

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный
исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова Российской
академии наук (ФИЦ ХФ РАН)

На правах рукописи

Гостев Сергей Сергеевич

**РЕАКТОРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНОМ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ:
СИНТЕЗ НА МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ И ПОСТ-МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ, МОРФОЛОГИЯ, СВОЙСТВА.**

Специальность 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Ушакова Т.М.

Москва – 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Сверхвысокомолекулярный полиэтилен: морфология, свойства, области применения	10
1.1.1 Катализаторы для получения СВМПЭ	10
1.1.2 Способы переработки СВМПЭ	20
1.1.3 Применение СВМПЭ	23
1.2 Модификация свойств СВМПЭ	25
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	39
2.1 Описание установки	39
2.2 Реактивы	40
2.3 Методика формирования комплексов металлоцен/МАО, пост-металлоцен/МАО	42
2.4 Методики проведения полимеризации этилена	42
2.4.1 Одностадийная полимеризация этилена	42
2.4.2 Двухстадийная последовательная полимеризация этилена	43
2.4.3 Одностадийная полимеризация этилена с использованием тандем катализатора	44
2.5 Исследование структуры и свойств синтезированных полимерных материалов	45
2.5.1 Определение молекулярно-массовых характеристик СВМПЭ и НМПЭ	45
2.5.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)	46
2.5.3 Динамический механический анализ	46
2.5.4 Сканирующая электронная микроскопия	47
2.5.5 Определение деформационно-прочностных характеристик материалов	47
2.5.6 ИК-Фурье спектроскопия	48
2.5.7 Показатели текучести расплава (ПТР)	48
2.5.8 Метод рентгеновской дифракции в больших углах	48

ГЛАВА 3. РЕАКТОРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СВМПЭ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЭВП, ПОЛУЧЕННЫЕ В ДВУХСТАДИЙНОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА	50
3.1 Влияние температуры полимеризации на активность катализатора рац- $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ и молекулярно-массовые характеристики образующегося ПЭВП	50
3.2 Синтез полимер-полимерных композиций на основе СВМПЭ и НМПЭ в процессе двухстадийной полимеризации этилена на катализаторе рац- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$	56
3.3 Исследование морфологии частиц насцентных полимер-полимерных композиций, полученных в двухстадийной полимеризации этилена	62
3.4 Исследование морфологии полимер-полимерных композиций на основе СВМПЭ и ПЭ-160 и их компонентов методом ДСК	64
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 3.....	67
ГЛАВА 4. ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СВМПЭ И НМПЭ, ПОЛУЧЕННЫЕ В ОДНОСТАДИЙНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ТАНДЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ.....	68
4.1 Полимеризация этилена с катализатором на основе (бис)иминопиридилного комплекса железа ($2,6\text{-}[2,4,6\text{-}((\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NCCCH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2$).....	68
4.2 Синтез полимерных композиций на основе СВМПЭ и ПЭ-48 в одностадийной полимеризации этилена на тандем катализаторе.....	71
4.3 Исследование морфологии насцентных частиц реакторных полимерных смесей ПЭ-48/СВМПЭ, полученных в одностадийной полимеризации этилена на тандем катализаторе, методом СЭМ	74
4.4 Исследование полимер-полимерных композиций на основе СВМПЭ и ПЭ-48 и их компонентов методом ДСК.....	77
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 4.....	80
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ФРАКЦИИ НА МОРФОЛОГИЮ, ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ	

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАКТОРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СВМПЭ.....	81
5.1 Влияние содержания ПЭВП различной молекулярной массы на морфологию полимерных композиций на основе СВМПЭ.....	81
5.1.1 Исследование морфологии реакторных полимерных композиций ПЭ-48/СВМПЭ методом РСА в широких углах	87
5.2 Вязкоупругие свойства реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ и ПЭВП различной молекулярной массы	89
5.2.1 Влияние молекулярной массы фракции ПЭВП на динамические механические свойства реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ.....	90
5.2.2 α -Релаксационные процессы в реакторных полимерных композициях на основе СВМПЭ и ПЭВП различной молекулярной массы.....	94
5.2.3 β -Релаксационные процессы в реакторных полимерных композициях на основе СВМПЭ, включающих ПЭВП различной молекулярной массы и сополимеры этилена с гексеном-1 различного состава.....	96
5.3 Деформационно-прочностные свойства реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ и НМПЭ различной молекулярной массы.....	104
5.3.1 Влияние содержания НМПЭ различной молекулярной массы на поведение реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ в области упругих деформаций.....	105
5.3.2 Предельные деформационно-прочностные характеристики РПК.....	109
5.4 Влияние содержания НМПЭ различной молекулярной массы на показатели текучести расплава РПК	113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 5.....	116
ВЫВОДЫ	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	119

ВВЕДЕНИЕ

Уникальность химии полиолефинов и связанных с ними процессов их производства заключается в возможности создания широкого спектра материалов путем выбора катализаторов, активаторов, мономеров, типов реакторов и условий реакции. Среди различных классов полиолефинов полиэтилен является одним из наиболее широко используемых полимеров. На сегодняшний день емкость мирового рынка полиэтилена превышает 100 млн тонн [1]. Значительную часть объема выпуска этого полиолефина составляет полиэтилен высокой плотности, который производится в процессе каталитической полимеризации этилена при низком давлении. Этот материал классифицируется по плотности, молекулярной массе, показателю текучести расплава (ПТР) и др. Эти характеристики являются важными для определения методов переработки в изделия и выбора областей применения ПЭВП.

Среди промышленных марок ПЭВП одним из наиболее перспективных является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), который относится к новому классу высокоэффективных специальных полимеров с уникальным набором свойств и областей применения [2, 3]. Это линейный полиэтилен, состоящий из чрезвычайно длинных цепей с молекулярной массой $\geq 1 \times 10^6$ [2, 4, 5]. СВМПЭ характеризуется высокими прочностными и ударными свойствами, низкими коэффициентом трения и скоростью изнашивания, биосовместимостью, химической инертностью, стойкостью к растворителям и др.

Эти свойства обеспечиваются надмолекулярной структурой СВМПЭ, которая отличается от надмолекулярной структуры полиэтилена высокой плотности с более низкой молекулярной массой (НМПЭ) [2]. Длинные линейные молекулярные цепи СВМПЭ включаются в отдельные ламели в кристаллической фазе и соединяют их проходными частями цепей, находящимися в аморфной фазе материала. Из-за обширного переплетения полимерных цепей СВМПЭ обладает низкой степенью кристалличности, а также высокой вязкостью расплава и не может быть переработан в изделия по технологиям, обычно применяемым для термопластов [2, 6]. Для его переработки требуются особые методы, такие как

плунжерная экструзия, спекание и др. [7, 8], при которых образуется большое количество дефектов в изделиях. В связи с развитием новых технологий и расширением сфер применения СВМПЭ возрастают требования к изделиям из этого материала. Поэтому важной задачей является исследование возможностей повышения как технологических, так и эксплуатационных свойств СВМПЭ.

Традиционным методом улучшения перерабатываемости СВМПЭ является создание на его основе смесей с широким бимодальным молекулярно-массовым распределением, введением в его матрицу полиолефинов с высокими показателями текучести расплава, например полиэтилена низкой плотности или линейного полиэтилена низкой плотности. Использование ПЭВП со средней или низкой молекулярной массой в качестве компонентов полимерных композиций на основе СВМПЭ является актуальным и перспективным не только благодаря повышенной текучести. Схожесть структур молекулярных цепей полиэтиленов повышает возможность их взаимной совместимости на границе раздела фаз [9–12]. В то же время большое расхождение в вязкости расплавов СВМПЭ и модифицирующих полиолефинов является причиной того, что традиционный метод механического смешивания в расплаве приводит к получению плохо диспергированных смесей уже при содержании фракции СВМПЭ ≥ 10 мас.% [6, 13].

Для получения полимерных композиций на основе СВМПЭ наиболее эффективными являются «реакторные» методы, позволяющие вводить в его матрицу полиолефиновые фракции непосредственно в процессе гомо- и сополимеризации этилена с высшими α -олефинами на металлоорганических катализаторах. К ним относятся двухстадийные процессы полимеризации с применением на каждой стадии одной и той же каталитической системы. В этом методе условия каждой стадии обеспечивают получение фракций реакторных полимерных композиций (РПК) с желаемыми свойствами [14–16]. Другим подходом к созданию полимерных композиций непосредственно в процессе синтеза является одностадийная полимеризация в присутствии комбинации двух и более катализаторов разного типа. Каждый компонент каталитической системы

обеспечивает образование полимера со свойствами, определяемыми составом и структурой этого катализатора [6, 17].

К настоящему времени достигнуты большие успехи в области каталитической полимеризации олефинов на металлоорганических катализаторах новых поколений металлоценовых, пост-металлоценовых, феноксиминовых комплексов переходных металлов. Активность этих катализаторов, молекулярная масса и микроструктура полимерных продуктов определяется составом и структурой прекатализатора, природой металла, лигандов и заместителей в них [18–20]. Исследования в области создания новых полимерных материалов, в том числе полимерных композиций на основе СВМПЭ непосредственно в процессе синтеза в присутствии новых катализаторов или комбинаций из этих каталитических систем является перспективным и актуальным как с научной, так и практической точек зрения. Установление связи между структурой и комплексом свойств РПК также является важной и актуальной задачей, решение которой необходимо для создания на основе СВМПЭ новых полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными и технологическими свойствами.

Целью настоящей работы является создание полимер-полимерных композиций сверхвысокомолекулярного полиэтилена с низкомолекулярным ПЭВП (НМПЭ) различной молекулярной массы в двухстадийных и одностадийных процессах полимеризации этилена на металлоценовом и пост-металлоценовом катализаторах, установление связи морфологии и комплекса свойств композиций СВМПЭ/НМПЭ с молекулярной массой, физико-механическими свойствами и содержанием фракции НМПЭ для направленного регулирования эксплуатационных и технологических характеристик материала.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

- исследовать особенности двухстадийных процессов полимеризации этилена на цирконоценовом катализаторе $\text{rac-Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ при различных условиях проведения отдельных стадий, на которых происходит формирование

фракций СВМПЭ и НМПЭ. Синтезировать две серии РПК, различающихся порядком формирования полимерных фракций (СВМПЭ/НМПЭ, НМПЭ/СВМПЭ) с варьированным в широких пределах содержанием НМПЭ;

- исследовать полимеризацию этилена на (бис)иминопиридильном комплексе железа, активированном метилалюмоксаном 2,6-[2,4,6-((CH₃)₃C₆H₂NCCH₃)₂C₅H₃N]FeCl₂/MAO (Fe/MAO) в условиях, обеспечивающих получение СВМПЭ в полимеризации на рац-Me₂SiInd₂ZrCl₂/MAO (Zr/MAO) катализаторе, определить структуру и молекулярно-массовые характеристики образующегося ПЭВП с целью выяснения возможности применения указанной каталитической системы в качестве компонента тандем катализатора для синтеза композиций СВМПЭ/НМПЭ;

- изучить особенности одностадийной полимеризации этилена на тандем катализаторе, состоящем из металлоценового и пост-металлоценового катализаторов (Zr/MAO + Fe/MAO), приводящих к формированию соответственно фракций СВМПЭ и НМПЭ; синтезировать реакторные композиции СВМПЭ с различным содержанием фракции НМПЭ;

- изучить морфологию, деформационно-прочностные, динамические механические и реологические свойства синтезированных РПК в зависимости от способа получения, а также молекулярной массы, физико-механических характеристик и содержания фракции НМПЭ.

Научная новизна работы

Научная новизна определяется комплексом впервые выполненных исследований. Впервые для получения новых полимер-полимерных композиций на основе СВМПЭ и низкомолекулярного полиэтилена с заданной молекулярной массой и физико-механическими свойствами использованы «реакторные» методы, двухстадийная и одностадийная полимеризации этилена на металлоценовом и пост-металлоценовом катализаторах.

Впервые в результате комплексного исследования установлена связь между морфологией, деформационно-прочностными, динамическими механическими и

реологическими свойствами реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ и характеристиками фракции низкомолекулярного полиэтилена (содержанием, молекулярной массой, физико-механическими свойствами).

Практическая значимость работы

Практическая значимость диссертационной работы обусловлена полученными результатами: разработанные реакторные композиции на основе СВМПЭ и НМПЭ с улучшенными относительно СВМПЭ эксплуатационными и технологическими свойствами обладают прочностью, не уступающей прочности немодифицированного СВМПЭ, и превосходят его по величине механического и динамического механического модулей упругости, относительного удлинения при разрыве, характеризуются показателями текучести расплава, позволяющими перерабатывать материал не только спеканием и прессованием, но и более высокопроизводительными методами. Высокие деформационно-прочностные свойства полученных РПК и возможность переработки в изделия по технологиям, обычно применяемым для термопластов, позволит намного расширить области применения СВМПЭ в машиностроении, химической промышленности, гальванотехнике, электронике и других отраслях промышленности в качестве устройств и деталей.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Сверхвысокомолекулярный полиэтилен: морфология, свойства, области применения

Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) – это целый набор полиэтиленовых материалов, полученных в процессе каталитической полимеризации этилена, различающихся по молекулярной массе, морфологии, механическим и реологическим свойствам, которые определяют методы их переработки и области применения. Среди промышленных марок ПЭВП одним из наиболее перспективных является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Это линейный полиэтилен, состоящий из чрезвычайно длинных цепей с молекулярной массой $\geq 1 \times 10^6$ [2, 4, 5]. Важными характеристиками СВМПЭ являются средневесовая молекулярная масса M_w , ширина молекулярно-массового распределения ММР, температура плавления, степень кристалличности. СВМПЭ относится к классу высокоэффективных специальных полимеров с уникальным набором свойств и областей применения. Он характеризуется высокими прочностными и ударными свойствами, низкими коэффициентом трения и скоростью изнашивания, биосовместимостью, химической инертностью, стойкостью к растворителям и т. д. [2, 3, 21].

1.1.1 Катализаторы для получения СВМПЭ

Синтез сверхвысокомолекулярного полиэтилена является весьма сложной задачей. Его получение требует либо увеличения скорости роста полимерной цепи, либо снижения скоростей переноса полимерной цепи с участием активатора (алюминийалкила, алкилалюмоксана), мономера, а также реакции β -элиминирования водорода, либо того и другого. Таким образом, образование СВМПЭ в процессе полимеризации этилена определяется отношением скорости реакции роста к сумме скоростей реакций ограничения полимерной цепи. Важную роль в установлении оптимального для образования СВМПЭ соотношения между

скоростями конкурирующих реакций играют природа соединения переходного металла и активатора, а также условия реакции полимеризации.

К реакциям ограничения роста полимерной цепи относятся следующие:

- перенос β -водорода на металлический центр (мономолекулярный перенос) с образованием связи переходный металл – углерод) [22–24]. Металлоценовые и постметаллоценовые катализаторы легко подвергаются переносу β -гидрида с образованием гидридов металлов и олефинов [25–27].

- перенос β -H на мономер (бимолекулярный перенос β -водорода). Эта бимолекулярная реакция происходит после координации олефина, и, следовательно, этот путь следует кинетике первого порядка по концентрации мономера. Этот механизм передачи цепи наблюдается преимущественно для катализаторов, состоящих из ранних переходных металлов, т. е. комплексов металлов IV группы [26].

- передача цепи на алюминий (на активатор), которую можно рассматривать как реакцию транс-алкилирования. Растущие полимерные цепи переходят от активного каталитического центра к активатору на основе алкила алюминия, образуя полимерную цепь, в конце которой располагается алюминий. Эта реакция переноса довольно распространена в гетерогенных, а также гомогенных каталитических системах на основе металлоценов и постметаллоценов и показывает значительную зависимость от температуры реакции и отношения алюминия к металлу [26, 28, 29].

СВМПЭ производится в суспензионных или газофазных процессах, в основном с использованием трех различных классов катализаторов – это: 1) гетерогенные титан-магниевые катализаторы (ТМК); 2) гомогенные или нанесенные на носитель металлоценовые комплексы; 3) гомогенные и гетерогенные феноксиминовые (FI) или другие постметаллоценовые катализаторы.

Титан-магниевые катализаторы нашли широкое применение в промышленности для синтеза полиэтилена [30–32]. Эти гетерогенные катализаторы содержат несколько типов активных центров, которые проявляют

различную реакционную способность и, следовательно, производят полимеры с широким распределением по молекулярной массе [33–39]. Обычно ТМК работают при температуре полимеризации от 60 до 100 °С. Однако высокая температура также вызывает увеличение скорости передачи цепи. Для получения СВМПЭ на ТМК требуется тщательный выбор концентрации катализатора, выбор активатора, создание оптимального мольного соотношения компонентов катализатор-активатор, использования добавок (внутренних и внешних доноров) и контролируемых условий реакции, таких как температура, время и давление мономера [33, 37, 39–42].

Металлоценовые катализаторы. Металлоцены представляют собой металлоорганические соединения, в которых переходный металл расположен между двумя π -лигандами. Структурно металлоценовые комплексы состоят из двух лигандов, которые связаны друг с другом через мостиковую группу (ансамблевые металлоценовые комплексы). Два лиганда могут быть одинаковыми или разными, например, циклопентадиенил, инденил или флуоренил. Хотя металлоцены очень активны, они склонны производить низкомолекулярный полиэтилен из-за интенсивно протекающих реакций переноса растущей полимерной цепи.

Тем не менее, прогресс в дизайне металлоценовых катализаторов способствовал выбору подходящих лигандов и заместителей в них, а также мостиковых соединений для адаптации стерических и электронных параметров в активном центре. Существует несколько гомогенных металлоценовых комплексов, которые в совокупности с правильным выбором активатора и условий полимеризации позволяют получать полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы. Влияние структуры металлоцена на молекулярную массу полимера исследовано в литературе [18, 43].

Было обнаружено, что увеличение стерической скученности вокруг металлического центра увеличивает молекулярную массу полимера (рисунок 1.1). Комплекс на основе титана с одним заместителем (**1**) позволяет получать СВМПЭ с молекулярной массой 1,1 млн г/моль, тогда как комплекс с пентаметилциклопентадиеном (**3**) дает ПЭ с молекулярной массой 1,9 млн г/моль

при температуре 60 °С. Повышенная стерическая скученность вокруг металла, по-видимому, подавляет отщепление β -водорода, что приводит к увеличению молекулярной массы.

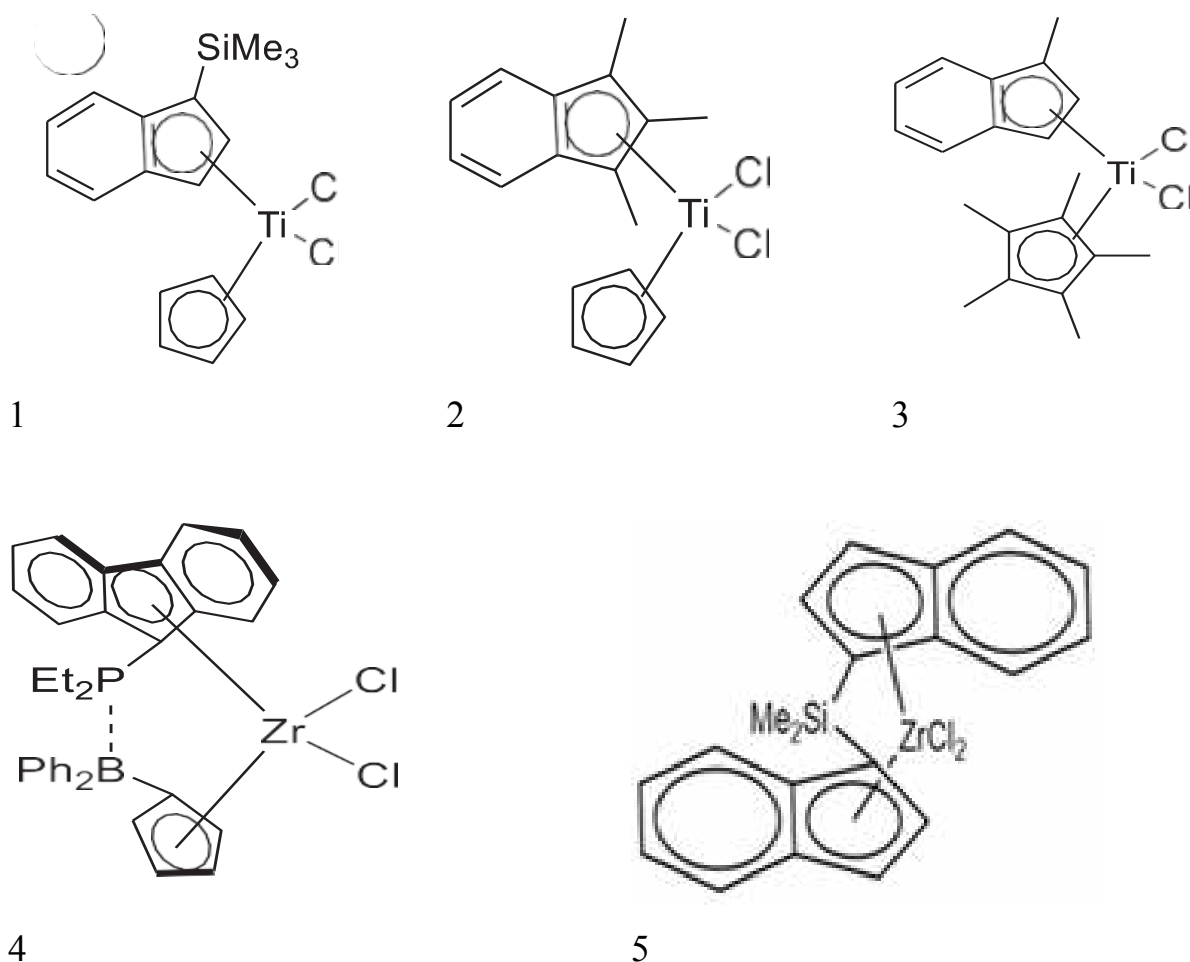


Рисунок 1.1 – Структурные формулы металлоценовых прекатализаторов для получения СВМПЭ

Влияние температуры реакции на молекулярную массу полимера было исследовано Starzewski et al. с использованием комплекса циркоцена 4 [18]. Было обнаружено, что при использовании в качестве катализатора полимеризации олефинов донорно-акцепторного комплекса на основе 4 молекулярная масса уменьшалась с повышением температуры. Этот комплекс показал самую высокую молекулярную массу 3,89 млн г/моль при температуре полимеризации 40 °С. При повышении температуры полимеризации до 80 °С молекулярная масса

образовавшегося полимера снизилась до 2,56 млн г/моль. Катализатор на основе *rac*-(CH₃)₂Si(Ind)₂ZrCl₂ в сочетании с MAO приводит к получению СВМПЭ при температуре ≤ 30 °С. Повышение температуры полимеризации вызывает снижение молекулярной массы ПЭ [16].

Был разработан ряд гетерогенизированных металлоценовых катализаторов на основе Cp₂ZrCl₂, Cp₂TiCl₂, *n*-BuCp)₂ZrCl₂ для получения СВМПЭ с Mw = 2–3 млн [44–47]. В качестве носителей были использованы графеновые нанопластинки, многостенные углеродные нанотрубки, диоксид кремния и наночастицы силикагеля.

Бисфеноксиминные комплексы металлов 4-й группы при использовании подходящих лигандов и заместителей в них, а также определенных условиях полимеризации дают полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы. Было обнаружено, что среди трех металлов (Ti, Zr, Hf), бисфеноксиминные комплексы титана образуют полиэтилен с более высокой молекулярной массой порядка 1.7×10^5 г/моль. Меньший размер титана в сочетании с более высоким сродством к олефинам может быть причиной лучших характеристик каталитических комплексов на основе титана (рисунок 1.2).

