

УДК 541.64:539.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ И СТРУКТУРНОЙ ОДНОРОДНОСТИ КОМПОЗИЦИЙ НА ПЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО НАПОЛНЕННОГО ПЭВП

Дубникова И. Л., Петросян А. И., Тополкараев В. А.,  
Товмасян Ю. М., Мешкова И. Н., Дьячковский Ф. С.

Исследовали влияние ММ и морфологии ПЭ-матрицы, типа наполнителя, дисперсного состава наполнителя, равномерности распределения дисперсной фазы в полимере на физико-механические свойства полимеризационно наполненного ПЭВП. Максимальному сохранению пластических свойств композиционного материала способствует возрастание способности матрицы к упрочнению при деформировании, использование наполнителей с изодиаметрическими частицами со слабым адгезионным взаимодействием на границе раздела фаз, оптимальный дисперсный состав наполнителя, повышение равномерности распределения дисперсной фазы в полимерной матрице.

Потеря пластических свойств полиолефиновых композиций при увеличении содержания дисперсного наполнителя является нежелательным явлением, обуславливающим ухудшение ряда эксплуатационных характеристик конструкционных пластиков, таких, как ударная прочность, долговечность, морозостойкость и другие свойства. В связи с этим большая часть исследований связана с проблемой сохранения пластических свойств высоконаполненных полимеров [1–3]. При этом существующие модельные представления не позволяют предсказывать характер изменения деформационных свойств пластичных матриц при наполнении в зависимости от структуры и свойств исходного полимера, формы и размера частиц дисперсного наполнителя, уровня структурной однородности композиционного материала (КМ). Цель настоящей работы — исследование влияния указанных факторов на физико-механические свойства полимеризационно наполненного ПЭВП. Полимеризационный метод наполнения исключает стадию диспергирования минерального наполнителя в высоковязком расплаве полимера, что позволяет в более широком диапазоне варьировать содержание наполнителя в КМ [4], ММ полимерной матрицы [5] и регулировать структурную однородность композиций без применения диспергирующих агентов. Этот метод открывает новые возможности в плане анализа факторов, влияющих на деформационное поведение наполненных полимеров.

Полимеризацию этилена в присутствии порошкообразных наполнителей проводили с катализитической системой  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  по методике [6]. В качестве регулятора ММ полимера использовали водород. Композиции на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ (СВМПЭ) с  $M=1,7 \cdot 10^6$  получали в отсутствие  $\text{H}_2$ , композиции на основе ПЭ средней ММ (ПЭСММ) с  $M=(1,2-1,6) \cdot 10^5$  — при содержании  $\text{H}_2$  в количестве 16 об. % по отношению к этилену [6].

Концентрация суспензии наполнителя в углеводородном растворителе ( $\text{n}$ -гептане, изо-гексане) составляла 30 г/л.

Катализитическую активацию наполнителя осуществляли двумя способами.

Способ 1 — предварительная осушка наполнителя прогревом с вакуумированием (170–200°) и химическое закрепление на его поверхности ванадиевого компонента катализатора путем реакции конденсации паров  $\text{VOCl}_3$  с поверхностными гидроксильными группами; формирование катализитического комплекса происходило в реакторе после подачи Al-органического соединения.

**Способ 2** – поверхностная влага наполнителя удаляется непосредственно в реакторе взаимодействием с Al-органическим сокатализатором, каталитический комплекс формируется при последующем введении ванадийокситрихлорида в суспензию наполнителя в растворителе.

Основные характеристики порошкообразных наполнителей.

Каолин  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : содержание поверхностной влаги 0,5%, кристаллизационной воды 13,5%; плотность 2,6 г/см<sup>3</sup>, удельная поверхность 10 м<sup>2</sup>/г, средний размер частиц  $d=3$  мкм.

Гидроксид алюминия (фракционированный): содержание поверхностной влаги 0,3%, кристаллизационной воды 34,5%; плотность 2,4 г/см<sup>3</sup>, удельная поверхность 1,5–8 м<sup>2</sup>/г (в зависимости от размера частиц), значения  $d$  и  $d_{\min} - d_{\max}$  во фракциях составляли (мкм): 1 (0,5–1,5); 2,5 (1,5–5); 8 (4–16); 25 (15–50); 55 (17–81).

