DOI: https://doi.org/10.33216/2222-3428-2025-29-8
УДК 678.7

Римар Т. Е., Ворох А.О., Зайченко В. І.

СТВОРЕННЯ ВИСОКОНАПОВНЕНИХ КОНЦЕНТРАТІВ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ НА ОСНОВІ ПОЛІОЛЕФІНОВОЇ СИРОВИНИ

Комплекс фізико-механічних властивостей, яким володіють окремі гомополімери, зокрема полімери а-олефінів, далеко не завжди задовольняє сучасним вимогам, що висуваються до полімерних матеріалів. Одним із методів поліпшення властивостей поліолефінів є їх фізична модифікація введенням різних наповнювачів. Застосування наповнювачів — метод модифікації властивостей поліетилену і поліпропілену, що найбільш широко використовується, та дозволяє збільшити міцність, твердість, жорсткість, теплостійкість, морозостійкість, та інші властивості, важливі при використанні полімерів як конструкційних матеріалів. Карбонат кальцію за обсягом споживання як наповнювач пластмас займає одне з перших місць. Однак існують складності у введенні порошкоподібного $CaCO_3$ безпосередньо при формуванні виробів через складність рівномірного розподілу наповнювача в полімерній матриці, що позначається на якості виробів. Тому такий наповнювач слід вводити у вигляді високонаповненого гранульованого концентрату. Такі мінералонаповнені полімери застосовується як крейдяна добавка до плівкових, видувних і литвових марок поліетилену та поліпропілену, і не використовується самостійно при виробництві деталей та виробів. Крейдяні концентрати розроблено з метою покращення характеристик поліетиленових та поліпропіленових виробів, які високоефективно заміняють значну частину нафтохімічного компонента. Дані концентрати вводяться в процесі виробництва полімерних виробів, забезпечуючи рівномірний розподіл наповнювачів у полімерній матриці, що призводить до отримання однорідного і високоякісного кінцевого продукту. Однак відомо, що введення мінеральних наповнювачів значно змінює реологічні властивості композиту, тому в процесі їх виробництва слід контролювати основний реологічний показник для термопластів – показник плинності розплаву (ППР). В роботі встановлено, що додавання $CaCO_3$ значно знижує ППР. Причому з з додаванням 70% мас. $CaCO_3$, ППР для поліетилену зменшився приблизно на 9 % від початкової величини, а для поліпропілену і поліетилену таке зниження майже вдвічі вище і складає майже 12%. Для більшого вмісту наповнювача - 90% $CaCO_3$ за вагою, зниження становило відповідно 40 і 57%. Таке зменшення ППР може полегшити лиття під тиском виробів і може призвести до зменшення енергоспоживання процесу формування. Однак, при підвищенні концентрації мінерального наповнювача вище 80% значно ускладнюється переробка на екструдері без допоміжних добавок. Виникають локальні перегріви, збільшуються напруги зсуву, що може призводити до деструкції полімерних ланцюгів. При концентрації мінерального наповнювача вище 85% спостерігається погіршення дисперсії мінеральних частинок, флуктуації щільності в гранулах готового концентрату, підвищення гігроскопічності, крихкість і, як наслідок, посилення пилу при подальшій переробці. Отже рекомендуємий діапазон додування $CaCO_3$ до складу концентрату 75-80%. Завдяки використанню таких мінералонаповнених концентратів покращуються характеристики обробки, реологічні властивості, розмірна стабільність, термостійкість виробів, $CaCO_3$ має підсилюючий ефект, може замінити дорогий склад полімерного матеріалу, тим самим знижуючи собівартість продукції та підвищуючи конкурентоспроможність на ринку. Крім того, зниження частки полімерної фази у загальній масі полімерної композиції є позитивним кроком при вирішення питання утилізації полімерних відходів.

Актуальність дослідження. Комплекс фізико-механічних властивостей, яким володіють окремі гомополімери, зокрема полімери а-олефінів, далеко не завжди задовольняє сучасним вимогам, що висуваються до полімерних матеріалів. Одним із методів поліпшення властивостей поліолефінів є їх фізична модифікація введенням різних наповнювачів. Застосування наповнювачів — метод модифікації властивостей поліетилену (ПЕ) і поліпропілену (ПП), що найбільш широко використовується, та дозволяє збільшити міцність, твердість, жорсткість, теплостійкість, морозостійкість, зносостійкість при стиранні, стабільність розмірів і поліпшити інші властивості, важливі при використанні полімерів як конструкційних матеріалів.

Теоретичний аналіз дослідження. До наповнювачів для термопластів, пред'являється ряд вимог, основними з яких є: низька щільність, хімічна чистота і висока ступінь білизни, низька абсорбційна здатність, вузький діапазон розмірів частинок (як правило, від 1 до 15 мкм), дешевизна. При виборі наповнювача особливе значення слід приділити його абразивним властивостям, оскільки вони сильно впливають на стирання та знос черв'яків, матеріальних циліндрів, формуючого інструменту і в кінцевому рахунку на довговічність переробних машин. Крім цього дуже важливо, щоб наповнювач був щільним, не пористим і при введенні в полімер не викликав агломерації його частинок. На властивості полімерних композицій крім типу і вмісту наповнювача можуть впливати форма частинок і характер їх поверхні.

