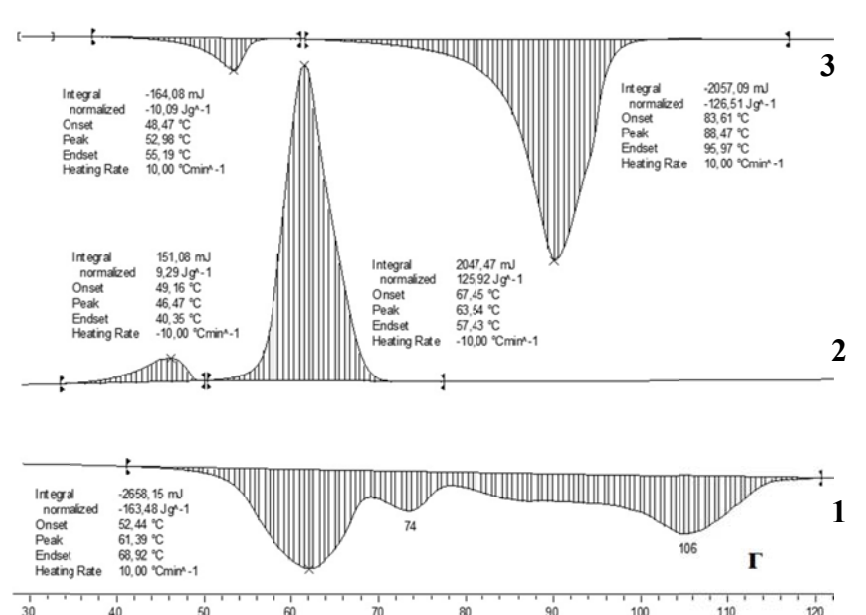
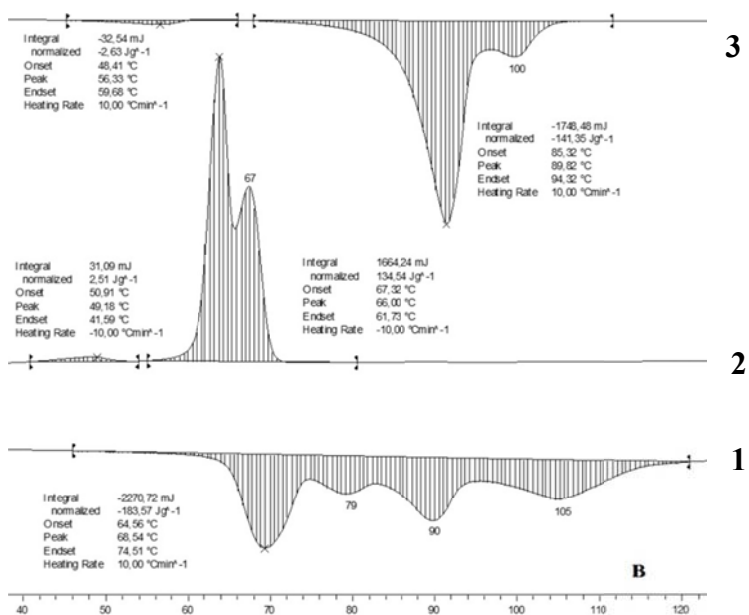
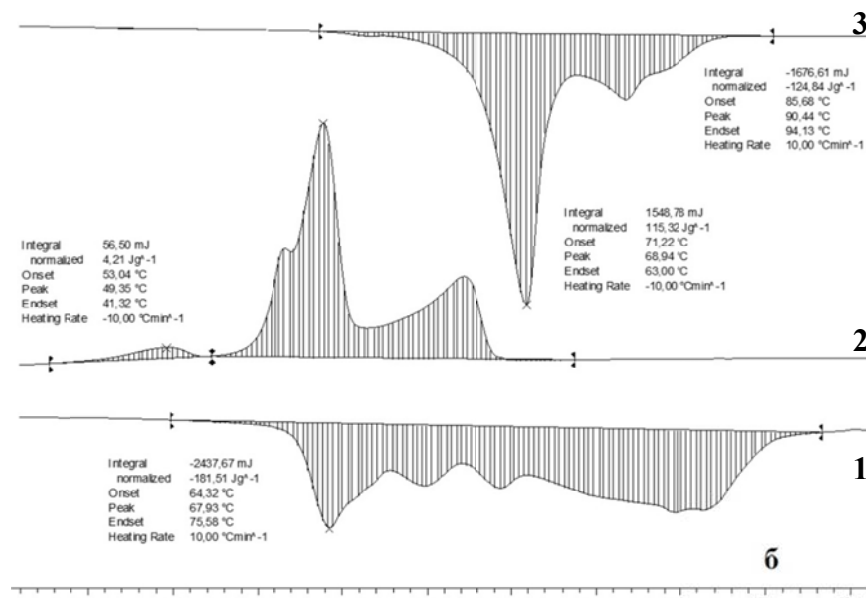
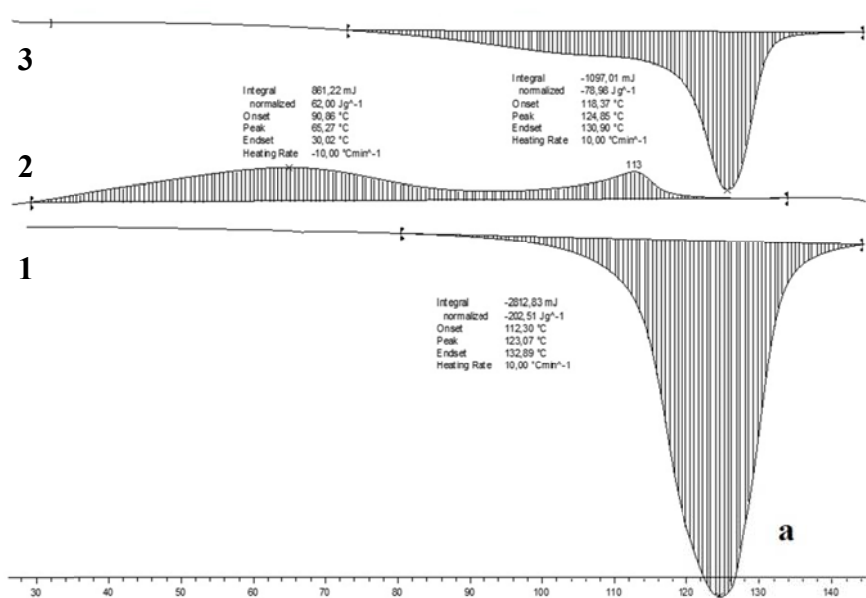