Образцы для испытаний в виде пластин толщиной 0,3–0,4 и 1 мм получали прессованием порошка композиций при 185° и давлении 10 МПа с последующим охлаждением под давлением. Испытания на растяжение образцов в форме лопаток проводили при комнатной температуре на испытательной машине «Инстрон-1122» при скорости движения подвижного зажима 20 мм/мин (или относительной скорости деформирования 0,67 мин<sup>-1</sup>).

Кристаллическую структуру ПЭ-матрицы в композициях изучали методами широкоголовой и малоугловой рентгенографии [7], а также методом ИК-фурье-спектроскопии. Структуру наполненного материала исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе JSM-35C. Распределение наполнителя в композициях ПЭ –  $\text{Al(OH)}_3$  анализировали с помощью микротографий низкотемпературных сколов [8].

**Влияние ММ и морфологии ПЭ-матрицы на свойства наполненного ПЭВИ.** Длина макромолекул кристаллизующихся полимеров является наиболее важным фактором, определяющим надмолекулярную структуру, прочность и деформационную способность материала. Низкомолекулярный ПЭ характеризуется высокой степенью кристалличности, низким содержанием проходных цепей, имеет высокий модуль упругости  $E$  и при растяжении разрушается хрупко; порог хрупкости соответствует значение  $M=(5-6) \cdot 10^4$ . С увеличением длины макромолекул до  $M=(70-700) \cdot 10^4$  в полимере увеличивается содержание аморфной фазы и количество проходных цепей, соответственно, снижается  $E$  и предел текучести  $\sigma_t$  материала, возрастает прочность при разрушении  $\sigma_p$ , ударная прочность и пластичность (относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon_p = 500-1000\%$ ). При  $M \geq 10^6$  меняется характер деформационных кривых – деформация протекает без образования шейки, за счет увеличения числа зацеплений макромолекул снижается  $\varepsilon_p$  и возрастает способность материала к упрочнению в процессе деформации ( $\sigma_p/\sigma_t > 1$ ) [9–11].

Как было показано в работе [5], при введении дисперсного наполнителя (30 вес. % каолина) характер зависимостей механических свойств материала от ММ ПЭ-матрицы сохраняется, однако порог хрупкости КМ сдвигается в область более высоких значений ММ полимера.

На рис. 1 и 2 показано изменение  $E$ ,  $\sigma_t$ ,  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  с увеличением содержания наполнителя ( $\text{Al(OH)}_3$ , каолина) для композиций на основе двух ПЭ-матриц различной ММ (рис. 1 – СВМПЭ со степенью кристалличности 54%; рис. 2 – ПЭСММ со степенью кристалличности 64%). Видно, что КМ с ПЭСММ имеют более высокие значения  $E$  и  $\sigma_t$ . Существенно, что хотя исходный ПЭСММ имеет более высокое значение  $\varepsilon_p$  (700%) по сравнению с СВМПЭ (450%), для композиций на основе СВМПЭ наблюдается менее резкое снижение предельных деформаций при разрушении с увеличением степени наполнения и сохранение способности к упрочнению в процессе деформации. Критические степени наполнения, соответствующие хрупкому разрушению, составляют (в зависимости от типа наполнителя) 55–65 вес.% для СВМПЭ и 25–40 вес.% для ПЭСММ.

При одинаковой ММ матрицы пластические свойства КМ зависят от морфологии полимера. Известно [9], что закалка ПЭ приводит к формированию мелкосферолитной структуры, увеличению числа проходных цепей, снижению степени кристалличности (и, соответственно, к снижению  $E$  и  $\sigma_t$ ) и к увеличению пластичности. Таким же образом меняются и свойства наполненного ПЭ, что было показано на примере композиций ПЭСММ – тальк (30 вес. %): в закаленных образцах степень кристалличности ПЭ снижается от 64 до 57%,  $E$  от 2600 до 1500 МПа,  $\sigma_t$  от 25,5 до 19,6 МПа,  $\varepsilon_p$  возрастает от 3 до 50%.

