

УДК 678.6+541.6

DOI: 10.15372/KhUR20180208

## Механохимический способ получения полимерных порошковых композиций и пленок на их основе

В. А. ПОЛУБОЯРОВ, З. А. КОРОТАЕВА, А. А. ЖДАНOK, М. А. МИХАЙЛЕНКО, Л. К. БЕРДНИКОВА, А. В. КАДИМОВА

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,  
Новосибирск, РоссияE-mail: [sanych@solid.nsc.ru](mailto:sanych@solid.nsc.ru)

(Поступила 03.10.17; после доработки 10.02.18)

### Аннотация

Исследован эффективный механохимический способ получения порошковых композиций на основе полиэтилена LLDPE 6101RQ и неорганических добавок, из которых далее были изготовлены пленки с улучшенными барьерными и механическими свойствами. Содержание добавок ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  или Na-монтмориллонита) при получении пленок без мастербатчей составило 0.01–5 %. При этом газопроницаемость снизилась до 30–50 %, модуль упругости (вдоль) увеличился на 24–60 %, прочность – на 15 %.

**Ключевые слова:** механохимическая обработка, неорганические ультрадисперсные добавки, полимерные композиции, полиэтилен

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для получения композитов используют три основных способа смешения полимеров с ультрадисперсными (в том числе нанодисперсными) частицами: 1) диспергирование в растворах; 2) совместная полимеризация *in situ*; 3) смешение в расплаве. Полярные полимеры легко смешиваются с наночастицами всеми тремя способами, а для неполярных или слабополярных, таких как полиолефины, предпочтителен второй вариант, хотя известны успешные примеры получения этих композитов и другими методами. Полимеризацией *in situ* получены нанокомпозиты полиамида-6 и нанослоистых силикатов с улучшенными термическими и физико-механическими свойствами, а также полиэтилена и полистирола.

Третий способ смешения в расплаве очень распространен благодаря простоте и легкости промышленного внедрения, используется для смешения полиэтиленоксида с наносили-

катами, полистирола, полипропилена, биоразлагаемых полилактидов, малеиновых ангидридов, полиэтилена высокой плотности и сополимера этилена с винилацетатом с наноразмерными частицами монтмориллонита. Его применение для смешения гидрофобных матриц полимеров, таких как полиолефины, с гидрофильными частицами осложняется, с одной стороны, плохим диспергированием и адгезией гидрофильных наночастиц в гидрофобных матрицах полимера, а с другой – склонностью наночастиц с высокой поверхностной энергией к агломерации.

Обычно полимеры армируют наночастицами в количестве 2–6 %, хотя разработаны нанокомпозиты и с большим их содержанием (в мастербатчах полиолефинов доля наночастиц карбоната кальция, оксидов титана и кремния достигает 70 %).

Свойства полученных двухфазных композитов определяются двумя основными факторами: 1) диспергированием и распределением наночастиц в матрице полимеров; 2) взаи-

модействием между полимерными цепями и наночастицами. Первый влияет на барьерные, а второй – на физико-механические свойства упаковочных материалов.

Помимо исследований в области создания нанокомпозитов на основе полярных полимерных матриц активно изучается модификация свойств неполярных полимеров, прежде всего, наиболее широко применяемых в промышленности и быту полиолефинов. В мировом производстве пластиков их доля превышает 50 %. Вместе с тем нанокомпозиты с неполярными или слабополярными полимерами не обладают такими высокими эксплуатационными характеристиками, как материалы на основе полярных полимеров.

В качестве неорганической составляющей чаще всего используются природные слоистые силикаты, гидрофильная поверхность которых препятствует равномерному распределению неорганической составляющей в полимере. Способность полимеров интеркалироваться в глины с различной структурой слоев изучена недостаточно полно [1].

Кроме того, многочисленные способы получения нанокомпозитов [2–11] предполагают использование одной или нескольких расслаивающих добавок, сложные способы введения неорганических частиц в расплав или раствор, обязательное получение предварительного композита “неорганическая нанодобавка/органический модификатор”, сложные многокомпонентные составы.

Этих недостатков лишены механохимические способы получения порошковых композиций полимеров и ультрадисперсных (в том числе нанодисперсных) неорганических частиц [12], хотя на практике они используются редко.

В данной работе рассматривается получение порошковых композиций полиэтилена и ультрадисперсных неорганических добавок с использованием механохимических технологий, изготовление пленок из этих композиций, исследование свойств порошковых композиций и пленок.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения полимерных порошковых композиций использовали полиэтилен высокого давления (LLDPE) и различные неорганические добавки ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , натрий-монтмориллонит (бентонит)). Характеристики исходных порошков (торговая марка, удельная поверхность, размер частиц) приведены в табл. 1. Средний размер частиц порошков определяли методом лазерного светорассеяния (ЛСР) и рассчитывали, используя значения удельной поверхности ( $S_{уд}$ ), если известна истинная плотность материала.

