



## Получение композитов полиэтилен / сополимер этилен–октена / $\text{CaCO}_3$ смешением в расплавах и регулирование их эластичности

*Д. А. Голобоков<sup>1</sup>, В. В. Мясоедова<sup>2</sup>*✉

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: [veravm777@gmail.com](mailto:veravm777@gmail.com)

Поступила в редакцию 13.09.2022 г.; после доработки: 14.11.2022 г.; принята к публикации: 22.11.2022 г.

**Аннотация** – Представлены результаты исследования смесей полиэтилена и сополимера этилен–октена в широком диапазоне концентраций полимеров и композитов на основе полимерных смесей, дисперсно-наполненных гидрофобизированным мелом, полученных с целью повышения их эластичности. Смеси полимеров и трехкомпонентные дисперсно-наполненные гидрофобизированным мелом композиты получены смешением в расплавах экструзионным методом. Предварительно были изучены реологические свойства и измерены показатели текучести расплавов полимеров, их смесей, а также дисперсно-наполненных гидрофобизированным мелом смесей сополимера этилен-октена и полиэтилена различного состава. Определены физико-механические свойства: прочность на разрыв и относительное удлинение при растяжении полиэтилена низкой плотности, сополимера этилен-октена, а также их смесей и композитов, дисперсно-наполненных гидрофобизированным мелом в области концентраций до 60 масс.%. Обнаружено, что термопластичный полиэтилен хорошо совместим с сополимером этилен-октена в изученной области концентраций. Результаты физико-механических исследований свидетельствуют об эластификации – повышении относительного удлинения при растяжении при введении в полиэтилен сополимера этилен-октена, а также гидрофобизированного мела. Рассмотрены концентрационные зависимости и выявлены особенности эластификации бинарных полимерных смесей, а также двух- и трехкомпонентных композитов, содержащих гидрофобизированный мел.

**Ключевые слова:** полиэтилен, сополимер этилен-октена, гидрофобизированный мел, полимерные смеси и композиты, прочность, эластичность

---

### Materials with new functional properties

## Composites polyethylene / copolymer ethylene octene / hydrophobized chalk production by mixing in melts and elasticity regulation

*Dmitry. A. Golobokov<sup>1</sup>, and Vera V. Myasoedova<sup>2</sup>*✉

<sup>1</sup>Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education National Research Technological University MISIS

<sup>2</sup>N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: veravm777@gmail.com

Received: September 13, 2022; Revised: November 14, 2022; Accepted: November 22, 2022

**Abstract** – Results of investigations of polyethylene and copolymer ethylene-octene in wide range of concentration polymers and composites filled in by hydrophobized chalk obtained with goal of their elasticity increasing. Polymer blends and three-component composites filled in by hydrophobized chalk produced by extrusion method as mixing in melts. Rheological properties investigated preliminary and indicators of melt flow rates of polymer melts, their blends, and also dispersed-filled blends based on copolymer ethylene-octene and polyethylene of by hydrophobized chalk of different content. Physic-mechanical properties: tensile strength and elongation at break – of low density of polyethylene, copolymer ethylene-octene, their blends and also dispersed-filled composites in area concentration of the filler chalk up to 60 % mass. was determined. Detected that thermoplastic polyethylene has good compatibility with copolymer ethylene-octene in all area of investigated concentrations. Results of physicomachanical investigations of blends and composites testifies about the elasticsation – raising of elongation of break – in cases of introduction of copolymer ethylene–octene into polyethylene and hydrophobized chalk. Concentration dependences are considered and features of elasticsation of two- and three-components polymer blends containing hydrophobized chalk are revealed.

**Keywords:** polyethylene, copolymer ethylene-octene, hydrophobized chalk, polymer blends and composites, tensile strength, elasticity

## ВВЕДЕНИЕ

Актуальность настоящей работы в научном и практическом плане связана с тем что, несмотря на значительное число публикаций, посвящённых изучению прочностных свойств полиолефинов и их смесей с сополимерами этилена различной химической природы [1–5], по существу, они не охватывают широкого диапазона составов полимерных смесей, не содержат сведений по изучению влияния добавок сополимера этилен–октена в качестве компатибилизатора на эластификацию ПЭНП, а также и композитов полиэтилен/сополимер этилен–октена/гидрофобизированный тонкодисперсный мел. В связи с этим в основе концепции продолжения работ в области модификации полиэтилена стоит задача создания рецептуры новых эластичных материалов с повышенными значениями растяжения при разрыве и улучшенными герметизирующими свойствами.

Ранее нами была осуществлена модификация полипропилена (ПП) и вторичного полипропилена (ВтПП) сополимером этилен–октена [1–3] и показана совместимость ПП и ВтПП с сополимером этилен–октена марки РОЕ Solumer 875L, которая (при определённом соотношении компонентов) обеспечила повышение прочности и относительного удлинения при разрыве этих полимерных смесей. Использование термоэластопласта в качестве добавки к ВтПП в количестве 3 – 7% масс. позволило устранить негативные эффекты, возникающие при введении, например, гидроксидов магния и алюминия, и получить качественные высоконаполненные бесхлорные антипиреновые

композиции, что обеспечивает требуемый уровень огнестойкости без заметного ухудшения эксплуатационных свойств композитов. В то же время полимерные композиты с безгалогеновыми антипиренами становятся более эластичными, способными деформироваться при механических нагрузках без хрупкого разрушения, более устойчивыми к ударным нагрузкам и более долговечными. Так, при введении 5% масс. компатибилизатора на основе линейного полиэтилена в состав трудногорючего композита (ПЭНП с добавками 60% масс. гидроокиси алюминия) прочность на растяжение и изгиб увеличивается в 1,4–1,5 раза [4]. При этом повышается и ударная вязкость получаемых полимерных композитов. Кроме того, полимерные композиции имеют оптимальное соотношение цена/качество и достаточные механические свойства (прочность, ударная вязкость), что позволяет широко использовать их в кабельной, трубной и строительной отраслях промышленности.

Таким образом, подход, основанный на усилении эффектов модификации за счёт образования более прочных связей на границе «полимер-модификатор ударной вязкости», «полимер-наполнитель», «полимер-антипирен», а также на границе раздела различных фаз в полимерных композициях в настоящее время следует считать наиболее эффективным и перспективным способом дальнейшего расширения ассортимента полимерных материалов и улучшения их технологических и эксплуатационных характеристик.