Комплекс циркония легко подвергается переносу β-водорода, что приводит к получению полиэтилена более низкой молекулярной массы [48–50]. В процессе переноса β-водорода на металлический центр образуется полиэтилен с виниловыми концами цепей (71–96% виниловых концов цепи) [49]. Напротив, соответствующий комплекс титана показывает малое количество или отсутствие концов виниловой цепи, что предполагает уменьшенный перенос β-водорода.

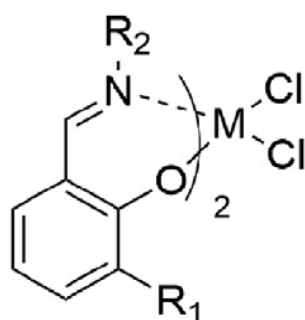


Рисунок 1.2 – Структура бисфеноксиминных комплексов металлов 4-й группы без заместителей в лигандах (M = Ti, Zr, Hf)

Было обнаружено, что увеличение стерического объема (от метила до трет-бутила) в орто-положении феноксигруппы увеличивает молекулярную массу ПЭ (рисунок 1.3) [19, 50–52].

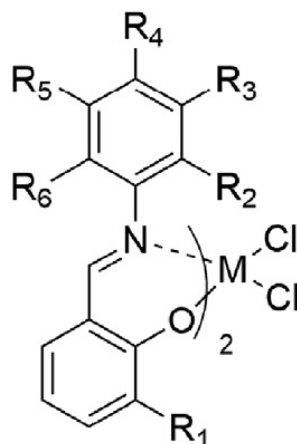


Рисунок 1.3 – Структура бисфеноксиминовых комплексов металлов 4-й группы ($M = \text{Ti Zr}$)

Увеличение стерической скученности на имин-N фенильного кольца также оказалось выгодным в случае циркония. Наблюдалось возрастание M_w до $\sim 4 \times 10^6$ г/моль [52] в результате значительного подавления взаимодействия β -водорода с металлическим центром. Увеличение электрофильности металлического центра при замене R_3 и R_5 на электроноакцепторную группу $-\text{CF}_3$ привело к получению СВМПЭ со среднечисленной молекулярной массой $M_n = 1.36 \times 10^6$ г/моль [53–55].

Среди традиционных каталитических систем, приводящих к синтезу СВМПЭ, можно также отметить каталитические комплексы на основе ванадия [56, 57] и хрома [58, 59].

Природа сокатализатора или активатора является одним из критических факторов и оказывает решающее влияние на скорость роста и передачи цепи. Аллюминийорганические соединения обычно используются в качестве активаторов с катализаторами типа ТМК, широко используемыми для производства высокомолекулярных полиэтиленов. В комплексах металлоценового типа в качестве активатора используют метилалюмоксаны. Оба типа

алюминийорганических активаторов участвуют в реакциях передачи цепи при полимеризации этилена. С комплексами металлоценового типа также можно использовать ненуклеофильные борные активаторы. Преимущество борных активаторов заключается в подавлении реакции передачи цепи на активатор [60, 61].

К условиям полимеризации, выбор которых позволяет определить пределы молекулярной массы, которые могут быть достигнуты при использовании данной каталитической системы, относятся температура [62–64], концентрация мономера [65, 66], природа растворителя, особенно в случае применения металлоценовых комплексов [62, 63, 67].

Таблица 1.1 – Катализаторы и процессы для производства СВМПЭ [2]

Вид процесса	Структура катализатора/ состав	Условия синтеза			
		T, °C	Активатор (Катализатор: активатор)	M _w x 10 ⁶ , г/ моль	MMP
Суспензионный	Катализаторы Циглера (TiCl ₄)	30	Триэтилалюминий (1:1)	>1	н/о
Суспензионный	Катализаторы Циглера (титановый катализатор на носителе Mg-Si)	20– 100	Триэтилалюминий, диэтилалюминий-хлорид	0.6–5	н/о
Суспензионный	Катализаторы Циглера (катализаторы на основе титана)	60– 100	Алюминий-органические соединения (1:10)	1	н/о
Суспензионный	Катализаторы Циглера (титановый катализатор на сферическом алюминии)	80–85	Триэтилалюминий (1:20– 1:40)	>4.5	н/о

Раствор- ный	Немостиковые металлоцены (замещенный инденил- и циклопентадиенилтитан и хлорид циркония)	60	Алюмоксан (1:5–1:15000)	0.3– 1.6	н/о
Суспен- зионный	Катализаторы Циглера (титановый катализатор на Mg носителе)	70–80	Триизобутил- алюминий/ эфир (диизобутил- фталат)	>1	н/о
Раствор- ный	Титановые (IV) комплексы: 8-хинолинил; 2-пиридинил; 2-хинолинил	60–80	Триэтилалю- миний (1:0.5– 1:50)	3.5–6 4.6 5.2	2–4 2.64 2.66
Суспен- зионный	Катализаторы Циглера	80–85	Триэтилалю- миний (1:10– 1:20)	2–4	н/о
Суспен- зионный	Катализаторы Циглера (титановый катализатор (IV) на Mg носителе)	70	Триэтилалю- миний/эфиры (эфир ненасыщен- ной жирной кислоты) и алкоксисилан (1:1000)	н/о	н/о
Раствор- ный	Стереожесткий мостиковый металлоцен (мостиковый бис- инденил) этилен-бис(4,7- диметил-1-инденил)цирконий дихлорид)	50–70	Метилалюм- оксан или триизобутил- алюминий	1.8–4	3–4

			(1:1000– 1:5000)		
Суспен- зионный	Комплекс титана (IV) на носителе из диоксида кремния (трихлорид 8-хинолиноксититана на носителе из диоксида кремния)	60	Триэтилалюминий (1:0.5–1:50)	5.3	2.52
Суспен- зионный	Комплекс титана (IV) на носителе (трибензил 8-хинолиноксититана на носителе из диоксида кремния и глина в качестве добавки)	70	Триэтилалюминий (1:0.5–1:50)	4–5.5	н/о
Суспен- зионный	Металлоценовые катализаторы на носителе (носитель - обработанный алюминием алкилсилико-магниевый металлоцен LMX 3 (L = Cp, CpMe 5 , M = Ti, X = галогенид)	75	Триметилалюминий, триизобутилалюминий, диэтилалюминийхлорид	3–5.2	5–6
Суспен- зионный	Мостиковый металлоценовый катализатор на носителе из диоксида кремния	70	Метилалюмоксан и триизобутилалюминий (1:225)	0.7–3	2–6
Суспен- зионный	Комплекс титана на носителе (Me ₅ CpTiMe ₂ (NC(2,6-F ₂ Ph)(ⁱ Pr ₂ N))	60	Активаторы на основе алюминия	3–5.5	1–2

			(метил- алюмоксан/ триизобутил- алюминий) (1:19–1:33)		
Суспен- зионный	Металлоценовый или постметаллоценовый комплекс на носителе, обработанный MAO (бис{2,4-дитретбутил-6- [[2, 3, 4, 5, 6 пентафторфенил)литий] метил]фенокси}титан дихлорид)	0–25	Триизобутил- алюминий (1:21–1:267)	0.5–4	2–4
Суспен- зионный	Катализаторы Циглера (Mg-Ti)	75	Триалкил- алюминий	1–10	н/о
Суспен- зионный	Мостиковые и не мостиковые комплексы на носителе на основе диоксида кремния, обработанные MAO	75	Метил- алюмоксан/ борат	>2– 3.3	3.5– 4.9
Раствор- ный	Моноциклопентадиеновый комплекс хрома и титана (моно Cp, моно Ind, моно Flu или гетеро Cp комплекс на основе хрома или титана (1-(8- хинолил)-инденилхром (III) дихлорид))	10–15	Метил- алюмоксан/4- метил-2,6-ди- трет- бутилфенол (1:100–1:1000)	1–20	4–6
Суспен- зионный	Комплекс металлов группы 4 на носителе (комплексы на основе Ti (IV), Zr (IV) с	50–80	Метил- алюмоксан (1:2000)	0.25– 3.5	1–5

	бидентатным пролигандом иминонафла)				
Раствор- ный криоген- ный	Металлический комплекс бис- феноксиминовой группы (IV) (в основном Ti (IV))	30–50	Полиметил- алюмоксан (1:100–1:200)	0.08– 12	н/о
Суспен- зионный	Мостиковые металлоцены, нанесенные на диоксид кремния	70	Метил- алюмоксан (1:225)	0.7– 2.7	н/о
Суспен- зионный	Металлоценовый катализатор на носителе (катализатор на совместном носителе, бис(н- бутилциклопентаденил)ди- хлорид гафния и η^5 -[2-((3- триметилсилил-1H-инден-1- ил)метил)пиридинил]хлорид хрома (IV) на совместном носителе на MAO-силикате)	70	Метил- алюмоксан	<1.5	н/о
Суспен- зионный	Комплекс Ti (IV) на носителе из диоксида кремния (комплекс бис-феноксимины Ti (IV))	30–75	Полиметил- алюмоксан (1:200)	0.1– 16	н/о

н/о – не определяли

1.1.2 Способы переработки СВМПЭ

Благодаря чрезвычайно высокой молекулярной массе, надмолекулярная структура СВМПЭ отличается от надмолекулярной структуры полиэтилена высокой плотности с более низкой молекулярной массой [2]. Длинные линейные молекулярные цепи СВМПЭ включаются в различные ламели в кристаллической фазе и соединяются с ними частями цепей, находящимися в аморфной фазе

материала, которые имеют тенденцию переплетаться для достижения термодинамически стабильного состояния (рисунок 1.4). Такая запутанная сеть цепей называется «запутанным» состоянием СВМПЭ. Наличие зацеплений сильно влияет на свойства получаемого полимера, как в расплавленном, так и в твердом состоянии. Высокая плотность запутывания приводит к снижению подвижности цепи и чрезвычайно медленному движению цепей. Из-за обширного переплетения полимерных цепей этот полиолефин обладает низкой степенью кристалличности вместе с высокой вязкостью расплава и не может быть переработан в изделия по технологиям, обычно применяемым для термопластов [2].

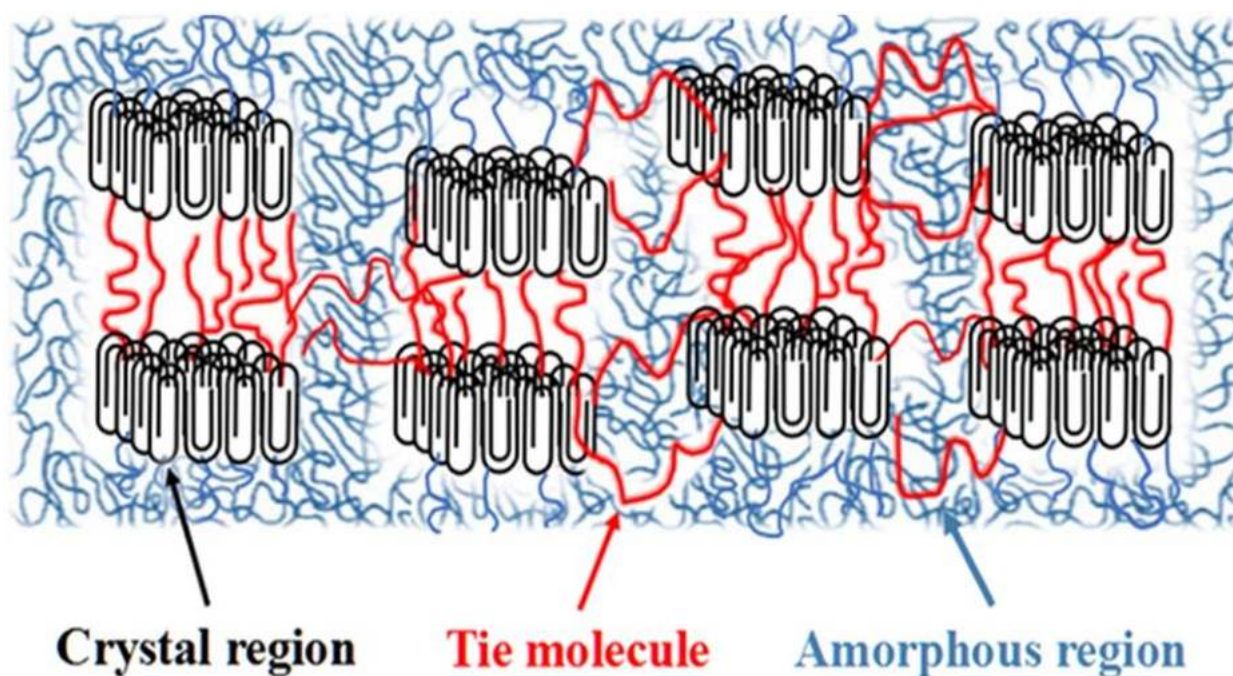


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение кристаллической и аморфной областей СВМПЭ

Типичный способ переработки СВМПЭ включает превращение порошка СВМПЭ в уплотненную форму и, наконец, придание ему желаемой конечной формы. СВМПЭ перерабатывается с использованием таких технологий, как прессование, плунжерная экструзия, спекание, прямое прессование и гелевое прядение.

Прессование

Прессование – это процесс, при котором порошок или гранулы полимера помещаются между двумя половинами нагретой формы и соединяются вместе под давлением для придания формы материалу [67, 68]. Этот метод в основном используется для получения листов с толщиной стенок более 15–100 мм. Как правило, температурный диапазон для компрессионного формования находится в диапазоне 140–200 °С, а давление - от 20 до 40 МПа.

Плунжерная экструзия

Плунжерная экструзия – это процесс, при котором порошок СВМПЭ преобразуется в стержни и трубки, где экструдер содержит загрузочный барабан, через который порошок СВМПЭ поступает в нагретую камеру, оборудованную плунжером с поддержанием давления [7]. Спрессованный, расплавленный порошок проходит через матрицу и приобретает необходимую форму. Диапазон давлений составляет 41–55 МПа. Этим методом изготавливаются изделия диаметром до 30 сантиметров (широкий ассортимент удилиц). Для медицинского применения оптимальный размер стержня составляет от 20 до 80 мм.

Спекание

Спекание – это процесс, при котором порошкообразный СВМПЭ уплотняется до желаемой формы при определенной температуре и давлении [8]. Процесс включает в себя плавление, коалесценцию и кристаллизацию. Как правило, для переработки СВМПЭ путем спекания требуется давление в диапазоне 3–5 МПа и температура в диапазоне 180–220 °С. Рекомендуется, чтобы находящееся в форме изделие медленно охлаждалось под давлением.

Спекание также осуществляется путем нанесения покрытия погружением в неподвижный слой порошка, псевдооживленный слой, электростатическое поле и напыление пламенем. Коммерчески процесс спекания без давления практикуется компанией Celanese (Ticona) для переработки СВМПЭ серии GUR [8].

Прямое прессование

Прямое прессование исключает этапы механической обработки, необходимые при прессовании под давлением и плунжерной экструзии. Порошок

СВМПЭ помещают в форму и нагревают под давлением до получения окончательной формы желаемой детали. Недавние сообщения указывают на то, что изделия могут быть изготовлены непосредственно на металлических или керамических деталях для ортопедического применения [69–71].

Метод гелевого прядения (прядение в растворе)

В этом процессе СВМПЭ растворяют в подходящем растворителе (например, декалине) при повышенной температуре для получения разбавленного раствора, а затем пропускают через фильеру. Концентрация поддерживается таким образом, чтобы полимерные цепи были физически разделены друг от друга. В охлаждающей камере или нагретой камере растворитель частично удаляется. При охлаждении он образует гелевую нить, и, наконец, гелевую нить растягивают и сушат, образуя волокно. [72–75].

Окончательные свойства волокон СВМПЭ достигаются на этапе волочения. Процесс прядения геля позволяет эффективно получать полимерные кристаллы, содержащие распутанные молекулярные цепи. Таким образом, этот процесс позволяет получать высокомодульные волокна с параллельной ориентацией цепей.

1.1.3 Применение СВМПЭ

Области применения СВМПЭ связаны с его уникальными свойствами. В медицине (ортопедии) СВМПЭ используется благодаря его биосовместимости, низкому коэффициенту трения, а также выдающимся механическим свойствам, таким как прочность при растяжении, ударопрочность и ползучесть. Этот материал является идеальным для протезирования [76]. В области ортопедии спрос на СВМПЭ для замены костей и суставов продолжает расти, особенно для замены коленного и тазобедренного суставов. Механические свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена, например, жесткость, ударная вязкость и прочность должны соответствовать уровню естественной кости. Материал имплантата должен иметь свойства, соответствующие механическим характеристикам кости, поскольку это имеет решающее значение для определения долговечности имплантов [10, 77].

Волокна СВМПЭ обладают превосходной механической прочностью, ударной вязкостью, стойкостью к растворителям и высокими диэлектрическими свойствами. Поэтому они являются отличными армирующими материалами для изготовления обтекателей радаров и жил волоконно-оптических кабелей, поскольку обладают низкой диэлектрической проницаемостью и диэлектрическими потерями.

Волокна СВМПЭ считаются предпочтительным материалом для изготовления нетканых материалов. Нетканый материал состоит из нескольких слоев волокон СВМПЭ, расположенных под любым углом. В зависимости от применения прочность, эластичность и толщина могут быть подобраны индивидуально. Нетканые материалы из СВМПЭ в основном используются в пуленепробиваемых изделиях (пуленепробиваемые жилеты, одежда, устойчивая к порезам, полицейские щиты и пуленепробиваемые шлемы, пуленепробиваемые транспортные средства, танки).

Повышенная стойкость СВМПЭ к истиранию, низкий коэффициент трения, стойкость к ударным нагрузкам обеспечивают спрос на изделия из этого полиолефина в машиностроении. Он применяется в горном деле и углеобогащении для облицовки транспортных желобов, скатов, вагонов, бункеров, а также в качестве спортивных товаров (паруса, одежда для фехтования, покрытия для горных и беговых лыж, катки для фигурного катания) [78–81]. В химической промышленности, гальванотехнике СВМПЭ применяется в качестве устройств и деталей с повышенной стойкостью к агрессивным средам.

Важным фактором, ограничивающим применение СВМПЭ, является высокая вязкость его расплава. Этот полимер не может быть переработан в изделия по технологиям, обычно применяемым для термопластов, и требует особых методов переработки, перечисленных выше. При использовании таких методов, во-первых, необходимо механическое воздействие на материал для изготовления нужных изделий и, во-вторых, при спекании или прямом прессовании возникает большое количество дефектов в изделии. Наличие дефектов размером в несколько микрометров создает слабые места и локальные напряжения, которые не

выдерживают механических нагрузок в изделиях, предназначенных, например, для эндопротезирования [82].

Детали из сверхвысокомолекулярного полиэтилена испытывают циклические сжимающие и растягивающие нагрузки, а также абразивный и адгезионный износ во время функционирования. Кроме того, напряжения, рассеянные при пластической деформации полимера, могут концентрироваться на структурных дефектах (например, трещине), вызывая распространение усталостной трещины и увеличивая риск разрушения [83]. Поэтому важной задачей являются исследования, касающиеся модификации СВМПЭ для определения возможностей улучшения эксплуатационных и технологических свойств материала.

1.2 Модификация свойств СВМПЭ

Как уже отмечалось, выдающиеся свойства СВМПЭ, такие как высокие прочностные и ударные свойства, высокая стойкость к истиранию по стали, низкие коэффициенты трения и скорость изнашивания, биосовместимость, химическая инертность, стойкость к растворителям и т. д. [2, 3, 21] объясняют значительную заинтересованность промышленности и науки в данном материале. Однако для более эффективного использования этого полиолефина необходимы исследования, направленные на модификацию его свойств для удовлетворения требований к характеристикам изделий из СВМПЭ в различных отраслях промышленности.

Например, в области ортопедии имеется большой спрос на СВМПЭ для замены костей и суставов. Следовательно, механические свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена, например, жесткость, ударная вязкость и прочность должны соответствовать уровню естественной кости, поскольку это имеет решающее значение для определения долговечности имплантов [10, 77]. Детали из сверхвысокомолекулярного полиэтилена, применяемые в других отраслях, во время эксплуатации также испытывают циклические сжимающие и растягивающие нагрузки, абразивный износ и т. д. [84]. Кроме того, напряжения, рассеянные при пластической деформации полимера, могут концентрироваться на

структурных дефектах (например, трещине), вызывая распространение усталостной трещины и увеличивая риск разрушения [83, 85].

Интерес к улучшению механических свойств СВМПЭ привлекает многих исследователей. Эти работы в основном связаны с созданием композиций на основе СВМПЭ, включающих как минеральные наполнители, так и полимерные фракции. Механические свойства материала зависят от нескольких факторов, включая состав и морфологию композита [86], а также молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимерной составляющей [87].

Традиционным методом введения различных типов минеральных наполнителей в ПЭВП, в том числе в СВМПЭ, является смешение в расплаве полимера. Wang и др. сообщали о переработке и свойствах полиэтилена, наполненного гидроксиапатитом [88–90]. Однако при его высоком содержании композиционный материал имел повышенную хрупкость. СВМПЭ, армированный волокнами, показал улучшение показателей прочности при растяжении, сжатии [11, 91].

Эффективным методом получения композиций СВМПЭ с минеральными наполнителями является метод полимеризационного наполнения. Композиции СВМПЭ образуются в процессе полимеризации этилена в присутствии наполнителя, активированного металлоорганическим катализатором [92]. Были получены нанокomпозиционные материалы на основе СВМПЭ и слоистых силикатов, композиции СВМПЭ с бором (СВМПЭ/бор) для нейтронной защиты и с алюминиевыми частицами микронных и наноразмеров (СВМПЭ/Al), обладающие теплопроводящими и диэлектрическими свойствами [93–96].

Введение в матрицу СВМПЭ 30-40 мас.% природного цеолита методом полимеризационного наполнения привело к получению материала с повышенными по сравнению с немодифицированным СВМПЭ износостойкими свойствами с низким коэффициентом трения [97]. На основе высоконаполненных композиций с содержанием цеолита 93-97 мас.% разработаны органоминеральный и ионообменный сорбенты [98].

Создание полимер-полимерных композиций, сочетающих свойства каждого из компонентов, является эффективным методом модификации морфологии и свойств полимерных материалов для улучшения их эксплуатационных и технологических свойств. Микроструктура цепи является важной характеристикой, определяющей механические и реологические свойства полимера. Практически каждый из аспектов микроструктуры цепи, таких как молекулярная масса (M_w) и ее распределение (ММР), содержание сомономера и его распределение, наличие разветвлений в виде коротких и длинных цепей и их распределения можно контролировать с помощью подбора типа катализатора и активирующего агента, условий полимеризации, а также природы сомономера. Молекулярная масса компонентов в значительной степени определяет механические свойства композиций, а ММР отвечает за их реологические свойства.

Большая часть работ по модификации СВМПЭ направлена на улучшение реологических свойств путем уменьшения вязкости его расплава. К ним относятся работы по пост-реакционному смешиванию СВМПЭ с другими полимерами с высокой текучестью. Такие полимер-полимерные композиции с мультимодальным молекулярно-массовым распределением могут включать любые промышленные полиолефины, к которым относятся ПЭ низкой плотности и сополимеры этилена с высшими α -олефинами [99–102]. ПЭВП со средней или низкой молекулярной массой вводят в состав СВМПЭ не только из-за повышенной текучести, но также из-за схожести структур их молекулярных цепей что гарантирует взаимную совместимость на границе раздела фаз [9–12, 103]. Композиции СВМПЭ/ПЭВП, полученные методом механического смешения компонентов в расплаве, широко изучены к настоящему времени [103–109]. Достижения в области совместимости полиэтиленовых смесей позволили улучшить характеристики полиэтилена. В результате большая часть полиэтилена поступает на рынок в виде смесей [105].