Механохимическую обработку (МО) порошкового материала проводили в активаторах АГО-2 в течение 1–5 мин при 60g (загрузка в один барабан: 5 г обрабатываемого материала, 200 г стальных шаров) или в АГО-3 в течение 20–60 с

ТАБЛИЦА 1

Свойства исходных порошков

Порошок	Марка	Средний размер частиц $d$ , мкм	Метод определения размера частиц	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
Полиэтилен	Exxon Mobile™ LLDPE 6101RQ	Н. о.	Н. о.	0.06
$\text{TiO}_2(1)$	TR-92 (рутил)	~3	ЛСР	17.14
		0.08	$S_{уд}$	17.14
$\text{TiO}_2(2)$	R-FC5 (рутил)	0.18	ГОСТ	6.84
	(для полимеров)	0.21	$S_{уд}$	6.84
Бентонитовый порошок литейный (Na-Bent)	П1Т1 (ГОСТ 28177–89)	Н. о.	Н. о.	17.36
$\text{CaCO}_3$	ГОСТ 4530–76	0.63	$S_{уд}$	3.54
Росил-175 ( $\text{SiO}_2$ )	ТУ 2168-038-00204872–2001	0.015	ГОСТ, $S_{уд}$	155

Примечание. Н. о. – не определяли.

при 60g (загрузка в один барабан: 100 г обрабатываемого материала, 1800 г стальных шаров (по 900 г шаров диаметром 5 и 10 мм)).

Содержание неорганических добавок в полимере варьировали в пределах 0.01–70 % (по массе). В качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ) применяли различные гидрофобизаторы на водной и органической основе, искусственные воски на основе полиэфиров, малеиновую кислоту, воду, изопропиловый спирт (до 10 %).

Композиции с низким содержанием неорганических добавок ( $\leq 5$  %) получали различными способами: непосредственным смешением в ак-

тиваторах, предварительным смешением в миксерах, затем обработкой в активаторах, разбавлением более концентрированных составов с использованием миксера и активатора.

Далее из порошковых композиций различными методами получали пленки толщиной 40–500 мкм. В данной работе рассмотрены пленки толщиной 500 мкм на основе полиэтилена LLDPE 6101 RQ и неорганических добавок, изготовленные методом горячего экструдирования.

Среднюю теоретическую плотность композита (полимер + неорганическая добавка) рассчитывали по формуле

ТАБЛИЦА 2

Порошковые композиции для получения пленок

Образец	Состав				$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Примечание	
	Полимер, г/%	Неорганическая добавка		ПАВ			
		Тип	Количество, г/%	Тип			Количество, г/%
Исходный	100/100	–	0/0	–	–	0.06	LLDPE 6101 RQ
4-60"	50/50	TiO <sub>2</sub> (1)	50/50	–	–	0.50	–
6-60"	30/30	TiO <sub>2</sub> (1)	70/70	ПЭГС	6/6	0.30	–
11-60"	40/40	TiO <sub>2</sub> (2)	60/60	–	–	0.22	–
12-60"	50/50	TiO <sub>2</sub> (2)	50/50	–	–	0.04	–
14-60"	30/30	CaCO <sub>3</sub>	70/70	Г	8/8	2.67	–
15-60"	80/80	SiO <sub>2</sub>	20/20	–	–	0.18	–
16-60"	30/30	TiO <sub>2</sub> (1)	70/70	–	–	0.34	–
17-60"	30/30	CaCO <sub>3</sub>	70/70	–	–	2.12	–
21-60"	70/70	Na-Bent	30/30	–	–	1.54	–
23-20"	95/95	CaCO <sub>3</sub>	5/5	Г	0.9/0.9	0.06	Разбавление 14-60"
24-20"	95/95	TiO <sub>2</sub> (2)	5/5	–	–	0.10	» 12-60"
27-20"	95/95	SiO <sub>2</sub>	5/5	–	–	0.06	» 15-60"
28-20"	95/95	Na-Bent	5/5	–	–	0.18	» 21-60"
30-20"	90/90	SiO <sub>2</sub>	10/10	–	–	0.02	» 15-60"
32-20"	75/75	TiO <sub>2</sub> (1)	25/25	–	–	0.08	» 4-60"
45-20"	95/95	TiO <sub>2</sub> (1)	5/5	ПЭГС	0.4/0.4	0.02	» 6-60"
43-20"	50/50	TiO <sub>2</sub> (2)	50/50	–	–	0.83	–
44-40"	50/50	TiO <sub>2</sub> (2)	50/50	–	–	0.08	–
45-60"	50/50	TiO <sub>2</sub> (2)	50/50	–	–	0.13	–
61-20"	99/99	TiO <sub>2</sub> (2)	1/1	–	–	0.05	–
65-20"	99/99	SiO <sub>2</sub>	1/1	–	–	0.13	–
68-20"	99.90/99.90	TiO <sub>2</sub> (2)	0.10/0.10	–	–	0.01	Разбавление 61-20"
69-20"	99.90/99.90	SiO <sub>2</sub>	0.10/0.10	–	–	0.10	» 65-20"
73-20"	99.99/99.99	TiO <sub>2</sub> (2)	0.01/0.10	–	–	–	» 68-20"
74-20"	99.99/99.99	SiO <sub>2</sub>	0.01/0.10	–	–	–	» 69-20"