Рисунок Г.2. Диаграммы ДСК для наполненного (50% масс. мела) ПЭ-108, модифицированного 10% масс. каучуков: Vistalon 1703 (а); Vistalon 404 (б); Suprene 501 А (в); Suprene 6090 F (г); Suprene 5206 F (д); СКЭПТ-40 (е); СКЭПТ-50 (ж)

ПРИЛОЖЕНИЕ Д



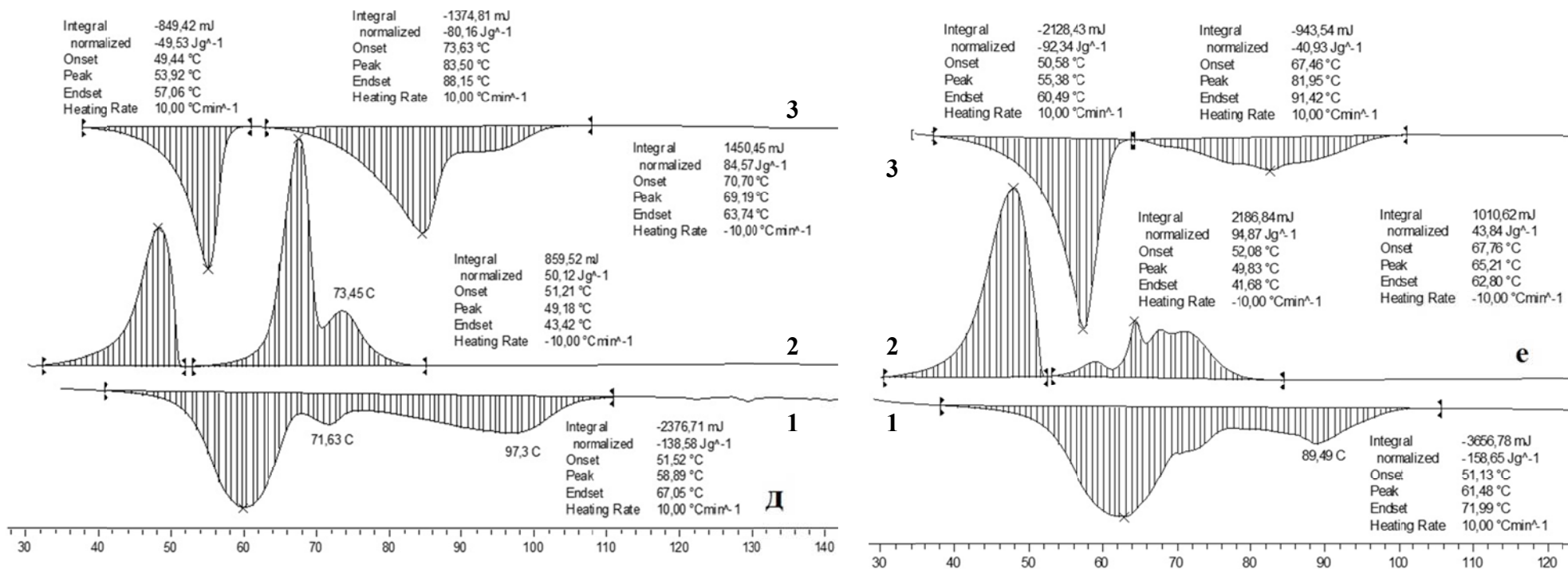
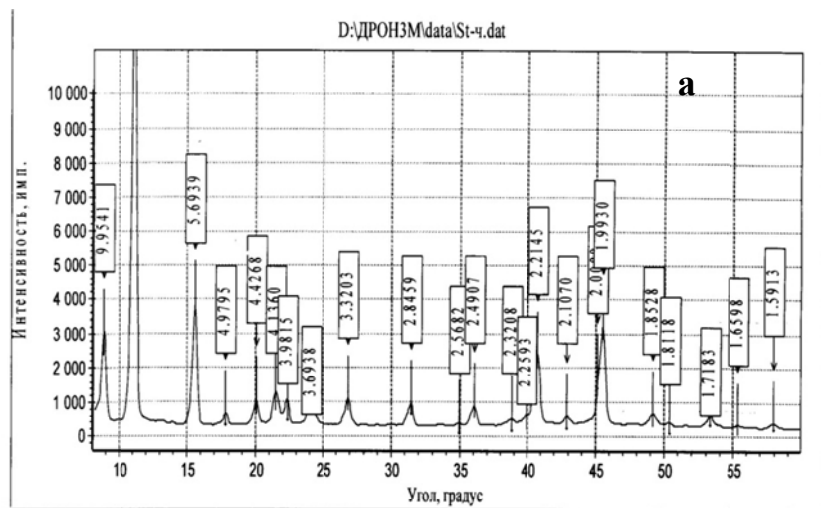
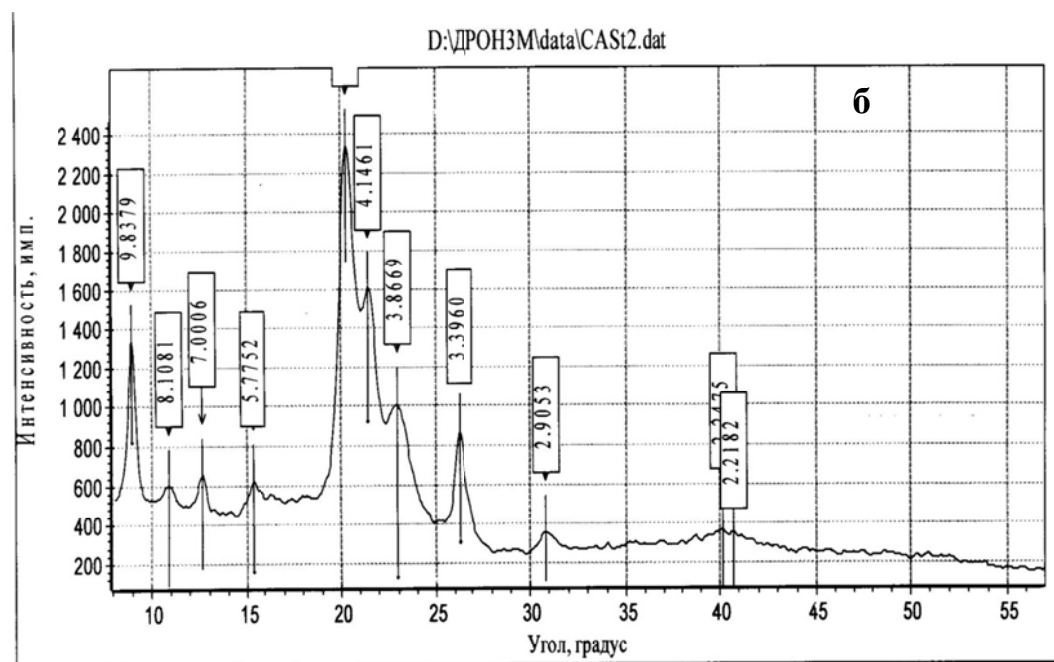


Рисунок Д.1. Диаграммы ДСК в тройном режиме нагрев – охлаждение – нагрев (1 – 2 – 3) для смесей стеарата кальция (ХЧ) со стеариновой кислотой (ХЧ) с содержанием стеариновой кислоты: 16,7 масс. % (а); 25 масс. % (б); 33,3 масс. % (в); 40 масс. % (г); 50 масс. % (д); 66,7 масс. % (е)