Наповнювачі для поліолефінів можуть бути підрозділені: за походженням — на природні та синтетичні, за хімічним складом — на органічні та неорганічні (мінеральні), за структурою — на порошкоподібні та волокнисті, за впливом на механічні властивості сполучного — на активні та неактивні [1].

Незважаючи на те, що наповнювачі застосовуються вже давно, механізм їх підсилювальної дії в полімерах ще не з'ясований до кінця. Сучасні уявлення засновані на припущенні про зміну властивостей самого полімеру на межі розділу полімер - наповнювач. Це припущення підтверджується тим, що при збільшенні вмісту наповнювача значно підвищується температура склування полімеру. Температура склування визначається рухливістю сегментів ланцюгів і найпростіших надмолекулярних утворень. Введення наповнювача призводить до обмеження їх рухливості, тому ефект зміцнення може пояснюватися не тільки армуючою дією наповнювача і перерозподілом напруги в системі, але і зміною властивостей самого полімеру.

Внаслідок гетерогенності структури поліолефінів необхідно враховувати взаємодію поверхні частинок наповнювача не тільки з макромолекулами, але насамперед із надмолекулярними утвореннями. Від природи, дисперсності та інших характеристик наповнювача можуть залежати морфологія та розміри надмолекулярних утворень, а отже, і властивості композицій [2-3].

Добавки, що впливають на структуру надмолекулярних утворень і вводяться в невеликих кількостях, не можна розглядати з достатньою основою як наповнювачі. Такі добавки прийнято в даний час кваліфікувати як структуроутворювачі. Тверді дрібні частинки (діаметром близько 1 мкм) сторонніх речовин, диспергованої в розплаві полімеру, служать штучними зародками структуроутворення, що ініціюють кристалізацію полімеру при його охолодженні. Швидка кристалізація на великій кількості гетерогенних центрів кристалізації призводить до утворення більш дрібних та однорідних сферолітних структур.

Оскільки активними зародкоутворювачами в полімерах можуть бути різні речовини незалежно від параметрів їх кристалічних решіток, фазового і агрегатного стану, очевидно, що частинки цих речовин самі не є готовими зародками кристалізації полімеру. Однак збільшення числа сферолітів у зразках при введенні цих речовин, безсумнівно, свідчить про збільшення числа центрів кристалізації. Отже, речовини, що вводяться, ініціюють утворення власне центрів кристалізації. Тому такі добавки правильніше називати не штучними зародками кристалізації, а штучними зародками структуроутворення.

Різні речовини, що є штучними зародками структуроутворення, мають різну ефективність. Одна і та сама речовина може проявляти себе як штучний зародок структуроутворення в одному типі полімеру і не давати ніякого ефекту при додаванні до іншого полімеру.

Експерименти з різними полімерами показали, що введення штучних зародків структуроутворення впливає не тільки на зміну розмірів елементів надмолекулярної структури полімеру, але і на швидкість кристалізації, причому підвищення загальної швидкості кристалізації пов'язане тільки зі збільшенням швидкості утворення зародків. Значний ефект від введення дуже малих кількостей структуроутворювача може бути пов'язаний з рівномірним розподілом добавок у розплаві полімеру. Крім того, можливо, що ці сполуки впливають на кінетику кристалізації не тільки як центри кристалізації, але також виявляють і свої поверхнево-активні властивості, знижуючи величину поверхневого натягу на межі розплав - тверда фаза [4-5].

Вплив добавки може бути, нарешті, пов'язаний з її накопиченням у міжсферолітних ділянках, куди наповнювач «виштовхується» у процесі кристалізації. Це перешкоджає подальшому зростанню сферолітів і одночасно зміцнює аморфну (міжкристалітну) область. При цьому міцність зростає до певного вмісту (як правило, не більше 1,5-2%) компонента, що модифікує, а потім падає.

Впровадження наповнювача сприяє стабілізації надмолекулярних структур кристалічних полімерів. В результаті аналізу експериментальних даних про зв'язок між структурою та властивостями наповненоних полімерів було запропоновано оцінювати вплив наповнювача на фізико-механічні властивості аморфних та кристалічних полімерів за допомогою поняття термодинамічної активності, яке пов'язане з уявленням про вплив наповнювача на рівноважний стан полімеру. Наповнювач може сприяти досягненню більш рівноважного стану кристалічних і менш рівноважного стану аморфних областей. У світлі цих уявлень можна використовувати поняття термодинамічної активності замість звичайних термінів «активний» і «неактивний» (інертний) наповнювач [6].