Примечания. 1. Здесь и в табл. 3, 4: в шифре образца 20"-60" означает время обработки в активаторе, с. 2. Дополнительное количество ПАВ указано в процентах от состава полимер-неорганическая добавка. 3. ПЭГС – полиэтиленгликольсебацинат, Г – гидрофобизатор на органической основе. 3. Прочерк – отсутствует.

$$\rho = \frac{1}{\left(\frac{X_1}{\rho_1} + \frac{X_2}{\rho_2}\right)}$$

где  $X_1$ ,  $X_2$  – массовая доля полимера и неорганической добавки соответственно;  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  – плотность полимера и неорганической добавки соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Порошковые композиции

Обработанный в мельнице материал в зависимости от соотношения компонентов, времени МО, типа активатора имел вид порошков, пластинок, чешуек, нитей. Составы композиций и условия их получения в АГО-3 приведены в табл. 2.

Предварительно проведены эксперименты по определению стойкости полимера к условиям МО. С этой целью полиэтилен марки LLDPE 6101RQ обрабатывали в АГО-2 в течение 1–5 мин. На рис. 1 приведены дифрактограммы исходного полиэтилена и после МО. Существенных изменений в рентгеновских спектрах не наблюдается, удельная поверхность изменяется незначительно – от 0.02 до 0.04 м<sup>2</sup>/г (для исходного полиэтилена  $S_{уд} = 0.06$  м<sup>2</sup>/г).

На рис. 2 приведены дифрактограммы образцов исходного полиэтилена, оксидов титана и композиций, полученных совместной обработкой в АГО-3 с добавками TiO<sub>2</sub>(1) и TiO<sub>2</sub>(2) в количестве 50–70 %. На дифрактограммах

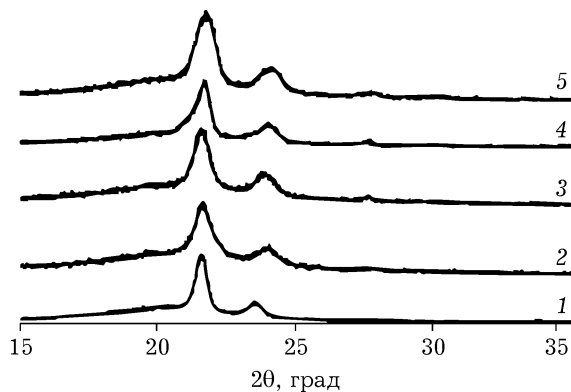


Рис. 1. Дифрактограммы порошков LLDPE 6101RQ: 1 – исходный; 2–5 – обработанный в АГО-2 в течение 1 (2), 2 (3), 3 (4), 5 мин (5).

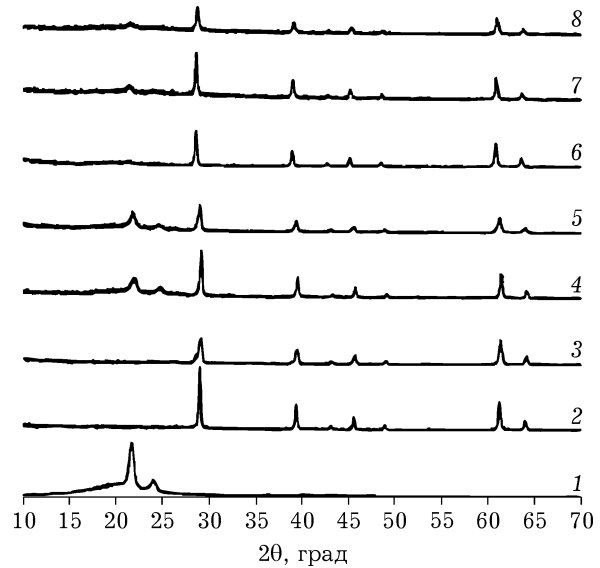


Рис. 2. Дифрактограммы порошков: 1 – исходный полиэтилен LLDPE 6101RQ; 2, 3 – TiO<sub>2</sub>(1), TiO<sub>2</sub>(2) соответственно; 4–6 – композиции с добавками 50 % TiO<sub>2</sub>(2) (образцы 43-20", 44-40", 45-60" соответственно), 7 – с добавкой 60 % TiO<sub>2</sub>(2) (11-60"), 8 – с 70 % TiO<sub>2</sub>(1) (16-60").