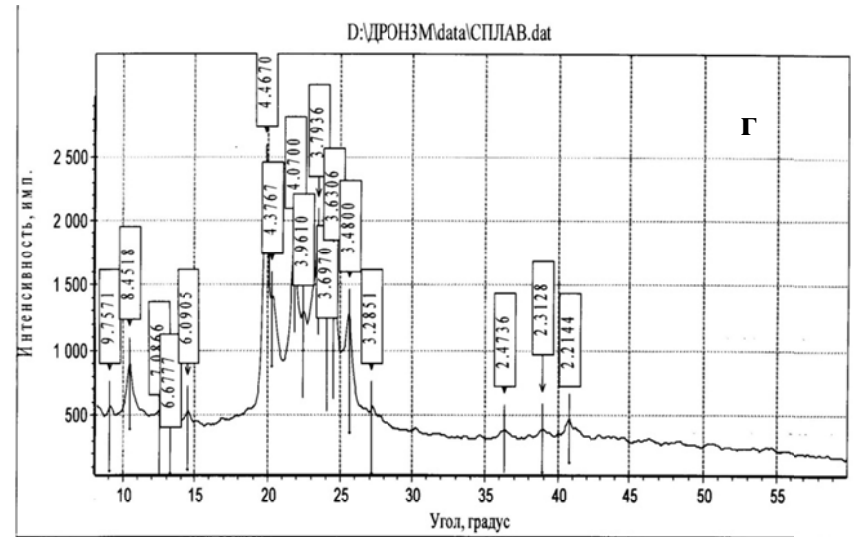
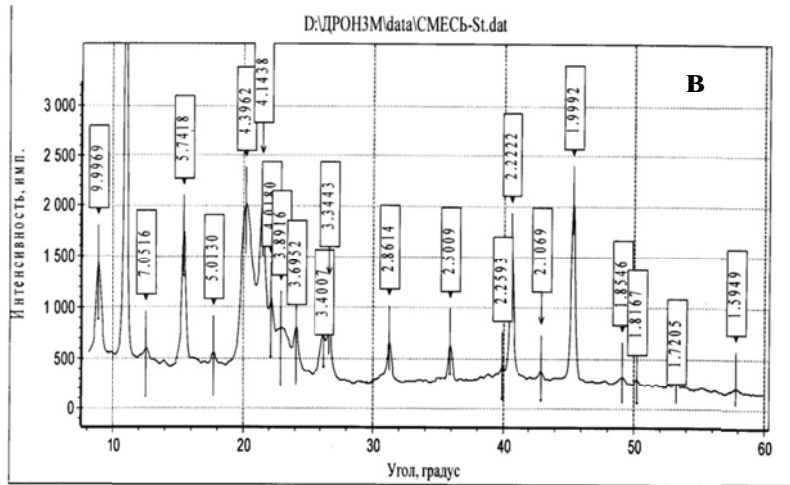
ПРИЛОЖЕНИЕ Е



| № | Угол, гр. | Инт., имп. | Инт., % | D(hkl) | ПШПВ, гр. | Площадь | Отметка |
|----|-----------|------------|---------|--------|-----------|---------|---------|
| 1 | 8.884 | 2380.0 | 16.0 | 9.9541 | 0.400 | 952.0 | 9.9541 |
| 2 | 11.103 | 14856.1 | 100.0 | 7.9690 | 0.400 | 5942.4 | 7.9690 |
| 3 | 15.563 | 3526.3 | 23.7 | 5.6939 | 0.400 | 1410.5 | 5.6939 |
| 4 | 17.813 | 322.6 | 2.2 | 4.9795 | 0.400 | 129.0 | 4.9795 |
| 5 | 20.059 | 665.2 | 4.5 | 4.4268 | 0.400 | 266.1 | 4.4268 |
| 6 | 21.485 | 755.8 | 5.1 | 4.1360 | 0.450 | 340.1 | 4.1360 |
| 7 | 22.330 | 461.4 | 3.1 | 3.9815 | 0.350 | 161.5 | 3.9815 |
| 8 | 24.094 | 787.1 | 5.3 | 3.6938 | 0.550 | 432.9 | 3.6938 |
| 9 | 26.852 | 751.8 | 5.1 | 3.3203 | 0.500 | 375.9 | 3.3203 |
| 10 | 31.435 | 631.8 | 4.3 | 2.8459 | 0.550 | 347.5 | 2.8459 |
| 11 | 34.938 | 61.5 | 0.4 | 2.5682 | 0.450 | 27.7 | 2.5682 |
| 12 | 36.062 | 552.7 | 3.7 | 2.4907 | 0.550 | 304.0 | 2.4907 |
| 13 | 38.804 | 132.3 | 0.9 | 2.3208 | 0.550 | 72.8 | 2.3208 |
| 14 | 39.904 | 217.7 | 1.5 | 2.2593 | 1.550 | 337.4 | 2.2593 |
| 15 | 40.746 | 1971.4 | 13.3 | 2.2145 | 0.600 | 1182.8 | 2.2145 |
| 16 | 42.925 | 210.0 | 1.4 | 2.1070 | 0.600 | 126.0 | 2.1070 |
| 17 | 45.134 | 1381.6 | 9.3 | 2.0089 | 0.800 | 1105.3 | 2.0089 |
| 18 | 45.513 | 2833.5 | 19.1 | 1.9930 | 0.550 | 1558.4 | 1.9930 |
| 19 | 49.178 | 292.9 | 2.0 | 1.8528 | 0.650 | 190.4 | 1.8528 |
| 20 | 50.366 | 71.3 | 0.5 | 1.8118 | 0.400 | 28.5 | 1.8118 |
| 21 | 53.316 | 301.5 | 2.0 | 1.7183 | 0.650 | 196.0 | 1.7183 |
| 22 | 55.352 | 82.2 | 0.6 | 1.6598 | 0.750 | 61.6 | 1.6598 |
| 23 | 57.957 | 153.9 | 1.0 | 1.5913 | 0.700 | 107.8 | 1.5913 |