Карбонат кальцію ($CaCO_3$) за обсягом споживання як наповнювач пластмас займає одне з перших місць. Для наповнення використовують природний мелений вапняк і осаджені сорти карбонату кальцію. Натуральний вуглекислий кальцій великої чистоти із щільністю 2,65-2,7 кг/м^3 має розмір часток від 0,5 до 45 мкм залежно від способу розмелювання. Вапняк, розмелений «сухим» способом, зазвичай має розмір часток вище 20 мкм, «мокрим» - менше 20 мкм. Крім того, виробляються сорти карбонату кальцію зі спеціально обробленою поверхнею частинок, на яких створюється захисний шар, для чого використовують стеаринову кислоту, солі жирних кислот та диспергуючі агенти.

Найчастіше віддають перевагу осадженому вапняку перед іншим наповнювачам внаслідок його білизни та прозорості. «Мокророзмелений» вапняк як тонкодисперсний, так і з великими частинками можна застосовувати у великих концентраціях (10 - 180 мас. %) внаслідок високої диспергуючої здатності та низького коефіцієнта абсорбції маслянистих пластифікаторів, однакового розміру частинок і легкої оброблюваності. При цьому можуть бути застосовані великі швидкості екструзії, внаслідок чого вироби виходять з гладкою поверхнею. Осаджжені сорти карбонату кальцію з частинками розміром 0,1 - 0,25 мкм надають композиціям значно більшої прозорості та покриваності. Остання властивість підвищує стійкість композицій до УФ-променів. Додавання карбонату кальцію з частинками, поверхня яких оброблена жирними кислотами, має змащувальну дію [2].

Ультратонкі сорти осадженого карбонату кальцію з частинками розміром 0,05-0,07 мкм застосовують у кількості до 30% загальної маси суміші. Карбонат кальцію збільшує твердість, теплостійкість, жорсткість і стабільність розмірів виробів з поліетилену [7-12] та поліпропілену [13-18], знижуючи усадку при формуванні, відносне подовження при розриві та морозостійкість, без погіршення термостабільності матеріалу.

Таким чином можна зробити висновок, що використання надтонкого порошоку карбонату кальцію (нанокарбонату кальцію), як наповнювача, дозволяє покращити реологічні властивості поліолефінової матриці, покращити її формуваність, він має також зміцнювальний та армуючий ефект, покращує міцність та модуль пружності, розмірну стабільність і т.ін.

Однак існують складності у введенні порошкоподібного $CaCO_3$ безпосередньо при формуванні виробів через складність рівномірного розподілу наповнювача в полімерній матриці, що позначається на якості виробів. Тому такий наповнювач слід вводити у вигляді високонаповненого гранульованого концентрату. Такі мінералонаповнені високоефективні гранульовані концентрати карбонату кальцію можно виготовляти на основі поліетилену та поліпропілену. Вони застосовується як крейдяна добавка до плівкових, видувних і литвових марок поліетилену та поліпропілену, і не використовується самостійно при виробництві деталей та виробів. Крейдяні концентрати розроблено з метою покращення характеристик поліетиленових та поліпропіленових плівок, листів та поверхонь. Вони використовуються при виробництві високоякісних профілів, плівок товщиною від 4 до 200 мкм, не напірних труб та ін., та високоефективно заміняють значну частину нафтохімічного компонента. Дані концентрати вводяться в процесі виробництва полімерних виробів, забезпечуючи рівномірний розподіл наповнювачів у полімерній матриці, що призводить до отримання однорідного і високоякісного кінцевого продукту.

Однак відомо, що введення мінеральних наповнювачів значно змінює реологічні властивості композиту, тому в процесі їх виробництва слід контролювати основний реологічний показник для термопластів – показник плинності розплаву (ППР).

Вибір методу переробки полімерів і розрахунок оптимальних технологічних параметрів проводиться з урахуванням таких технологічних характеристик як показник плинності розплаву, вологість термостабільність, гранулометричний склад та ін. Знання цих характеристик дає можливість правильно вибирати температуру і тиск переробки, розраховувати розміри форми, завантажувальні камери, матеріального циліндра. Все це забезпечує необхідну якість готових виробів, а отже, їх експлуатаційні властивості.

Тому **метою роботи** є дослідження реологічних властивостей мінералонаповнених концентратів карбонату кальцію на основі поліетилену та поліпропілену.

Викладення основного матеріалу дослідження. Для виробництва мінералонаповнених концентратів використовуються: поліетилен, поліпропілену, карбонат кальцію.

Коротка характеристика застосовуваної сировини [19].

Поліетилен $[-CH_2-CH_2-]_n$– продукт полімеризації етилену. Поліетилен – це термопластичний полімер білого кольору. Структура та властивості поліетилену визначаються способами його отримання. Середньомасова молекулярна маса найпоширеніших марок 30-800 тис. залежно від способу отримання.

Поліетилен низької щільності (910 - 925 кг/м^3) - LDPE, PE-LD (low density) виготовляється при високому тиску, тому його називають поліетиленом високого тиску – ПЕВТ.

Поліетилен високої щільності, також званий поліетиленом низького тиску – ПЕНТ (941 – 965 кг/м^3) – HDPE, PE-HD (high density) має принципово більш високу міцність і жорсткість, але дещо меншу ударну в'язкість ніж ПЕВТ.

