

Следует отметить, что относительное удлинение при разрыве резко снижается в интервале концентраций наполнителей от 0 до 7,5 % мас. При повышении концентрации антипиренов с 7,5% до 15%, степень наполнения мало влияет на относительное удлинение при разрыве.

#### Выводы

Полученные результаты исследований можно объяснить тем, что высокомолекулярные хлорпарафины являются плохо совместимыми как с исходным циклоалифатическим мономером, так и с образующимся трехмерным полимером. Жесткие полимерные цепи ПВХ и ХПВХ затрудняют доступ довольно громоздкого мономера к каталитическому комплексу в реакциях роста цепи.

Низкомолекулярный хлорпарафин ХП-66Т обладает высокой подвижностью в процессе полимеризации, сравнимой с подвижностью мономера и растущей полимерной цепи ПДЦПД на стадиях роста цепи при малой конверсии мономера.

Таким образом, основное влияние хлорорганических наполнителей как потенциальных антипиренов, на физико-механические характеристики композиций полидициклопентадиена оказывает молекулярная масса и степень кристалличности.

#### Литература

1. Варшавер Е.М., Козодой Л.В., Костюченко В.М., Долуханов Р.Ц. К вопросу повышения эффективности использования побочных продуктов пиролиза. // Химия и технология топлив и масел. 1974. № 3. С. 7-9.

2. Metathesis Polymerization. Advances in Polymer Science, Volume 176. / Edited by Michael R. Buchmeiser (University of Innsbruck). Springer: Berlin, Heidelberg, - New York. 2005. - 142 pp.
3. Волостнова О.И., Мингазетдинов И.Ф. Применение новых полимерных материалов в машиностроении. Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем (Полимер-2009): материалы III Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. Бийск: АлтГТУ. 2009. С. 22-24.
4. Lomakin S.M., Zaikov G.E. Ecological Aspects of Flame Retardancy, VSP International Science Publishers, Utrecht, The Netherlands. 1999. 170 pp.
5. Патент CN 102199252 A. Flame-retardant polydicyclopentadiene composition, and thermosetting material and preparation method thereof / Yu Wenjie, Sun Jiapeng, Zhu Xiaoshu, Li Ning, Wang jian, Dong Huocheng; Заявл. 30.03.2011. Оpubл. 28.09.2011.
6. Патент CN 104327205 A. Composite flame-retardant agent, preparation method and flame-retardant poly-dicyclopentadiene material / Zhang Yuqing; Заявл. 09.07.2014. Оpubл. 04.02.2015.
7. Патент CN 101792505 A. Halogen-free flame-retardant dicyclopentadiene material and preparation method thereof / Yu Wenjie, Sun Jiapeng, Zhu Xiaoshu, Li Ning, Wang jian, Dong Huocheng; Заявл. 13.01.2010. Оpubл. 04.08.2010.
8. Патент RU 2409420 C1. Рутениевый катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена и способ его получения / Колесник В.Д., Аширов Р.В., Щеглова Н.М., Новикова Е.С. и др. Заявл. 21.08.2009. Оpubл. 29.01.2011.

УДК 678

### Модификация технологических и механических свойств высоконаполненных полиэтиленовых композиций

Е.А. ДУДОЧКИНА<sup>1</sup>, Д.И. ЛЯМКИН<sup>2</sup>, Г.Ф. РУДАКОВ<sup>1</sup>, А.Н. ЖЕМЕРИКИН<sup>2</sup>, П.А. ЧЕРКАШИН<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup> ООО "Полимерформация", Москва, Россия  
kate-da@mail.ru

Исследовано влияние жирных кислот и их производных на механические и технологические свойства наполненных полиэтиленовых композиций на основе ПЭ-108-Мел. Обнаружен эффект резкого увеличения относительного удлинения наполненных полиолефиновых композиций при вводе смеси стеариновой кислоты и стеарата кальция. Проведен анализ различных марок вторичного полиэтилена и определены условия, при которых возможна замена первичного полиэтилена на вторичный.

**Ключевые слова:** модифицирование, наполнение, механические свойства, технологические свойства, вторичный полиэтилен, стеарат кальция, стеариновая кислота.

#### Modification of technological and mechanical properties of high filled polyolefin compounds

In this work, the influence of fatty acid and their derivatives on the mechanical and technological properties of filled polyethylene compounds is investigated. The sharp increase effect of the filled polyethylene compounds deformation is detected if stearic acid and calcium stearate mix is used. A different secondary polyethylene is analyzed and replacement of primary polyethylene by secondary conditions is identified.