| № | Угол, гр. | Инт., имп. | Инт., % | D(hkl) | ПШПВ, гр. | Площадь | Отметка |
|----|-----------|------------|---------|--------|-----------|---------|---------|
| 1 | 8.989 | 813.9 | 46.8 | 9.8379 | 0.500 | 407.0 | |
| 2 | 10.912 | 90.4 | 5.2 | 8.1081 | 0.650 | 58.7 | 8.4518 |
| 3 | 12.645 | 173.0 | 9.9 | 7.0006 | 0.550 | 95.1 | 7.0866 |
| 4 | 15.343 | 151.3 | 8.7 | 5.7752 | 0.900 | 136.2 | 6.6777 |
| 5 | 20.319 | 1740.7 | 100.0 | 4.3707 | 1.150 | 2001.8 | 6.0905 |
| 6 | 21.432 | 918.6 | 52.8 | 4.1461 | 2.200 | 2020.9 | 4.4670 |
| 7 | 23.000 | 122.1 | 7.0 | 3.8669 | 0.800 | 97.7 | 4.3767 |
| 8 | 26.243 | 301.4 | 17.3 | 3.3960 | 0.550 | 165.8 | 4.0700 |
| 9 | 30.777 | 105.6 | 6.1 | 2.9053 | 1.000 | 105.6 | 3.9610 |
| 10 | 40.123 | 66.9 | 3.8 | 2.2475 | 1.750 | 117.1 | 3.7936 |
| 11 | 40.675 | 60.1 | 3.5 | 2.2182 | 2.400 | 144.1 | 3.6970 |



| № | Угол,гр. | Инт.,имп. | Инт.,% | D(hkl) | ПШПВ,гр. | Площадь | Отметка |
|----|----------|-----------|--------|--------|----------|---------|---------|
| 1 | 8.846 | 874.7 | 22.6 | 9.9969 | 0.500 | 437.4 | |
| 2 | 10.979 | 3873.4 | 100.0 | 8.0588 | 0.350 | 1355.7 | |
| 3 | 12.553 | 106.4 | 2.7 | 7.0516 | 0.400 | 42.6 | |
| 4 | 15.433 | 1304.3 | 33.7 | 5.7418 | 0.450 | 587.0 | |
| 5 | 17.693 | 124.1 | 3.2 | 5.0130 | 0.450 | 55.9 | |
| 6 | 20.200 | 1535.5 | 39.6 | 4.3962 | 1.100 | 1689.1 | |
| 7 | 21.444 | 1509.6 | 39.0 | 4.1438 | 0.650 | 981.2 | |
| 8 | 22.124 | 516.4 | 13.3 | 4.0180 | 2.850 | 1471.8 | |
| 9 | 22.852 | 220.0 | 5.7 | 3.8916 | 4.100 | 901.8 | |
| 10 | 24.084 | 245.7 | 6.3 | 3.6952 | 0.350 | 86.0 | |
| 11 | 26.206 | 412.7 | 10.7 | 3.4007 | 1.050 | 433.3 | |
| 12 | 26.656 | 541.5 | 14.0 | 3.3443 | 0.950 | 514.5 | |
| 13 | 31.260 | 392.9 | 10.1 | 2.8614 | 0.400 | 157.1 | |
| 14 | 35.909 | 349.8 | 9.0 | 2.5009 | 0.400 | 139.9 | |
| 15 | 39.903 | 93.7 | 2.4 | 2.2593 | 1.600 | 150.0 | |
| 16 | 40.598 | 1245.1 | 32.1 | 2.2222 | 0.400 | 498.0 | |
| 17 | 42.928 | 80.2 | 2.1 | 2.1069 | 0.450 | 36.1 | |
| 18 | 45.364 | 1732.1 | 44.7 | 1.9992 | 0.400 | 692.9 | |
| 19 | 49.126 | 66.0 | 1.7 | 1.8546 | 0.650 | 42.9 | |
| 20 | 50.220 | 58.2 | 1.5 | 1.8167 | 0.350 | 20.4 | |
| 21 | 53.243 | 61.9 | 1.6 | 1.7205 | 0.500 | 31.0 | |
| 22 | 57.813 | 58.6 | 1.5 | 1.5949 | 0.650 | 38.1 | |