В настоящее время имеется достаточно широкий ассортимент минеральных наполнителей синтетического и природного происхождения [5–7]: карбонат кальция – известь, мел, известняк; кремнекислотные наполнители – осаждённый оксид кремния, соли кремниевой кислоты; силикаты алюминия – каолин, диатомит, бентонит, слюда, цеосил; силикаты магния – асбест, тальк; силикаты кальция синтетического происхождения и природный метасиликат кальция; оксиды металлов: кальция, магния, цинка, титана; сульфаты – бариты, гипс.

Карбонат кальция широко используется в качестве наполнителя благодаря следующим свойствам:

- нетоксичность и экологичность, то есть возможность использования его в материалах без какого-либо риска для здоровья человека [7];
- высокая термостабильность [6];
- низкая стоимость в связи с большой распространённостью месторождений на территории Российской Федерации, а также простотой и массовостью добычи, и широким диапазоном дисперсности частиц;
- низкое абразивное воздействие за счёт низкой твёрдости (поверхностная твёрдость HV10 – 100 кгс/мм<sup>2</sup>, в то время как у шнека экструдера твердость поверхности составляет 650 – 1000 кгс/мм<sup>2</sup>) [8];
- возможность гидрофобизации поверхности частиц жирными кислотами или кремнийорганическими соединениями, а также стирол-акриловыми полимерными эмульсиями [9], вследствие чего снижается агломерация и улучшается совместимость частиц мела с полимерной матрицей, распределение их в объёме полимера и полимерных смесей, а также

повышается температурная стабильность (благодаря влиянию добавок карбоната кальция, температура разложения которого выше  $900^\circ\text{C}$ );

- отличные герметизирующие свойства, судя по водонепроницаемости [10].

В ряде случаев добавление карбоната кальция в качестве минерального наполнителя позволяет повысить технологичность производства – уменьшить усадку и коробление, повысить жёсткость либо эластичность, однородность плёнки или листа в продольном и поперечном направлениях, снизить горючесть. Введение такого наполнителя в полимеры и полимерные смеси способствует улучшению его технологических, физико-механических свойств и приводит к снижению стоимости полимерного композиционного материала [1–4].

Высокие прочностные характеристики изделий и стабильность технологического процесса могут быть достигнуты за счёт использования наполнителей оптимального размера хорошо совместимых с полимерной матрицей. Известным техническим решением является микронизированный гидрофобно обработанный мел со средним размером частиц  $1,2 - 1,6$  мкм и максимальным размером  $8$  мкм [11, 12]. Такой тип мела хорошо сочетается с полимерной матрицей, благодаря чему не происходит забивания фильтрующей сетки экструдера агломератами мела и частых остановок производственных линий при экструзии. Абразивное воздействие концентрата на металлические части оборудования минимально, поскольку введение компатибилизаторов способствует снижению трения частиц о шнек экструдера.

Цель настоящей работы – модификация полиэтилена низкого давления сополимером этилен-октена и изучение закономерностей влияния природы полимеров и состава их смесей, а также дисперсно наполненных гидрофобизированным мелом композитов на физико-механические свойства полимер-неорганических композитов в широком диапазоне составов.

Приведенные в статье данные в перспективе открывают возможность дополнить сведения по физико-механическим свойствам композитов данными, полученными при помощи термодинамических методов: синхронного ТГА/ДСК анализа и создать научные основы для комплексного подхода к регулированию таких физико-механических параметров как повышение их эластичности, водонепроницаемости, герметизирующих свойств и других эксплуатационных параметров материалов на основе композитов, полученных из смесевых термоэластопластов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие материалы:

**Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)**, произведённый компанией ПАО «Казаньоргсинтез», марки 11503-070, изготовленный, согласно ГОСТ 16337-77 [13]. Плотность  $0,9180$  г/см<sup>3</sup>, показатель текучести расплава (ПТР) (номинальное значение)  $7,0 \pm (15\%)$  г/10 мин. Относительное удлинение при разрыве не менее  $350\%$ , прочность при разрыве, не менее  $91 \cdot 10^5$  Па. Возможна переработка экструзией и литьём под давлением.

**Полиолефиновый эластомер – POE Solumer 875**, этилен-октеный сополимер сверхнизкой плотности, полученный по технологии Nexlene. Применяется для производства компаундов, в автомобильной промышленности, кабельной промышленности, обувной промышленности, для изготовления упаковки и уплотнителей. Плотность 0,868 г/см<sup>3</sup>, ПТР 5,0 г/10 мин, относительное удлинение при разрыве 1000%, прочность при разрыве 6,1 МПа.

**Мел природный тонкодисперсный гидрофобизированный**, обработанный стеариновой кислотой производства завода KREIDER (ООО «Полигон-Сервис»). ТУ 5743-001-50984326-2007 с изм. № 1,2 [14] Марка МК-90Т. Является мелом высокой чистоты. Массовая доля CaCO<sub>3</sub> и MgCO<sub>3</sub> в пересчёте на CaCO<sub>3</sub> ≥ 98,5%. Степень гидрофобности, не менее ≥ 97%.

### **Оборудование и методика измерения ПТР**

Для того чтобы оценить поведение материала в процессе формования из него изделия был определён один из основных показателей вязкости – ПТР, согласно ГОСТ 11645-73 «Методы определения показателя текучести расплавов термопластов» [16] на экструзионном пластомере ИИРТ. Принцип действия прибора основан на изменении скорости истечения расплава через калиброванное сопло при определённом давлении и температуре.

### **Оборудование и методика измерения физико-механических характеристик**

Изучение физико-механических свойств полимерных плёночных материалов проводили в соответствии с ГОСТ 14236-81 «Плёнки полимерные. Метод испытания на растяжение» [16]. Метод основан на одноосном растяжении экспериментального образца установленных размеров с определённой скоростью деформирования вплоть до его разрушения. Испытания проводили на разрывной машине РМ-50, в режиме испытания на растяжение, при температуре 25±2°С и относительной влажности 55±5 %, при скорости деформирования образцов 100 мм/мин.

### **Получение смесей полимеров ПЭНП / Solumer 875L и композитов с дисперсным мелом на их основе методом смешения в расплаве**

Компаунды на основе полимеров ПЭНП, Solumer 875L и полимерных смесей ПЭНП / Solumer 875L и дисперсный наполнитель мел МК-90Т нагревали в экструдере при температурах, указанных в таблице 1, пластицировали и затем продавливали через цилиндрическое отверстие головки экструдера. Полученные на выходе стренги охлаждали и измельчали в гранулы размером 2 – 4 мм при частоте вращения дробящего устройства 120 об/мин. Диаметр шнеков экструдера 16 мм. Затем гранулы, полученные на двухшнековом экструдере, загружали в лабораторный одношнековый экструдер с диаметром шнека 12 мм и экструдировали через плоскощелевую головку шириной 130 мм. При этом использовали барьерный шнек, который в процессе экструзии обеспечивал хорошую гомогенизацию смеси, а также высокое качество полимерной плёнки. Частоту вращения шнека варьировали от 70 до 90 оборотов/мин. Выходящую из головки массу принимали на

охлаждаемые приёмные валы, протягивали при помощи протяжного устройства, и сматывали в рулоны, получая композиционный плёночный материал.