Следует отметить другую причину эффективности создания смесей СВМПЭ/ПЭВП. Полиэтилен высокой плотности является наиболее востребованным полимером в мире [2]. Благодаря отличным характеристикам, в том числе при низких температурах, хорошей влагостойкости, а также простоте

переработки, ПЭВП используется для деталей, поверхности которых находятся в контакте с твердыми частицами или движущимися металлическими частями конструкций. В этих условиях детали из ПЭВП должны выдерживать растяжение, удары, а также нагрузки на изгиб [12, 109]. Такие повреждения, как точечная коррозия, царапины, истирание серьезно влияют на производительность деталей из полиэтилена высокой плотности. Поэтому очень важно улучшить механические свойства и одновременно повысить износостойкость деталей из ПЭВП.

Наличие в полимер-полимерной композиции с ПЭВП фракции СВМПЭ, обладающего превосходной стойкостью к истиранию, ударопрочностью, устойчивостью к усталости и химической стойкостью, может привести к повышению этих характеристик материала. Например, введение в ПЭВП с ПТР 0.35 г/10 мин от 10 до 30 мас.% СВМПЭ методом смешения расплавов компонентов привело к получению смесей с повышенной относительно чистого ПЭВП стойкостью к истиранию и улучшенными механическими свойствами, включая ударную вязкость, прочность на растяжение и деформацию при пределе текучести [12]. К таким же результатам пришли авторы работы [110]. Эти характеристики особенно важны для материалов на основе ПЭВП, которые используются для изготовления труб для водоснабжения, канализации, как покрытие стальных труб для транспортировки нефти, минералов и др. К таким материалам относятся и композиции ПЭВП/СВМПЭ, включающие неорганические добавки, например, углеродные нановолокна или углеродные нанотрубки [111, 112].

Помимо метода механического смешения в расплаве, для приготовления полимер-полимерных композиций на основе СВМПЭ используются и другие методы. К ним относятся смешивание порошков с последующим прессованием, смешение в растворителе, а также литье под давлением с контролируемой ориентацией сдвига. Преимущества и недостатки этих методов обсуждались в работах [9, 106, 113–115].

Смешение в растворе обеспечивает хорошую гомогенность при введении СВМПЭ в другие полиэтилены, но неэффективен и небезопасен для окружающей

среды из-за необходимости применения больших объемов углеводородных растворителей [116].

Технология измельчения в твердом состоянии позволяет тщательно смешивать полимеры с очень разной вязкостью, распределять различные добавки в твердом состоянии, включая пигменты [101, 117]. Оборудование для твердофазного сдвигового измельчения действует как трехмерные ножницы, оказывая очень сильное усилие сдвига на материалы, в результате чего одновременно происходит измельчение, диспергирование и смешивание. Однако при использовании этой технологии происходит разрушение полимера из-за разрыва цепей компонентов смеси, что приводит к снижению механических свойств получаемых композиций [116, 118].

Для оптимизации свойств смесей ПЭВП/СВМПЭ необходимо обеспечить образование надлежащей надмолекулярной структуры полимера. В частности, это касается образования самоармирующейся структуры, например формирование так называемой сверхструктуры «шиш-кебаб», что может придать полимерному материалу повышенную прочность [109, 119–121]. Многие исследования подтвердили, что высокомолекулярные соединения, такие как СВМПЭ, образуют структуру шиш-кебаб в перепутанном расплаве при заданных условиях [119–121]. Длинные цепи СВМПЭ могут растягиваться в полях сдвига в расплаве и кристаллизоваться в «шиш», а свернутые цепи впоследствии адсорбироваться на «шиш» и формировать «кебабы» [119].

Авторами [101] были получены смеси ПЭВП/СВМПЭ с улучшенными механическими свойствами и отличной стойкостью к истиранию при использовании технологии литья под давлением с колебательным сдвигом (OSIM). Эта технология является эффективным подходом к модификации морфологии и структуры полимерных изделий. Главная особенность заключается в том, что при затвердевании расплав полимера в форме подвергается высоким колебательным напряжениям сдвига, создаваемым двумя поршнями, движущимися реверсивно. В смесях OSIM PE образуется большое количество самоармирующейся структуры «шиш-кебаб». По сравнению с обычными образцами, полученными литьем под

давлением, прочность при растяжении и ударная вязкость смесей OSIM PE значительно повышается, причем согласно [101], максимальное увеличение составило 159% и 441% соответственно. Кроме того, благодаря добавлению СВМПЭ значительно улучшилась износостойкость, величина износа снизилась с 22,1 мг до 7,6 мг.

Среди разнообразия работ по исследованию свойств полимер-полимерных композиций на основе СВМПЭ большинство посвящено композициям, полученным методом смешения в расплаве. Причем содержание СВМПЭ в механических композициях, за исключением работы [9], не превышало 30 мас.%. Большое расхождение в вязкости расплавов компонентов является причиной того, что этот традиционный метод приводит к получению плохо диспергированных смесей при содержании фракции СВМПЭ ≥ 10 мас.% [6, 13]. Так, А. В. Boscoletto и др. [13] на основании исследования реологических и ударных свойств механических смесей СВМПЭ/ПЭВП с содержанием СВМПЭ до 20 мас.% и их морфологии сделали вывод, что лишь до 3% СВМПЭ может быть частично растворено в матрице ПЭВП. Это объясняло хорошее межфазное взаимодействие между компонентами полимерной смеси, наблюдаемое с применением сканирующей электронной микроскопии. По мнению авторов цепи СВМПЭ, распределенные в матрице ПЭВП, играют основную роль в упрочнении материала, поскольку была обнаружена связь между количеством растворенного СВМПЭ и ударной вязкостью смеси. В механических композициях СВМПЭ/ПЭВП с более высоким содержанием сверхвысокомолекулярной фракции этот полимер присутствует в полиэтиленовой матрице с более низкой молекулярной массой в виде больших агломератов, что приводит к снижению ударных и деформационных свойств материала относительно свойств компонентов смеси [9, 13].

В настоящее время разрабатываются способы получения полиолефиновых композиций непосредственно в процессе полимеризации этилена на металлоорганических катализаторах. К ним относятся мультистадийные процессы полимеризации с применением на каждой стадии одной и той же каталитической системы. Еще одним подходом к созданию реакторных полимерных композиций

является одностадийная полимеризация этилена в присутствии комбинации двух и более катализаторов разного типа. Важной особенностью этих методов является возможность получения реакторных полимер-полимерных композиций, включающих полиолефины сверхвысокой молекулярной массы, в том числе СВМПЭ [122–125].

Промышленный способ многостадийной полимеризации, основанный на применении многореакторных технологических схем, состоит в процессах последовательной гомо- и сополимеризации олефинов в присутствии металлоорганических катализаторов. Были разработаны и осуществлены различные процессы для получения мультимодальных полимер-полимерных композиций – это, например, Hostalen (LyondellBasell) процесс, в котором используется комбинация реакторов для суспензионной полимеризации [126, 127], Unipol II (Dow) с применением газофазной технологии, в процессе Borstar (Borealis) используется комбинация суспензионной и газофазной полимеризации [128], а также промышленные многостадийные процессы, описанные в работах P. Gally [122, 123].

Многостадийные, чаще двухстадийные процессы полимеризации осуществляются в присутствии одного катализатора. Каждый реактор предназначен для проведения соответствующей стадии полимеризации, условия которой при тщательном контроле обеспечивают получение компонента полимер-полимерной композиции с желаемыми структурой и свойствами [14, 15, 110, 129].

Так, например, в результате двухстадийной последовательной каталитической полимеризации этилена образуется бимодальная композиция СВМПЭ/ПЭВП, в которой сочетание хорошей текучести и улучшенных механических свойств достигается за счет расширения ММР (рисунок 1.5) [130].

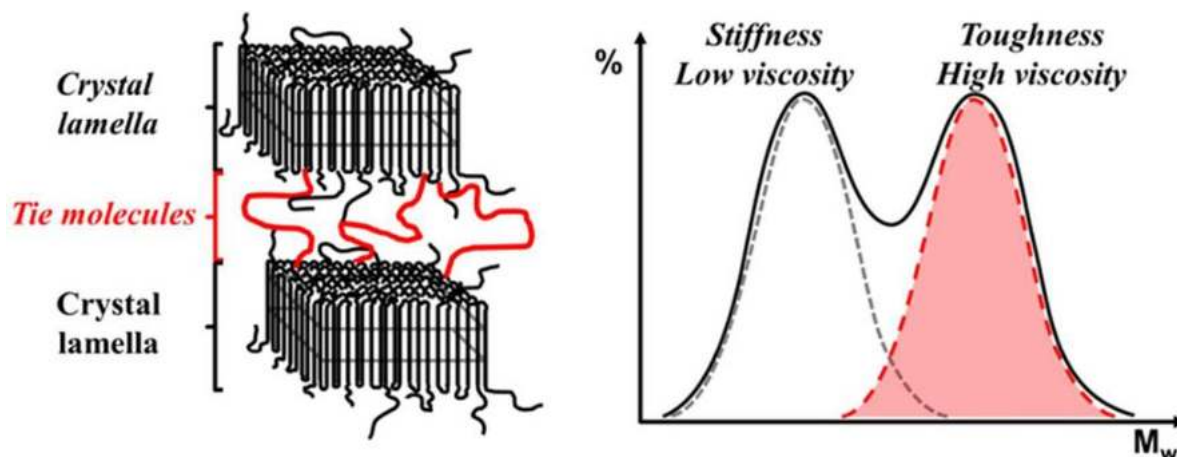


Рисунок 1.5 – Реакторные смеси СВМПЭ/ПЭВП с бимодальным распределением по молекулярной массе

Как показано на рисунке, проходные части молекул сверхвысокомолекулярного полиэтилена в аморфной фазе служат в качестве связующего, соединяющего полиэтиленовые ламели, образующиеся в кристаллической фазе материала в результате кристаллизационных процессов [131]. Полиэтилен низкой молекулярной массы имеет низкую вязкость и быструю скорость кристаллизации, что приводит к высокой жесткости, в то время как сверхвысокомолекулярные полиолефины обладают значительно более высокой прочностью, но гораздо более медленной скоростью кристаллизации и более низкой степенью кристалличности вместе с высокой вязкостью расплава из-за обширного переплетения полимерных цепей. Следовательно, включение СВМПЭ дает существенное улучшение в сопротивлении усталостным и стресс-трещинам вместе с усилением расплава [6].

Многостадийная последовательная полимеризация, осуществляемая в одном реакторе, является процессом, позволяющим получать непосредственно в синтезе композиции с высоким содержанием СВМПЭ с хорошим смешением компонентов. В качестве катализаторов использовались гомогенные и иммобилизованные металлоценовые катализаторы [125, 132, 133]. В двухстадийном процессе гомополимеризации этилена с последующей сополимеризацией этилена с гексен-1 на металлоценовом катализаторе получены реакторные смеси на основе

СВМПЭ и сополимеров этилен/гексен-1 (СЭГ) различного состава при широком варьировании содержания фракции СЭГ в полимерной композиции. Показано, что предварительная полимеризация этилена не влияет на состав и молекулярную массу СЭГ, образующегося на стадии сополимеризации. Таким образом, при варьировании условий стадии сополимеризации сополимеры с контролируемым составом, молекулярной массой и свойствами могут быть введены в матрицу СВМПЭ. Получены композиции СВМПЭ/СЭГ, сочетающие высокие деформационно-прочностные свойства и повышенные технологические свойства [125, 132, 133].

Варьирование температуры полимеризации на разных стадиях двухстадийного последовательного процесса в присутствии гомогенного цирконоценового катализатора позволило получить полимер-полимерные композиции на основе СВМПЭ и ПЭВП с низкой молекулярной массой. Содержание низкомолекулярной фракции составляло до 90 мас.%. Найдены условия получения указанных композиций с хорошим смешением компонентов, высокими деформационно-прочностными свойствами и улучшенными технологическими свойствами [16, 134].

Влияние молекулярно-массовых характеристик отдельных компонентов и содержания сополимерной фракции в реакторных композициях ПЭВП/сополимер этилен-октен-1 (СЭО) на свойства материала были исследованы в работе [135]. Изучены две серии композиций, синтезированных с использованием иммобилизованных цирконоценовых катализаторов. Одна из серий композиций содержала ПЭВП с низкой молекулярной массой и СЭО с высокой молекулярной массой. Вторая серия, напротив, включала ПЭВП и СЭО соответственно с высокой и низкой молекулярной массой. Показано преимущество первой серии композиций в механических свойствах материала относительно второй серии.

Смешивание полиолефинов в реакторе путем многостадийной последовательной полимеризации дает отличные возможности для создания новых полимерных композиций со значительно более качественным, равномерным распределением фракций, чем это было бы возможно при смешивании расплавов

компонентов смеси [129]. Однако, некоторые авторы считают, что промышленный метод изготовления бимодальных полиэтиленов, использующий многоступенчатые реакторы, является дорогим, громоздким и трудоемким [136, 137].

Еще одним подходом к созданию реакторных полимерных композиций является осуществляемая в одном реакторе одностадийная полимеризация этилена в присутствии комбинации двух и более катализаторов. Могут применяться двух и трехкомпонентные системы, состоящие из катализаторов как одного, так и разных типов. Каждый компонент каталитической системы обеспечивает образование полимера со свойствами, определяемыми составом и структурой этого катализатора.

Интенсивные исследования по созданию бинарных каталитических систем для получения полимер-полимерных композиций с широким ММР начались после открытия металлоценовых катализаторов [138, 139]. В отличие от традиционных катализаторов Циглера-Натта, одноцентровые металлоценовые системы позволяют регулировать микроструктуру и свойства полимерного продукта за счет состава и структуры металлоценового соединения. В их присутствии образуются полиолефины с разной молекулярной массой и сополимеры с высоким содержанием высших α -олефинов. Эти полимеры характеризуются узким ММР и высокой композиционной однородностью [18, 140–142]. Поскольку структура лигандов и природа металла существенно влияют на микроструктуру полимеров становится возможным при направленном выборе компонентов бинарных систем варьировать свойства полимерных фракций реакторных композиций.

Так как в одностадийной полимеризации олефинов процесс полимеризации протекает одновременно на двух каталитических центрах, каждый из которых характеризуется своими константами скорости роста и скоростей передачи полимерной цепи, вся каталитическая система производит смесь полимерных цепей с двумя преобладающими молекулярными массами. Поэтому только знание влияния температуры полимеризации, концентрации мономеров, соотношения концентраций сомономеров, природы активатора на активность катализаторов и

молекулярно-массовые характеристики полимерных продуктов может обеспечить получение материалов, включающих полимерные фракции желаемого состава и свойств, контролировать ММР смеси и ее свойства. Одним из необходимых условий для создания бинарных катализаторов является отсутствие взаимодействия между компонентами каталитической системы, приводящих к модификации каталитических центров.

Имеется множество работ по исследованию возможности контролирования ММР реакторных композиций, полученных на сочетании металлоценовых катализаторов, в основном бис(циклопентадиенильных) и бис(инденильных) соединений циркония, гафния и титана, вводимых в реактор независимо до начала полимеризации [143–148]. Использовались активированные MAO смеси металлоценовых и полуметаллоценовых катализаторов с катализаторами Циглера-Натта, [136, 137]. Два катализатора также могут быть нанесены на подложку для образования нового катализатора, называемого гибридным катализатором [6, 149–157]. В случае гибридных катализаторов большую роль играет природа носителей, в качестве которых применяются $MgCl_2$, SiO_2 , $MgCl_2/SiO_2$, ММТ и т. д. [153–157]. Авторы [153] наносили Cr_2ZrCl_2 и $TiCl_4$ на $MgCl_2$, полученный методом закалки расплава. Полимеризация этилена на этом катализаторе привела к получению полиэтилена с бимодальным ММР, таким образом было подтверждено, что оба компонента гибридного катализатора сохранили активность при нанесении. Частицы реакторной композиции имели сферическую форму благодаря применению иммобилизованной каталитической системы.

Гибридный катализатор, в котором в качестве подложки для металлоцена служил активный в полимеризации этилена, иммобилизованный на монтмориллоните (ММТ), хромовый катализатор (Cr-ММТ) вел себя как двухцентровый катализатор для получения реакторных композиций с бимодальным ММР [155]. Было показано, что ММР может быть легко проконтролировано либо выбором металлоценового комплекса, либо выбором условий полимеризации благодаря независимости и различию в полимеризационной способности Cr-ММТ и металлоценовых фрагментов.

В продолжение этих исследований группой R. Mülhaupt разработаны иммобилизованные на графене трехцентровые катализаторы для синтеза полимерных композиций СВМПЭ/ПЭВП/ПЭ-воск [159]. Восковая фракция реакторной композиции формировалась на иммобилизованном бис(иминопиридилном) комплексе хрома, фракция ПЭВП со средней молекулярной массой на бис(иминопиридилном) комплексе железа или бис(трет-бутилциклопентадиенил) цирконий дихлорида, а фракция СВМПЭ - на констрейн-катализаторе. Процентное соотношение фракций в композиции определялось мольной долей каждого компонента в трехцентровой каталитической системе. Изменение долей компонентов в гибридном катализаторе не влияло на молекулярные массы отдельных фракций. В ряде композиций фракцию ПЭВП с $M_w = 200$ кг/моль меняли на ПЭВП с $M_w = 1600$ кг/моль за счет использования в качестве компонента трехцентрового катализатора $(t\text{-BuCr})_2\text{ZrCl}_2$ вместо FeVIP .

Все образцы подвергались переработке в расплаве методом классического литья под давлением при 210 °C. За счет ориентированной кристаллизации СВМПЭ с удлиненной цепью во время литьевого формования и образования структур типа «шиш-кебаб» происходило самоупрочнение материала. Были исследованы деформационно-прочностные и реологические свойства полученных реакторных композиций в зависимости от соотношения полимерных фракций. Самый высокий модуль Юнга $5,1$ ГПа наблюдался при самом высоком содержании СВМПЭ (30 мас.%) в сочетании с высоким содержанием полиэтиленового воска (48 мас.%).

Таким образом, необходимым условием создания би- и трехцентровых катализаторов для получения реакторных композиций с контролируемым ММР и свойствами является отсутствие взаимодействия между компонентами каталитической системы, приводящего к модификации каталитических центров. При этом ММР полимера, полученного комбинацией катализаторов, может быть выражена как взвешенная сумма ММР полимеров, производимых каждым катализатором.

Анализ многочисленных публикаций, касающихся получения реакторных полиэтиленовых композиций в одностадийной полимеризации этилена на

многоцентровых катализаторах разного типа, показывает, что за редкими исключениями, например, недавние работы группы Мюльхаупта [158, 159], они посвящены синтезу и структуре материалов, нет данных о макроскопических свойствах полученных РПК. Представлялось интересным получить с применением реакторных методов полимерные композиции на основе СВМПЭ и ПЭВП различной молекулярной массы, изучить влияние физико-механических свойств низкомолекулярной полиэтиленовой фракции с повышенной текучестью на морфологию, деформационно-прочностные, динамические механические и реологические свойства реакторных полимерных композиций.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Описание установки

Изучение одностадийной полимеризации этилена с использованием тандем катализатора, а также двухстадийных последовательных процессов получения реакторных полимерных смесей на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена проводили на стеклянной вакуумной установке при давлении ниже атмосферного (рисунок 2.1).

Основные части стеклянной вакуумной установки:

1. Стеклянный реактор (1) с водяной рубашкой и магнитной мешалкой для поддержания необходимой температуры полимеризации и перемешивания реакционной массы

2. Измерительные приборы вакуумной установки:

манометр (3) для измерения расхода этилена, манометр (4) для контроля давления в реакторе.

3. Система для приготовления, хранения и дозирования растворов компонентов катализатора и для растворителя; колбы (6–10) - для растворов компонентов катализатора, колбы (11, 12) - для растворителя, бюретки (13–15) - для дозирования компонентов катализатора и растворителя.

4. Система для хранения этилена: колбы (16–22), ловушка (23) - для конденсации газов.

Вакуумирование системы осуществлялось с помощью форвакуумного и диффузионного насосов. Для контроля вакуума использовали ртутные манометры (2,3) и термопарный вакуумметр.

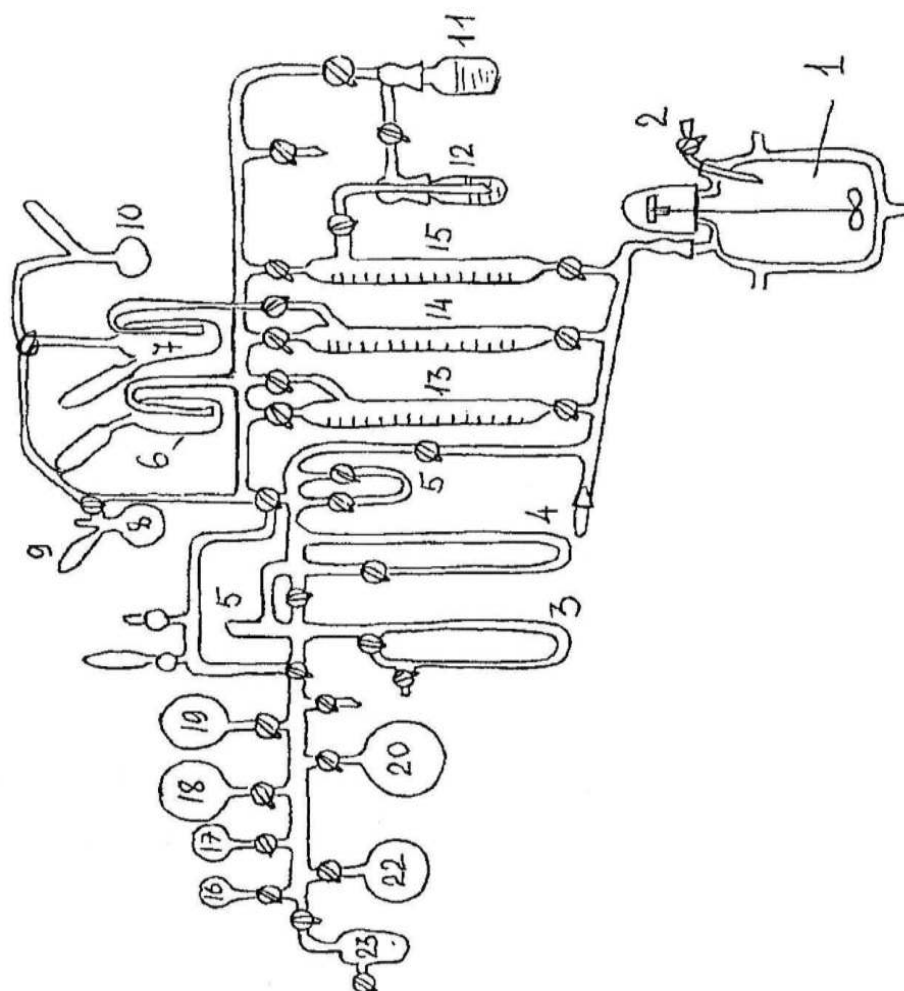


Рисунок 2.1 – Стекло́нная вакуумная установка

2.2 Реактивы

Соединения циркония и железа

рац- $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (**Zr**) – оранжево-коричневый кристаллический порошок (Aldrich Chemical Company);

2,6-[2,4,6-((CH₃)₃C₆H₂NCCH₃)₂C₅H₃N]FeCl₂ (**Fe**) – черный кристаллический порошок, синтезирован по методике, описанной в [160].