| № | Угол,гр. | Инт.,имп. | Инт.,% | D(hkl) | ПШПВ,гр. | Площадь | Отметка |
|----|----------|-----------|--------|--------|----------|---------|---------|
| 1 | 9.064 | 62.0 | 3.3 | 9.7571 | 0.350 | 21.7 | 9.7571 |
| 2 | 10.467 | 389.3 | 20.8 | 8.4518 | 0.450 | 175.2 | 8.4518 |
| 3 | 12.491 | 47.6 | 2.5 | 7.0866 | 0.550 | 26.2 | 7.0866 |
| 4 | 13.259 | 45.6 | 2.4 | 6.6777 | 0.500 | 22.8 | 6.6777 |
| 5 | 14.544 | 73.1 | 3.9 | 6.0905 | 0.450 | 32.9 | 6.0905 |
| 6 | 19.876 | 1873.8 | 100.0 | 4.4670 | 0.550 | 1030.6 | 4.4670 |
| 7 | 20.291 | 871.1 | 46.5 | 4.3767 | 1.400 | 1219.6 | 4.3767 |
| 8 | 21.838 | 1146.9 | 61.2 | 4.0700 | 1.200 | 1376.3 | 4.0700 |
| 9 | 22.446 | 639.8 | 34.1 | 3.9610 | 5.350 | 3423.0 | 3.9610 |
| 10 | 23.451 | 1125.3 | 60.1 | 3.7936 | 0.900 | 1012.7 | 3.7936 |
| 11 | 24.073 | 534.2 | 28.5 | 3.6970 | 5.350 | 2858.0 | 3.6970 |
| 12 | 24.520 | 628.2 | 33.5 | 3.6306 | 5.350 | 3360.8 | 3.6306 |
| 13 | 25.598 | 359.6 | 19.2 | 3.4800 | 0.400 | 143.8 | 3.4800 |
| 14 | 27.145 | 45.8 | 2.4 | 3.2851 | 0.350 | 16.0 | 3.2851 |
| 15 | 36.320 | 61.0 | 3.3 | 2.4736 | 0.800 | 48.8 | 2.4736 |
| 16 | 38.942 | 55.5 | 3.0 | 2.3128 | 0.800 | 44.4 | 2.3128 |
| 17 | 40.747 | 131.8 | 7.0 | 2.2144 | 0.850 | 112.0 | 2.2144 |

Рисунок Е.1. Рентгенограммы РФА (Дрон -3М) стеарата кальция (а), стеариновой кислоты (б), их смеси (в) и сплава (г) при соотношении 2:1 (масс.)