**Таблица 1.** Температурные диапазоны изготовления образцов

**Table 1.** Temperature ranges for sample preparation

| Наименование материала            | Температура по зонам цилиндра, °С |        |        |        |        |
|-----------------------------------|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|
|                                   | Зона экструдера                   |        |        |        |        |
|                                   | 1 зона                            | 2 зона | 3 зона | 4 зона | 5 зона |
| Solumer/Мел МК-90Т                | 115                               | 125    | 140    | 145    | 145    |
| ПЭНП/Мел МК-90Т                   | 115                               | 125    | 140    | 145    | 145    |
| ПЭНП/Solumer 875                  | 115                               | 125    | 140    | 145    | 145    |
| ПЭНП(90%)/Solumer(10%)/Мел МК-90Т | 115                               | 125    | 140    | 145    | 145    |
| ПЭНП(70%)/Solumer(30%)/Мел МК-90Т | 115                               | 125    | 140    | 145    | 145    |

**Значения показателя текучести расплава образцов смесей полимеров и бинарных композитов на их основе**

Для композитов на основе ПЭНП / Solumer с добавлением мелового наполнителя ПТР определяли при температуре 190°С и нагрузке 2,16 кг, внутренний диаметр капилляра 1,180 мм.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

При введении в ПЭНП сополимера этилен-октена, показатель текучести расплава плавно снижается от 7 г/10 мин, что соответствует  $U_p$  ПЭНП до 5 г/10 мин, что соответствует  $U_p$  Solumer (рис. 1). Причём основное снижение происходит с увеличением от 0 до 5% масс. эластомерной добавки.

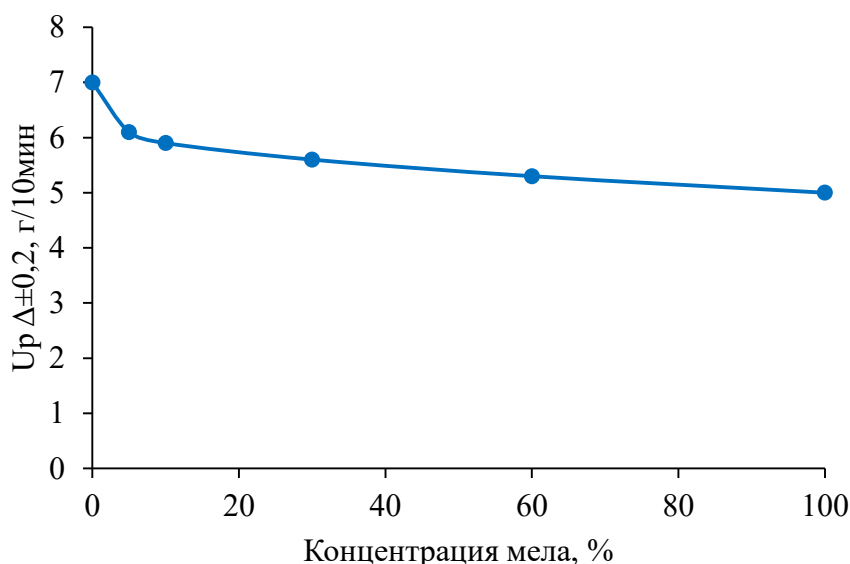


**Рис. 1.** Изменение ПТР при увеличении концентрации Solumer в смесях с ПЭНП.

**Fig. 1.** Variation of MFI with increasing Solumer concentration in LDPE.

Анализируя данные, представленные на рисунке 2, можно констатировать, что введение гидрофобизированной меловой добавки в полимерную матрицу

термопластичного ПЭНП влияет на изменение реологических свойств: значения вязкости композита увеличиваются, текучесть – снижается. Аналогичные результаты получены и для композиционного материала РОЕ Solumer / мел на основе термоэластопласта.

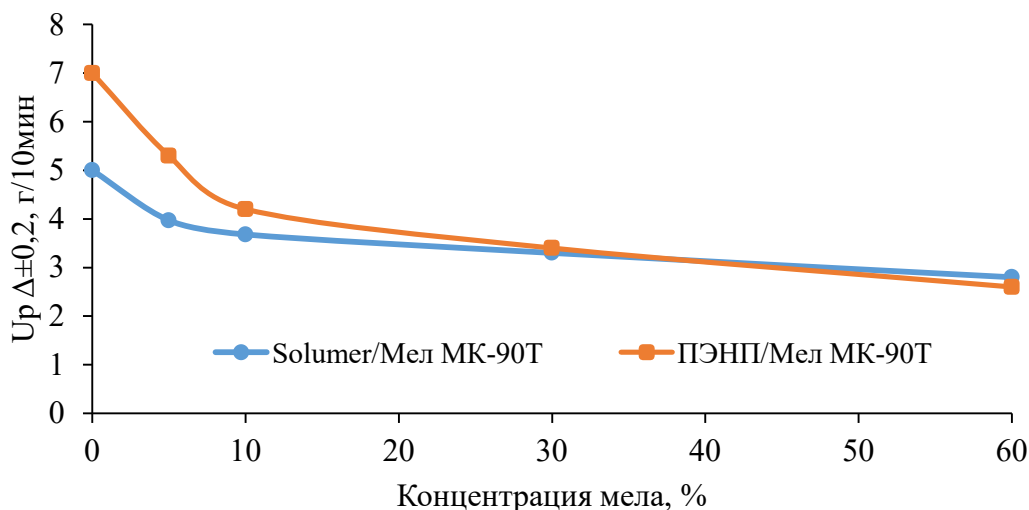


**Рис. 2.** Изменение ПТР при увеличении концентрации мела в полимерах Solumer и ПЭНП.

**Fig. 2.** Variation of MFI with increasing concentration of chalk in polymers.

При увеличении концентрации мела от 5 до 60% масс. значения вязкости бинарной системы ПЭНП / мел (на основе термопласта) увеличиваются на 76%. Для бинарного композита РОЕ Solumer / мел (на основе термоэластопласта) – в вышеуказанном диапазоне концентраций мела вязкость повышается на 31%. Предположительно, это связано с тем, что для гетерогенной системы ПЭНП / мел (на основе термопласта) происходит агломерация частиц наполнителя, что влияет на текучесть смеси. Во втором случае, учитывая свойства термоэластопласта при образовании композита – большую подвижность макромолекул – распределение меловой добавки более равномерное, а следовательно, и влияние на вязкость оказывается меньшее.