композиций хорошо видны рефлексы оксида титана. У образцов с добавкой 50 % TiO<sub>2</sub>(2) и обработкой в активаторе в течение 20–40 с (кривые 4, 5) кристаллическая фаза полиэтилена еще фиксируется на дифрактограммах, а при МО 60 с (кривая 6) ее рефлексы отсутствуют. При добавке оксида титана в количестве 60 и 70 % и МО в течение 60 с обнаружены рефлексы, соответствующие оксиду титана, и практически нет рефлексов, отвечающих полиэтилену. Высокой степени аморфизации полиэтилена способствует лишь добавка оксида титана в количестве более 50 % и времени МО 60 с.

В ходе экспериментов установлено, что марка TiO<sub>2</sub> не влияет на свойства композиций.

Рефлексы диоксида титана при содержании TiO<sub>2</sub> 0.05–1 % на дифрактограммах не обнаружены; при 5 % TiO<sub>2</sub> их интенсивность незначительна. Таким образом, добавка TiO<sub>2</sub> до 5 % не влияет на степень кристалличности полиэтилена, как и время МО от 20 до 60 с.

В случае добавки CaCO<sub>3</sub> от 0.05 до 5 % ее рефлексы на дифрактограммах отсутствуют, на степень кристалличности полиэтилена в таких количествах она не влияет, как и время МО от 20 до 60 с. Кристаллическая фаза полиэтилена обнаружена при концентрациях CaCO<sub>3</sub> до 60 %. Удельная поверхность компо-

ТАБЛИЦА 3

Параметры экструдера для получения пленок

Образец	Температура, °С			Фильтр, мкм
	экструдера	расплава	роликов	
LLDPE 6101RQ	190	182	95	20
15-60"	215	206	95	Нет
17-60"	215	205	95	«
23-20"	215	205	95	«
24-20"	215	206	95	«
28-20"	215	205	95	«
30-20"	215	204	95	«
35-20"	215–225	214	95	«

зиции с содержанием  $\text{CaCO}_3$  50 % и временем МО 20–60 с снижается от 0.75 до 0.19 м<sup>2</sup>/г.

Дифрактограммы образцов полиэтилена, обработанного с добавками  $\text{SiO}_2$  (Росил-175) в количестве 0.05–20 % и временем МО 20–60 с, схожи с дифрактограммами исходного полиэтилена; только при 20 %  $\text{SiO}_2$  уменьшается интенсивность рефлексов полиэтилена.

Аналогичная картина наблюдается и для образцов с добавками бентонита натрия в количестве 5–30 % и временем МО 20–60 с (уменьшение интенсивности рефлексов полиэтилена фиксируется при содержании Na-Bent 30 %). Добавки ПАВ (до 10 %) не оказывают существенного влияния на степень кристалличности полиэтилена, но способствуют более однородному распределению неорганических порошков в полимере, уменьшают расслаивание порошковой композиции, особенно при больших концентрациях неорганической составляющей.

### Пленки

Предварительно определены максимальные концентрации неорганических добавок. Композиции, содержащие большое количество неорганических порошков и, как правило, имеющие достаточно развитую удельную поверхность (более 1 м<sup>2</sup>/г), не плавятся. Плохо плавятся и образцы со значительным содержанием ПАВ. Технология получения пленок с добавками ПАВ пока не отработана. Замечено, что образцы с ПАВ изменяют исходный цвет и содержат больше гелей, чем образцы без ПАВ.

Достаточно прочные композиты получают при следующем содержании добавок, %:  $\text{TiO}_2$  70,  $\text{CaCO}_3$  ≤50–70, натрий-монтмориллонит ≤30–40,  $\text{SiO}_2$  (марки Росил-175) ≤20. Эти составы и методики их получения можно рекомендовать для изготовления гранулированных мастербатчей.

В табл. 3 приведены параметры экструдирования некоторых композиций для получения

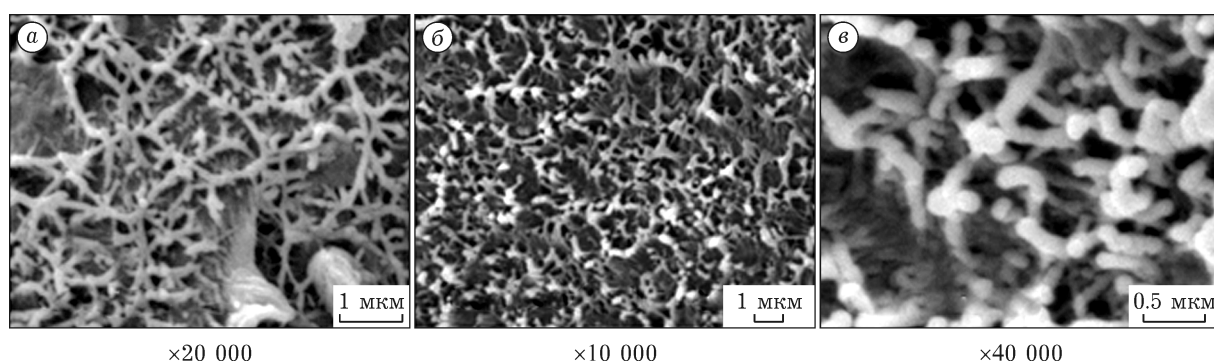


Рис. 3. СЭМ-изображение образцов пленок: а – 28-20" (5 мас. % Na-Bent), б, в – 24-20" (5 мас. %  $\text{TiO}_2(2)$ ).