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

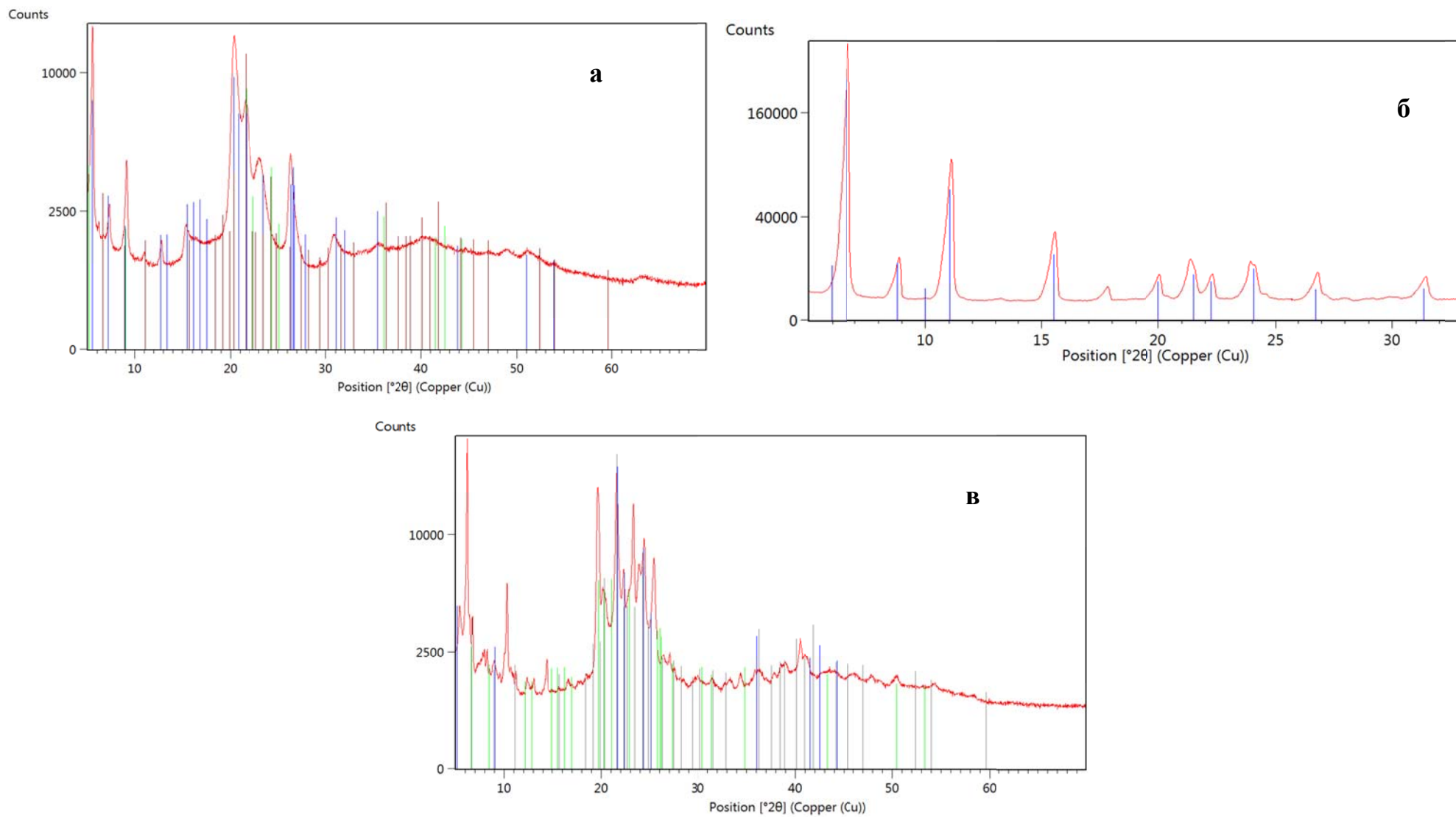


Рисунок Ж.1. Рентгенограммы стеарата кальция (а), стеариновой кислоты (б) и их сплава (в) в соотношении 2:1 (масс.)

ПРИЛОЖЕНИЕ И

Акты наработки и опытно-промышленной проверки композиции

ООО «ГуммиПласт»

ИНН 7721283284

КПП 772101001

ОГРН 1157746084066

Р/с № 40702810002490000477 АО "АЛЬФА-БАНК

АКТ

**опытно – промышленных испытаний наполненной полимерной композиции,
изготовленной в условиях ООО «ПОЛИМЕРХИМПРОМИНВЕСТ» по рецептуре
РХТУ им. Д.И. Менделеева.**

В период с 17-20.09.2018 на производственной базе ООО «ГУММИПЛАСТ» проведены испытания по оценке возможности использования полимерной композиции для изготовления технологических форм для производства тротуарной плитки, представленной ООО «ПОЛИМЕРХИМПРОМИНВЕСТ».

Результаты входного контроля приведены в таблице:

| № п/п | Наименование показателя | Стандарт испытаний | Факт. значение |
|-------|---|--------------------|----------------|
| 1 | Плотность, г/см ³ | ГОСТ 15139 | 1,35 |
| 2 | Твердость по Шору А, у. е. | ГОСТ 263 | 90 |
| 3 | Прочность при растяжении, МПа | ГОСТ 11262 | 6,6 |
| 4 | Относительное удлинение при разрыве, % | ГОСТ 11262 | 138 |
| 5 | Показатель текучести расплава, г/10 мин | ГОСТ 11262 | 1,77 |

Изготовление форм для тротуарной плитки проводилось на литьевой машине МЕ 3. Общее количество – 580 шт.

Наработка проходила в штатном режиме согласно ТУ 254554-11, замечаний нет.

В результате получены формы с глянцевой поверхностью, заданной геометрией и четким профилем рисунка. Залипания при распрессовке не наблюдалось.