Алюминийорганическое соединение

Метилалюмоксан (MAO), 10%-й раствор в толуоле с плотностью $\rho = 0.875$ г/см³ (Aldrich Chemical Company).

Растворитель

В качестве растворителя использовался толуол спектрофотометрической степени чистоты (Aldrich Chemical Company) со следующими характеристиками: плотность – 0.867 г/см³, температура кипения – 110.6 °С, показатель преломления – 1.4969. Содержание воды не превышало 0.03 %. С целью очистки от кислорода и воды толуол пропускали через молекулярные сита, кипятили над натриевой проволокой и перегоняли в атмосфере аргона. После перегонки толуол хранили в запаянной колбе. Перед использованием толуол перегоняли над натриевой проволокой в вакууме.

Мономеры

Для проведения полимеризации использовали этилен полимеризационной степени чистоты.

Реакторные полимерные композиции на основе СВМПЭ и сополимеров этилен/гексен-1

В качестве объектов для исследования и сравнения динамических механических свойств реакторных композиций на основе СВМПЭ использовались композиции, включающие 30 мас.% сополимеров этилена с гексеном-1 (СЭГ) различного состава, полученных в процессе гомополимеризации этилена с последующей его сополимеризацией с гексеном-1 на катализаторе рац-(CH₃)₂Si(Ind)₂ZrCl₂/MAO [132, 133]. Использовались композиции, содержащие сополимерные фракции с различным содержанием гексена-1 от 3 до 19 мол.% и плотностью разветвлений (CH₃/1000С) от 14 до 67 CH₃/1000С.

2.3 Методика формирования комплексов металлоцен/MAO, пост-металлоцен/MAO

Для формирования комплекса металлоценового и пост-металлоценового прекатализаторов с метилалюмоксаном к известной навеске соответствующего соединения (Mt) прибавляли расчетное количество 10%-ого раствора MAO в толуоле ($Al: Mt \approx 100$). Для предотвращения разложения каталитического комплекса все манипуляции при его формировании осуществляли в атмосфере аргона. Приготовленные комплексы хранили в запаянной ампуле в инертной атмосфере. Для опытов расчётное количество комплекса расфасовывали по ампулам.

2.4 Методики проведения полимеризации этилена

Полимеризацию проводили на стеклянной вакуумной установке в реакторе объемом 0.4 л при температурах от 30 до 80 °С. Термостатирование реактора с точностью до $\sim 0,1$ °С осуществлялось путем циркуляции дистиллированной воды через рубашку реактора из термостата LAUDA A100. В зоне реакции температуру контролировали по показаниям термометра на выходе из рубашки реактора. При проведении экспериментов при температурах 30–40 °С подключали циркуляцию водопроводной воды через рубашку термостата для предотвращения отклонений от заданной температуры в термостате. Опыты проводили при интенсивном перемешивании реакционной массы. Скорость вращения мешалки составляла ~ 600 об/мин. Давление этилена в реакторе при полимеризации поддерживали постоянным с точностью ~ 2 мм рт.ст.

Перед началом опыта реактор высушивали в вакуумном шкафу при температуре 130–145 °С. После присоединения реактора к установке систему охлаждали и откачивали до вакуума $4-6 \times 10^{-3}$ мм рт.ст.

2.4.1 Одностадийная полимеризация этилена

Порядок подачи мономера и компонентов катализатора при полимеризации этилена был следующим: в предварительно вакуумированный реактор подавали

растворитель, расчетное количество раствора МАО и комплекс соединения переходного металла с МАО. Суммарное мольное отношение Al:Mt в каталитическом комплексе составляло 2500:1. Затем при заданной температуре полимеризации систему насыщали этиленом.

Полимеризацию проводили при температурах от 30 до 80 °С, $[Mt] = 4.4 \times 10^{-5}$ моль/л и заданной постоянной концентрации этилена. Давление мономера над зоной реакции в ходе опыта поддерживали на постоянном уровне.

За ходом реакции следили по поглощению этилена из емкости известного объема. Кинетические кривые полимеризации представляли в координатах приведенная скорость полимеризации ($R_{пр}$, кгПЭ/ммольZr $[C_2H_4]$ час) – время (мин). $R_{пр}$ рассчитывали по формуле (2.1):

$$R_{пр} = \frac{W}{Q_{Zr} \cdot [C_2H_4]}, \quad (2.1)$$

где:

$R_{пр}$ – приведенная скорость реакции полимеризации, мин;

W – скорость реакции полимеризации, кгПЭ/мин;

Q_{Zr} - количество переходного металла, введенное в систему, ммоль;

$[C_2H_4]$ — концентрация этилена в зоне реакции, моль/л.

Чтобы остановить процессы полимеризации, в реактор добавляли 5%-й раствор соляной кислоты в этиловом спирте. Полученные полимерные продукты отфильтровывали, промывали этиловым спиртом и сушили в вакууме при 65 °С.

2.4.2 Двухстадийная последовательная полимеризация этилена

Для получения реакторных полимерных композиций, содержащих в своем составе фракции СВМПЭ и НМПЭ различной молекулярной массы, применяли двухстадийную полимеризацию этилена. Первую стадию процесса проводили по методике, описанной в п. 2.4.1 при температуре полимеризации, обеспечивающей

синтез фракции смеси с заданной молекулярной массой, например СВМПЭ. После получения на первой стадии процесса необходимого количества СВМПЭ, не останавливая полимеризацию, меняли температуру полимеризации (повышали) и далее вели процесс на том же катализаторе при температуре, необходимой для получения на второй стадии НМПЭ с более низкой молекулярной массой и образования реакторных полимерных композиций СВМПЭ/НМПЭ. Также проводили двухстадийную полимеризацию этилена в обратной последовательности: на первой стадии была синтезирована фракция НМПЭ, после получения необходимого количества НМПЭ, не останавливая полимеризацию, меняли температуру полимеризации (понижали) и далее вели процесс на том же катализаторе при температуре, необходимой для получения на второй стадии СВМПЭ и образования реакторной полимерной композиции НМПЭ/СВМПЭ. Количество полимерных продуктов, полученных на каждой стадии полимеризации, рассчитывали исходя из расхода этилена из колбы известного объема на соответствующей стадии процесса.

Чтобы остановить процессы полимеризации, в реактор добавляли 5%-й раствор соляной кислоты в этаноле. Полученные полимерные продукты отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакууме при 65 °С.

2.4.3 Одностадийная полимеризация этилена с использованием тандем катализатора

Для получения реакторных полимерных смесей, содержащих в своем составе фракции СВМПЭ и НМПЭ различной молекулярной массы, также использовался метод одностадийной полимеризации на тандем катализаторе. Полимеризацию этилена проводили при 30 °С в стеклянном реакторе объемом 0.4 л, снабженном магнитной мешалкой и рубашкой для поддержания заданной температуры. В предварительно вакуумированный при комнатной температуре реактор подавали 150 мл толуола, раствор MAO, а также расчетные количества каталитических комплексов на основе $\text{rac}-(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (**Zr**) и $2,6\text{-}[2,4,6\text{-}((\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NCCCH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2$ (**Fe**). Оба соединения подавались по

отдельности в виде комплексов с MAO. Затем реактор нагревали до 30 °С и систему насыщали этиленом. Полимеризацию проводили при $[C_2H_4] \sim 9 \times 10^{-2}$ моль/л, мольном отношении $Al/(Zr + Fe) = 2500:1$ и суммарной концентрации прекатализаторов $[Zr + Fe] = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Время полимеризации составляло 2.5 часа. Мольную долю (α) Fe в (Zr + Fe) варьировали от 0.17 до 0.55.

Количество реакторных полимерных композиций, синтезированных на тандем катализаторе (Zr + Fe)/MAO, рассчитывали по расходу этилена из колбы известного объема. Для определения процентного содержания фракций в РПК был использован разработанный J.B.P. Soares и др. критерий бимодальности, который заключается в том, что для комбинации одноцентровых катализаторов массовая доля полимера, получаемого на каждом катализаторе, связана с его активностью и мольной долей в бинарном катализаторе [143, 149]. Алгоритмы расчетов представлены в главе 4, раздел 4.2.

Чтобы остановить процессы полимеризации, в реактор добавляли 5%-й раствор соляной кислоты в этаноле. Полученные полимерные продукты отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакууме при 65 °С.

2.5 Исследование структуры и свойств синтезированных полимерных материалов

2.5.1 Определение молекулярно-массовых характеристик СВМПЭ и НМПЭ

Определение средневесовой молекулярной массы (M_w , кг/моль), среднечисленной молекулярной массы (M_n , кг/моль) и молекулярно-массового распределения ($MMP = M_w/M_n$) синтезированных образцов проводили методом ГПХ на приборе GPC «Waters 150C» в 1,2,4-трихлорбензоле при 140 °С.

Средневязкостную молекулярную массу (M_η) полимеров рассчитывали на основе найденных значений характеристической вязкости $[\eta]$, дл/г образцов, растворенных в декалине при 135 °С. Расчет проводили по формуле 2.2:

$$[\eta] = 4,6 \cdot 10^{-4} \cdot M_\eta^{-0,73} \quad (2.2)$$

2.5.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Теплофизические характеристики полученных полимерных материалов анализировались на сканирующем калориметре («Netzsch», Германия, модель DSC-204 F1). Образцы нагревали до 160 °С при скорости нагревания 10 град/мин, охлаждали при скорости 10 град/мин до комнатной температуры и повторно нагревали при скорости 10 град/мин для определения температуры и энтальпии плавления. Точность измерения температуры 0,1 °С. Расчет степени кристалличности образцов проводили, исходя из данных второго плавления. За теплоту плавления идеального кристалла ПЭ принимали $\Delta H = 293$ Дж/г.

Расчет толщины ламелей ($L_{\text{лам}}$, нм) производили с использованием приближенного уравнения Томсона-Гиббса (формула 2.3) [15]:

$$L_{\text{лам}}^{\text{ДСК}} = \frac{2\sigma T_{\text{пл}}^0}{\Delta H(T_{\text{пл}}^0 - T_{\text{пл}})}, \quad (2.3)$$

где: $T^{\circ}_{\text{пл}}$ – температура плавления образца; $\sigma = 70 \times 10^{-3}$ Дж/м² – свободная энергия поверхности ламелей, $T_{\text{пл}} = 418$ К – температура плавления идеального кристалла ПЭ, ΔH – теплота плавления идеального кристалла ПЭ.

2.5.3 Динамический механический анализ

Динамический механический анализ спрессованных образцов проводился с применением многофункционального анализатора («Netzsch», Германия, модель DMA-242 C). Модули накопления и потерь E' и E'' соответственно, а также тангенсы угла потерь для каждого образца получены как функции температуры в диапазоне от -140 до 130 °С при амплитуде растяжения 0.1%, фиксированной частоте 1 Гц и при скорости нагрева 2 °С/мин. Образцы с шириной 5 мм и длиной 20 мм вырезали из пластин с толщиной 0.3–0.5 мм, изготовленных методом горячего прессования при 190 °С и давлении 10 МПа.

Помимо образцов полученных реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ и НМПЭ, методом ДМА исследованы реакторные полимерные композиции на основе СВМПЭ и сополимеров этилена с гексеном-1 (СЭГ) различного состава СВМПЭ/СЭГ, содержащие 30 мас.% сополимерной фракции с

различным содержанием гексена-1 от 3 до 19 мол.% и плотностью разветвлений ($\text{CH}_3/1000\text{C}$) от 14 до 67 $\text{CH}_3/1000\text{C}$ [132, 133].

2.5.4 Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию поверхности полученных композиционных материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с применением растрового электронного микроскопа высокого разрешения JSM-7001F и микроскопа Prisma E (Thermo Scientific, Чешская Республика) при ускоряющем напряжении 5 кВ. Образцы были предварительно покрыты слоем золота толщиной 15 нм с помощью распылителя Q150R ES plus (Quorum Technologies, Великобритания) и помещены на проводящую углеродную ленту.

2.5.5 Определение деформационно-прочностных характеристик материалов

Определение механических свойств материалов (модуль упругости при растяжении E_p , предел текучести при растяжении σ_p , относительное удлинение при пределе текучести ε_p , прочность при разрыве σ_r и относительное удлинение при разрыве ε_r) осуществлялось на универсальной испытательной машине «Instron 3365» при комнатной температуре (~ 21 °C) в режиме одноосного растяжения образцов (тип 5, эквивалентная длина 50 мм) в соответствии с ГОСТ 11262–2017 и ГОСТ 9550–81. Скорость деформации образцов при растяжении 0.02 мин^{-1} (скорость раздвижения зажимов испытательной машины $1 \text{ мм}\cdot\text{мин}^{-1}$ для определения модуля на начальном 1 этапе) и 1.0 мин^{-1} (скорость раздвижения испытательной машины $50 \text{ мм}\cdot\text{мин}^{-1}$ на 2 этапе). Образцы в форме двусторонних лопаток вырезали с помощью специального ножа из пластин толщиной $\sim 0.4\text{--}0.6$ мм, изготовленных в пресс-форме закрытого типа. Статистическую обработку результатов испытаний образцов проводили по ГОСТ 14359–69.

2.5.6 ИК-Фурье спектроскопия

Спектры FTIR регистрировали на спектрофотометре Bruker FTIR Tensor 27 (Германия). Для получения спектров FTIR образец полимерного порошка (~ 20 мкг) был спрессован в тонкую пленку толщиной 100 мкм, пригодную для исследования FTIR.

2.5.7 Показатели текучести расплава (ПТР)

Определение показателей текучести расплава (ПТР) полученных полимерных материалов осуществлялось с помощью измерителя индекса расплава термопластов «Instron CEAST Division» в соответствии с ГОСТ 11645–2021. Температура измерения 190 °С, нагрузки 5, 10 и 21.6 кг.

2.5.8 Метод рентгеновской дифракции в больших углах

Рентгеноструктурный анализ насцентных образцов полиэтилена и синтезированных РПК на основе ПЭ и СЭГ проводили с помощью дифрактометра Bruker Advance D8 (CuK_α излучение, λ=1,5408 Å). Расчет межплоскостных расстояний d проводили по формуле (2.4) Вульфа-Брегга:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (2.4)$$

где:

λ – длина волны рентгеновского излучения;

θ – половина угла рассеяния, соответствующего максимуму интенсивности.

Размер кристаллитов определяли по формуле (2.5) Селякова-Шеррера:

$$\Delta_{hkl}(2\theta) = \frac{\lambda}{l_{hkl} \cos \theta}, \quad (2.5)$$

где:

I(2θ) и I_{max} – интенсивность линии при некотором угле 2θ и максимальная интенсивность соответственно. Объемные доли того или иного типа кристаллитов пропорциональны составляющим интегральной интенсивности соответствующего

рентгенографического рефлекса. Выражение для интегральной интенсивности рассеяния E в сферических координатах обратного пространства имеет вид (формула 2.6):

$$E = \iiint I(s, \phi, \varepsilon) s^2 ds d\varepsilon \sin \phi d\phi \quad (2.6)$$

где:

I – измеренная интенсивность рефлекса при азимутальном угле ϕ ;

$s = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda}$ – вектор обратного пространства;

ϑ – угол дифракции;

λ – длина волны используемого рентгеновского излучения;

ε – угол в полярных координатах. Для изотропных образцов по ε сводится к простому умножению на 2π , а интегрирование по ϕ - к умножению на π . Поэтому кристалличность образцов определяли из интенсивности рассеяния в координатах $Is^2(s)$ после соответствующего разделения рефлексов в программном пакете Peak Solve.

ГЛАВА 3. РЕАКТОРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СВМПЭ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЭВП, ПОЛУЧЕННЫЕ В ДВУХСТАДИЙНОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Гомогенный одноцентровый катализатор рац- $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ является одним из немногих металлоценовых комплексов, в присутствии которого при низкой температуре полимеризации образуется полиэтилен со сверхвысокой молекулярной массой [18, 125, 132]. Молекулярная масса ПЭВП определяется отношением скорости реакции роста к сумме скоростей реакций ограничения полимерной цепи и зависит от природы соединения переходного металла и активатора, а также условий реакции полимеризации. При этом большую роль играет температура полимеризации, с изменением которой меняется молекулярная масса полиэтилена [18, 161, 162]. Известно, что при проведении двухстадийных последовательных процессов гомо- и сополимеризации этилена на катализаторе $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ молекулярная масса полимерных продуктов, образующихся на второй стадии синтеза, определяется условиями этой стадии и не зависит от первой стадии процесса [125, 132]. Поэтому с целью выбора условий двухстадийной последовательной полимеризации этилена для синтеза реакторных полимерных композиций (РПК) на основе СВМПЭ и низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) предварительно было проведено исследование гомополимеризации этилена на катализаторе $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ при различных температурах.

3.1 Влияние температуры полимеризации на активность катализатора рац- $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ и молекулярно-массовые характеристики образующегося ПЭВП

Проведено исследование полимеризации этилена на катализаторе рац- $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ при температурах от 80 до 30 °С. Кинетические кривые полимеризации представлены на рисунке 3.1.

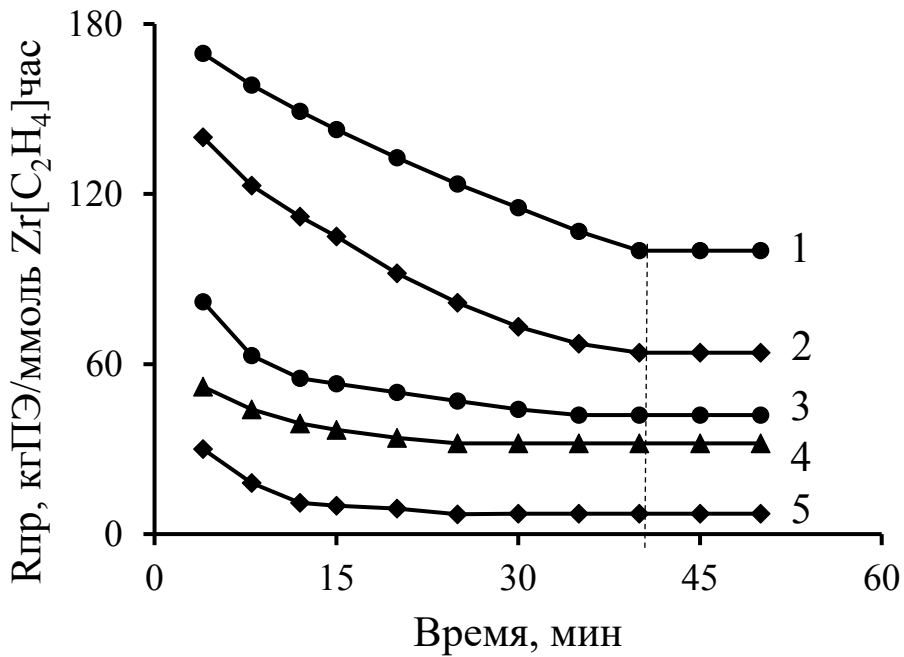


Рисунок 3.1 – Кинетические кривые полимеризации этилена на катализаторе рац- $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ при различных температурах, °C: 1 – 80, 2 – 70, 3 – 60, 4 – 50, 5 – 30

В процессе синтеза концентрация этилена поддерживалась на постоянном уровне, поэтому характер кинетических кривых показывает изменения, происходящие в катализаторе в ходе синтеза. Анализ кривых показал нестационарность протекания полимеризации. В начале синтеза наблюдается максимальная скорость полимеризации, которая со временем снижается, и далее через 40–45 минут процесс протекает с постоянной скоростью.

С уменьшением температуры полимеризации от 80 до 30 °C активность каталитической системы рац- $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ снижается. Был проведен расчет наблюдаемой энергии активации, исходя из приведенных скоростей полимеризации на тех участках кинетических кривых (40 минут полимеризации), где приведенная скорость ($R_{\text{пр}}$) была постоянной (таблица 3.1). Рисунок 3.2 демонстрирует зависимость активности катализатора в полимеризации этилена от температуры в координатах уравнения Аррениуса. Видно, что полимеризация

этилена на рац- $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ протекает с положительным температурным коэффициентом. Наблюдаемая энергия активации составляет 9,5 ккал/моль.

Таблица 3.1 – Влияние температуры на активность каталитического комплекса рац- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. $[\text{C}_2\text{H}_4] = 9 \times 10^{-2}$ моль/л, соотношение $\text{Al}:\text{Zr} = 2500:1$

Температура полимеризации, °С	$R_{\text{пр}}$, кгПЭ/ммоль $\text{Zr}[\text{C}_2\text{H}_4]$ час (к 40 мин. полимеризации)
80	96
70	64
60	42
50	32
40	23.2
30	7.2

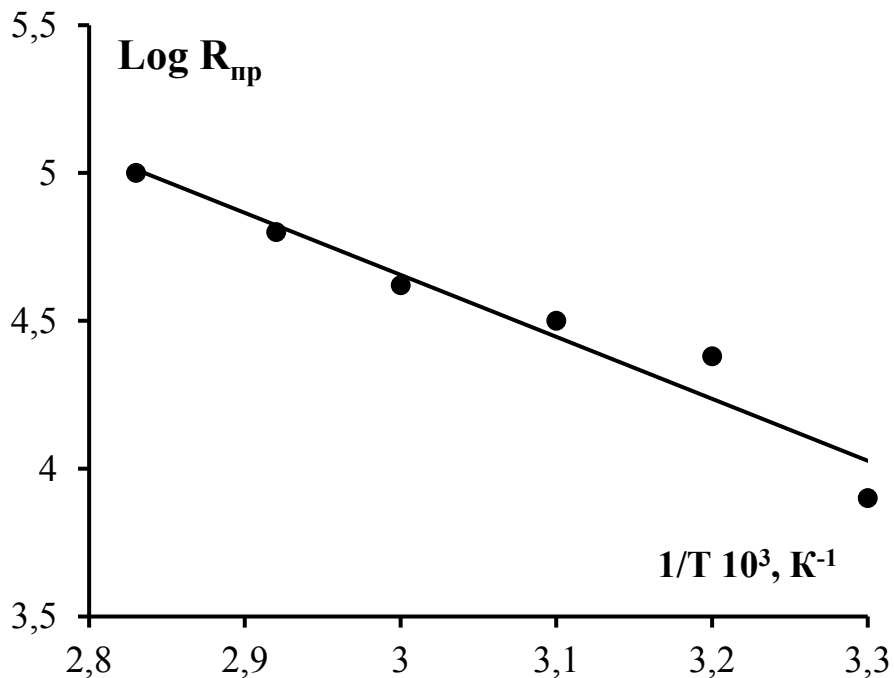


Рисунок 3.2 – Зависимость активности рац- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ в полимеризации этилена от температуры в координатах уравнения Аррениуса

В таблице 3.2 представлены молекулярно-массовые характеристики ПЭВП, полученного при различных температурах полимеризации, измеренные методами гель-проникающей хроматографии и вискозиметрии. Видно, что в присутствии рац- $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ образуется ПЭ с узким молекулярно-массовым распределением (ММР), которое практически не зависит от температуры полимеризации и составляет 2.5–3.0. С уменьшением температуры полимеризации средневесовая (M_w) и средневязкостная (M_η) молекулярные массы полиэтилена увеличиваются. При 30 °С образуется СВМПЭ со средневесовой молекулярной массой в 1000 кг/моль, при 70 °С M_w полиэтилена составляет 160 кг/моль и M_η равняется 126 кг/дл. Величина наблюдаемой энергии активации изменения M_w полиэтилена составляет -8,5 – -8 ккал/моль (рисунок 3.3).