**Keywords:** modification, filling, mechanical properties, technological properties, secondary polyethylene, calcium stearate, stearic acid.

Высоконаполненные полимерные композиции привлекательны не только с точки зрения снижения сырьевой стоимости и возможности утилизации вторичных полимеров, но и благодаря улучшению ряда эксплуатационных свойств [1, 2]. Однако использование высоконаполненных полиэтиленовых композиций встречает ряд трудностей, связанных с их плохой перерабатываемостью, из-за низких значений показателя текучести расплава (ПТР), а также вследствие недостаточного уровня механических и, прежде всего,

деформационных свойств. При больших степенях наполнения (около 50%) происходит охрупчивание материалов, и они не имеют широкого практического применения. Считается, что из-за высокой степени кристалличности полиэтилен вообще мало пригоден для наполнения. Кристаллиты в таких системах сами по себе могут рассматриваться как частицы наполнителя [3]. Введено даже понятие "межструктурного наполнения", когда частицы наполнителя располагаются между кристаллитами, что приводит к увеличению локальной

степени наполнения в аморфных областях по отношению к общей степени наполнения и вызывает резкое ухудшение деформационных свойств.

Известно, что для улучшения технологических и механических свойств наполненных полиолефинов предлагается дополнительно вводить небольшое количество твердых пластификаторов (5–10 % мас. %), в частности, сополимеров этилена с пропиленом и винилацетатом [3–6]. Однако эти способы не обеспечивают существенного улучшения деформационных свойств.

Для регулирования технологических свойств наполненных полиолефинов используются органические кислоты: стеариновая, олеиновая и итаконовая [4–11]. Введение органических кислот способствует повышению текучести за счет более однородного распределения наполнителя, но при этом эластичность композиции остается близкой к уровню немодифицированной системы [12]. Одновременное использование стеариновой кислоты с другими технологическими добавками, в частности стеаратом кальция, хорошо известно для композиций на основе поливинилхлорида [13, 14], но практически не используется для наполненных полиэтиленовых композиций.

Представляло интерес исследовать совместное влияние стеариновой кислоты (St) и стеарата кальция ( $\text{CaSt}_2$ ) на реологические свойства модельных полиолефиновых композиций, наполненных мелом.

#### Методическая часть

Объектами исследования стали модельные наполненные композиции на основе полиэтилена высокого давления ПЭВД 10803-020 (ПЭ-108) и мела М-60 (ТУ 5743-001-22242270-2002), стабилизированные продуктами Irganox PS-802 и Irganox 1010 (Германия). В качестве модифицирующих добавок использовали стеарат кальция (марка "ч" Германия, Лаверна МХК) и стеариновая кислота (марка "ч"). Смешение композиций проводили на лабораторном лопастном смесителе СЛ-4 при 160°C в течение 40 минут. Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на приборе ИИРТ-М2 при 170°C и массе груза 7,5 кг.

#### Экспериментальная часть

Стеарат кальция практически не оказывает влияния на величину ПТР, а наиболее эффективным оказалось введение стеариновой кислоты (рис. 1).

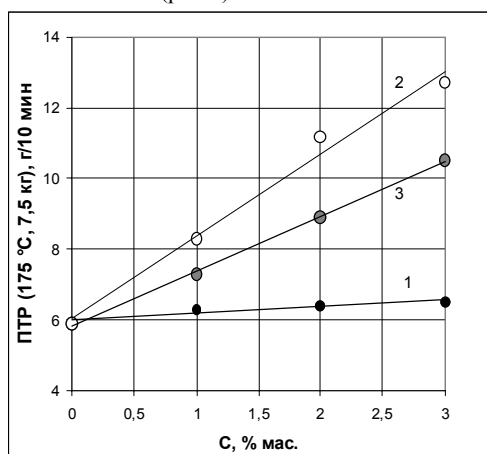


Рис. 1. Зависимости ПТР композиции ПЭ-108 с 50% мела от содержания модифицирующих добавок: 1 – стеарат кальция, 2 – стеариновая кислота, 3 – смесь стеарата кальция со стеариновой кислотой в массовом соотношении 2:1.

Интересно отметить, что при использовании смеси стеарата кальция и стеариновой кислоты ПТР композиции за-

метно превышает ожидаемые аддитивные значения, что может быть связано с взаимодействием между компонентами.