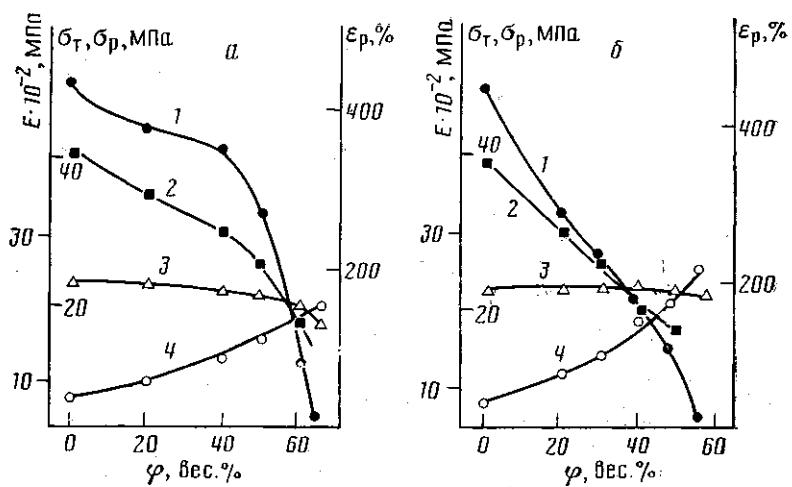


Рис. 1. Изменение физико-механических свойств  $\varepsilon_p$  (1),  $\sigma_p$  (2),  $\sigma_t$  (3),  $E$  (4) КМ на основе СВМПЭ с увеличением содержания наполнителя  $\varphi$  в зависимости от типа наполнителя. Здесь и на рис. 2 способ активации наполнителя 2;  $d=3$  мкм. а –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , б – каолин

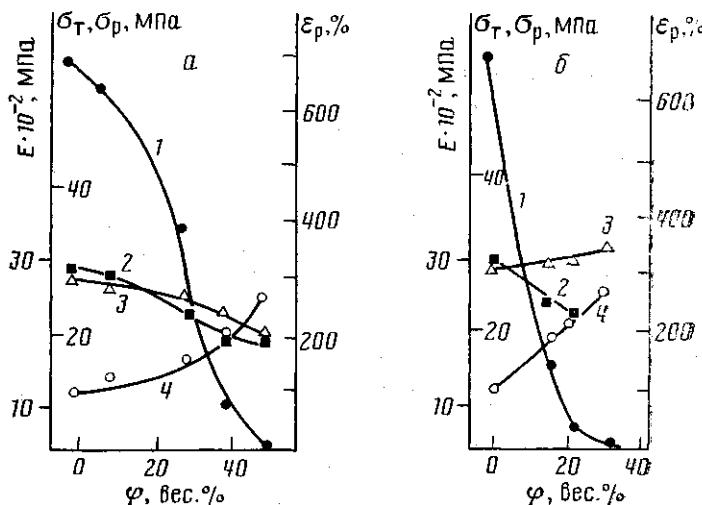


Рис. 2. Изменение физико-механических свойств  $\varepsilon_p$  (1),  $\sigma_p$  (2),  $\sigma_t$  (3),  $E$  (4) КМ на основе ПЭСММ с увеличением содержания наполнителя  $\varphi$  в зависимости от типа наполнителя

Из полученных данных следует, что деформационное поведение композиционного материала в значительной степени определяется свойствами матричного полимера. Снижение  $E$  и  $\sigma_t$ , увеличение прочности и способности полимерного связующего к упрочнению при деформации обуславливает менее резкое снижение пластических свойств КМ.