Таблица 3.2 – Влияние температуры полимеризации на молекулярно-массовые характеристики полиэтилена

№ оп	Т, °С	ГПХ		Вискозиметрия	
		M_w , кг/моль	ММР	$[\eta]$, дл/г	M_η , кг/дл
1	80	110	2.5	н.о.	н.о.
2	70	160	3.0	2.43	126
3	60	н.о.	н.о.	4.22	267
4	50	380	2.6	4.79	316
5	40	440	2.8	5.28	363
6	30	1000	3.0	н.о.	н.о.

н/о – не определялось

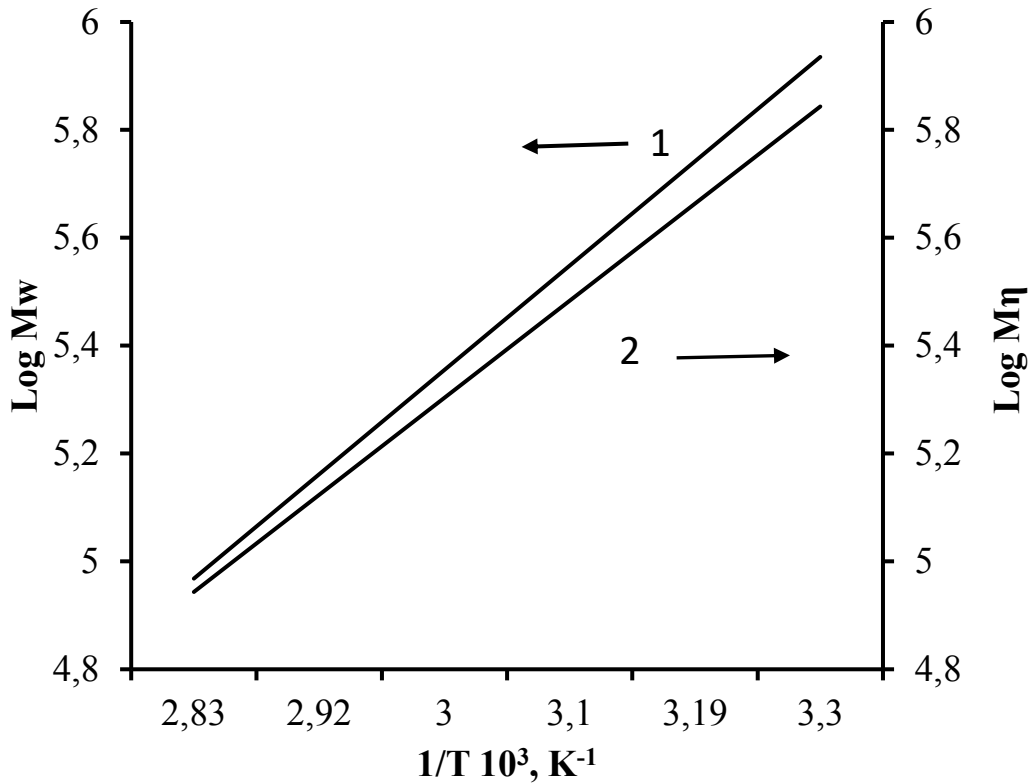


Рисунок 3.3 – Зависимость средневесовой (1) и средневязкостной (2) молекулярной массы ПЭВП, полученного в полимеризации этилена на рац- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, от температуры в координатах уравнения Аррениуса

В таблице 3.3 представлены значения температуры плавления и степени кристалличности ПЭВП, синтезированного при температурах от 30 до 80 °С. Данные получены методом ДСК для первого и второго плавления. Видно, что снижение молекулярной массы полиэтилена с ростом температуры полимеризации сопровождается увеличением степени кристалличности, при этом значения температуры плавления полученных образцов ПЭВП близки и находятся в диапазоне 133–135 °С.

Таблица 3.3 – Влияние молекулярной массы на температуру плавления и степень кристалличности ПЭВП, полученного при использовании катализатора рац- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

№ оп	Тпол, °С	Mw, кг/моль	Данные ДСК					
			1 плавление			2 плавление		
			Тпл, °С	ΔH , Дж/г	χ_1	Тпл, °С	ΔH , Дж/г	χ_2
1	30	1000	136.0	170.5	58.0	134.7	152.4	52.5
2	50	380	134.5	194	66	134.5	160.2	55
3	60	267*	135.3	174.1	60	135.1	155.3	53
4	70	160	132	210.9	73.0	134.6	179.8	62
5	80	110	131.4	212.2	72.0	133.6	192.6	66

* - средневязкостная молекулярная масса

В таблице 3.4 представлены деформационно-прочностные характеристики полученных образцов ПЭВП. Из данных таблицы видно, что с уменьшением молекулярной массы синтезированного полиэтилена происходит увеличение показателя предела текучести при растяжении (σ_T) и снижение относительного удлинения при пределе текучести (ε_T). Наблюдается существенное изменение предельных характеристик материалов – предела прочности при разрыве (σ_p) и относительного удлинения при разрыве (ε_p). Так, значения σ_p и ε_p полиэтилена с $M_w = 1000$ кг/моль составляют 40.2 МПа и 550 % соответственно. Аналогичные показатели для полиэтилена с $M_w = 110$ кг/моль, полученного при температуре полимеризации 80 °С, составляют 26.8 МПа и 940 % соответственно. Показатель модуля упругости при растяжении (E_p) возрастает по мере уменьшения молекулярной массы полиэтилена, что связано с ростом количества кристаллической фазы в материале.

Таблица 3.4 – Влияние молекулярной массы на деформационно-прочностные характеристики ПЭВП, полученного при использовании катализатора рац- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

	Тпол, °С	Mw, кг/моль	σ_T , МПа	ε_T , %	σ_p , МПа	ε_p , %	E_p , МПа
1	30	1000	19.8±0.3	19.8±0.3	40.2±4.3	550±36	722±22
2	50	380	23.4±1.0	11.5±0.4	37.0±6.0	580±87	780±10
3	60	267*	26.3±0.2	11.9±0.5	36.4±2.7	640±48	1060±44
4	70	160	26.2±0.6	8.3±0.5	33.0±2.4	800±31	1230±30
5	80	110	24.6±0.4	9.7±0.1	26.8±1.4	940±89	1080±20

* - средневязкостная молекулярная масса.

3.2 Синтез полимер-полимерных композиций на основе СВМПЭ и НМПЭ в процессе двухстадийной полимеризации этилена на катализаторе рац- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Основываясь на данных, полученных при изучении гомополимеризации этилена на катализаторе рац- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ при варьировании температуры процесса, были выбраны условия двухстадийной полимеризации для получения реакторных полимерных смесей на основе СВМПЭ и низкомолекулярного ПЭВП (НМПЭ).

Было установлено, что при температуре 30 °С в присутствии рац- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ образуется сверхвысокомолекулярный полиэтилен с молекулярной массой 1000 кг/моль, а при 70 °С - низкомолекулярный полиэтилен с молекулярной массой 160 кг/моль (ПЭ-160). Получение реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ и ПЭ-160 осуществлялось в одном реакторе по

приведенным ниже схемам А и Б (рисунок 3.4). Кинетические кривые двухстадийных процессов полимеризации этилена представлены на рисунках 3.5 и 3.6.

Массу компонентов полимерной композиции, полученных на обеих стадиях процесса, рассчитывали исходя из расхода мономера, поступающего из колбы известного объема. Таким образом, в указанных двухстадийных процессах можно получить реакторные полимерные композиции с желаемым процентным содержанием фракций.

Схема А

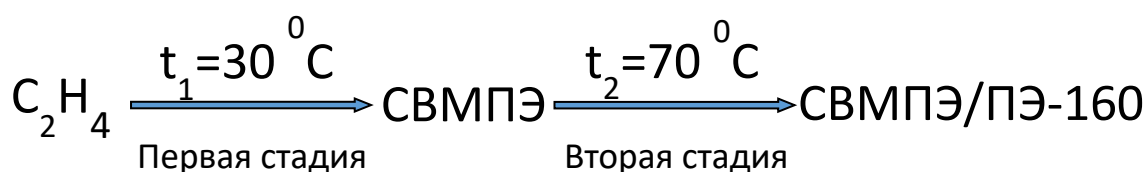


Схема Б

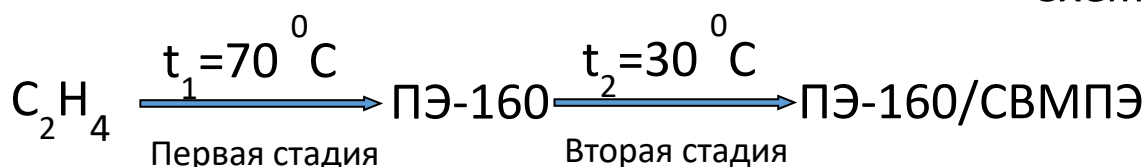


Рисунок 3.4 – Двухстадийный последовательный процесс полимеризации этилена на катализаторе рац- $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. (А) введение ПЭ-160 в матрицу СВМПЭ с получением композиций СВМПЭ/ПЭ-160; (Б) введение СВМПЭ в матрицу ПЭ-160 с получением композиций ПЭ-160/СВМПЭ

По схеме А на первой стадии проводили полимеризацию этилена при 30°C (рисунок 3.5, кривая 1). После наработки нужного количества СВМПЭ с молекулярной массой 1000 кг/моль температуру реактора, содержащего суспензию СВМПЭ в толуоле и живые активные центры полимеризации, поднимали до 70°C . Рост температуры способствовал повышению активности каталитической системы, распределенной в суспензии СВМПЭ, и снижению молекулярной массы

получаемого на второй стадии процесса полиэтилена (рисунок 3.5, кривая 2). Поскольку условия проведения первой стадии синтеза не оказывают влияния на молекулярно-массовые характеристики полимерного продукта, получаемого на второй стадии синтеза [125, 132], можно утверждать, что при использовании схемы А на второй стадии образуется именно полиэтилен с молекулярной массой 160 кг/моль (ПЭ-160) в желаемом количестве.

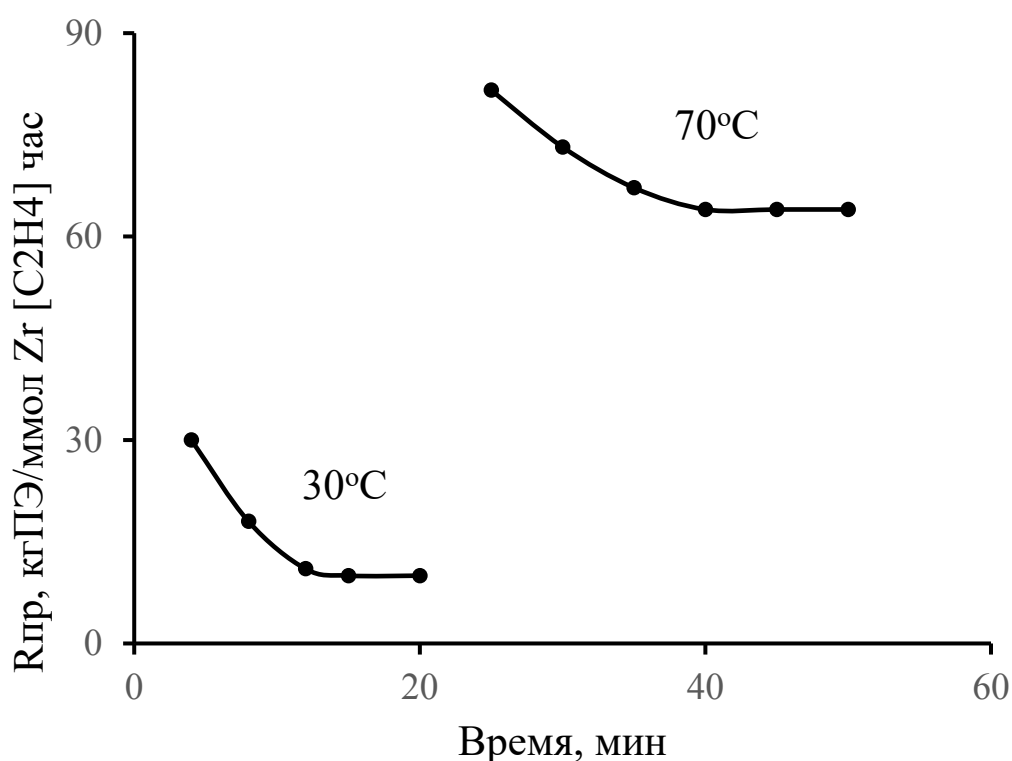


Рисунок 3.5 – Кинетические кривые двухстадийной полимеризации этилена на рац- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, осуществляемой по схеме А

При использовании схемы А фракция ПЭ-160 вводилась в матрицу СВМПЭ, при этом были получены композиции СВМПЭ/ПЭ-160 с содержанием ПЭ-160 от 10 до 70 мас. %.

Кинетические кривые полимеризации этилена на рац- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ в двухстадийном процессе, осуществляемом по схеме Б, представлены на рисунке 3.6. На первой стадии проводили полимеризацию этилена при 70 °С. В данных условиях образующийся ПЭВП с $M_w = 160$ кг/моль набухает в

растворителе, при этом в реакторе он выглядит как прозрачный гель (рисунок 3.7а). После наработки нужного количества ПЭ-160 температуру реактора снижали до 30 °С, при этом уже синтезированный полиэтилен осаждается и в реакторе можно наблюдать мелкодисперсную взвесь частиц (рисунок 3.7б). Уменьшение температуры способствует снижению активности каталитической системы, распределенной в суспензии ПЭ-160 (рисунок 3.6) и повышению молекулярной массы получаемого на второй стадии процесса полиэтилена. По схеме Б на второй стадии полимеризации образуется СВМПЭ с молекулярной массой 1000 кг/моль. Таким образом фракция СВМПЭ вводится в матрицу ПЭ-160. Были получены композиции ПЭ-160/СВМПЭ с содержанием ПЭ-160 от 23 до 80 мас.%. На рисунке 3.7в показана суспензия реакторной полимерной композиции ПЭ-160/СВМПЭ в толуоле.

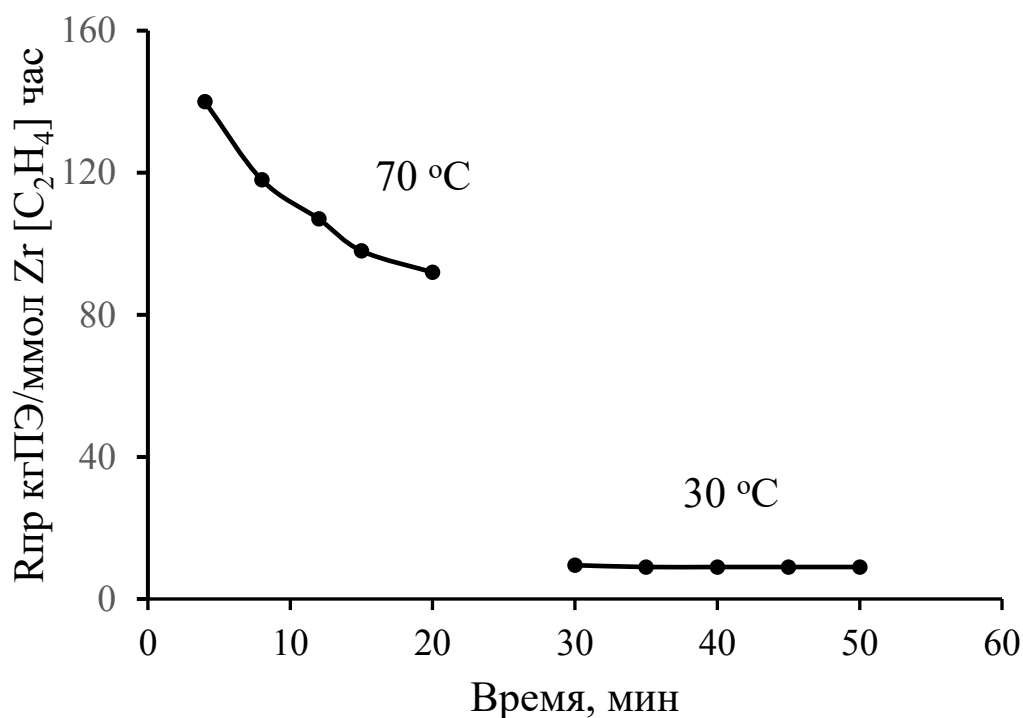


Рисунок 3.6 – Кинетические кривые двухстадийной полимеризации этилена на рац- $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, осуществляемой по схеме Б



А

Б

В

Рисунок 3.7 – Изображения реактора на различных стадиях синтеза реакторных композиций ПЭ-160/СВМПЭ по схеме Б; (а) – прозрачный гель ПЭ-160 после окончания первой стадии полимеризации при 70 °С; (б) – суспензия ПЭ-160 в растворителе после охлаждения зоны реакции до 30 °С перед началом второй стадии полимеризации; (в) – суспензия реакторной смеси ПЭ-160/СВМПЭ в растворителе

На рисунках 3.8 а и б представлены кривые ММР чистого ПЭ-160 (ММР = 3.0) и немодифицированного СВМПЭ (ММР = 3.5), полученных в одностадийной полимеризации этилена при температурах соответственно 70 и 30 °С (кривые 1 и 2). Композиции ПЭ-160/СВМПЭ и СВМПЭ/ПЭ-160 имеют широкие ММР. Например, на кривой ММР для ПЭ-160/СВМПЭ с 50 мас.% ПЭ-160 (рисунок 3.8а, кривая 3) наблюдаются пики в высокомолекулярной и низкомолекулярной областях, совпадающие с максимумами на кривых ММР чистых СВМПЭ и ПЭ-160. На рисунке 3.8б также представлена кривая ММР композиции ПЭ-160/СВМПЭ, содержащей 23 масс.% низкомолекулярной фракции (кривая 3), на которой наблюдается плечо в области низких молекулярных масс, а также пик в высокомолекулярной области. Форма кривых ММР для ПЭ-160/СВМПЭ с различным содержанием ПЭ-160 говорит о наличии двух фракций с различной молекулярной массой в указанных РПК.

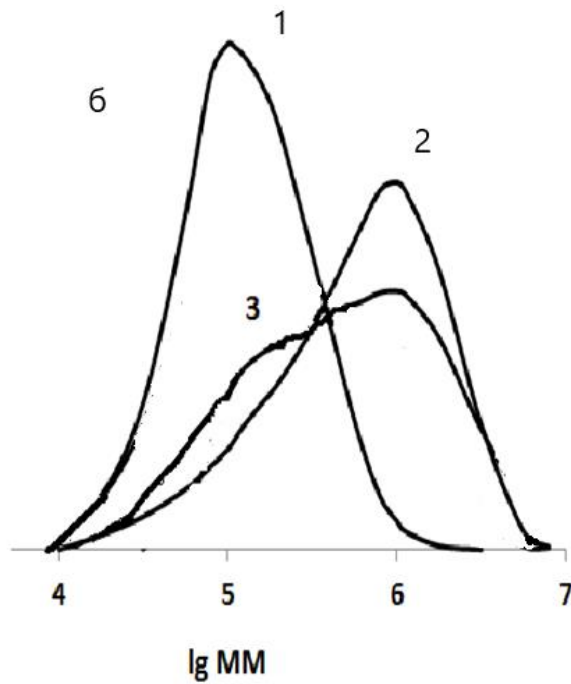
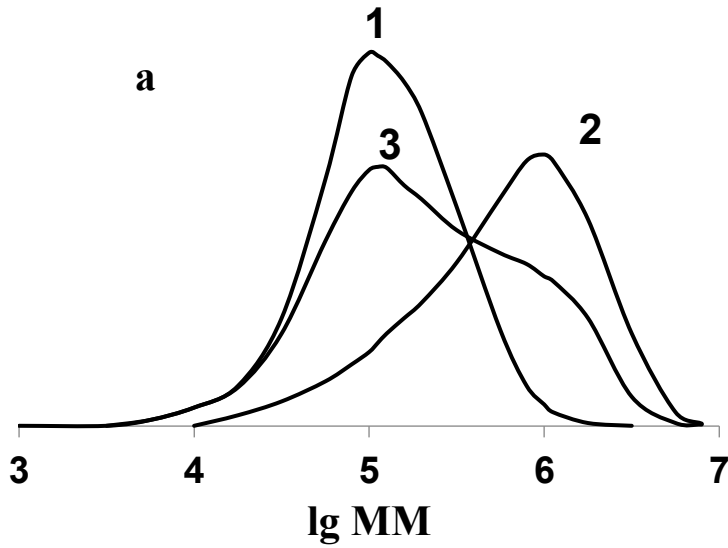


Рисунок 3.8 – Кривые ММР для ПЭ-160 (1), СВМПЭ (2) и реакторных полимерных композиций ПЭ-160/СВМПЭ, содержащих 50 мас.% ПЭ-160 (а, кривая 3) и ПЭ-160/СВМПЭ с 23 мас.% ПЭ-160 (б, кривая 3)

3.3 Исследование морфологии частиц насцентных полимер-полимерных композиций, полученных в двухстадийной полимеризации этилена

На рисунке 3.9 для примера представлены СЭМ-изображения частиц насцентных порошков СВМПЭ (а), ПЭ-160 (в), полученных в одностадийной полимеризации этилена соответственно при 30 и 70 °С, а также реакторных композиций на их основе с содержанием ПЭ-160 23 мас.% при разных увеличениях (б, г). Композиция СВМПЭ/ПЭ-160 получена по Схеме А (рисунок 3.4), когда на первой стадии процесса при 30 °С формируется фракция СВМПЭ. Как видно из рисунка 3.9 а1, а2, это крупные чешуйчатые частицы с размером от 350 до 500 мкм неправильной формы, типичные для СВМПЭ, полученного в суспензионной полимеризации этилена на лабораторном оборудовании [163]. Частицы композиции СВМПЭ/ПЭ-160, полученной после завершения второй стадии полимеризационного процесса, являются даже более крупными и уплотненными (рисунок 3.9 б2, б3), чем у чистого СВМПЭ.

Композиция ПЭ-160/СВМПЭ получена по схеме Б введением СВМПЭ в матрицу ПЭ-160, образующуюся на первой стадии при температуре 70 °С. Частицы ПЭ-160 - это рыхлые агломераты с размером суб-частиц ≤ 10 мкм (рисунок 3.9 в1 и в2). Мелкие насцентные частицы ПЭ-160/СВМПЭ также являются рыхлыми агломератами (рисунок 3.9 г1 и г2).

Таким образом, сравнение представленных микрофотографий и СЭМ-изображений показывает, что форма и размеры частиц РПК зависят от порядка синтеза их компонентов и во время двухстадийного синтеза реакторные композиции копируют форму частиц, образовавшихся на первой стадии процесса. Также можно отметить, что морфология насцентных частиц изученных композиций говорит о более равномерном смешении фракций в композициях ПЭ-160/СВМПЭ по сравнению с СВМПЭ/ПЭ-160.