В процессе эксплуатационных испытаний при изготовлении тротуарной плитки «Роза» формы не растрескиваются, не искривляются. Формы сохранили свою геометрию. Материал не расслаивается.

Формы безупречно служат на протяжении до 300 производственных циклов с сохранением четкого профиля рисунка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ: полимерная композиция рекомендована для использования в качестве материала технологических форм для производства тротуарной плитки.

Генеральный директор



А.М. Воронцов

ООО «КЗ КабельПласт»

ИНН/КПП 7703250286/081601001

Юр. адрес: 358000, Республика Калмыкия, г. Элиста, ул. им. Губаревича,
д. 2, помещение 60

ОГРН 1157746285146

АКТ

опытно – промышленной проверки использования наполненной полимерной композиции, наработанной на производственной базе ООО «ПОЛИМЕРХИМПРОМИНВЕСТ» по рецептуре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

В период с 11-12.09.2018 на предприятии ООО «КЗ КабельПласт» проходила проверка возможности использования композиции, представленной ООО «ПОЛИМЕРХИМПРОМИНВЕСТ», в качестве кабельного заполнения. Композиция обладает следующими свойствами:

| № п/п | Наименование показателя | Стандарт испытаний | Норма по ТУ 2512-00300209-2006 | Факт. значение |
|-------|--|--------------------|--------------------------------|----------------|
| 1 | Плотность, г/см ³ | ГОСТ 15139 | н/б 1,85 | 1,352 |
| 2 | Твердость по Шору А, у. е. | ГОСТ 263 | н/м 40 | 91 |
| 3 | Прочность при растяжении, МПа | ГОСТ 11262 | н/м 0,5 | 6,8 |
| 4 | Относительное удлинение при разрыве, % | ГОСТ 11262 | н/м 40 | 135 |

Значение ПТР композиции – 1,8 г/10 мин выше, чем для других аналогичных материалов – 0,5-1,0 г/10 мин.