**Влияние типа дисперсного наполнителя.** На рис. 1 и 2 показано влияние типа дисперсного наполнителя (на примере  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – наполнителя с изодиаметрическими частицами, и каолина – наполнителя с анизодиаметрическими частицами в форме пластинок; с близким размером частиц  $d=3$  мкм) на характер изменения физико-механических свойств ПЭ-композиций с увеличением содержания наполнителя. Видно, что при одинаковой степени наполнения композиции, содержащие каолин, имеют более высокие значения  $E$ ,  $\sigma_t$  и более низкие значения предельных характеристик при разрушении  $\sigma_p$ ,  $\varepsilon_p$ . С увеличением содержания наполнителя  $\sigma_t$  ПЭ, наполненного каолином, практически не изменяется,  $\sigma_t$  композиций с  $\text{Al}(\text{OH})_3$  снижается. Предельные деформации КМ при наполнении каолином снижаются резче, чем при наполнении  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Крити-

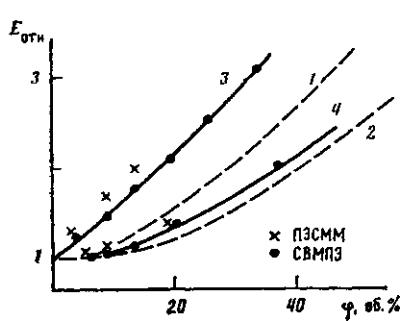


Рис. 3

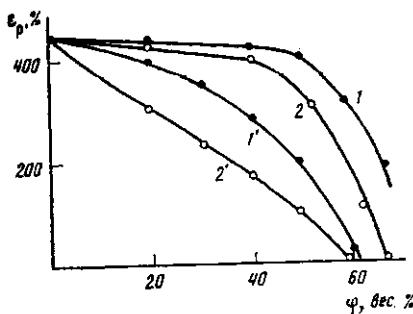


Рис. 4

Рис. 3. Расчетные (1, 2) и экспериментальные зависимости (3, 4) относительного модуля упругости при растяжении от объемного содержания наполнителя. Теоретические кривые получены по модели Кернера [12] в предположении абсолютной адгезии (1) или по регулярной модели композита в предположении слабого взаимодействия на границе раздела фаз [13] (2). Экспериментальные зависимости ПЭ – каолин (3) и ПЭ –  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (4)

Рис. 4. Влияние типа и способа активации наполнителя на характер изменения относительного удлинения при разрыве с увеличением содержания наполнителя для композиций на основе СВМПЭ. 1, 2 –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; 1', 2' – каолин. 1, 1' – способ 1; 2, 2' – способ 2

ческие степени наполнения составляют для  $\text{Al}(\text{OH})_3$ : в случае СВМПЭ 62 вес. %, в случае ПЭСММ 45 вес.%; для каолина 55 и 25 вес.% соответственно. Аналогичные закономерности наблюдали при наполнении ПЭСММ кальцитом (изодиаметричные частицы) и тальком (пластиначатая форма частиц).

Различное деформационное поведение наполненного ПЭ в зависимости от типа наполнителя может быть обусловлено несколькими факторами: степенью адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз, геометрической формой частиц, изменением морфологии матричного полимера при кристаллизации расплава в присутствии наполнителя.

На рис. 3 приведены зависимости  $E_{\text{отн}} - \phi$  ( $\phi$  – объемное содержание наполнителя) для композиций и расчетные кривые, полученные на основе модели Кернера [12] (абсолютная адгезия) и регулярной модели композита [13] в предположении слабого взаимодействия на границе раздела фаз. Обе модели предполагают осесимметричную форму частиц. Значения  $E_{\text{отн}}$  для композиций с  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (независимо от ММ ПЭ) попадают «в вилку» между расчетными кривыми, что указывает на относительно слабое адгезионное взаимодействие. Значения  $E_{\text{отн}}$  для каолиновых композиций лежат значительно выше кривой 1, что может быть связано с высоким коэффициентом анизотропии формы частиц [12] при условии наличия сильного межфазного взаимодействия. Различие в степени адгезионного взаимодействия в исследованных композициях подтверждается данными электронно-микроскопического анализа поверхностей разрушения образцов. На частицах каолина видны тяжи полимера, что свидетельствует о частично когезионном механизме отрыва матрицы от наполнителя. Эти данные согласуются с результатами, полученными на аналогичной системе в работе [14]. В композициях ПЭ –  $\text{Al}(\text{OH})_3$  реализуется полностью адгезионный отрыв.