Середнє за властивостями положення займає поліетилен середньої щільності або середнього тиску MDPE або лінійний поліетилен низької щільності - ЛПЕНЩ, LLDPE або PELLD (926 - 940 кг/м³).

Температура плавлення поліетилену: ПЕВТ від 103°С до 110°С, ПЕНТ від 120°С до 135°С, ПЕСТ від 128°С до 130°С.

Температура крихкості: ПЕВТ від -120 °С до -80 °С, ПЕНТ від -150 °С до -70 °С, ПЕСТ від -140 °С до -70 °С.

Точка кипіння ПЕ - розкладається до досягнення точки кипіння. При температурі вище 290°С відбувається термічна деструкція, при 475°С – піроліз з утворенням воскоподібної речовини та газоподібних продуктів (н-аланів, н-алкенів та дієнів).

Недоліки поліетилену: низька теплопровідність, високий коефіцієнт лінійного розширення, недостатня стійкість до УФ-випромінювання, схильність до деформації при тривалому впливі статичних навантажень.

Поліпропілен $[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$ – продукт полімеризації пропілену, твердий термопластичний полімер білого кольору із щільністю 910 кг/м^3, температурою розм'якшення 140°С та температурою плавлення 160°С-170°С. Температура склування від -20 до -10°С. Точка кипіння ПП не досягається (розкладається). Термічна деструкція починається за температури 300°С. Поліпропілен випускається стабілізованим, пофарбованим та не пофарбованим.

Карбонат кальцію – порошок білого кольору із щільністю 2,7-2,95 г/см³. Температура плавлення: при нагріванні $CaCO_3$ розкладається без плавлення на CO_2 та CaO. Точка кипіння не досягається (розкладається) [1].

Мінералонаповнені концентрати карбонату кальцію на основі поліетилену та поліпропілену виготовляються шляхом змішування карбонату кальцію ($CaCO_3$) 75% - 85%, смоли-носія ПЕ або ПП та інших необхідних добавок, для покращення властивостей полімерного компаунду, за допомогою 2-х шнекового екструдера з формуючою головкою при швидкості обертання головного приводу 100÷250 об/хв і Т=230-270ºС.

Полімери, які були використані у даній роботі: лінійний поліетилен низької щільності SABIC® LLDPE 319BJ, він має щільність 0,916 - 0,920 г/см^3 та індекс плинності розплаву 3,0 г/10хв (190 °С/2,16 кгс) та гомополімер пропілену HIPOLEN MA-21, який має індекс плинності розплаву (230 °С/2,16 кгс) 30,0 г/10 хв. Слід зауважити, що для виробництва концентрату був використаний не чистий поліпропілен, а його суміш з поліетиленом у dslcjnrjdjve співвідношенні ПП : ПЕ = 50 : 50 (за масою), яка має індекс плинності розплаву (190 °С/2,16 кгс) 4,6 г/10 хв.

Плинність – це найважливіша технологічна характеристика полімерних матеріалів. Плинність - здатність полімерних матеріалів до в'язкої течії під дією тепла і тиску. Плинність чисельно дорівнює зворотній величині в'язкості. Найбільш повна оцінка плинності може бути дана з використанням реологічних рівнянь, але на практиці для оцінки міри плинності термопластів користуються показником плинності розплаву (ППР), вимірюваний методом капілярної віскозиметрії при стандартних умовах в екструзійному пластометрі.

Показник плинності розплаву - є порівняльною характеристикою, за якою проводиться попередній вибір методу переробки термопластів. Проте слід зазначити, що значення ППР для різних термопластів не завжди можна порівняти між собою, оскільки визначення проводиться при різних температурах і тисках [20-21].

Визначення ППР мінералонаповнених концентратів проводили згідно з ISO 1133-1 на капілярному віскозиметрі постійного тиску при температурі (190 ± 0,5)°С і масі навантаження 2,16 кг [22].

Вимірювання ППР проводилось на установці ІІРТ-А 5І1.550.022, яка призначена для визначення показника плинності і термостабільності розплаву термопластів, що знаходяться у вихідному стані у вигляді порошку або гранул. Принцип дії установки заснований на вимірі швидкості витікання розплаву через калібрувальний капіляр при певному тиску і температурі. Необхідна для випробування термопласту температура створюється в термостаті електричним нагрівачем і підтримується із заданою точністю за допомогою автоматичного регулятора температури. Необхідний тиск на матеріал, що випробовується, створюється за допомогою поршня з вантажем. Для випробування різних термопластів у комплекті установки передбачено набір вантажів.

Розрахунок показника плинності розплаву ППР визначають за формулою:

$$\text{ППР} = \frac{42{,}58 \cdot p \cdot h}{\tau} \quad (\text{г/10хв}),$$

де: 42,58 - перерахунковий коефіцієнт, визначений як добуток 600 на середнє значення площі поршня та каналу екструзійної камери;

p - густина матеріалу при температурі випробування, г/см^3;

h – величина переміщення поршня, мм;

τ - час проходження поршнем відрізка, с.

За результат випробування приймають середнє арифметичне двох визначень на трьох відрізках матеріалу, розбіжність по масі між якими не повинна перевищувати ±5%.