### ***Исследование физико-механических характеристик образцов полимеров и бинарных композитов на их основе***

На рисунках 3 и 4 представлены графики зависимости разрушающего напряжения и относительного удлинения смеси полимеров ПЭНП / Solumer, соответственно, от концентрации Solumer.

Из рисунка 3 следует, что при введении сополимера этилен–октена в полиэтилен разрушающее напряжение при растяжении полимерной смеси возрастает до 15,3 МПа при содержании Solumer 30% масс. При дальнейшем увеличении концентрации Solumer  $\sigma_p$  снижается.

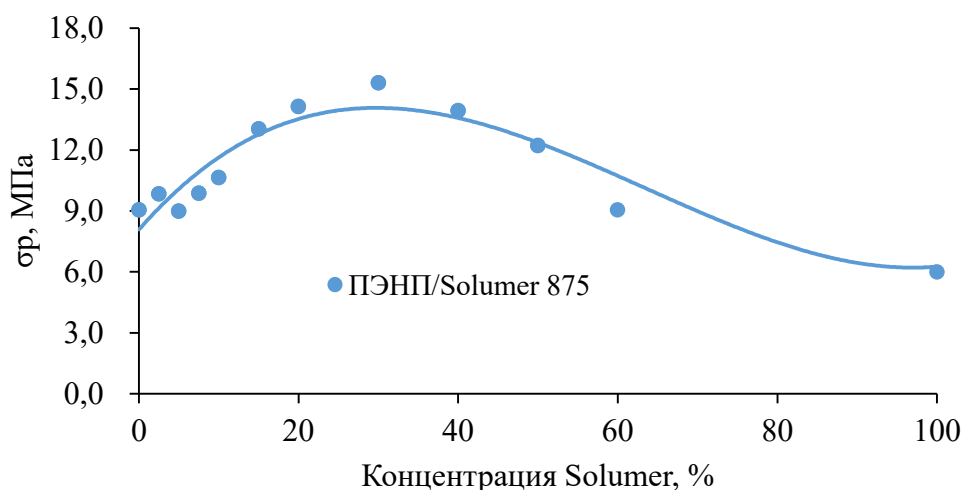


**Рис. 3.** Зависимость разрушающего напряжения при растяжении системы ПЭНП / Solumer от концентрации эластомерной добавки.

**Fig. 3.** Tensile breaking stress dependence of LDPE / Solumer system on the elastomeric additive concentration.

На рисунке 4 показано, что относительное удлинение при разрыве постепенно увеличивается и принимает максимальное значение при достижении концентрации сополимера Solumer 30% масс. Следовательно, за оптимальное концентрационное соотношение ПЭ / Solumer принято 70 : 30 %.

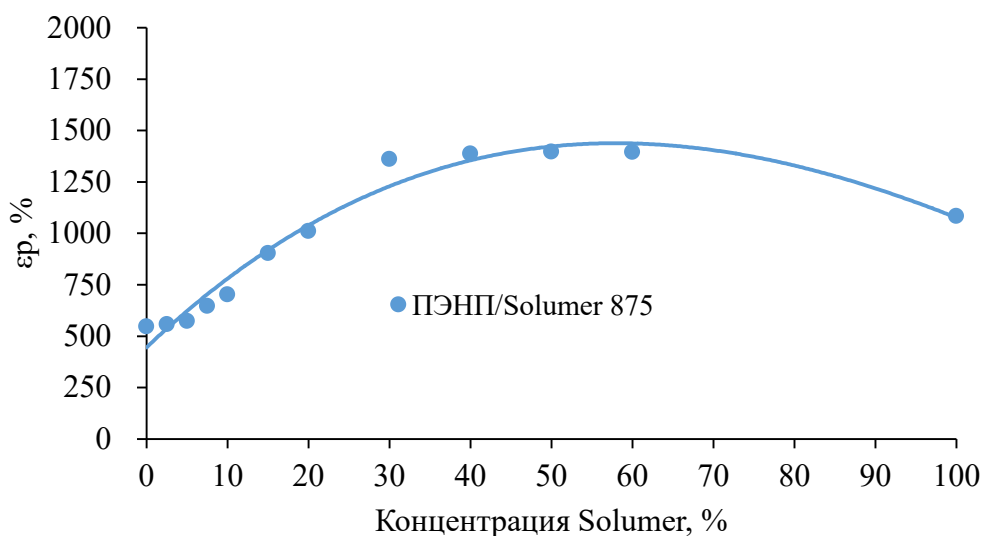


**Рис. 4.** Зависимость относительного удлинения при разрыве системы ПЭНП / Solumer от концентрации эластомерной добавки.

**Fig. 4.** Relative elongation at rupture dependence of LDPE / Solumer system on elastomeric additive concentration.

На рисунках 5 и 6 представлены графики зависимости разрушающего напряжения и относительного удлинения бинарных композитов: систем Solumer / Мел и ПЭНП / Мел, соответственно, от концентрации меловой добавки.

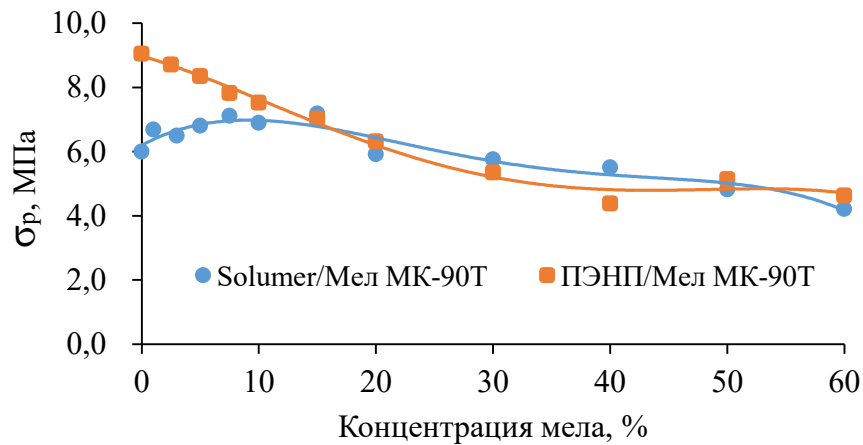


**Рис. 5.** Зависимость разрушающего напряжения при растяжении систем Solumer / Мел и ПЭНП/Мел от концентрации меловой добавки.