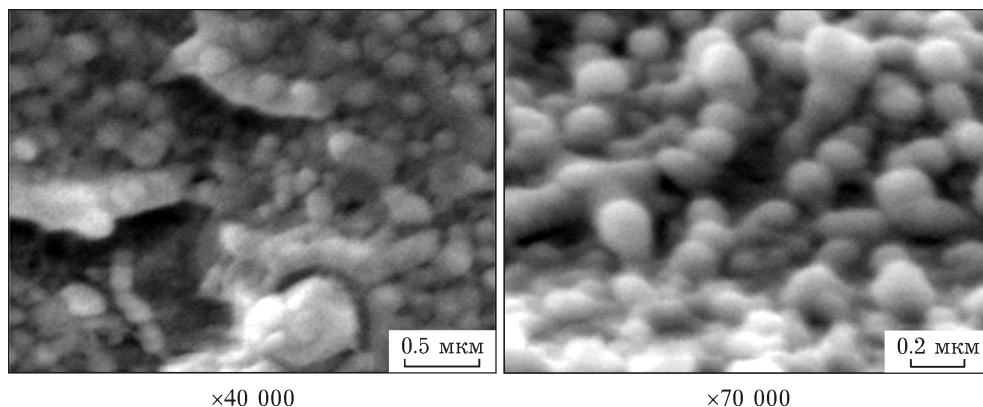


Рис. 4. СЭМ-изображение образца пленки 23-20'' (5 мас. %  $\text{CaCO}_3$  + гидрофобизатор на органической основе).

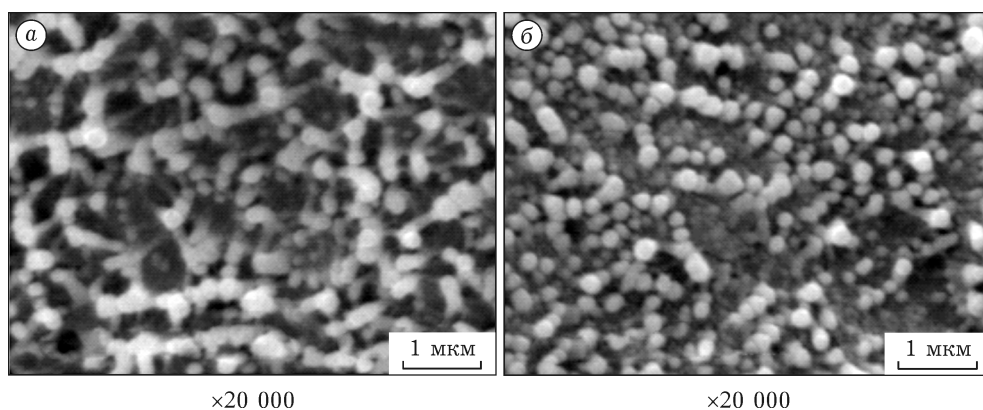


Рис. 5. СЭМ-изображение образцов пленок: а – 61-20'' (1 %  $\text{TiO}_2(2)$ ), б – 65-20'' (1 %  $\text{SiO}_2$ ).

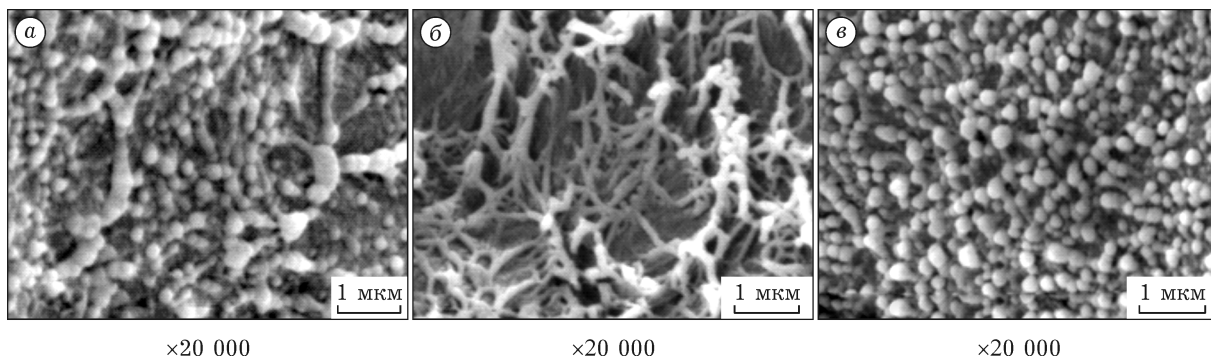


Рис. 6. СЭМ-изображение образцов пленок: а – 73-20'' (0.01 %  $\text{TiO}_2(2)$ ), б – 69-20'' (0.1 %  $\text{SiO}_2$ ), в – LLDPE 6101RQ.