Дані випробувань наведені на рис. 1.

Концентрат – це високонаповнена композиція призначена для змішування з основною сировиною перед переробкою, має високий ступінь наповнення, що може сягати понад 80 % мас., не придатна зазвичай до переробки у чистому вигляді [23]. Оскільки передвачається виготовлення високонаповнених концентратів, то був обраний інтервал вмісту наповнювача від 70 до 90 % мас. Збільшення кількості наповнювача понад 90% унеможливлює процес наповнення полімерів через занадто високу в`зкість концентрату та не можливість рівномірного розподілу наповнювача в полімері.

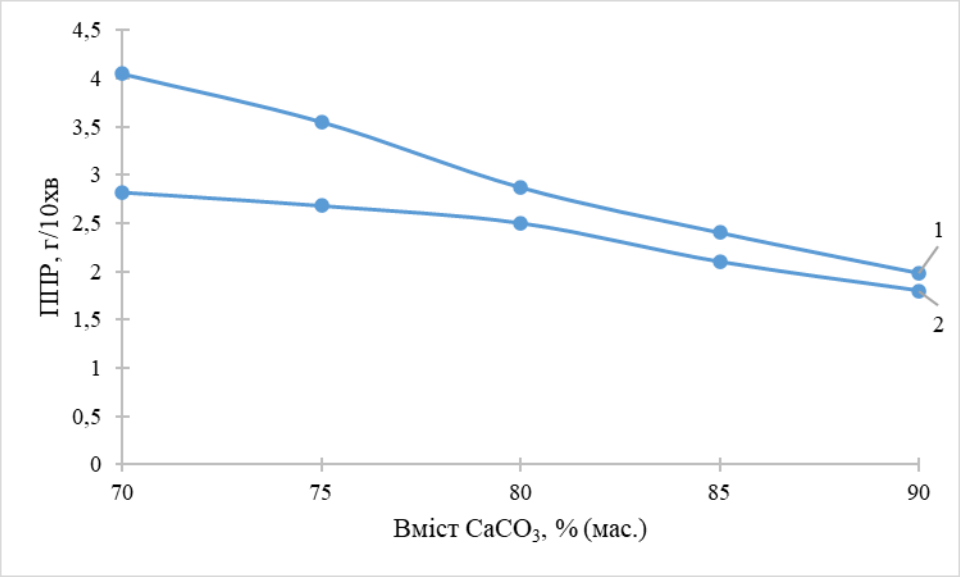

Рисунок 1 - Залежність ППР мінералонаповнених концентратів від вмісту карбонату кальцію (1 – поліетилен, 2 – поліпропілен + поліетилен)

З даних рис. 1 видно, що додавання $CaCO_3$ знижує показник плинності розплаву. Причому у випадку суміші поліпропінену та поліетилену спостерігається більш суттєве зниження ППР. Так при вмісті наповнювача 70% ППР складає 4,05 г/10хв, а при 90% вже 1,98 г/10хв, тоді як зменшення ППР поліетилену протікає більш повільно і складає при 70% наповнювача 2,82 г/10хв, а при 90% - 1,8 г/10хв. Початкові значення ПТР не наповнених полімерів в умовах експерименту складали 3,0 г/10хв для поліетилену, та 4,6 г/10хв – для суміші попіпропілену і поліетилену. Тобто, з додаванням 70% мас. $CaCO_3$, ППР для поліетилену зменшився приблизно на 9 % від початкової величини, а для попіпропілену і поліетилену таке зниження майже вдвічі вище і складає майже 12%. Для більшого вмісту наповнювача - 90% $CaCO_3$ за вагою, зниження становило відповідно 40 і 57%. Таке зменшення ППР може полегшити лиття під тиском виробів і може призвести до зменшення енергоспоживання процесу формування. Однак, при підвищенні концентрації мінерального наповнювача вище 80% значно ускладнюється переробка на екструдері без допоміжних добавок. Виникають локальні перегріви, збільшуються напруги зсуву, що може призводити до деструкції полімерних ланцюгів. При концентрації мінерального наповнювача вище 85% спостерігається погіршення дисперсії мінеральних частинок, флуктуації щільності в гранулах готового концентрату, підвищення гігроскопічності, крихкість і, як наслідок, посилення пилу при подальшій переробці. Також варто відзначити, що цільовий споживач вводить концентрат в полімерну матрицю, яка, переважно, не містить мінералів, а отже, має щільність більш ніж в два рази менше, що може призводити до розшарування суміші в результаті транспортування технологічними трубопроводами і вузлами машин, а також дефекти структури виробів при литті під тиском, інклюзії мінералу на поверхні полімерних труб, високу обривність плівок. Також, якщо споживач використовує обладнання з конфігураціями шнека, які не призначені для змішування висококонцентрованих крейдових компаундів, то це значно ускладнює отримання якісних виробів.

При концентрації нижче 70% єдина проблема – висока собівартість продукту. Отже, рекомендуємий діапазон додовання $CaCO_3$ до складу концентрату 75-80%.