Кроме того, более высокие значения  $E_{\text{отн}}$  в ПЭ-каолиновых композициях по сравнению с  $E_{\text{отн}}$  для ПЭВП, наполненного короткими волокнами [15], могут быть связаны с модифицирующим действием каолина на морфологию матричного полимера. Известно, что варырование природы, количества и геометрической формы твердых частиц позволяет изменять надмолекулярную структуру полимера в композиции [16, 17]. Как было показано, в ПЭ-каолиновых композициях (в отличие от системы ПЭ –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) возрастает степень кристалличности матричного полимера; так при степени наполнения 50 вес. % содержание кристаллической

Таблица 1

Влияние размера частиц  $\text{Al(OH)}_3$  на физико-механические свойства наполненного ПЭВП

Состав композиций	Размер частиц, мкм		ИТР *, г/10 мин	$E \cdot 10^{-2}$ , МПа	$\sigma_t$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$a$ , %
	$\bar{d}$	$d_{\min} - d_{\max}$						
ПЭСММ+30 вес. % $\text{Al(OH)}_3$	1	0,5–1,5	0,20	18,3	xp **	25,8	4	63
	2,5	1,5–5	0,15	19,0	25,8	22,4	60	—
Синтезированы по способу активации 2	8	4–16	0,15	18,2	24,1	21,0	360	65
	8	2–50	0,20	18,5	23,8	19,0	90	64
	25	15–45	—	18,2	23,0	20,2	40	—
	55	17–81	0,16	18,0	22,1	20,5	12	63
СВМПЭ+62 вес. % $\text{Al(OH)}_3$	1	0,5–1,5	0	17,0	48,5	48,5	30	53
	2,5	1,5–5	0	17,1	19,0	19,1	180	56
Синтезированы по способу активации 1	8	4–16	0	17,0	19,2	22,1	230	—
	55	17–81	0	16,5	18,0	15,3	80	—

\* Показатель текучести расплава, измеренный при 190° и нагрузке 50 Н.

\*\* Хрупкое разрушение.

фазы в ПЭ на 10–12% выше, чем в ненаполненном ПЭ. Этот фактор также должен приводить к возрастанию жесткости КМ.

При анализе влияния типа наполнителя на деформационную способность КМ показано, что при введении в ПЭ наполнителя с более высоким коэффициентом усиления наблюдается более резкое снижение  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  с увеличением содержания наполнителя. Возможными причинами уменьшения пластичности могут быть более сильное адгезионное взаимодействие на границе полимер – наполнитель, снижение пластичности матрицы вследствие изменения морфологии, понижение прочности материала в результате возрастания концентрации напряжений в системе в присутствии частиц пластиинчатой формы.

**Влияние размера частиц  $\text{Al(OH)}_3$  на деформационные свойства композиций.** Данные табл. 1 демонстрируют влияние дисперсности  $\text{Al(OH)}_3$  на деформационное поведение наполненного ПЭВП. Видно, что размер частиц наполнителя существенно не влияет на упругие свойства КМ, но в значительной степени определяет предельные характеристики материала. Важно, что зависимости  $\varepsilon_p$  от  $\bar{d}$  при степенях наполнения, близких к критическим, для композиций как с ПЭСММ, так и с СВМПЭ носят экстремальный характер. Наблюдаемый эффект не связан с изменением характера распределения наполнителя при изменении дисперсности  $\text{Al(OH)}_3$  [18], а также с изменением надмолекулярной структуры ПЭ-матрицы (размер сферолитов и степень кристалличности ПЭ  $\alpha$  [18] такие же, как в ненаполненном ПЭ, табл. 1). При испытаниях образцов КМ на растяжение в камере электронного микроскопа было показано, что падение  $\varepsilon_p$  в области малых и больших  $\bar{d}$  обусловлено изменением толщины полимерной прослойки между частицами в КМ с изменением  $\bar{d}$  и с особенностями микродеформационных процессов, протекающих в наполненном ПЭ [18].