Установлено, что в отдельности и стеариновая кислота, и стеарат кальция приводят к снижению относительного удлинения композиций ПЭВД – мел (табл. 1). Однако при вводе 3% их смеси обнаружен эффект резкого увеличения относительного удлинения от 32 до 125% (в 4 раза) [7]. Влияние смеси стеарат кальция – стеариновая кислота на деформационные свойства наполненных композиций, помимо более однородного распределения наполнителя, может быть связано с уменьшением степени кристалличности (аморфизации ПЭ) и разупорядочением кристаллической структуры ПЭ.

Табл. 1. Влияние модифицирующих добавок (3 мас. %) на свойства композиций ПЭ-108 с 50% мела.

| Модифицирующая добавка           | ПТР, 175°C, 7,5 кг | Плотность, г/см <sup>3</sup> | $\sigma_p$ , МПа | $\varepsilon_p$ , % |
|----------------------------------|--------------------|------------------------------|------------------|---------------------|
| Без добавки                      | 5,9                | 1,338                        | 10,2             | 32                  |
| $\text{CaSt}_2$                  | 6,5                | 1,334                        | 8,8              | 28                  |
| St                               | 12,7               | 1,335                        | 6,4              | 23                  |
| Смесь $\text{CaSt}_2$ : St = 1:1 | 10,2               | 1,338                        | 6,5              | 60                  |
| Смесь $\text{CaSt}_2$ : St = 2:1 | 10,5               | 1,337                        | 7,2              | 125                 |

Известно, что использование вторичного полиэтилена (ВПЭ) является более привлекательным для изготовления малоответственных изделий по сравнению с ПЭ-108. Целесообразно было исследовать возможность модификации наполненных композиций на основе ВПЭ. Естественно, свойства композиций будут существенно различаться в зависимости от качества полимерного сырья. Для восьми различных партий ВПЭ установлена корреляционная связь между значениями показателя текучести расплава (ПТР) и разрывной деформации ВПЭ и наполненных композиций (рис. 2).

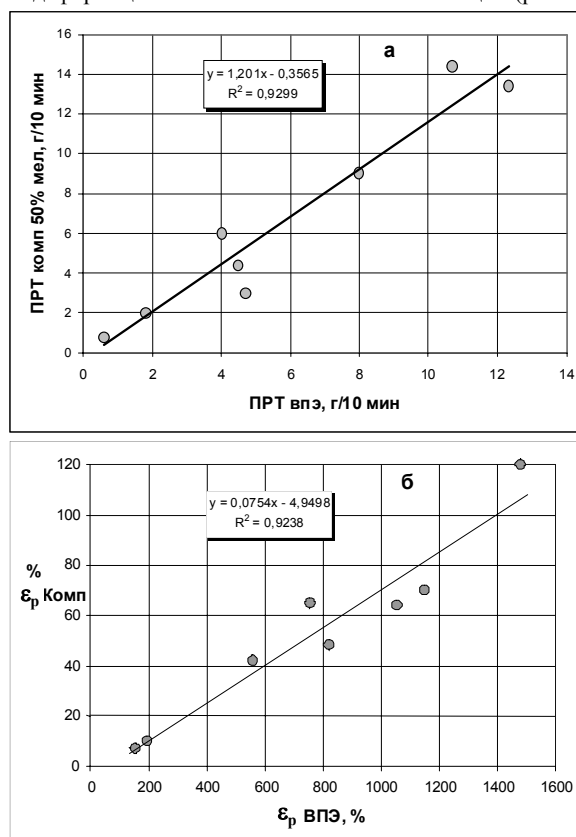


Рис. 2. Зависимости ПТР (а) и относительного удлинения при разрыве (б) наполненных (50% мел) модифицированных (3% смесь стеарат кальция-стеариновая кислота) композиций ВПЭ от характеристик исходного полимера.

Табл. 2. Свойства композиций вторичный ПЭ - мел (50%).

| Композиция       | ПТР, 175°C,<br>7,5 кг | Ток на валу двигателя, А<br>n = 300 мин-1 | Температура расплава в<br>головке экструдера, °C | Давление в головке<br>экструдера, бар. | $\sigma_p$ ,<br>МПа | $\epsilon_p$ ,<br>% |
|------------------|-----------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------|---------------------|
| Исходная         | 5,9                   | 39                                        | 175 – 210                                        | 44                                     | 8,8                 | 25                  |
| Модифицированная | 9,7                   | 21                                        | 165 – 175                                        | 24                                     | 7,0                 | 150                 |

Для обеспечения необходимого значения относительного удлинения наполненных композиций (не менее 50%) предложено отбирать партии ВПЭ по значениям ПТР (не менее 4 г/10 мин) и относительного удлинения при разрыве (не менее 400%). Интересно отметить, что, согласно корреляционному уравнению, ПТР модифицированных наполненных композиций (50% мела) в 1,2 раза выше, чем для ненаполненного вторичного полиэтилена.