пленок. Определено, что оптимальная концентрация неорганических добавок для экструзии пленок без мастербатчей составляет 5–10 %.

**Исследование пленок методом СЭМ.** Представлены микрофотографии (рис. 3–6) образцов пленок из немодифицированного полиэтилена (см. рис. 6, в) и композиций с добавками: 28-20'' (5 % Na-Bent, см. рис. 3, а), 24-20'' (5 %  $\text{TiO}_2$ , см. рис. 3, б, в); 23-20'' (5 %  $\text{CaCO}_3$  с добавкой гидрофобизатора на органической

основе, см. рис. 4); 61-20'' (1 %  $\text{TiO}_2$ , см. рис. 5, а), 65-20'' (1 %  $\text{SiO}_2$ , см. рис. 5, б); 73-20'' (0.01 %  $\text{TiO}_2$ , см. рис. 6, а); 69-20'' (0.1 %  $\text{SiO}_2$ , см. рис. 6, б). Отмечается равномерное распределение наночастиц в матрице полимера. При ув. 20 000–70 000 видно, что композит кристаллизуется в виде объемных сеток с определенным размером кристаллизационной ячейки или зерна.

**Исследование плотности пленок.** В табл. 4 приведены результаты определения плотнос-

ТАБЛИЦА 4

Данные о плотности пленок

Образец	Добавка		Плотность композита, г/см <sup>3</sup>		$\Delta_1$ , %	$\Delta_2$ , %
	Тип	Содержание, %	Экспериментальная	Теоретическая		
LLDPE 6101RQ	–	–	0.927	0.927	–	–
73-20"	TiO <sub>2</sub> (2)	0.01	0.927	0.927	0	0
61-20"	TiO <sub>2</sub> (2)	1	0.937	0.934	1.07	0.75
24-20"	TiO <sub>2</sub> (2)	5	0.966	0.965	4.04	3.94
32-20"	TiO <sub>2</sub> (2)	25	1.05	1.152	11.71	19.51
74-20"	SiO <sub>2</sub>	0.01	0.929	0.927	0.22	0
65-20"	SiO <sub>2</sub>	1	0.956	0.933	3.94	0.64
27-20"	SiO <sub>2</sub>	5	0.952	0.956	2.63	3.03
30-20"	SiO <sub>2</sub>	10	0.980	0.986	5.41	5.98
23-20"	CaCO <sub>3</sub>	5	0.957	0.959	3.13	3.34
28-20"	Na-Bent	5	0.950	0.958	2.42	3.24

Примечание.  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  – увеличение экспериментальной и теоретической плотности относительно контрольного образца (LLDPE 6101RQ) соответственно.

ти пленок методом гидростатического взвешивания. Экспериментальная и теоретическая плотность образцов с содержанием неорганических добавок 0.01 % (образцы 74-20" и 24-20") соответствуют плотности контрольного образца (полиэтилен LLDPE 6101RQ без добавок). Экспериментальная плотность остальных образцов с содержанием добавок 1–25 %, за исключением образца 65-20", ниже теоретической за счет образования сетчатых структур. Возможно, для образца 65-20" количество дисперсных частиц и условия МО соответствуют мак-

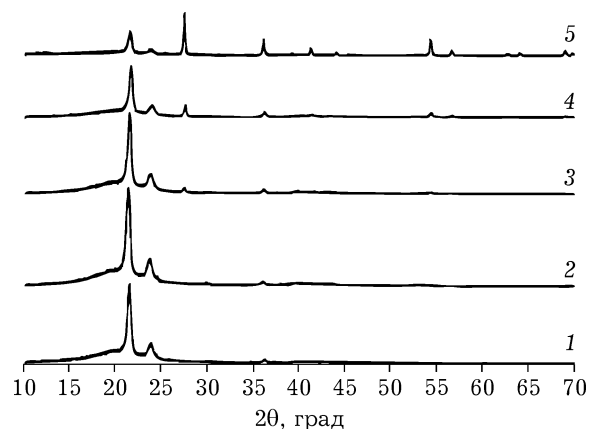


Рис. 7. Дифрактограммы образцов пленок: 1 – из немодифицированного полиэтилена; 2–5 – с добавками TiO<sub>2</sub> 0.01 (2), 1 (3), 5 (4) и 25 % (5).

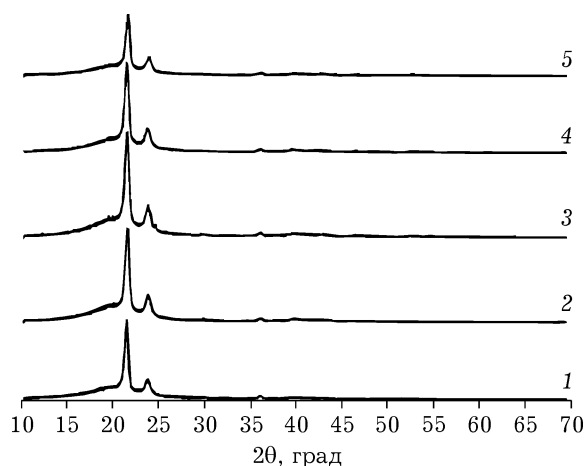


Рис. 8. Дифрактограммы образцов пленок: 1 – из немодифицированного полиэтилена; 2–5 – с добавками SiO<sub>2</sub> 0.01 (2), 1 (3), 5 (4) и 10 % (5).