Висновки. Полімерна промисловість завжди намагається знизити витрати на виробництво, досягається це зазвичай введенням неорганічних наповнювачів, недоліком застосування яких є не рівномірний розподіл у полімерній матриці, що позначається на якості виробів. Тому альтернативою може бути використання високонаповнених гранульованих концентратів на основі поліетилену або поліпропілену та карбонату кальцію. Завдяки надтонкій наночастинці карбонату кальцію, від є відмінно сумісним з поліолефіновою смолою, та може ефективно покращувати або регулювати твердість, жорсткість та міцність виробів. Завдяки використанню мінералонаповнених концентратів покращуються характеристики обробки, реологічні властивості, розмірна стабільність, термостійкість, $CaCO_3$ має підсилюючий ефект, може замінити дорогий склад полімерного матеріалу, тим самим знижуючи собівартість продукції, підвищуючи конкурентоспроможність на ринку. Крім того, зниження частки полімерної фази у загальній масі полімерної композиції є позитивним кроком при вирішення питання утилізації полімерних відходів.

Література

1. Курта С.А. Наповнювачі - синтез, властивості та використання: навчальний посібник. Івано-Франківськ: Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2012, 302 с. ISBN 978-966-640-337-0.
2. Rothon, R. Particulate-filled polymer composites. iSmithers Rapra Publishing. 2003. 527 p.
3. Ивашоков Д. В., Фридман М. Л. Полипропилен (свойства и применение). М., «Химия», 1974. 272 с.
4. Shenoy, A. V. Preparation of filled polymer systems. In: Rheology of Filled Polymer Systems. Springer, Dordrecht. 1999.
5. Пахаренко В. А. Наполненные термопласты : справочник / В. А. Пахаренко, В. Г. Зверлин, Е. М. Кириенко; под общ. ред. акад. Ю. С. Липатова. К.: Техніка, 1986. 182 с.
6. Pukánszky, B. Mineral Filled Polymers. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001. P. 5680–5683.
7. Wang Q., Chen H., Liu Y. LDPE-g-MAH Prepared Though Solid-Phase Mechanochemistry and Its Compatibilizing Effects on HDPE/CaCO3, Polymer Plastics Technology and Engineering, 2002. 41(2). P. 215-228.
8. Premphet-Sirisinha K., Preechachon I. Changes in Morphology and Properties by Grafting Reaction in PP/EOR/CaCO3 Ternary Composites, Journal of Applied Polymer Science, 2003. 89. P. 3557-3562.
9. Sahnoune F., Lopez J.m., and Crespy A. Improvement of the Mechanical Properties of an HDPE/PS blend by Compatibilization and Incorporation CaCO3, Polymer Engineering and Science, 2003. 43. P. 647-660.
10. Sangmin Kwon, Kwang J Kim, Hyun Kim, Patit P Kundu, Tae J Kim, Young K Lee, Byung H Lee, Soonja Choe. Tensile property and interfacial dewetting in the calcite filled HDPE, LDPE, and LLDPE composites. Polymer. Volume 43, Issue 25, 2002, P. 6901-6909. DOI: https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00399-3/
11. Rabeh H. Elleithy, Ilias Ali, Muhammad Alhaj Ali, S. M. Al-Zahrani. High density polyethylene/micro calcium carbonate composites: A study of the morphological, thermal, and viscoelastic properties. Journal of Applied Polymer Science. Volume 117, Issue 4, 2010, P. 2413-2421. DOI: https://doi.org/10.1002/app.32142.
12. D. Eirasa, L.A. Pessan. Mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. Mater. Res., 2009. 12 (4). P. 517-522, DOI: 10.1590/S1516-14392009000400023.
13. T. Thenepalli, A.Y. Jun, C. Han, C. Ramakrishna, J.W. Ahn. A strategy of precipitated calcium carbonate (CaCO3) fillers for enhancing the mechanical properties of polypropylene polymers. Kor. J. Chem. Eng., 2015. 32 (6). P. 1009-1022, DOI: 10.1007/S11814-015-0057-3/METRICS.
14. K. Yang, Q. Yang, G. Li, Y. Sun, D. Feng. Morphology and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. Mater. Lett., 2006. 60 (6). P. 805-809, DOI: 10.1016/J.MATLET.2005.10.020/
15. T.D. Lam, T.V. Hoang, D.T. Quang, J.S. Kim. Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of CaCO3/polypropylene nanocomposites. Mater. Sci. Eng., A, 2009. 501 (1–2). P. 87-93, DOI: 10.1016/J.MSEA.2008.09.060.
16. A. Lazzeri, Y.S. Thio, R.E. Cohen. Volume strain measurements on CACO3/polypropylene particulate composites: the effect of particle size. J. Appl. Polym. Sci., 2004. 91 (2). P. 925-935, DOI: 10.1002/APP.13268.
17. S.M. Zebarjad, M. Tahani, S.A. Sajjadi. Influence of filler particles on deformation and fracture mechanism of isotactic polypropylene. J. Mater. Process. Technol., 2004. 155 (1–3). P. 1459-1464, DOI: 10.1016/J.JMATPROTEC.2004.04.187–156.
18. S. Karamipour, H. Ebadi-Dehaghani, D. Ashouri, S. Mousavian. Effect of nano-CaCO3 on rheological and dynamic mechanical properties of polypropylene: experiments and models. Polym. Test., 2011. 30 (1). P. 110-117, DOI: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2010.10.009.
19. І. О. Савченко, В. Г. Сиромятніков."Промислові полімери" та "Основи технології виробництва полімерних матеріалів": навчальний посібник – К. : Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2012. 112 с.
20. М. П. Швед, А. Р. Степанюк. Дослідження реологічних властивостей розплавів полімерів. Видавництво КПІ ім. Ігоря Сікорського"; Київ: НТУУ „КПІ", 2017. 23с.
21. Теплофизические и реологические характеристики полимеров: справочник / под ред. Ю. С. Липатова. К.: Наук. думка, 1977. 244 с.
22. ДСТУ EN ISO 1133-1:2022 Пластмаси. Визначення швидкості масової течії розплаву (MFR) і об'ємної швидкості течії розплаву (MVR) термопластів. Частина 1. Стандартний метод (EN ISO 1133-1:2011, IDT; ISO 1133-1:2011, IDT). https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=108594
23. R. Manickam, R. Lakshmi, N. Srinivasan, N. Kumar, D. Vasanth, B. Devarajan. Influence of filler material on properties of fiber-reinforced polymer composites: A review. Polymers. 2022. Vol. 22, no. 1. P. 898–916.