**Fig. 5.** Dependence of the tensile breaking stress of the systems Solumer / Chalk and LDPE / Calk and concentration of chalk additive.

С увеличением добавки мела в сополимере этилен-октена до концентрации 7,5% масс. разрушающее напряжение при растяжении возрастает на 18 процентов в связи с предотвращением движения дислокаций микрочастицами и отсутствием большого количества крупных агломератов. При увеличении содержания мела от 7,5 до 15 масс. % в смесях с эластомером  $\sigma_p$  практически не изменяется и достигает наибольшего значения 7,2 МПа для композита. При увеличении концентрации мела от 20 до 60 масс. % наблюдали снижение разрушающего напряжения более чем на 40 процентов от наибольшего значения (или 30 процентов от начального его значения).

В системе ПЭНП/Мел разрушающее напряжение уменьшается с возрастанием концентрации мела и достигает своего минимума 4,4 МПа при содержании наполнителя 40% масс. Это связано, по-видимому, с образованием агломератов частиц мела.

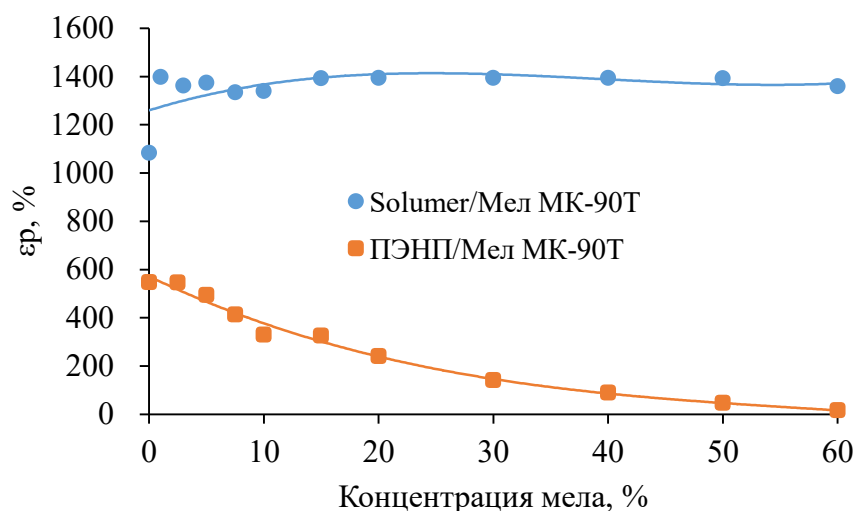


**Рис. 6.** Зависимость относительного удлинения при разрыве композитов: систем Solumer/ Мел и ПЭНП/Мел от концентрации меловой добавки.

**Fig. 6.** Relative elongation at rupture dependence of composites: systems Solumer/Chalk and LDPE/Chalk and concentration of chalk additive.

Из рисунка 6 видно, что при увеличении концентрации мела до 15% масс. в полимерном композите Solumer/Мел увеличиваются и значения относительного удлинения при разрыве. Это связано с тем, что при повышении концентрации мел распределяется более равномерно, вследствие чего количество крупных агломератов в композите уменьшается. С увеличением содержания наполнителя в системе ПЭНП/мел относительное удлинение постепенно снижается на 558 пунктов, что говорит об ухудшении совместимости используемого термопласта с мелом.

Таким образом, было найдено оптимальное концентрационное соотношение полимеров ПЭ/Solumer равное 70:30% масс. Для сравнения результатов по физико-механическим свойствам использовали данные для других полиолефинов, например, соотношение 90:10% масс. в качестве оптимального было выбрано в работах [1, 17].

### ***Значения показателя текучести расплава образцов трехкомпонентных композитов на основе полимерной матрицы ПЭ/Solumer***

Экспериментальные данные по изучению влияния концентрации гидрофобизированного мелового наполнителя на текучесть композита представлены на рисунке 7. Из рисунка видно, что введение минеральной добавки  $\text{CaCO}_3$  в смесь полимеров способствует снижению текучести (увеличению вязкости) на 15 процентов при соотношении полимеров в бинарной матрице 90:10, а для соотношения 70:30 уменьшение текучести наблюдается лишь на 11 процентов.

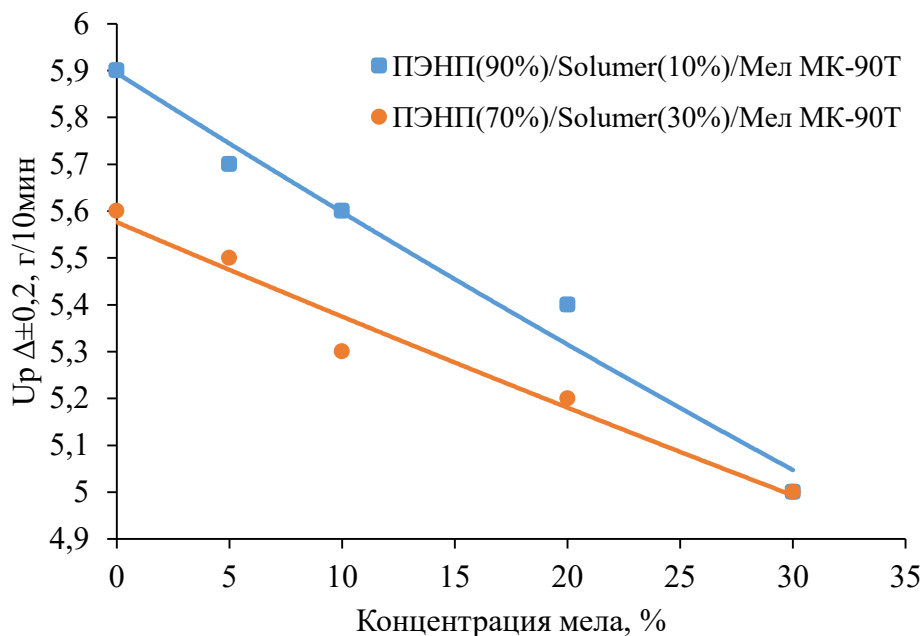


**Рис. 7.** Изменение ПТР при увеличении концентрации мела в смесях полимеров.

**Fig. 7.** Variation of MFI with increasing concentration of chalk in the polymer mixture.

Это связано с тем, что в гетерогенной системе на основе ПЭНП/мел происходит агломерация частиц наполнителя, что влияет на текучесть смеси. Во втором случае, учитывая свойства термоэластопласта Solumer, для которого

характерна бóльшая подвижность макромолекул, распределение меловой добавки более равномерное, а, следовательно, и влияние на вязкость оказывается меньшее.