Предстояло выяснить, оказывают ли влияние модифицирующие добавки на реологические и технологические свойства наполненных композиций. С этой целью проведена опытно-промышленная проверка перерабатываемости композиций в условиях Политехнического университета г. Кемниц (Германия) на двухшнековом экструдере (компаундере) фирмы "WEMEX".

Установлено, что введение 3% смеси модифицирующих добавок приводит к заметному снижению вязкости расплава при 150°C в 2,5–1,5 раза в зависимости от скорости сдвига (рис. 3), потребляемой электроэнергии (тока на валу двигателя) в 1,7 раза, температуры расплава и давления в головке (табл. 2). Значение ПТР возрастает почти в 2 раза, а относительное удлинение при разрыве увеличивается в 4–6 раз.

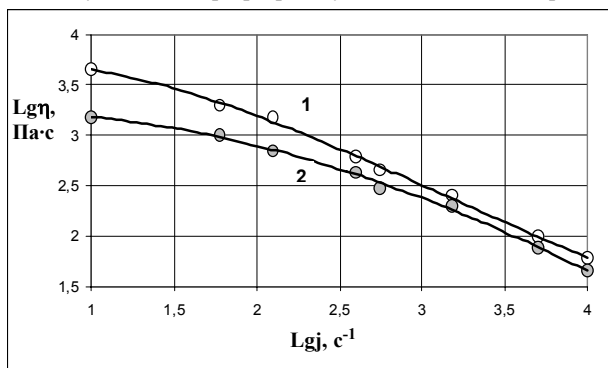


Рис. 3. Зависимости логарифма вязкости от логарифма скорости сдвига при 150°C для исходной (1) и модифицированной (2) наполненных (50% мела) композиций на основе ВПЭ.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования смесей стеарата кальция и стеариновой кислоты для модификации технологических и механических свойств высоконаполненных полиэтиленовых композиций.

## Литература

1. Функциональные наполнители для пластмасс /под редакцией Ксантос, перевод с англ. под редакцией Кулезнева В.Н. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 462 с.
2. Cornelia Vasile. Handbook of polyolefins. – Second Edition revised and expanded. – New York: Marcell Dekker, Ink, 2000. – 998 p.
3. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. – Киев: Наукова думка, 1980. – 264 с.
4. Толстая С.Н., Шабанова С.А. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. – М.: Химия, 1976. – 176 с.
5. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. – Л.: Химия, 1980. – 152 с.
6. Нейман М.И., Эдельман Л.И., Моргулис М.Л. 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
7. Высоконаполненная полиэтиленовая композиция: пат. 2573559 Рос. Федерация: МПК C08 L 23/06 C08L 31/04 C08K 5/09 C08K 13/02 C08J 11/04 / Лямкин Д. И., Рудаков Г.Ф., Жемерикин А.Н., Черкашин П.А., Дудочкина Е.А., Воронцов А.М., Детлеф Хегенбарт; заявитель и патентообладатель Д.И. Лямкин. – №2014112299/04; заяв. 01.04.14; опубл. 20.01.16, Бюл. №2. – 8 с.: ил.
8. Pukanzsky B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future // European polymer journal. – 2005. № 4. – pp 645 - 662.
9. Madsen N.B. Modification and characterization of the interface in polymer/inorganic composites // Riso National Laboratory, Roskild, Denmark. – 1999. – P. 1–8.
10. Papirer E., Schultz J., Turchi C. Surface properties of a calcium carbonate filled treated with stearic acid // European Polymer Journal. – 1984. Volume 20. № 12. – pp 1155 - 1158.
11. Fekete E., Pucanszky B., Toth A., Bertoti I. Surface modification and characterization of particulate mineral fillers // Journal of Colloid and Interface Science. – 1990. Volume 135. № 1. – P. 200 - 208.
12. Wypych G. Handbook of fillers. – Toronto - New York: Plastics Design Library, 2000. – 910 p.
13. Нифталиев С. И., Лыгина Л. В., Перегудов Ю. С., Прокофьева Л. А. Исследование реологических свойств композиций на основе ПВХ // Вестник ВГУИТ. – 2014. №2. – С. 132 - 134.
14. Саммерс Дж., Уилки Ч., Даниэлс Ч. ПВХ (поливинилхлорид). – СПб.: Профессия, 2006. – 728 с.