Наложение заполнения проводилось посредством экструдера ME-90 (производство Германия). Экструдер обладает следующими характеристиками:

- диаметр шнека (D) - 90 мм;
- длина шнека (L) — 28D;
- количество зон цилиндра — 5;
- количество зон регулировки температуры на цилиндре (нагрев и охлаждение) — 5,
- зона загрузки оборудована водяным охлаждением;
- нагрев зон - электрические ТЭНы;
- охлаждение зон - принудительно-воздушное;
- имеется регулировка температуры на соединительном фланце и формирующей головке;

Температурный режим переработки пластика приведен в таблице №1:

Таблица №1.

| Зона регулировки температуры | Температура, °С |
|------------------------------|-----------------|
| 1-я зона шнека | 120 |
| 2-я зона шнека | 135 |
| 3-я зона шнека | 142 |
| 4-я зона шнека | 150 |
| 5-я зона шнека | 155 |
| Фланец | 155 |
| Головка | 155 |


В ходе испытаний выпущено 7000 метров кабеля марки NYM-J 3x1,2. Из них 4600 м было изготовлено в один проход и 2400 м кабеля было изготовлено в два прохода. В последнем случае нарушений сплошности слоя внутреннего заполнения при намотке на барабан и смотке с барабана при нанесении оболочки не произошло.

Замечания по переработке:


- в процессе нанесения получен слой внутреннего заполнения с ровной и гладкой поверхностью. Поры, видимые невооруженным глазом, на продольном и поперечном срезе отсутствуют;
- материал легко заполняет пространство между жилами;
- материал легко отделяется от слоя изоляции без повреждения последней;
- (вследствие повышенной текучести) отмечен рост производительности линии на 10% по сравнению с использованием аналогичных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ: материал может использоваться в качестве аналога материалов кабельного заполнения, выпускаемых по ТУ 2512-00300209-2006

Генеральный директор
ООО «КЗ КабельПласт»

 / Батырев Данзан Хонгорович/

Главный технолог
ООО «КЗ КабельПласт»

 / Иванов Сергей Михайлович/



ООО «ПОЛИМЕРХИМПРОМИНВЕСТ»

Россия, 142100, Московская обл., г. Подольск, Революционный пр-кт, дом 54
 ИНН/КПП: 5036127200/503601001 ОГРН 1125074017309
 р/сч 40702810240020000261 в ПАО Сбербанк России, БИК 044525225, кор.сч. 30101810400000000225

АКТ

наработки опытно-промышленной партии высоконаполненной полиэтиленовой композиции, выпущенной по рецептуре, разработанной в РХТУ им. Д.И. Менделеева доцентом Лямкиным Д.И. и аспиранткой Дудочкиной Е.А.

В период с 14-15.08.2018 на предприятии ООО «ПОЛИМЕРХИМПРОМИНВЕСТ» проводились работы по производству опытной партии высоконаполненной полиэтиленовой композиции на основе вторичного ПЭ -158 (ООО «Бум полимеров» г. Подольск), модифицированного сополимером СЭВА-113 и смесевым модификатором (смесь стеарата кальция со стеариновой кислотой) в количестве **700 кг**. Проведено сопоставление параметров переработки с композицией без модификатора.

Изготовление материалов проводилось на двухшнековом экструдере **гpm**, с 11 зонами регулировки температуры – 8 на цилиндре и 3 на голове.

Изготовление композиции:

Скорость вращения шнеков – 300 об/мин

Температуры по зонам цилиндра (°С) – 150, 165, 165, 160, 160, 160, 160, 160

Температуры по зонам формующей головы (°С) – 3 x 160

Значения параметров переработки приведены в таблице.

| Образец | Расшифровка | Нагрузка на привод шнеков, А | Давление расплава, бар | Температура расплава, °С |
|---------|---|------------------------------|------------------------|--------------------------|
| P1 | ВПЭ 158, 10% СЭВА-113– мел 50% - без добавок | 20,6 | 35,8 | 152 |
| P2 | ВПЭ 158, 10% СЭВА-113– мел 50 - 3% добавок | 16,5 | 32,0 | 146 |

Замечания по переработке:

- проблем с переработкой не было. Перерабатывается хорошо
- вытягивание в стренги легкое, отсутствует необходимость принудительного вытягивания. Поверхность стренгов гладкая
- гранулирование качественное.

Опытная партия в количестве 700 кг направлена на реализацию производителям кабельной продукции.

Исполнительный директор

А.А.Караулов

Главный технолог

Е.Б. Петров