**Закономерности влияния состава на физико-механические характеристики образцов трехкомпонентных композитов мела на основе полимерных матриц ПЭНД/Solumer**

Экспериментальные данные по изучению влияния состава полимерных смесей и композитов, дисперсно наполненных гидрофобизированным мелом, на разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве представлены на рисунках 8 и 9, соответственно.

Рисунок 8 наглядно иллюстрирует, что в бинарных системах полимер/полимер бóльшему значению разрушающего напряжения при растяжении ( $\sigma_p=15,3$  МПа) соответствует бóльшая концентрация эластомера в смеси. При введении в систему тонкодисперсного мела разрушающее напряжение при разрыве  $\sigma_p$  снижается пропорционально увеличению концентрации частиц наполнителя. Различие в характеристиках разрушающего напряжения трёхкомпонентных систем с различным соотношением содержания полиэтилена относительно эластомера составляет менее 6,5 процентов. Таким образом, соотношение ПЭ/Solumer существенно влияет на разрушающее напряжение в бинарных системах, а в трёхкомпонентных системах, содержащих гидрофобизированный мел, соотношение количества термопласта и термоэластопласта существенного влияния не оказывает.

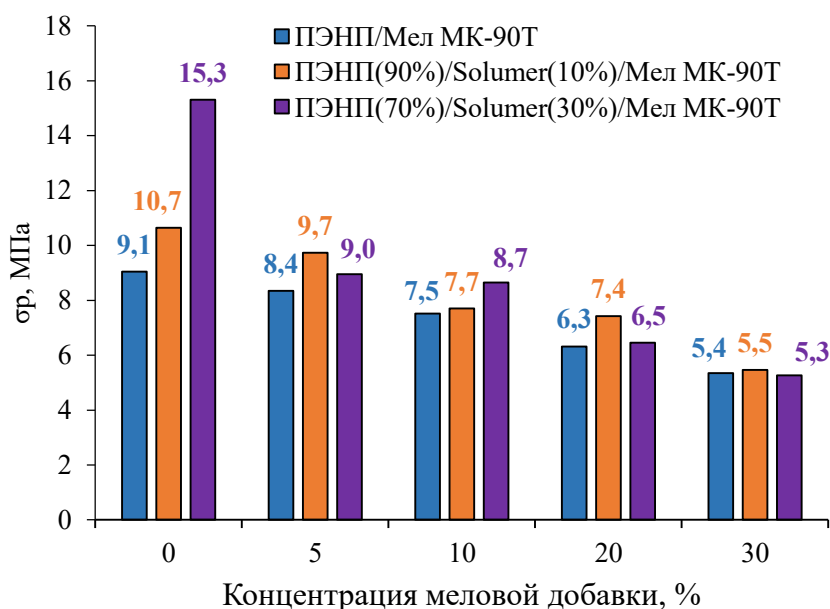


**Рис. 8.** Гистограмма зависимости влияния концентрации эластомера на разрушающее напряжение при растяжении трехкомпонентных композитов.

**Fig. 8.** Histogram of the effect of elastomer concentration on tensile breaking stress of composites.

Наибольшее влияние введения эластомера Solumer в смеси с ПЭНД на разрушающее напряжение при растяжении нами обнаружено в бинарных системах термопластичный полиэтилен / сополимер этилен–октена. Например,

при введении в ПЭНП добавки Solumer в количестве 10% масс. наблюдали увеличение  $\sigma_p$  более чем на 15 процентов, при увеличении концентрации сополимера до 30% масс. разрушающее напряжение увеличилось на 68% по сравнению с ПЭНП, не модифицированного добавками этого эластомера. При добавлении в бинарные системы гидрофобизированного карбоната кальция влияние эластомера на разрушающее напряжение нивелируется. Например, в случае содержания  $\text{CaCO}_3$  30% масс. различие между вышеуказанными характеристиками для бинарных систем на основе ПЭНП и сополимера этилен-октена составляет менее процента.

Относительное удлинение при разрыве зависит от количества сополимера этилен-октена в композите следующим образом: чем больше содержание сополимера, тем выше значения относительного удлинения трёхкомпонентного дисперсно-наполненного композита. Также на параметр относительного удлинения влияет концентрация мела: с увеличением процентного содержания наполнителя в виде гидрофобизированного мела значения относительного удлинения снижаются.

На рисунке 9 отчётливо видно существенное влияние содержания Solumer на эластичность композиционного материала: чем содержание термоэластопласта Solumer выше, тем более эластичным становится композит. По мере введения мела до 30% масс. в немодифицированный ПЭНП, а также и в бинарные полимерные смеси ПЭНП/Solumer с содержанием эластомера от 10 до 30% масс. значения относительного удлинения при разрыве постепенно уменьшаются.

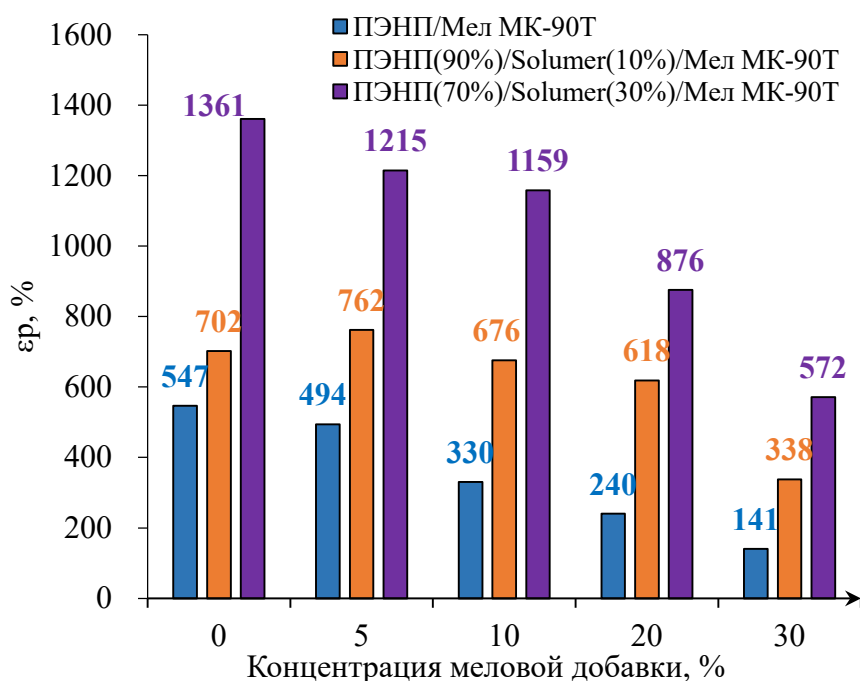


**Рис. 9.** Гистограмма зависимости влияния концентрации эластомера на относительное удлинение при разрыве трехкомпонентных полимерных композитов дисперсно наполненных  $\text{CaCO}_3$ .