Таким образом, полученные данные показывают, что существует оптимальный размер частиц порошкообразного наполнителя, позволяющий максимально реализовать присущие полимерной матрице пластические свойства. Значение  $\bar{d}_{\text{опт}}$ , по-видимому, зависит от природы полимера, и для ПЭВП составляет  $\sim 8$  мкм (точнее, лежит в интервале от 4 до 20 мкм). Добавление фракций с  $\bar{d}=1$  или 50 мкм в количестве 30 вес.% к оптимальной фракции (при общем содержании наполнителя 30 вес.%) приводило к повышению хрупкости КМ.

Наблюдаемый эффект был подтвержден при исследовании свойств композиций ПЭСММ с природными карбонатными наполнителями (характеризующимися, как и  $\text{Al(OH)}_3$ , слабым межфазным взаимодействием с

Таблица 2

## Фракционный состав природных карбонатных наполнителей

Размер фракции, мкм	Содержание фракции *, вес. %			
	кальцит	мел	карбонатный наполнитель	мел марки ММОР
>100	0	0	3,4	1,5
110–52	1,4	1,2	7,3	11,8
52–14	34,0	6,9	20,0	10,0
14–3,4	35,8	37,0	60,5	47,5
3,4–1,6	28,7	27,3	4,2	16,5
<1,5	0	30,5	7,4	13,0

\* Определены на приборе «Лазерный измеритель частиц» фирмы «Fritsch» (ФРГ).

Таблица 3

Механические свойства композиций на основе ПЭСММ и природных карбонатных наполнителей  
(Содержание наполнителя 30 вес. %)

Наполнитель	$\bar{d}$ , мкм	$E \cdot 10^{-2}$ , МПа	$\sigma_t$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
Кальцит	15	15,3	21,1	21,6	420
Мел	7	17,6	24,4	19,2	73
Карбонатный наполнитель	8	18,8	25,4	21,1	18
Мел марки ММОР	17	18,2	25,5	21,0	13

полимером) с широким фракционным составом (табл. 2). Как видно из табл. 3, при увеличении содержания в наполнителе фракций с  $\bar{d} < 1,5$  мкм и  $> 50$  мкм деформационные свойства материала снижаются.

**Влияние способа активации наполнителя на структурную однородность и механические свойства полимеризационно наполненного ПЭ.** Повышение структурной однородности КМ является одной из основных задач технологии каждого метода наполнения полимера. При механическом методе наполнения с целью улучшения равномерности распределения наполнителя в полимере и повышения деформационных свойств материала используются специальные диспергирующие агенты. Как следует из ряда работ [4, 19], при полимеризационном наполнении деформационные свойства композиций существенно зависят от способа катализитической активации наполнителя.

В настоящей работе показано, что способ активации наполнителя является одним из факторов, определяющих структурную однородность полимеризационно наполненных композиций. При количественном анализе распределения наполнителя в КМ исследовали функцию распределения по размерам агломератов двух типов: агломератов касающихся частиц с плотностью (средним расстоянием между поверхностями частиц)  $\bar{d}/100$  и агломератов из включений (одиночных и слипшихся частиц), находящихся на расстоянии среднего радиуса, с плотностью  $\bar{d}/2$ . В качестве структурных параметров использовали значения моментов функции распределения  $M_1$  и  $M_2$ , характеризующие средние размеры агломератов, а также  $M_3$  и  $M_4$ , отражающие наличие в системе крупных агломератов.