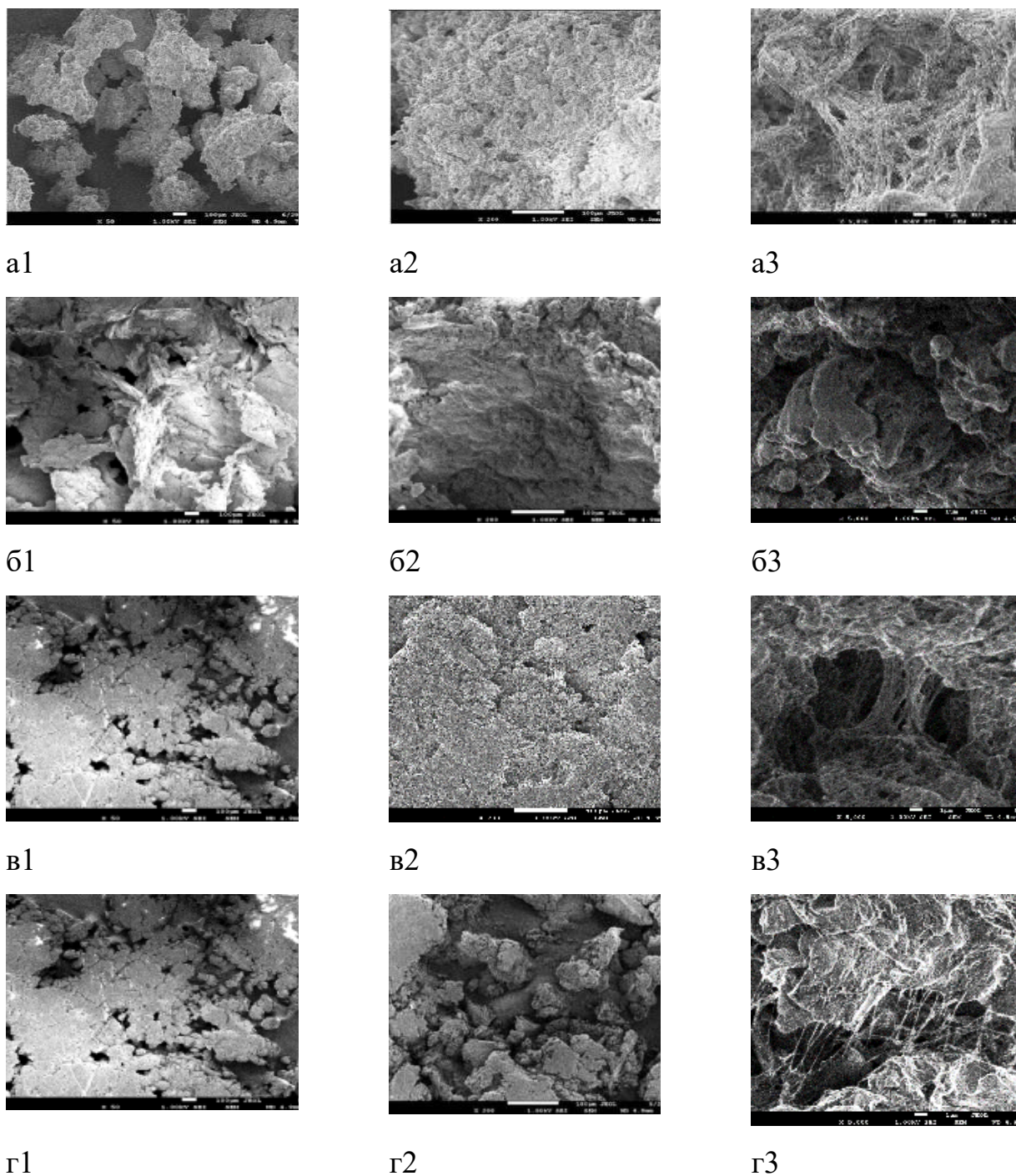


Рисунок 3.9 – СЭМ-изображения насцентных частиц СВМПЭ (а), СВМПЭ/ПЭ-160 (б), ПЭ-160 (в) и ПЭ-160/СВМПЭ (г) при различных увеличениях: $\times 50$ (а1, б1, в1, г1); $\times 200$ (а2, б2, в2, г2); $\times 5000$ (а3, б3, в3, г3)

Анализ СЭМ-изображений при более высоком увеличении ($\times 5000$) показывает различия в структуре поверхности исследуемых частиц. Поверхность частиц полимерных композиций и их компонентов имеет узлово-фибрилярную

структуру, также описываемую в литературе как смесь структуры «паутины и цветной капусты» [163]. Подобная структура также была описана в работе [110], в которой исследовались смеси СВМПЭ/ПЭВП, полученные в многостадийной полимеризации этилена в присутствии титан-магниевого катализатора. В структуре поверхностей ПЭ-160 и ПЭ-160/СВМПЭ отчетливо видна фибриллярная структура (рисунок 3.9 в3 и г3). Однако фибриллы почти неразличимы на поверхности как немодифицированного СВМПЭ, так СВМПЭ/ПЭ-160 (рисунок 3.9 а3 и б3).

3.4 Исследование морфологии полимер-полимерных композиций на основе СВМПЭ и ПЭ-160 и их компонентов методом ДСК

Для определения температуры плавления и степени кристалличности ПЭ-160 и СВМПЭ, а также реакторных полимерных композиций на их основе, полученных в двухстадийной последовательной полимеризации этилена, использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

На рисунке 3.10 а, б для примера представлены ДСК-кривые СВМПЭ/ПЭ-160 с различным содержанием низкомолекулярной фракции соответственно при первом и втором плавлении. Все композиции СВМПЭ/ПЭ-160, так же, как и ПЭ-160/СВМПЭ, имеют единичный узкий пик плавления. Это указывает на то, что в РПК присутствуют однородные кристаллические фазы, что может быть результатом совместной кристаллизации, когда часть сегментов цепи одного компонента кристаллизуется с сегментами цепи другого компонента. Явление сокристаллизации хорошо известно для механических [9, 12] и реакторных [132, 134] смесей на основе СВМПЭ с ПЭВП или полукристаллическими сополимерами этилена с высшими α -олефинами.

С другой стороны, присутствие однородной кристаллической фазы в композициях может быть результатом простого наложения температур плавления каждого компонента. Как видно из данных таблицы 3.5, температуры плавления ($T_{пл}$) СВМПЭ, ПЭ-160 и их реакторных композиций почти одинаковы.

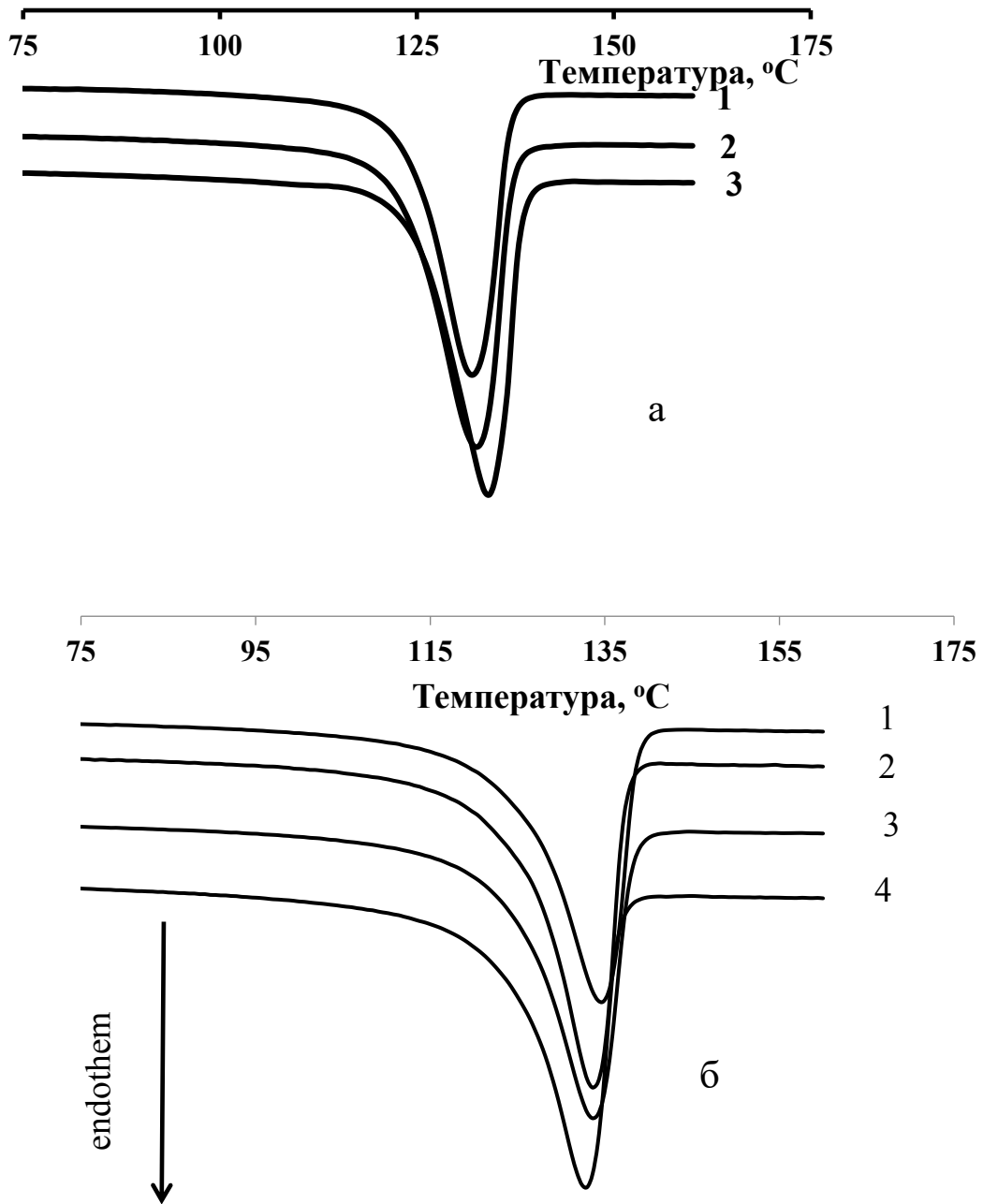


Рисунок 3.10 – ДСК кривые реакторных композиций СВМПЭ/ПЭ-160 различных составов при первом (а) и втором (б) плавлении. Содержание ПЭ-160 в РПК, мас. %: а – 70 (1), 50 (2), 23 (3); б – СВМПЭ (1), 50 (2), 70 (3), 23 (4)

Таблица 3.5 – Температура плавления и степень кристалличности реакторных смесей СВМПЭ/ПЭ-160, ПЭ-160/СВМПЭ и их компонентов, определенные из данных ДСК при первом и втором плавлении

№ оп	Образец	Содержание ПЭ-160, мас. %	Первое плавление			Второе плавление		
			$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$\chi_1, \%$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$\chi_2, \%$
1	СВМПЭ	0	136	203	58	133.4	154	52.5
2	ПЭ-160	100	134.6	211	73	132.1	179	62
3	СВМПЭ/ ПЭ-160	10	134.3	213	73	132.1	152	52
4		23	135	230	78	134.1	186	63
5		50	134.6	212	72	133.8	188	64
6		70	134	237	82	133.7	194	67
7	ПЭ-160/ СВМПЭ	23	134.8	170	73	134.5	170	58
8		50	134.2	209	71	132.2	183	63
9		70	135.4	201	68	133	190	64
10		80	135.3	176	76	132	164	56

Анализ данных таблицы 3.5 показывает, что увеличение содержания в композициях ПЭ-160 с более высокой степенью кристалличности ($\chi=62\%$) по сравнению с СВМПЭ ($\chi=52.5\%$) сопровождается ростом содержания кристаллической фазы в реакторных композициях СВМПЭ/ПЭ-160 и ПЭ-160/СВМПЭ. Причем для ряда композиций экспериментально найденные значения кристалличности χ превышают величины χ , рассчитанные из данных ДСК при первом и втором плавлении для немодифицированных СВМПЭ и ПЭ-160. Например, реакторные композиции, содержащие 70 % низкомолекулярного ПЭ-160 (оп. 6 и 9), имеют степень кристалличности 67 и 64 % соответственно и по этому показателю превосходят даже немодифицированный ПЭ-160 (62 %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 3

Двухстадийная последовательная полимеризация этилена на катализаторе $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ при варьировании температуры полимеризации на отдельных стадиях процесса является эффективным методом получения реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ и низкомолекулярного ПЭВП. Молекулярная масса ПЭВП, образующегося на отдельных стадиях процесса, зависит от температуры полимеризации и определяется природой катализатора. Порядок формирования фракций РПК влияет на равномерность их распределения в материале. Введение в СВМПЭ ПЭ-160 с более высокой относительно СВМПЭ степенью кристалличности приводит к резкому возрастанию в материале доли кристаллической фазы.

ГЛАВА 4. ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СВМПЭ И НМПЭ, ПОЛУЧЕННЫЕ В ОДНОСТАДИЙНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ТАНДЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Для создания реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ и НМПЭ в одностадийном процессе полимеризации этилена на тандем катализаторе необходимо сочетание в этой бинарной каталитической системе металлоорганических прекатализаторов, обеспечивающих получение в одинаковых условиях процесса (природа сокатализатора, мольное отношение Mt/Al , температура полимеризации, концентрация этилена) фракций РПК с заданными свойствами. Поэтому важной задачей, решению которой посвящено множество работ [137, 149–159], является выбор компонентов бинарной каталитической системы, отвечающих указанным требованиям.

4.1 Полимеризация этилена с катализатором на основе (бис)иминопиридилного комплекса железа (2,6-[2,4,6-((CH₃)₃C₆H₂NCCH₃)₂C₅H₃N]FeCl₂)

Цель настоящей работы заключалась в синтезе и исследовании свойств реакторных полимерных композиций СВМПЭ с низкомолекулярным ПЭВП. В главе 3, раздел 3.1 описана полимеризация этилена с гомогенным цирконоценовым катализатором на основе рац- $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ (**Zr**). Представлены данные по активности **Zr**/MAO и молекулярно-массовым характеристикам образующегося ПЭВП при различных температурах полимеризации. Было установлено, что в присутствии **Zr**/MAO при 30 °С, мольном отношении $Zr/Al = 2500$ и концентрации этилена 9.2×10^{-2} моль/л с высоким выходом (3050 гПЭ/ммоль **Zr** атм за 1 час) образуется СВМПЭ с $M_w = 1000$ кг/моль и $MMP = 3.5$ (таблица 4.1). Поэтому этот катализатор был использован как компонент бинарной каталитической системы для формирования фракции СВМПЭ в полимерной композиции.

Таблица 4.1 – Активность катализаторов **Zr**/MAO и **Fe**/MAO в полимеризации этилена и молекулярно-массовые характеристики образующегося ПЭ (30 °С, мольное отношение **Mt**/Al = 2500 и $[C_2H_4] = 9.2 \times 10^{-2}$ моль/л)

Катализатор	Активность, гПЭ/моль Me атм за 1 час	Mw, кг/моль	MMP
Zr /MAO	3.05	1000	3.5
Fe /MAO	1.46	48	18

Согласно литературным данным, использование бисиминопиридилного комплекса железа с полностью замещенными арильными кольцами 2,6-[2,4,6-((CH₃)₃C₆H₂NCCH₃)₂C₅H₃N]FeCl₂ (**Fe**), активированного MAO, приводит к получению линейного низкомолекулярного полиэтилена [19, 160, 164, 165]. Структурные формулы **Zr** и **Fe** представлены на рисунке 4.1.

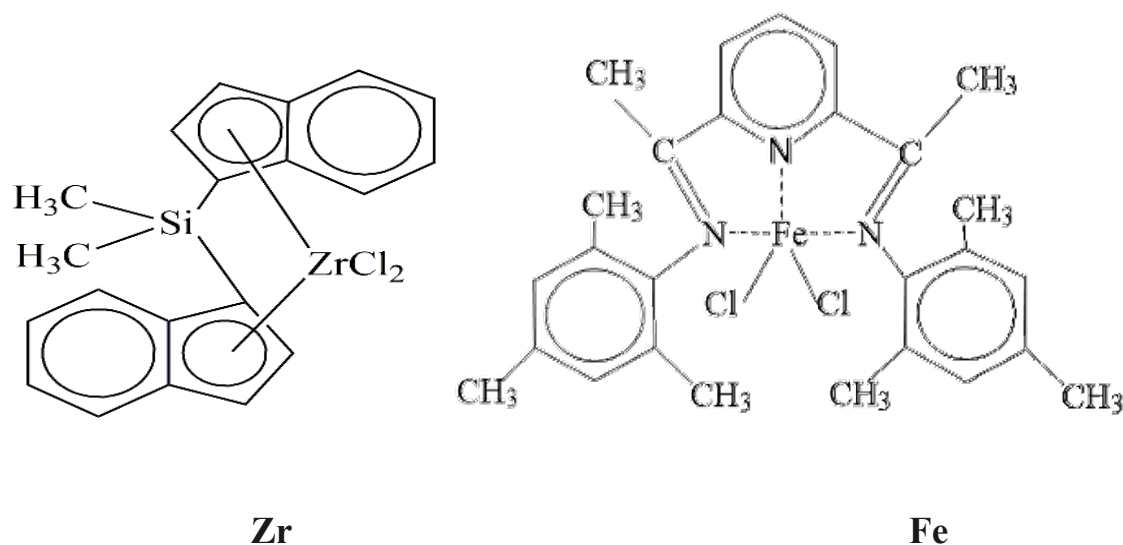


Рисунок 4.1 – Структурные формулы прекатализаторов Me₂SiInd₂ZrCl₂ (**Zr**) и 2,6-[2,4,6-((CH₃)₃C₆H₂NCCH₃)₂C₅H₃N]FeCl₂ (**Fe**)

Полимеризация этилена на **Fe**/MAO проводилась при условиях, которые обеспечивали синтез СВМПЭ на катализаторе **Zr**/MAO (30 °С, мольное отношение **Zr**/Al = 2500 и $[C_2H_4] = 9.2 \times 10^{-2}$ моль/л). Катализатор на основе **Fe** проявил более

низкую активность по сравнению с цирконоценовой системой. Выход полиэтилена за 1 час полимеризации составил 1460 гПЭ/ммоль Fe атм. Изучение молекулярно-массовых характеристик полученного полимерного продукта показало, что в этих условиях образуется низкомолекулярный полиэтилен с $M_w = 48$ кг/моль (ПЭ-48) и широким ММР = 18 (таблица 4.1, рисунок 4.2).

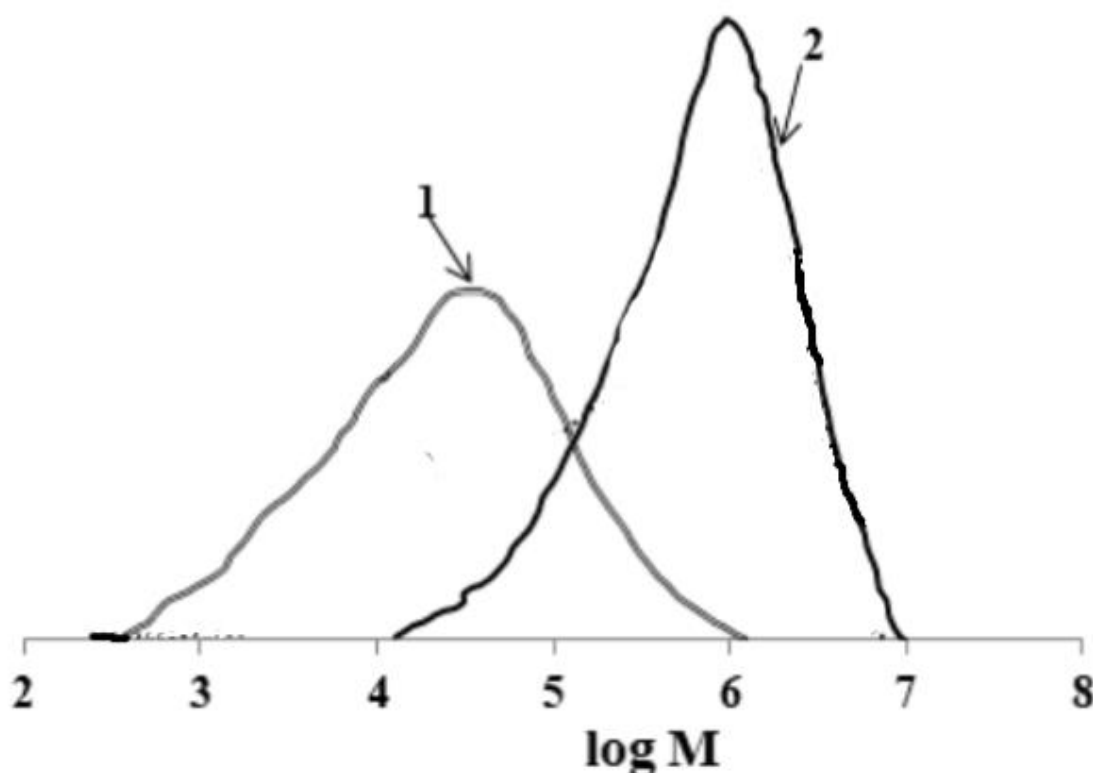


Рисунок 4.2 – Кривые ММР ПЭ-48 (1) и СВМПЭ с $M_w = 1000$ кг/моль (2)

Анализ ИК-спектра низкомолекулярного полиэтилена, синтезированного при использовании каталитического комплекса Fe/MAO (рисунок 4.3), показал, что этот полимер представляет собой линейный полиэтилен. Видно, что в ИК-спектре присутствуют линии поглощения при 1468 и 720 см^{-1} , характерные для линейного полиэтилена. Наличие двойного пика при 720 и 728 см^{-1} означает, что полимер является кристаллическим. Отсутствие поглощения между 1680 и 1620 см^{-1} свидетельствует о том, что концевые группы ПЭВП являются насыщенными. Слабый пик в районе 1380 см^{-1} характерен для концевых групп CH_3 .

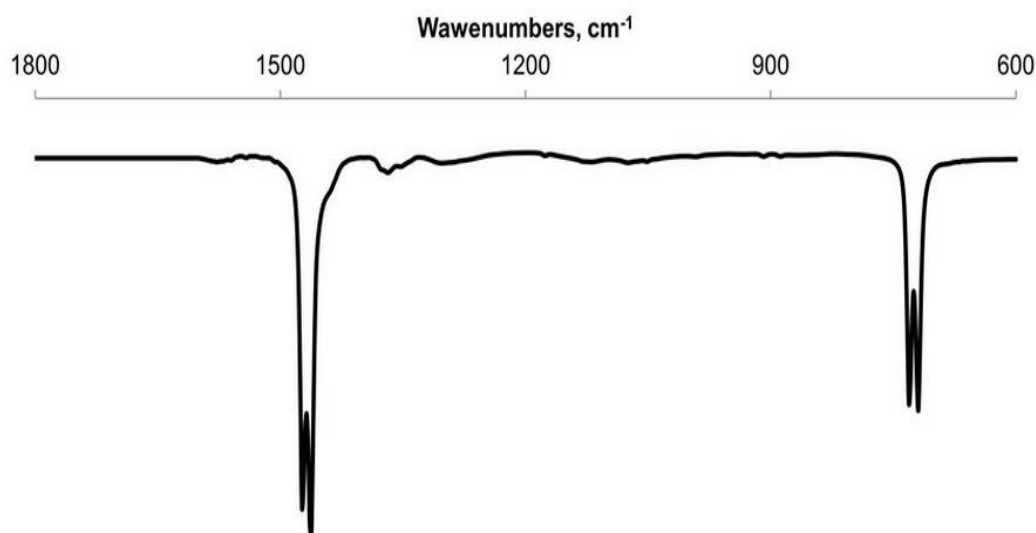


Рисунок 4.3 – ИК-спектры низкомолекулярного полиэтилена, синтезированного при использовании каталитического комплекса Fe/MAO

Таким образом, бисиминопиридилный комплекс железа был выбран в качестве компонента тандем катализатора для синтеза низкомолекулярной фракции реакторных композиций ПЭ-48/СВМПЭ.