**Fig. 9.** Histogram of the effect of elastomer concentration on elongation at rupture of three-component polymer composites dispersed filled by  $\text{CaCO}_3$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе определения реологических свойств полимеров: термопласта ПЭНД и сополимера этилен–октена – для получения трехкомпонентных полимерных дисперсно наполненных гидрофобизированным мелом композитов предложен метод переработки смешением в расплавах – экструзия.

Методом экструзии с температурными зонами экструдера от 115 до 145°C экспериментально получены образцы полимерных композиционных материалов с различным соотношением термопласта ПЭНД и сополимера этилен-октена, а также бинарных и трёхкомпонентных композитов, дисперсно-наполненных гидрофобизированным мелом с его содержанием до 60% масс.

Установлено, что для бинарных систем полимер/мел (полимеры: ПЭНП и Solumer) увеличение концентрации наполнителя снижает текучесть расплава, что в свою очередь снижает производственную мощность экструзии. В трехкомпонентных композитах концентрация мела не оказывает существенного влияния на значения их вязкости и не ухудшает условия переработки материала в формованные изделия.

Экспериментальным путём определены оптимальные соотношения полимеров в трёхкомпонентных композитах с меловой добавкой – концентрационные соотношения ПЭНП/Solumer составили 90 : 10% и 70 : 30%, концентрация вводимого мелового наполнителя составляет от 5 до 60% масс.

Определены физико-механические характеристики: разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве изученных полимерных смесей при помощи метода одноосного растяжения и показано, что в бинарных системах ПЭНП/Solumer с введением эластомера до 30% масс. значения  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  увеличиваются, и наиболее интересным оказался продемонстрированный факт существенного повышения эластичности. При дальнейшем увеличении содержания сополимера этилен-октена разрушающее напряжение уменьшается, а относительное удлинение не изменяется.

Обнаружено, что с введением в систему ПЭНП/мел мелового наполнителя 60% масс. существенно снижаются и разрушающее напряжение при растяжении, и относительное удлинение при разрыве.

Выявлено, что влияние концентрации эластомера на разрушающее напряжение при растяжении наибольшее в бинарных системах ПЭНД/сополимер-этилен-октена. Но при добавлении в бинарные полимерные системы карбоната кальция влияние эластомера на разрушающее напряжение при растяжении нивелируется.

Показано снижение значений разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве при увеличении концентрации гидрофобизированной меловой добавки в трёхкомпонентных композитах ПЭ / Solumer / мел.

Установлено, что для бинарных композитов Solumer / гидрофобизированный мел при введении наполнителя до 15% масс. значения  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  увеличиваются, а при дальнейшем увеличении концентрации наполнителя величины разрушающего напряжения уменьшаются, тогда как величина относительного удлинения этих композитов не изменяется.

*Работа выполнена в ФИЦ ХФ РАН при поддержке Программы 35 Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов» и в соответствии с Государственным Задаaniem «Разработка методов создания наноструктурированных полимерных, биополимерных и композиционных материалов и их целевой модификации с широким спектром практического применения»*

## ACKNOWLEDGEMENT

*The work was carried out at the FRCCP RAS with the support of Program 35 of the Presidium of the RAS “Scientific Basis for the Creation of New Functional Materials”, and in accordance with the Government Task: “Development of methods to produce nanostructured polymer, biopolymer and composite materials and their target modifications with a wide range of practical applications”*

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests.

## Список литературы:

1. Мясоедова В.В., Васильев И.Ю., Грачев А.В., Шахов А.В. (2022). Экструзионная переработка композиционного материала вторичный полипропилен / сополимер этилен-октена. *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 3, 15–23.
2. Мясоедова В.В., Голобоков Д.В., Васильев И.Ю. (2022) Экструзионная переработка и свойства композитов полипропилен /сополимер этилен-октена/ карбонат кальция. *Сборник трудов XXIII Ежегодной Научной конференции Отдела полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук. Полимеры 2022*. М.: ООО «Торус Пресс. С. 14–18.  
<https://doi.org/10.30826/POLYMERS-2022-03>
3. Мясоедова В.В., Лушкова А.В. (2020). Экстрезионное: композиты из вторичного полипропилена, модифицированного термоэластопластами и дисперсными наполнителями. *Химическая безопасность*, 4(2), 265–281.  
<https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18019>
4. Мясоедова В.В., Голобоков Д.В., Васильев И.Ю., Грачев А.В. (2022) Регулирование свойств дисперснонаполненных базальтовой чешуей сополимера этилен-октена и его смесей с полиэтиленом. *Сборник трудов XXIII Ежегодной Научной конференции Отдела полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук Полимеры 2022*. М.: ООО «Торус Пресс», С. 19–23.  
<https://doi.org/10.30826/POLYMERS-2022-04>.
5. Jing, Y., Nai, X., Dang, L., Zhu, D., Wang, Y., Dong, Y., Li, W. (2018). Reinforcing polypropylene with calcium carbonate of different morphologies and polymorphs. *Science and Engineering of Composite Materials*, 25(4), 745–751. <http://dx.doi.org/10.1515/secm-2015-0307>.