References

1. Kurta S.A. Fillers - synthesis, properties and use: a textbook. Ivano-Frankivsk: Publishing House of the Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2012, 302 p. ISBN 978-966-640-337-0.
2. Rothon, R. Particulate-filled polymer composites. iSmithers Rapra Publishing. 2003. 527 p.

3. Ivashkov D. V., Fridman M. L. Polypropylene (properties and application). M., "Khimiya", 1974. 272 p.
4. Shenoy, A. V. Preparation of filled polymer systems. In: Rheology of Filled Polymer Systems. Springer, Dordrecht. 1999.
5. Pakharenko V. A. Filled thermoplastics: reference book / V. A. Pakharenko, V. G. Zverlin, E. M. Kyryenko; under the municipality ed. Acad. Yu. S. Lipatova. K.: Technika, 1986. 182 p.
6. Pukánszky, B. Mineral Filled Polymers. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001. P. 5680–5683.
7. Wang Q., Chen H., Liu Y. LDPE-g-MAH Prepared Through Solid-Phase Mechanochemistry and Its Compatibilizing Effects on HDPE/CaCO3, Polymer Plastics Technology and Engineering, 2002. 41(2). P. 215-228.
8. Premphet-Sirisinha K., Preechachon I. Changes in Morphology and Properties by Grafting Reaction in PP/EOR/CaCO3 Ternary Composites, Journal of Applied Polymer Science, 2003. 89. P. 3557-3562.
9. Sahnoune F., Lopez J.m., and Crespy A. Improvement of the Mechanical Properties of an HDPE/PS blend by Compatibilization and Incorporation CaCO3, Polymer Engineering and Science, 2003. 43. P. 647-660.
10. Sangmin Kwon, Kwang J Kim, Hyun Kim, Patit P Kundu, Tae J Kim, Young K Lee, Byung H Lee, Soonja Choe. Tensile property and interfacial dewetting in the calcite filled HDPE, LDPE, and LLDPE composites. Polymer. Volume 43, Issue 25, 2002, P. 6901-6909. DOI: https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00399-3/
11. Rabeh H. Elleithy, Ilias Ali, Muhammad Alhaj Ali, S. M. Al-Zahrani. High density polyethylene/micro calcium carbonate composites: A study of the morphological, thermal, and viscoelastic properties. Journal of Applied Polymer Science. Volume 117, Issue 4, 2010, P. 2413-2421. DOI: https://doi.org/10.1002/app.32142.
12. D. Eirasa, L.A. Pessan. Mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. Mater. Res., 2009. 12 (4). P. 517-522, DOI: 10.1590/S1516-14392009000400023.
13. T. Thenepalli, A.Y. Jun, C. Han, C. Ramakrishna, J.W. Ahn. A strategy of precipitated calcium carbonate (CaCO3) fillers for enhancing the mechanical properties of polypropylene polymers. Cor. J. Chem. Eng., 2015. 32 (6). P. 1009-1022, DOI: 10.1007/S11814-015-0057-3/METRICS.
14. K. Yang, Q. Yang, G. Li, Y. Sun, D. Feng. Morphology and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. Mater. Lett., 2006. 60 (6). P. 805-809, DOI: 10.1016/J.MATLET.2005.10.020/
15. T.D. Lam, T.V. Hoang, D.T. Quang, J.S. Kim. Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of CaCO3/polypropylene nanocomposites. Mater. Sci. Eng., A, 2009. 501 (1–2). P. 87-93, DOI: 10.1016/J.MSEA.2008.09.060.
16. A. Lazzeri, Y.S. Thio, R.E. Cohen. Volume strain measurements on CACO3/polypropylene particulate composites: the effect of particle size. J. Appl. Polym. Sci., 2004. 91 (2). P. 925-935, DOI: 10.1002/APP.13268.
17. S.M. Zebarjad, M. Tahani, S.A. Sajjadi Influence of filler particles on deformation and fracture mechanism of isotactic polypropylene. J. Mater. Process. Technol., 2004. 155 (1–3). P. 1459-1464, DOI: 10.1016/J.JMATPROTEC.2004.04.187–156.
18. S. Karamipour, H. Ebadi-Dehaghani, D. Ashouri, S. Mousavian. Effect of nano-CaCO3 on rheological and dynamic mechanical properties of polypropylene: experiments and models. Polym. Test., 2011. 30 (1). P. 110-117, DOI: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2010.10.009.
19. I. O. Savchenko, V. G. Syromyatnikov. "Industrial polymers" and "Fundamentals of polymer materials production technology": a textbook - Kyiv: Publishing and printing center "Kyiv University", 2012. 112 p.
20. M. P. Shved, A. R. Stepaniuk. Research of rheological properties of polymer melts. Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute Publishing House; Kyiv: NTUU "KPI", 2017. 23 p.
21. Thermophysical and rheological characteristics of polymers: a reference book / edited by Yu. S. Lipatov. Kyiv: Nauk. Dumka, 1977. 244 p.
22. DSTU EN ISO 1133-1:2022 Plastics. Determination of melt mass flow rate (MFR) and melt volume flow rate (MVR) of thermoplastics. Part 1. Standard method (EN ISO 1133-1:2011, IDT; ISO 1133-1:2011, IDT). https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=108594
23. R. Manickam, R. Lakshmi, N. Srinivasan, N. Kumar, D. Vasanth, B. Devarajan. Influence of filler material on properties of fiber-reinforced polymer composites: A review. Polymers. 2022. Vol. 22, no. 1. P. 898–916.