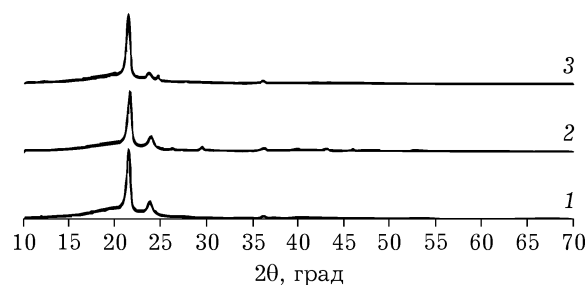


Рис. 9. Дифрактограммы образцов пленок: 1 – из немодифицированного полиэтилена; 2, 3 – с добавками 5 % CaCO<sub>3</sub> + гидрофобизатор (2) и с 5 % Na-Bent (3).

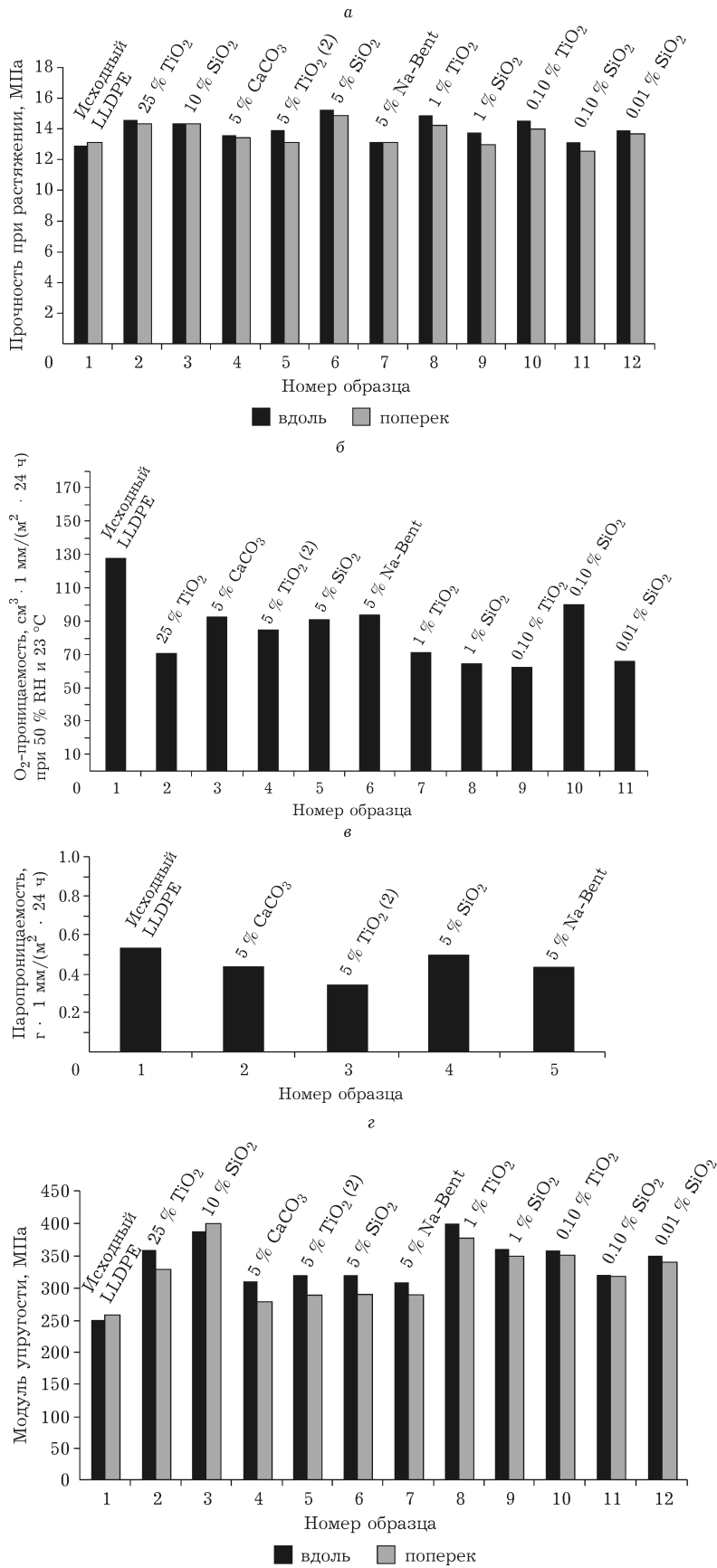


Рис. 10. Прочность при растяжении (а), газопроницаемость (б), паропроницаемость (в) и модуль упругости (г) пленок.