4.2 Синтез полимерных композиций на основе СВМПЭ и ПЭ-48 в одностадийной полимеризации этилена на тандем катализаторе

В одностадийной полимеризации этилена на тандем катализаторе (Zr/MAO+Fe/MAO) получены реакторные полимерные композиции сверхвысокомолекулярного полиэтилена с различным содержанием низкомолекулярной фракции. Условия полимеризации были выбраны, основываясь на данных, полученных при изучении полимеризации этилена с использованием катализаторов Zr/MAO и Fe/MAO. Для получения полимерных смесей различного состава мольное отношение Fe/Zr в тандем катализаторе варьировали в интервале от 0.2 до 1.18. Это соответствовало изменению доли Fe (α) в (Zr + Fe) от 0.17 до 0.55.

Необходимым условием создания бинарных катализаторов для получения реакторных композиций с контролируемым ММР и свойствами является отсутствие взаимодействия между компонентами каталитической системы, приводящих к модификации каталитических центров. При этом ММР полимера, полученного комбинацией катализаторов, может быть выражена как взвешенная сумма ММР полимеров, производимых каждым катализатором.

На рисунке 4.4, кривая 3, представлена кривая ММР полимерной композиции, полученной на тандем катализаторе, мольная доля **Fe** в котором составляла 0.45. Видно, что композиция обладает широким ММР с интенсивным пиком в области высоких молекулярных масс, совпадающим с пиком на кривой ММР немодифицированного СВМПЭ (рисунок 4.4, кривая 2). Также наблюдается пик в области низких молекулярных масс, его положение совпадает с максимумом на кривой для чистого ПЭ-48, который имеет широкое ММР = 18 (рисунок 4.4, кривая 1). Это указывает на наличие двух различных фракций в РПК, низкомолекулярного ПЭ-48 и СВМПЭ.

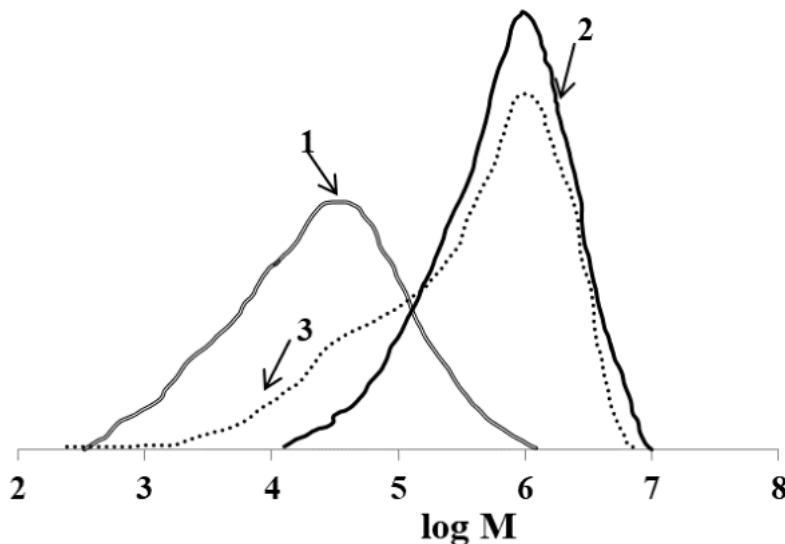


Рисунок 4.4 – Кривые ММР ПЭ-48 (1), СВМПЭ (2) и реакторной смеси, полученной на катализаторе (**Zr/MAO+Fe/MAO**) при мольной доле **Fe** в (**Zr + Fe**) 0.45 (3)

Для определения процентного содержания фракций в РПК был использован разработанный J.V.P. Soares и др. критерий бимодальности, который заключается в том, что для комбинации одноцентровых катализаторов массовая доля полимера, получаемого на каждом катализаторе, связана с его активностью и мольной долей в бинарном катализаторе [143, 149]. Этот критерий используется для определения содержания фракций в би- и тримодальных полиэтиленовых композициях при их получении как в присутствии сочетания одноцентровых катализаторов [143, 150, 151], так и комбинаций разных типов катализаторов [153, 158, 159].

Процентное содержание фракций в РПК рассчитывали следующим образом (таблица 4.2). По расходу этилена из колбы известного объема определяли количество композиции, синтезированной за 2.5 часа полимеризации ($Q_{\text{РПК}}$, г) на тандем катализаторе при различном содержании в нем **Fe**. Также предварительно определяли количество ПЭ-48, синтезированного за 2.5 часа полимеризации на **Fe/MAO** ($Q_{\text{Fe/MAO}}$, г) и количество СВМПЭ, синтезированного за 2.5 часа полимеризации на **Zr/MAO** ($Q_{\text{Zr/MAO}}$, г). Процентное содержание ПЭ-48 в РПК (Δ , мас.%) рассчитывали по формулам 4.1 и 4.2:

$$Q_{\text{Fe/MAO}} \times \alpha = Q_{\text{Fe}}; \quad (4.1)$$

$$Q_{\text{Fe}} \times 100 / Q_{\text{РПК}} = \Delta, \quad (4.2)$$

где Q_{Fe} – количество ПЭ-48 в граммах, содержащееся в РПК, полученной на тандем катализаторе, где мольная доля **Fe** составляла α .

Чтобы убедиться в корректности этих расчетов Δ , были определены количества СВМПЭ (Q_{Zr} , г), полученного на тандем катализаторе с учетом присутствующей в нем доли **Zr**, и количества СВМПЭ, полученного за 2.5 часа полимеризации на катализаторе $Q_{\text{Zr/MAO}}$ (формула 4.3). По формуле 4.4 рассчитаны количества РПК ($Q_{\text{РПК}}^{\text{расч}}$, г), полученные при условии, что каталитические центры в тандем катализаторе действуют независимо друг от друга.

$$Q_{\text{Zr/MAO}} \times (1 - \alpha) = Q_{\text{Zr}} \quad (4.3)$$

$$Q_{\text{Zr}} + Q_{\text{Fe}} = Q_{\text{РПК}}^{\text{расч}} \quad (4.4)$$

Таблица 4.2 – Расчет процентного содержания ПЭ-48 в композициях ПЭ-48/СВМПЭ

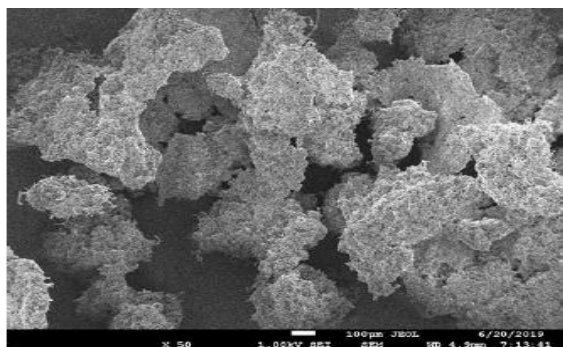
№ оп	α	$Q_{\text{РПК}}$, Г	Q_{Fe} , Г	Δ , мас.%	Q_{Zr} , Г	$Q_{\text{РПК}}^{\text{расч}}$, Г
1	0	-	0	0	7.7*	-
2	0.17	6.4	0.4	6.3	6.4	6.8
3	0.30	5.6	0.8	13.0	5.4	6.2
4	0.45	5.1	1.1	21.3	4.2	5.3
5	0.55	4.9	1.43	29.0	3.5	4.9
6	1.0	2.6**	2.6	100	0	-

* – количество СВМПЭ, синтезированного на Zr/MAO за 2.5 часа полимеризации ($Q_{\text{Zr/MAO}}$); ** – количество ПЭ-48, синтезированного на Fe/MAO за 2.5 часа полимеризации ($Q_{\text{Fe/MAO}}$).

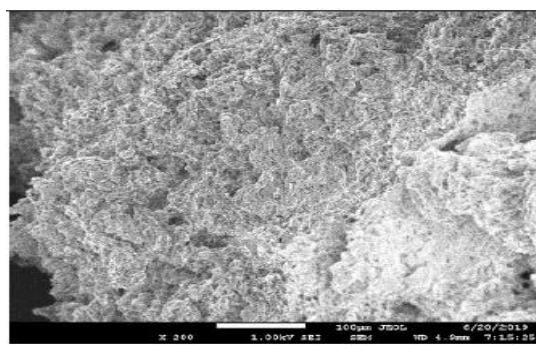
Из данных таблицы 4.2 видно, что различие между величинами $Q_{\text{РПК}}$ и $Q_{\text{РПК}}^{\text{расч}}$ является незначительным. Таким образом, согласно расчетам при изменении мольной доли Fe в тандем катализаторе от 0.17 до 0.55 были получены реакторные композиции ПЭ-48/СВМПЭ с приблизительным содержанием низкомолекулярной фракции от 6.3 до 29 мас.%.

4.3 Исследование морфологии насцентных частиц реакторных полимерных смесей ПЭ-48/СВМПЭ, полученных в одностадийной полимеризации этилена на тандем катализаторе, методом СЭМ

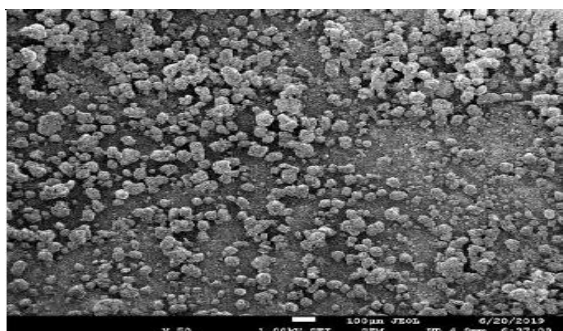
Исследование поверхности частиц СВМПЭ, ПЭ-48, а также реакторных композиций на их основе осуществляли с применением метода сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 4.5 представлены СЭМ-изображения при различных увеличениях немодифицированных СВМПЭ и ПЭ-48, а также композиций ПЭ-48/СВМПЭ с содержанием низкомолекулярной фракции 6.3 и 21.3 мас.%.



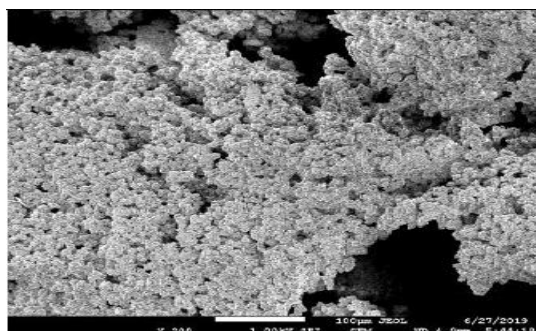
a1



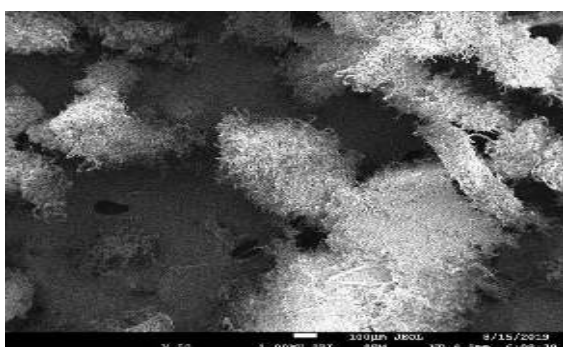
a2



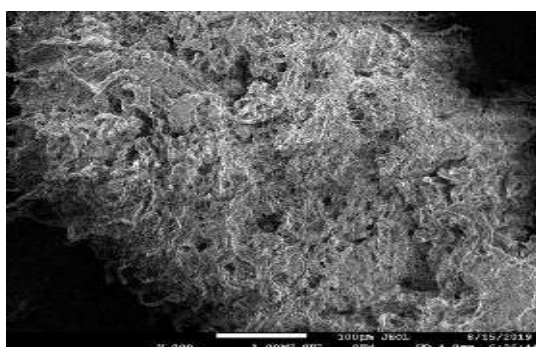
б1



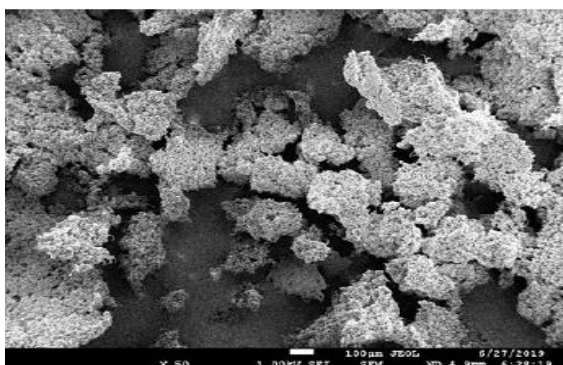
б2



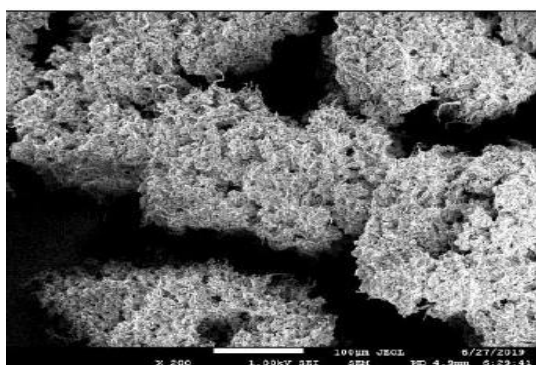
в1



в2



г1



г2

Рисунок 4.5 – СЭМ-изображения частиц СВМПЭ (а), ПЭ-48 (б), ПЭ-48/СВМПЭ (6.3 мас.% ПЭ-48) (в), ПЭ-48/СВМПЭ (21.3 мас.% ПЭ-48) (г) при увеличениях: $\times 50$ (a1, б1, в1, г1); $\times 200$ (a2, б2, в2, г2)

Как было ранее отмечено (глава 3, раздел 3.3), немодифицированный СВМПЭ образуется в виде крупных плотных образований неправильной формы с размером от 350 до 500 мкм (рисунок 4.5 а). Более мелкие, чем СВМПЭ, частицы ПЭ-48 имеют размеры от ~20 до ~100 мкм (рисунок 4.5 б1). Это очень рыхлые агломераты, состоящие из более мелких суб-частиц размером около 5 мкм (рисунок 4.5. б2).

Сравнение СЭМ-изображений СВМПЭ, ПЭ-48 и их реакторных композиций при 50-кратном увеличении показывает, что по форме и размерам частицы РПК (рисунок 4.5 в1 и г1) близки к частицам чистого СВМПЭ. С увеличением мольной доли Fe в тандем катализаторе с 0.17 до 0.45 и соответствующим увеличением доли ПЭ-48 в материале размер образующихся частиц уменьшается. Как видно из рисунка 4.5 г2 (200-кратное увеличение), в отличие от СВМПЭ они представляют собой рыхлые агломераты, состоящие из частиц с размерами ≤ 10 мкм и ниже. При более высоком разрешении ($\times 5000$) на поверхности частиц композиции, содержащей 21.3 мас.% ПЭ-48, видны наноразмерные образования (рисунок 4.6).

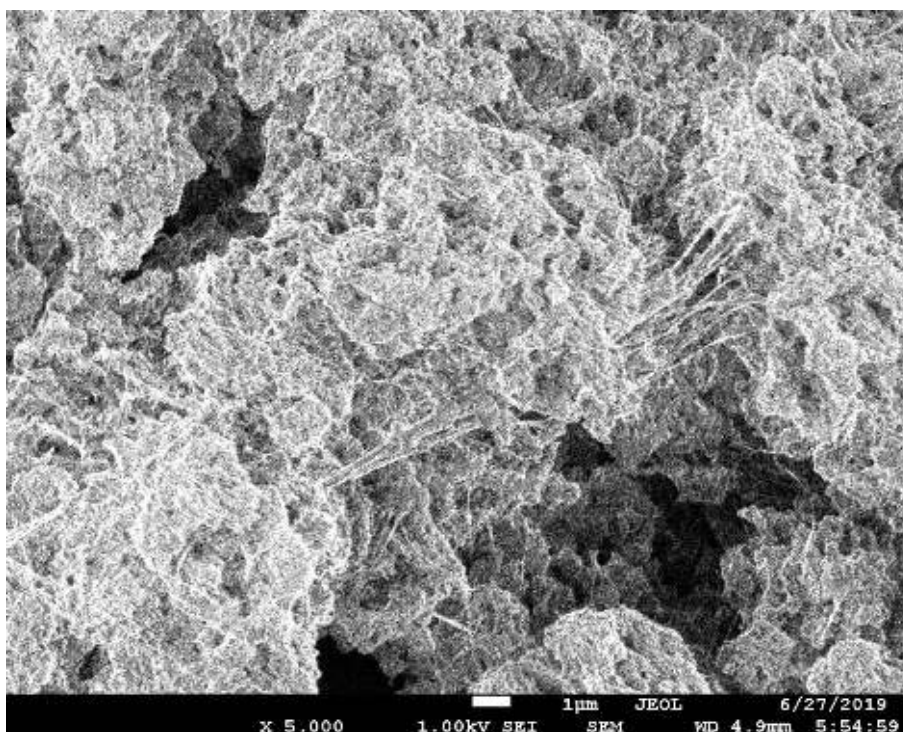


Рисунок 4.6 – СЭМ-изображение поверхности частицы композиции ПЭ-48/СВМПЭ, содержащей 21.3 мас.% ПЭ-48 (увеличение 5000)

Таким образом, морфология частиц ПЭ-48/СВМПЭ, образующихся в одностадийной полимеризации этилена на тандем катализаторе (Zr/MAO+Fe/MAO), указывает на равномерное распределение фракций в этих реакторных композициях.

4.4 Исследование полимер-полимерных композиций на основе СВМПЭ и ПЭ-48 и их компонентов методом ДСК

Изучение реакторных полимерных композиций ПЭ-48/СВМПЭ методом ДСК показало, что, как и в случае композиций СВМПЭ с ПЭ-160, синтезированных в двухстадийной последовательной полимеризации этилена на Zr/MAO, эндотермы плавления ПЭ-48/СВМПЭ при первом и втором плавлении имеют единичные пики (рисунок 4.7а и 4.7б). Чистый ПЭ-48, который, как указано в разделе 4.1, характеризуется широким ММР равным 18, имеет более широкий пик плавления чем немодифицированный СВМПЭ (рисунок 4.7а, кривые 5 и 1 соответственно). Как уже отмечалось в главе 3, раздел 3.4, наличие единичных пиков можно объяснить явлением сокристаллизации между компонентами полимерной композиции, которое описано в литературе для механических и реакторных композиций на основе СВМПЭ и полиолефинов, в частности, ПЭВП низкой молекулярной массы [9, 12, 16, 132, 134], хотя не исключено простое наложение пиков, относящихся к отдельным фракциям РПК.

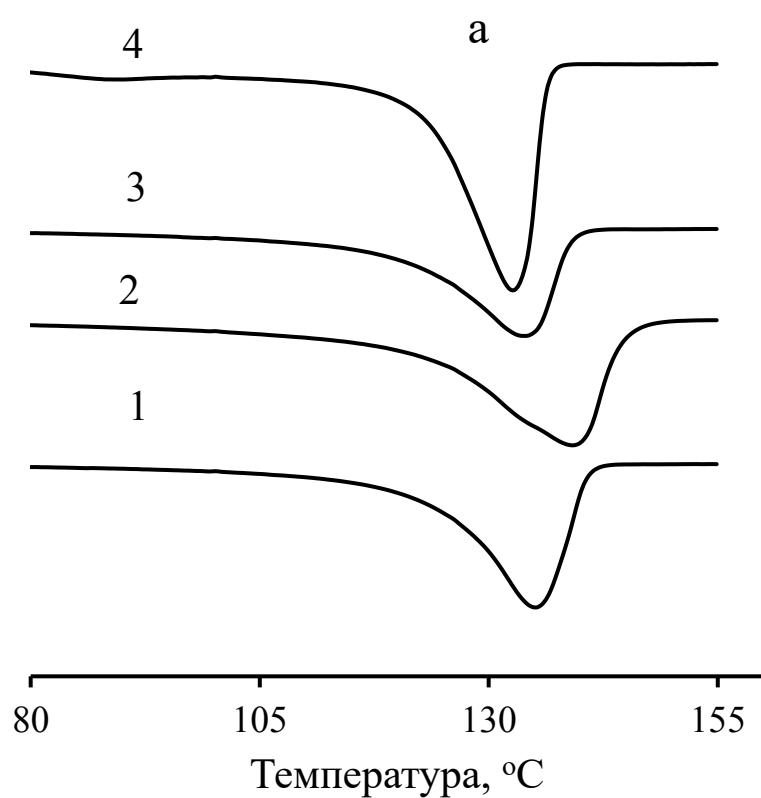
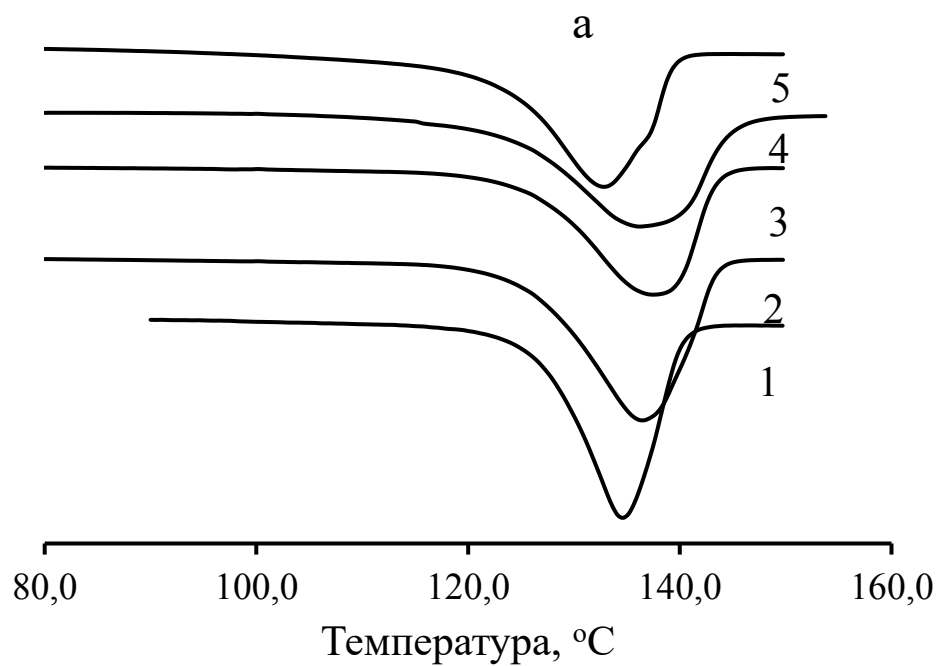


Рисунок 4.7 – Кривые ДСК первого плавления (а) и второго плавления (б) реакторных композиций ПЭ-48/СВМПЭ. Содержание ПЭ-48 в РПК, мас.%: а – 0 (1), 6.3 (2), 13 (3), 21.3 (4), 100 (5); б – 6.3 (1), 21.3 (2), 13 (3), 29 (4)

Как видно из таблицы 4.3 и рисунков 4.7а и 4.7б, температуры плавления синтезированных ПЭ-48/СВМПЭ практически одинаковы. Увеличение доли Fe в тандем катализаторе от 0 до 0.55 при синтезе композиций приводит к возрастанию содержания фракции ПЭ-48, которая имеет более высокую степень кристалличности ($\chi = 83\%$) по сравнению с СВМПЭ ($\chi = 52.5\%$). Это приводит к резкому увеличению степени кристалличности смесей ПЭ-48/СВМПЭ. Реакторные композиции с 21.3 и 29 мас.% ПЭ-48 содержат 73 % и 74.6 % кристаллической фазы соответственно (второе плавление).