Полученные результаты для КМ ПЭСММ –  $\text{Al(OH)}_3$ , синтезированных двумя различными способами, приведены в табл. 4. Видно, что в обеих системах слипание исходных частиц наполнителя невелико – значения  $M_1$  (в случае  $\bar{d}/100$ ) близки к  $\bar{d}$  фракции. В то же время значения  $M_1$ – $M_4$  для агломератов плотности  $\bar{d}/2$  ниже для КМ, полученного способом 1. Следовательно, первый способ активации позволяет получать композиции с более равномерным пространственным распределением включений. По-видимому, вследствие химического закрепления ванадиевого компонента ката-

Таблица 4

**Влияние способа активации наполнителя в процессе полимеризационного наполнения на структурную организацию и механические свойства композиций на основе ПЭСММ и  $\text{Al}(\text{OH})_3$**   
**(Содержание наполнителя 30 вес.% (14,4 об. %);  $d = 2,5 \text{ мкм}$ )**

Способ	плотность агломерата	Структурные параметры				Механические свойства			
		$M_1$	$M_2$	$M_3$	$M_4$	$E \cdot 10^{-2}$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %
		мкм	мкм	мкм	мкм				
1	$d/100$	2,3	3,1	4,1	5,3	17,6	25,5	22,5	300
	$d/2$	4,5	7,8	12,5	16,9				
2	$d/100$	2,7	3,7	5,1	6,6	48,5	25,8	22,0	30–100
	$d/2$	6,3	11,6	17,3	22,3				

лизатора активные центры полимеризации находятся преимущественно на поверхности наполнителя, и полимер образуется в основном на частицах в виде близких по толщине полимерных слоев, что в КМ обуславливает сужение функции распределения расстояний между поверхностями частиц. Увеличение флуктуаций в распределении наполнителя в системе 2 связано с одновременным образованием полимера как на поверхности частиц, так и в объеме.

Из данных табл. 4 следует, что характер распределения наполнителя в КМ не влияет на упругие свойства материала, тогда как предельные прочностные и деформационные характеристики возрастают с повышением структурной однородности композиций. Данные рис. 4 являются ярким примером того, как, варьируя тип и способ активации наполнителя, можно в процессе полимеризационного наполнения выбрать оптимальные условия синтеза, позволяющие максимально сохранить пластические свойства материала.

Итак, характер изменения пластических свойств наполненного ПЭВП с увеличением содержания наполнителя зависит от свойств матричного полимера, геометрической формы частиц наполнителя и его дисперсности, уровня структурной однородности КМ и принципиально отличается от характера известных феноменологических зависимостей, учитывающих  $\varepsilon_p$ , матрицы и объемное содержание наполнителя и степень адгезионного взаимодействия [12]. Максимальному сохранению пластичности КМ способствует возрастание способности матрицы к деформационному упрочнению (возрастание отношения  $\sigma_p/\sigma_T$ ), использование наполнителей с изодиаметрическими частицами и с оптимальным дисперсным составом, снижение адгезии на границе раздела фаз, а также повышение равномерности распределения наполнителя в КМ.

Из сопоставления полученных результатов для полимеризационно наполненного ПЭ с литературными данными о характере зависимости свойств смесевых композиций от молекулярной массы ПЭ [1], размера частиц [18], формы частиц и характера адгезионного взаимодействия [14], структурной однородности КМ [20] следует, что установленные закономерности являются общими и не зависят от метода наполнения полимера.

Очевидно, что наряду с общими закономерностями для различных методов существуют специфические особенности, обусловленные технологией метода. Специфика технологии наполнения определяет характер адгезионного взаимодействия и равномерность распределения наполнителя и, соответственно, абсолютные (количественные) значения физико-механических показателей.

В качестве практического результата в заключение можно добавить, что полученные закономерности в сочетании с возможностями полимеризационного метода наполнения позволили создать на основе СВМПЭ и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  с оптимальным размером частиц гомогенные высоконаполненные (68 вес. %) функциональные композиции, сочетающие жесткость, пластичность, ударопрочность (образцы с надрезом не разрушались при комнат-