The set of physical and mechanical properties possessed by individual homopolymers, in particular, polymers of alpha-olefins, does not always satisfy modern requirements imposed on polymeric materials. One of the ways to improve the parameters of polyolefins is their physical modification by introducing various fillers. The use of fillers is the most widely used method of modifying the properties of polyethylene and polypropylene, allowing to increase the strength, hardness, rigidity, heat resistance, frost resistance and other properties important when using polymers as structural materials. Calcium carbonate ranks among the first in terms of consumption as a filler for plastics. However, there are difficulties in introducing powdered $CaCO_3$ directly during the formation of products due to the difficulty of uniformly distributing the filler in the polymer matrix, which affects the quality of the products. Therefore, such a filler should be introduced in the form of a highly filled granular concentrate. Such mineral-filled polymers are used as a chalk additive to film, blown and cast grades of polyethylene and polypropylene, and are not used independently in the production of parts and products. Chalk concentrates are designed to improve the characteristics of polyethylene and polypropylene products, which effectively replace a significant part of the petrochemical component. These concentrates are introduced during the production of polymer

products, ensuring uniform distribution of fillers in the polymer matrix, which leads to a homogeneous and final high-quality product. However, it is known that the introduction of mineral fillers significantly changes the rheological properties of the composite, so the main rheological indicator of thermoplastics - the melt flow rate (MFR) - should be controlled during their production. The work established that the addition of $CaCO_3$ significantly reduces the LPR. Moreover, with the addition of 70% by weight of $CaCO_3$, the LPR for polyethylene decreased by about 9% of the initial value, and for polypropylene and polyethylene such a decrease is almost twice as high and amounts to almost 12%. For a higher filler content - 90% $CaCO_3$ by weight, the decrease was 40 and 57%, respectively. Such a decrease in LPR can facilitate injection molding of products and can lead to a decrease in the energy consumption of the molding process. However, with an increase in the concentration of mineral filler above 80%, processing on an extruder without auxiliary additives becomes significantly more difficult. Local overheating occurs, bias stresses increase, which can lead to the destruction of polymer chains. With a concentration of mineral filler above 85%, deterioration in the dispersion of mineral particles, density fluctuations in the granules of the finished concentrate, an increase in hygroscopicity, brittleness and, as a result, increased dusting during subsequent processing are observed. The recommended range for adding $CaCO_3$ to the concentrate stock is 75-80%. Thanks to the use of such mineral-filled concentrates, the processing characteristics, rheological properties, dimensional stability, heat resistance of products are improved, $CaCO_3$ has a reinforcing effect, can replace the expensive composition of the polymer material, thereby reducing the cost of production and increasing competitiveness in the market. In addition, reducing the proportion of the polymer phase in the total mass of the polymer composition is a positive step in solving the issue of recycling polymer waste.

Римар Т. Е. – професор кафедри хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля;

Ворох А. О. – доцент кафедри ЗАтаПТМ Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля;

Зайченко В. І. - аспірант кафедри хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.

Стаття надійшла до редакції: 03.07.2025 р.
Стаття прийнята до друку: 02.10.2025 р.
Стаття опублікована: 09.12.2025 р.