6. Backes, E.H., Sene, T.S., Passador, F.R., Pessan, L.A., (2017). Electrical, thermal and mechanical properties of epoxy/CNT/calcium carbonate nanocomposites. *Materials Research*, 21. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0801>.
7. Mydin, R.B., Zahidi, I.N.M., Ishak, N.N., Shaida, N., Ghazali, S.N., Moshawih, S., Siddiquee, S., (2018). Potential of calcium carbonate nanoparticles for therapeutic applications. *Malaysian Journal of Medicine and Health Sciences*, 14, 201–206.  
[https://www.researchgate.net/publication/331131395\\_Potential\\_of\\_Calcium\\_Carbonate\\_Nanoparticles\\_for\\_Therapeutic\\_Applications](https://www.researchgate.net/publication/331131395_Potential_of_Calcium_Carbonate_Nanoparticles_for_Therapeutic_Applications). (дата обращения 08.10.2022).
8. Герасимов С.А., Новакова А. А., Крапошин В. С., Бочаров П. В. (2012) *Нанокластеры в твердых растворах железо-хром и их влияние на твердость азотированного слоя стали 38Х2МЮА. В кн. Наука и образование. М.: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. 11, С. 35.*
9. Na Hu, Erjun Tang, Da Chang, et al. (2021). Modification of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles by styrene-acrylic polymer emulsion s3raying and its application in polypropylene material. *Power Technology*, 394, 83–91 <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.08.046>.
10. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. (2013). *Полимерные матрицы. В кн. Полимерные композиционные материалы* Томск: Томский политехнический университет. С 18–28.
11. Козловский В.И., Вайтехович П.Е. (2012). Измельчение материалов в шаровой мельнице с мешалкой. *Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ*. 3, 126–129.
12. Козловский В.И., Петров О.А., Боровский Д.Н. (2020). Комплексная технология диспергирования меловых наполнителей композитов мокрым способом. *Вестник Полоцкого государственного университета. Прикладные науки*. 11, 71–75.
13. ГОСТ 16337-77. Полиэтилен высокого давления. Технические условия.
14. ООО «Полигон – Сервис» <https://www.kreider.ru/marka-MK-90T-ru.pdf> (дата обращения 08.10.2022).
15. ГОСТ 11645-73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов.
16. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение.
17. Мясоедова В.В. (2021). Композиционные материалы на основе вторичных полиолефинов модифицированных сополимеров этилен-октена и сополимерами стирола, *Сборник трудов XXII Научной конференции Отдела полимеров и композиционных материалов. Полимеры 2021. М: ООО «Торус пресс» С. 37–42* <https://doi.org/10.30826/POLYMERS-2021-10>.

## References:

1. Myasoedova, V.V., Vasiliev, I.Yu., Grachev, A.V., & Shakhov, A.V. (2022). Extrusion processing of composite material recycled polypropylene / ethylene-octene copolymer. Vse Materialy. Entsiklopedicheskii Spravochnik = All materials. Encyclopedic reference book. 3, 15–23. (in Russ).
2. Myasoedova, V.V., Golobokov, D.V., & Vasil'ev, I.Yu., (2022). *Proceedings of the XXIII Annual Scientific Conference of the Department of Polymers and Composite Materials of the Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences POLYMERS 2022. М.: Ltd “Torus Press”, P. 19–25 (in Russ.).*  
<https://doi.org/10.30826/POLYMERS-2022-03>.
3. Myasoedova, V.V., & Lushkova, A.V. (2020). Eco-solution: composites from recycled polypropylene modified by thermoplastic elastomers and dispersed fillers. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 4(2), 265–281 (in Russ).  
<https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18019>.
4. Myasoedova, V.V., Golobokov, D.V., Vasiliev, I.Yu. (2022) Regulation of the properties of dispersion-filled basalt scale copolymer ethylene-octene and its mixtures with polyethylene. *Proceedings of the XXIII Annual Scientific Conference of the Department of Polymers and*

*Composite Materials of the Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences POLYMERS 2022*. M.: Ltd “Torus Press”, P. 19–25 (in Russ.).

<https://doi.org/10.30826/POLYMERS-2022-04>

5. Jing, Y., Nai, X., Dang, L., Zhu, D., Wang, Y., Dong, Y., & Li, W. (2018). Reinforcing polypropylene with calcium carbonate of different morphologies and polymorphs. *Science and Engineering of Composite Materials*, 25(4), 745–751. <http://dx.doi.org/10.1515/secm-2015-0307>.
6. Backes, E.H., Sene, T.S., Passador, F.R., & Pessan, L.A., (2017). Electrical, thermal and mechanical properties of epoxy/CNT/calcium carbonate nanocomposites. *Materials Research*, 21. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0801>.
7. Mydin, R.B., Zahidi, I.N.M., Ishak, N.N., Shaida, N., Ghazali, S.N., Moshawih, S., & Siddiquee, S., (2018). Potential of calcium carbonate nanoparticles for therapeutic applications. *Malaysian Journal of Medicine and Health Sciences*, 14, 201–206. [https://www.researchgate.net/publication/331131395\\_Potential\\_of\\_Calcium\\_Carbonate\\_Nanoparticles\\_for\\_Therapeutic\\_Applications](https://www.researchgate.net/publication/331131395_Potential_of_Calcium_Carbonate_Nanoparticles_for_Therapeutic_Applications). (accessed 08.09.2022)
8. Gerasimov, S.A., Novakova, A.A., Kraposhin, V.S., & Bocharov, P.V. (2012) *Nanoclusters in solid solutions of iron-chromium and their influence on the hardness of the nitrided layer of 38Kh2MYA steel*. In: *Science and Education*. M.: Bauman Moscow State Technical University. 11, C. 35.
9. Na Hu, Erjun Tang, Da Chang, et al. (2021). Modification of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles by styrene-acrylic polymer emulsion s3raying and its application in polypropylene material. *Power Technology*, 394, 83–91 <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.08.046>.
10. Bondaletova, L.I., & Bondaletov, V.G. (2013). *Polymer matrices*. In: *Polymer composite materials* Tomsk: Tomsk Polytechnic University (pp. 18–28) (in Russ.).
11. Kozlovsky, V.I., & Vaytekhovich, P.E. (2012). Grinding of materials in a ball mill with an agitator *Proceedings of BSTU. №3. Chemistry and Technology of inorganic substances* (P. 126–129) (in Russ.).
12. Kozlovsky, V. I., Petrov, O. A., & Borovsky, D. N. (2020). Complex technology of dispersion of chalk fillers of composites by wet method. *Bulletin of Polotsk State University. Applied Sciences*. (pp. 71–75) (in Russ.).
13. GOST (State Standard) 16337-77. High pressure polyethylene. Technical specifications (in Russ.).
14. Polygon-Service Ltd. <https://www.kreider.ru/marka-MK-90T-ru.pdf> (accessed 08.09.2022).
15. GOST (State Standard) 11645-73. Plastics. Determination of flow index of thermoplastics melt by extrusion plastometer (in Russ.).
16. GOST (State Standard) 14236-81. Polymer films. Tensile test method (in Russ.).
17. Myasoedova, V.V. (2021). Composite materials based on recycled polyolefins modified copolymers of ethylene octene and styrene copolymers. *Proceedings of the XXII Scientific Conference of the Department of Polymers and Composite Materials. POLYMERS 2021*. M.: Ltd “Torus Press” P. 37–42. <https://doi.org/10.30826/POLYMERS-2021-10>. (in Russ.).