симально плотному заполнению всех пустот полимерной матрицы.

**Исследование пленок методом РФА.** Из данных рис. 7 видно, что, как и в случае порошковых композитов, добавка  $\text{TiO}_2$  в количестве 0.01–5 % (кривые 2–4) не влияет на степень кристалличности полиэтилена в пленках. В случае образца с добавкой  $\text{TiO}_2$  до 25 % (кривая 5) снижается интенсивность рефлексов, соответствующих кристаллической фазе полиэтилена.

Аналогичная картина наблюдается и в случае добавок до 10 %  $\text{SiO}_2$  (рис. 8, кривые 2–5), до 5 %  $\text{CaCO}_3$  и Na-Bent (рис. 9, кривые 2, 3).

**Исследование физико-механических характеристик пленок.** На рис. 10, а приведены данные о прочности пленок при растяжении вдоль и поперек (средние значения пяти измерений). Видно, что прочностные характеристики всех модифицированных образцов улучшаются незначительно (максимально на 15 %) по сравнению с исходным образцом полиэтилена.

Газопроницаемость образца, содержащего 25 %  $\text{TiO}_2$  (измерения проводили при 23 °С и 50 % RH, площадь образцов 50 см<sup>2</sup>), уменьшается на 43 % (см. рис. 10, б, образец 2), для образца с 5 %  $\text{TiO}_2$  (образец 4) на 34 %, с 5 %  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и Na-монтмориллонита (образцы 3, 5, 6 соответственно) – на 27–29 %. Для образцов, содержащих неорганические добавки  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  от 1 до 0.01 %, газопроницаемость снижается на 22–50 % (образцы 7–11).

Паропроницаемость (см. рис. 10, в) (при 38 °С, 50 % RH) образцов, содержащих 5 %  $\text{CaCO}_3$ , Na-монтмориллонита или  $\text{TiO}_2$ , снижается на 19–35 % (образцы 2, 3, 5 соответственно), для остальных образцов она сопоставима с паропроницаемостью немодифицированного образца.

Пластические свойства (см. рис. 10, г) изменяются в гораздо большей степени для образцов с низким содержанием добавок  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ . При введении 0.01–1 % добавок (образцы 8–10, 12) модуль упругости вдоль/поперек вырос на 40–60/31–46 (в процентах), при 5 % (образцы 4–7) – на 24–28/8–12; при 0.1 %  $\text{SiO}_2$  (образец 11) – на 28/23; при 10 %  $\text{SiO}_2$  (образец 3) – на 56/54; при 25 %  $\text{TiO}_2$  (образец 2) – на 44/27.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механохимический способ позволяет смешивать в виде порошков неполярные гидрофоб-

ные полимеры (полиэтилен) и различные гидрофильные неорганические частицы, расширяя тем самым ассортимент применяемых неорганических добавок и диапазон их концентраций (от 0.01 до 70 %). При данном способе получения композиций не требуется дополнительно использовать диспергирующие агенты. Следует отметить высокую степень гомогенизации неорганической составляющей в матрице полимера, что недостижимо при других способах смешения. Процесс диспергирования занимает от нескольких секунд до 1 мин (при диспергировании в расплаве – несколько часов). При получении пленок можно ускорить процессы экструдирования (для смесей, прошедших механохимическую обработку, как правило, достаточно одного прогона через экструдер).

Максимальные концентрации исследуемых марок неорганических добавок для получения мастербатчей, %:  $\text{TiO}_2$  70,  $\text{CaCO}_3$  70, Na-монтмориллонит 40,  $\text{SiO}_2$  20.

Получены пленки на основе полиэтилена LLDPE 6101RQ с улучшенными барьерными и механическими свойствами. Обнаружено, что композиты кристаллизуются в виде объемных сеток с определенным размером кристаллизационной ячейки.

Количество неорганических добавок ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  или Na-монтмориллонита/бентонита) при получении пленок без мастербатчей составило 0.01–5 %. При этом газопроницаемость снижается до 30–50 %; модуль упругости (вдоль) увеличивается на 24–60 %; прочность возрастает максимально на 15 %.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Герасин В. А., Бахов Ф. Н., Мерекалова Н. Д., Королев Ю. М., Зубова Т. Л., Антипов Е. М. // Инж.-физ. журн. 2005. Т. 78, № 5. С. 35.
- 2 WO 2009/0029167.
- 3 WO 99/54393.
- 4 WO 2002/100936.
- 5 Пат. 2346961 РФ, 2009.
- 6 WO 2002/100923.
- 7 WO 2007/0299185.
- 8 WO 2003/106549.
- 9 WO 2006/085957.
- 10 Пат. 2304597 РФ, 2007.
- 11 Пат. 2304153 РФ, 2007.
- 12 Пат. 2433082 РФ, 2011.