ной температуре) и пониженную горючесть [21] (связанную с высоким содержанием наполнителя — антиприпана). При правильном выборе типа и дисперсности наполнителя могут быть получены композиции на основе ПЭ пониженной ММ, обладающие текучестью (табл. 1) (в отличие от СВМПЭ) и сохраняющие пластичность и ударную прочность.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Chacko V. P., Farris R. J., Karasz F. E. // *J. Appl. Polymer Sci.* 1983. V. 28. № 9. P. 2701.
2. Badran B. M., Galeski A., Kryszevski M. // *J. Appl. Polymer Sci.* 1982. V. 27. № 10. P. 3669.
3. Kalinski R., Galeski A., Kryszevski M. // *J. Polymer Sci.* 1981. V. 26. № 12. P. 4047.
4. Howard E. G., Lipsomb R. D., MacDonald R. N. // *Industr. and Engng Chem. Product. Res. and Development.* 1981. V. 20. № 3. P. 421.
5. Дубникова И. Л., Мешкова И. Н., Гринев В. Г., Товмасян Ю. М., Дьячковский Ф. С. // *Докл. АН СССР.* 1985. Т. 270. № 3. С. 629.
6. Дубникова И. Л., Мешкова И. Н., Петросян А. И., Дьячковский Ф. С. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. X. Черноголовка, 1986. С. 27.
7. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982.
8. Товмасян Ю. М., Тополкараев В. А., Кнунянц Н. Н., Ошмян В. Г., Берлин А. А., Олейник Э. Ф., Ениколопян Н. С. // *Докл. АН СССР.* 1983. Т. 270. № 3. С. 649.
9. Распопов Л. Н. Дис.... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1971. 250 с.
10. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. 237 с.
11. Fidler P., Michler G. H., Braun D. // *Acta Polymerica.* 1986. В. 37. № 4. S. 241.
12. Нильсен Л. Е. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. 310 с.
13. Маневич Л. И., Ошмян В. Г., Товмасян Ю. М., Тополкараев В. А. // *Докл. АН СССР.* 1983. Т. 270. № 4. С. 806.
14. Dolakova-Svehlova V. // *J. Macromolec. Sci. Phys.* 1982. V. 1321. № 2. P. 231.
15. Товмасян Ю. М., Тополкараев В. А., Берлин А. А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1162.
16. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. С. 74.
17. Murthy N. S., Kotliar A. M., Sibilia J. P., Sacks W. // *J. Appl. Polymer Sci.* 1986. V. 31. № 8. P. 2569.
18. Тополкараев В. А., Товмасян Ю. М., Дубникова И. Л., Петросян А. И., Мешкова И. Н., Берлин А. А., Ениколопян Н. С. // *Докл. АН СССР.* 1986. Т. 290. № 6. С. 1418.
19. Горелик В. М., Бернер В. Ш., Борисова Л. Ф., Шестернина Л. А., Бычков Н. М., Дурнова Р. Н., Скворцова Е. С., Корниенко Г. Н., Сергеев В. И., Фушман Э. А. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. X. Черноголовка, 1986. С. 44.
20. Товмасян Ю. М., Тополкараев В. А., Журавлев И. Л., Фридман М. Л., Берлин А. А., Ениколопян Н. С. // Пласт. массы. 1984. № 7. С. 72.
21. Петросян А. И., Лалиян В. М., Мешкова И. Н., Шенкер М. А., Сечкина А. А., Дьячковский Ф. С., Берлин А. А. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. X. Черноголовка, 1986. С. 82.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
15.VI.1987

#### INFLUENCE OF CHARACTERISTICS OF INITIAL COMPONENTS AND STRUCTURAL HOMOGENEITY OF COMPOSITIONS ON PLASTIC PROPERTIES OF POLYMERIZATION-FILLED HIGH DENSITY POLYETHYLENE

Dubnikova I. L., Petrosyan A. I., Topolkaraev V. A.,  
Tovmasyan Yu. M., Meshkova I. N., D'yachkovskii F. S.

#### Summary

Influence of MM and morphology of PE matrix, type and dispersion composition of a filler, distribution of the dispersed phase in a polymer on physico-mechanical properties of polymerization-filled HDPE has been studied. An increase of the matrix capacity to reinforcing under strain, using of fillers having isodiametric particles with weak adhesional interaction in the interphase, the optimal dispersion composition of a filler, equal distribution of the dispersed phase in a polymer matrix permit to save maximally the plastic properties of the compositional material.