Таблица 4.3 Данные ДСК для ПЭ-48/СВМПЭ с различным содержанием фракции ПЭ-48

№ оп	Мольная доля Fe в (Zr+Fe)	Содержание ПЭ-48, мас.%	Первое плавление			Второе плавление		
			T _{пл} , °C	ΔH , Дж/г	χ , %	T _{пл} , °C	ΔH , Дж/г	χ , %
1	0	0	136.0	203.0	69.0	134.0	154.0	52.5
2	1	100	132.0	209.0	71.0	133.0	243.0	83.0
3	0.17	6.3	136.4	197.0	67.6	135.2	191.4	68.0
4	0.3	13.0	138.0	166.7	57.0	134.0	156.6	54.0
5	0.45	21.3	134.1	200.0	68.5	133.2	218.0	73.0
6	0.55	29.0	131.0	190.0	65.2	132.6	210.0	74.6

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 4

Одностадийная полимеризация этилена на тандем катализаторе, включающем рац- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, который отвечает за формирование фракции СВМПЭ, и (бис)иминопиридилного комплекса железа $2,6\text{-}[2,4,6\text{-}((\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NCCCH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2$ для получения фракции низкомолекулярного ПЭВП (ПЭ-48) является эффективным методом получения бимодальных реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ. С применением метода СЭМ показано, что полученные композиции ПЭ-48 характеризуются равномерным распределением фракций. Введение в СВМПЭ низкомолекулярного ПЭ-48 с более высокой относительно СВМПЭ степенью кристалличности приводит к резкому возрастанию в материале доли кристаллической фазы.

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ФРАКЦИИ НА МОРФОЛОГИЮ, ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАКТОРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СВМПЭ

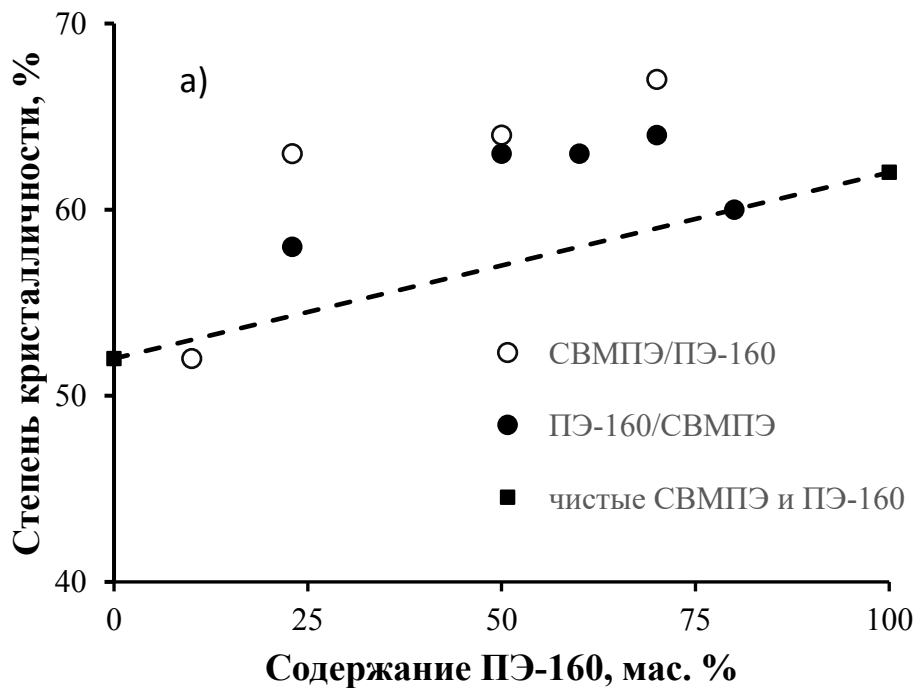
Установление связи между структурой и комплексом свойств реакторных полимерных композиций является важной и актуальной задачей, решение которой необходимо для создания на основе СВМПЭ новых полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными и технологическими свойствами. В главе 3 и главе 4 представлены данные по получению и исследованию бимодальных полимерных композиций СВМПЭ и ПЭВП с различной, более низкой относительно СВМПЭ молекулярной массой (ПЭ-160 с $M_w = 160$ кг/моль и ПЭ-48 с $M_w = 48$ кг/моль). Низкомолекулярные фракции в изученных РПК представляют собой линейные ПЭВП, и их структурные различия заключаются в длине полимерной цепи, которая, как известно, во многом определяет физико-механические свойства материала.

Настоящая глава посвящена сравнению морфологии, динамических механических и деформационно-прочностных свойств полимерных композиций СВМПЭ, включающих линейные ПЭ-160 и ПЭ-48, а также их реологических свойств (ПТР). При исследовании вязкоупругого поведения РПК на основе СВМПЭ также будут рассмотрены реакторные композиции, в которых в качестве низкомолекулярных компонентов использовались сополимеры этилена с гексен-1 (СЭГ) с различным содержанием гексена-1 и плотностью разветвлений в макромолекулах (СВМПЭ/СЭГ) [133].

5.1 Влияние содержания ПЭВП различной молекулярной массы на морфологию полимерных композиций на основе СВМПЭ

Молекулярная структура, содержание кристаллической и аморфной фаз, а также размеры элементов надмолекулярной структуры в полиэтиленовых материалах оказывают большое влияние на их механические свойства [166–171].

Как уже отмечалось (глава 3, раздел 3.4 и глава 4, раздел 4.4), присутствие в матрице СВМПЭ со степенью кристалличности $\chi = 52.5\%$ фракций ПЭ-160 и ПЭ-48 с более высокими значениями χ (соответственно 62 % и 83 %) приводит к увеличению содержания кристаллической фазы в материале. Причем, как видно из рисунка 5.1а и рисунка 5.1б, для композиций, включающих больше, чем ~ 20 мас. % соответственно ПЭ-160 и ПЭ-48, величина χ с обогащением РПК низкомолекулярной фракцией повышается с отклонением от правила аддитивности. Так, степень кристалличности РПК на основе СВМПЭ и ПЭ-160, в состав которых входит от 10 до 80 масс. % низкомолекулярной фракции независимо от способа получения, то есть порядка формирования фракций в композициях, превышает эту характеристику чистого ПЭ-160 (рисунок 5.1а).



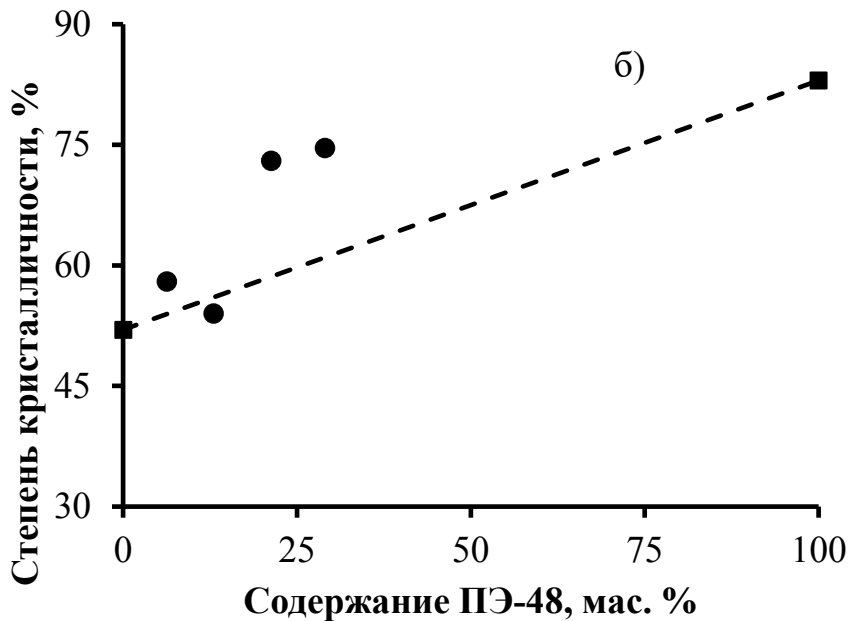


Рисунок 5.1 – Влияние содержания низкомолекулярной фракции на степень кристалличности СВМПЭ/ПЭ-160, ПЭ-160/СВМПЭ (а) и ПЭ-48/СВМПЭ (б)

Такое же отклонение от правила аддитивности наблюдается в случае зависимости χ от доли ПЭ-48 в композициях на основе СВМПЭ (рисунок 5.1б). Следует отметить, что при одинаковом содержании низкомолекулярной фракции в РПК степень кристалличности ПЭ-48/СВМПЭ выше по сравнению с ПЭ-160/СВМПЭ и СВМПЭ/ПЭ-160.

Синергетический эффект известен для кристалличности механических смесей СВМПЭ с ПЭВП [9, 12, 13, 172], но не имеет четкого объяснения. Было сделано предположение, что это явление связано с нуклеирующим действием фракции СВМПЭ в СВМПЭ/ПЭВП [13, 172]. По мнению авторов [13], поскольку фракция сверхвысокомолекулярного полиэтилена не полностью растворяется в СВМПЭ/ПЭВП, часть СВМПЭ находится в композиции в виде «наполнителя». В связи с этим СВМПЭ как наполнитель выступает в роли нуклеатора для полиэтиленовой смеси. Кроме того, процесс самонуклеирования в условиях сдвига был обнаружен в случае бимодальных реакторных композиций низкомолекулярного полиэтилена с СВМПЭ, полученных в полимеризации этилена на тандем катализаторе [173, 174].

В таблицах 5.1 и 5.2 представлены данные по расчету толщины ламелей СВМПЭ, ПЭ-160, ПЭ-48 и их РПК с различным содержанием соответствующей низкомолекулярной фракции. Расчеты проводились на основе данных ДСК при первом и втором плавлении с использованием приближенного уравнения Томсона-Гиббса [133]. Видно, что введение ПЭ-160 (таблица 5.1) и ПЭ-48 (таблица 5.2) приводит к уменьшению средней величины толщины ламелей относительно СВМПЭ, что является результатом нарушения регулярности кристаллической фазы материала. По всей видимости, это связано с протеканием процессов сокристаллизации между компонентами изученных РПК. Причем данные, полученные для насцентных композиций (первое плавление), говорят о том, что сокристаллизация имеет место непосредственно в процессе синтеза и что смешение между фракциями РПК осуществляется по крайней мере частично на молекулярном уровне. Явление сокристаллизации было обнаружено во многих работах по исследованию механических смесей СВМПЭ с ПЭВП с применением различных методов [113, 175–178].

Таблица 5.1 – Данные ДСК для расчета толщины ламелей в композициях СВМПЭ/ПЭ-160, ПЭ-160/СВМПЭ и их компонентов по приближенному уравнению Томсона-Гиббса

№ оп	Образец	Содержание ПЭ-160, мас.%	Первое плавление			Второе плавление		
			$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$L_{лам}^{ДСК}, \text{нм}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$L_{лам}^{ДСК}, \text{нм}$
1	СВМПЭ	0	136	203	22.2	133.4	154	15.9
2	ПЭ-160	100	134.6	211	19.2	132.1	179	15.5
3	СВМПЭ/ ПЭ-160	10	134.3	213	18.7	132.1	152	15.5
4		23	135	230	20.0	134.1	186	18.3
5		50	134.6	212	19.2	133.8	188	17.8
6		70	134	237	18.2	133.7	194	17.7
7	ПЭ-160/ СВМПЭ	23	134.8	170	19.6	134.5	170	19.0
8		50	134.2	209	18.5	132.2	183	15.6
9		70	135.4	201	20.8	133	190	16.6
10		80	135.3	176	20.6	132	164	15.4

Таблица 5.2 – Данные ДСК для расчета толщины ламелей в композициях ПЭ-48/СВМПЭ и их компонентов по приближенному уравнению Томсона-Гиббса

№ оп	Мольная доля Fe в (Zr+Fe)	Содержание ПЭ-48, мас.%	Первое плавление			Второе плавление		
			T _{пл} , °C	ΔH, Дж/г	L _{лам} ^{ДСК} , нм	T _{пл} , °C	ΔH, Дж/г	L _{лам} ^{ДСК} , нм
1	0.0	0	136.0	203.0	22.2	134.0	154.0	22.4
2	1	100	132.0	209.0	15.4	133.0	243.0	16.0
3	0.17	6.3	136.4	197.0	23.2	135.2	191.4	20.6
4	0.3	13.0	138.0	166.7	28.5	134.0	156.6	18.3
5	0.45	21.3	134.1	200.0	18.3	133.2	218.0	17.1
6	0.55	29.0	131.0	190.0	14.3	132.6	210.0	16.3

5.1.1 Исследование морфологии реакторных полимерных композиций ПЭ-48/СВМПЭ методом РСА в широких углах

Изменение степени кристалличности и модификация кристаллической фазы ПЭ-48/СВМПЭ при обогащении СВМПЭ низкомолекулярной фракцией было подтверждено данными по исследованию указанных РПК методом РСА в широких углах. На дифрактограммах рентгеновского рассеяния насцентных образцов ПЭ-48/СВМПЭ с различным содержанием ПЭ-48, представленных на рисунке 5.2, наблюдаются сильные и относительно узкие рефлексы 110, 200 и 020, соответствующие орторомбической кристаллической фазе полиэтилена. В ряде случаев присутствовали очень слабые рефлексы полиэтиленовой моноклинной кристаллической фазы. Наличие моноклинной кристаллической фазы отмечено для СВМПЭ, полученного в суспензионной полимеризации этилена на различных катализаторах в условиях лабораторных экспериментов [163].

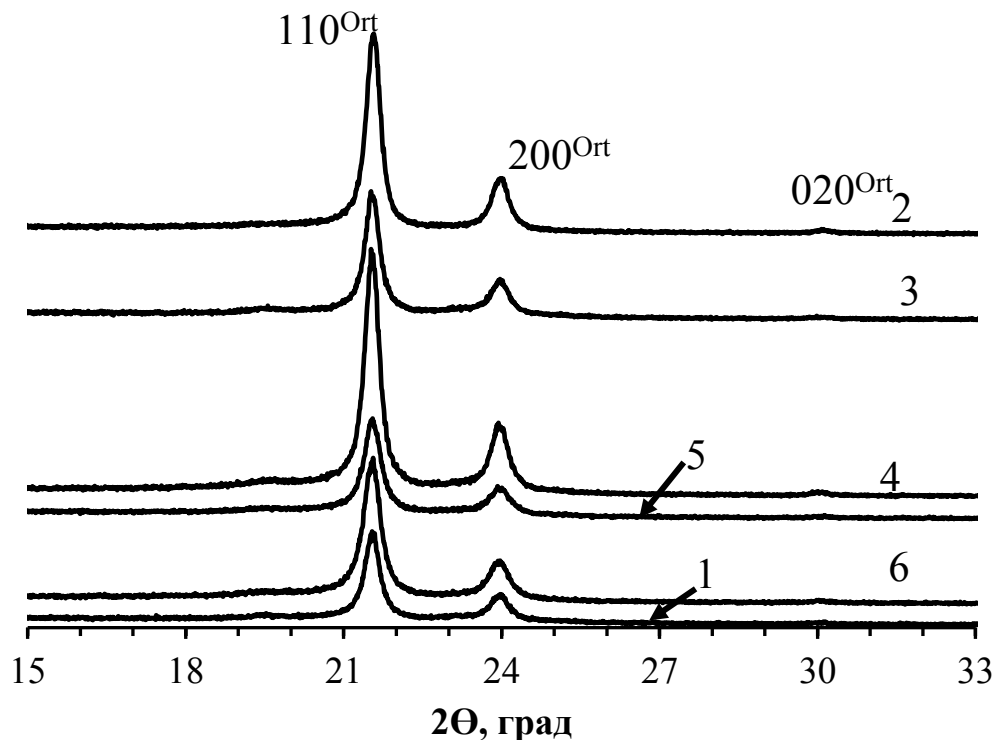


Рисунок 5.2 – Дифрактограммы рентгеновского рассеяния насцентных образцов РПК. СВМПЭ (1), ПЭ-48 (2), ПЭ-48/СВМПЭ с содержанием ПЭ-48, мас. %: 6.3 (3), 13 (4), 21.3 (5), 29 (6)

Структурные данные, полученные с использованием метода РСА в широких углах, включая межплоскостные расстояния (d), соответствующие наблюдаемым отражениям, размеры ламелей в направлениях, перпендикулярных плоскостям 110 и 200, а также кристалличность материала ($\chi^{РСА}$), рассчитанная как отношение рассеяния, вызванного кристаллической фракцией, к общему рассеянию, суммированы в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Структурные данные для СВМПЭ, ПЭ-48 и реакторных композиций ПЭ-48/СВМПЭ, полученные с применением метода РСА в широких углах

№ оп.	Содержание ПЭ-48, мас.%	ПЭ 110		ПЭ 200		$\chi^{РСА}$, %
		d , Å	$L_{\text{лам}}^{РСА}$, нм	d , Å	$L_{\text{лам}}^{РСА}$, нм	
1	0 (СВМПЭ)	4.125	25.6	3.716	20.4	69
2	6.3	4.126	26.9	3.710	19.3	67.6
3	13	3.716	26.3	2.976	21.7	57
4	21.3	4.126	22.8	3.719	18.3	68.5
5	29	4.128	21.8	3.722	18.3	65.2
6	100	3.714	27	2.967	21.9	71

Видно, что введение от 6.3 мас.% до 29 мас.% фракции ПЭ-48 в СВМПЭ приводит к изменению толщины ламелей ($L_{\text{лам}}^{РСА}$) в насцентных РПК от 25.6 нм для немодифицированного СВМПЭ до 27 нм для чистого ПЭ-48 при расчете по рефлексу 110 и соответственно от 20.4 нм до 21.9 нм в случае расчета с учетом рефлекса 200. Таким образом, согласно данным РСА в широких углах, толщина ламелей ПЭ-48 превышает $L_{\text{лам}}^{РСА}$ СВМПЭ. Это согласуется с представлениями о морфологии СВМПЭ, который из-за обширного переплетения полимерных цепей обладает низкой степенью кристалличности и меньшей толщиной кристаллов, чем низкомолекулярный ПЭ-48 [175].

Следует отметить, что согласно данным таблицы 5.2, расчеты толщины ламелей с использованием данных ДСК дали обратный результат. Например, для насцентных образцов (первое плавление) ширина ламелей ПЭ-48 составила 14.3 нм и была ниже по сравнению с СВМПЭ (22.2 нм). По-видимому, это связано с тем, что уравнение Томсона-Гиббса является приближенным. Однако, по нашему мнению, результаты, представленные в таблицах 5.2 и 5.3, отражают тенденцию к изменению параметров кристаллических образований в результате сокристаллизации между фракциями в ПЭ-48/СВМПЭ.

5.2 Вязкоупругие свойства реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ и ПЭВП различной молекулярной массы

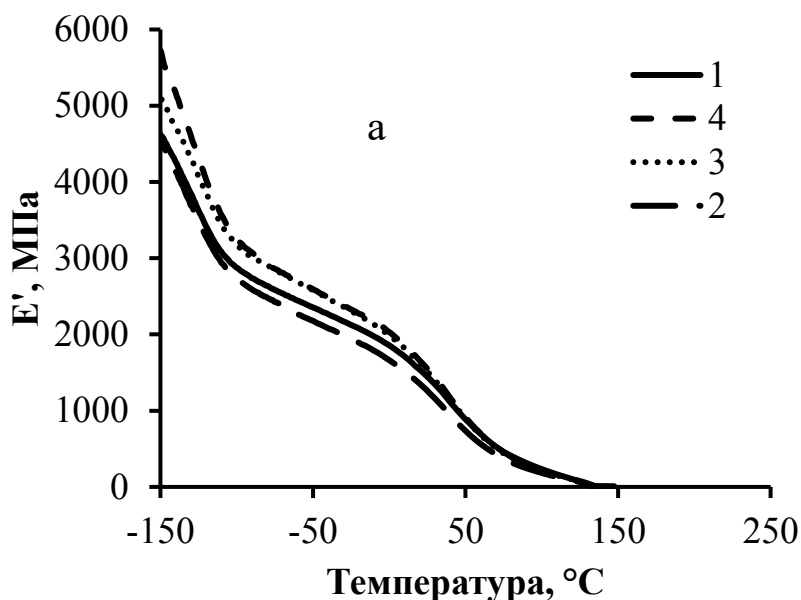
Морфология полиэтиленовых материалов разных типов оказывает большое влияние на вязкоупругие свойства, связанные с механическими и термическими свойствами этих полимеров [179–182]. Имеется множество публикаций по изучению и сравнению α -, β - и γ -переходов в ПЭВП разной молекулярной массы, разветвленных ПЭНП и ЛПЭНП различных составов [133, 163, 179, 183–185]. Структурные факторы, которые принимаются во внимание в этих исследованиях, включают степень кристалличности, толщину ламелей в кристаллической фазе материала, а также разветвленность макромолекул. Хотя нет единого мнения о природе α -, β - и γ -релаксаций в полиолефинах, в целом они объясняются движениями различных сегментов их надмолекулярной структуры, расположенных в кристаллических и аморфных областях или в области раздела фаз [133, 181, 183, 186].

Как было отмечено в предыдущем разделе (5.1), введение в СВМПЭ фракций ПЭ-160 и ПЭ-48 с более высокой кристалличностью приводит не только к возрастанию доли кристаллической фазы, но и к ее модификации. Это проявляется в уменьшении размеров ламелей как в насцентных, так и в кристаллизованных из расплава РПК. Возможна модификация и аморфной фазы исследуемых полимерных композиций, так как в отличие от низкомолекулярных ПЭ-160 и ПЭ-48 в аморфной фазе СВМПЭ присутствуют подвижные части проходных

молекул (петлевые цепи, свернутые цепи). В связи с этим, по нашему мнению, исследование динамических механических свойств полученных в работе материалов представляет большой интерес.

5.2.1 Влияние молекулярной массы фракции ПЭВП на динамические механические свойства реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ

На рисунке 5.3а и 5.3б для примера представлены температурные зависимости модуля накопления (E') соответственно для композиций СВМПЭ/ПЭ-160 и ПЭ-48/СВМПЭ с различным содержанием соответствующей низкомолекулярной фракции. Фрагменты таких зависимостей были использованы для определения динамического механического модуля материалов при температуре 22 °С, например композиций СВМПЭ/ПЭ-160 и ПЭ-160/СВМПЭ (рисунок 5.4а и 5.4б).



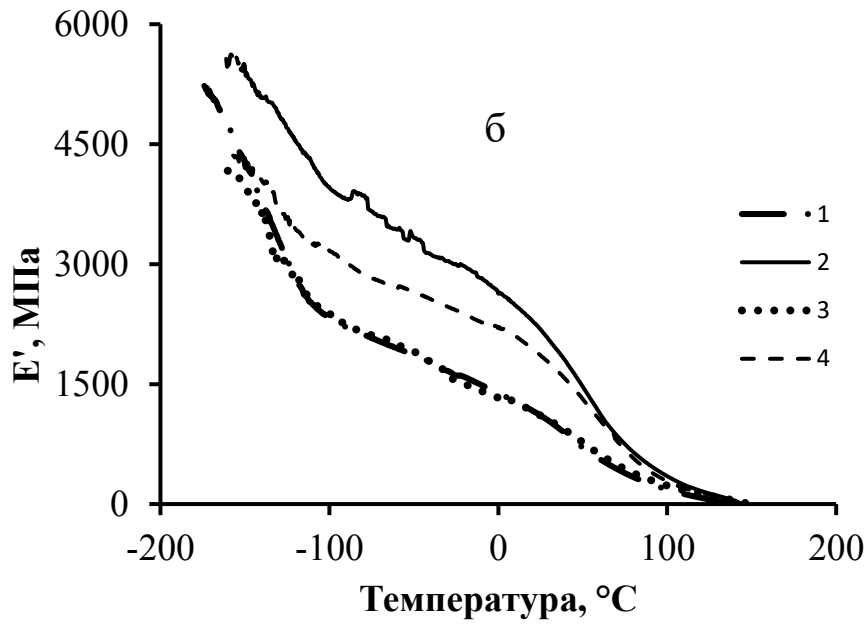
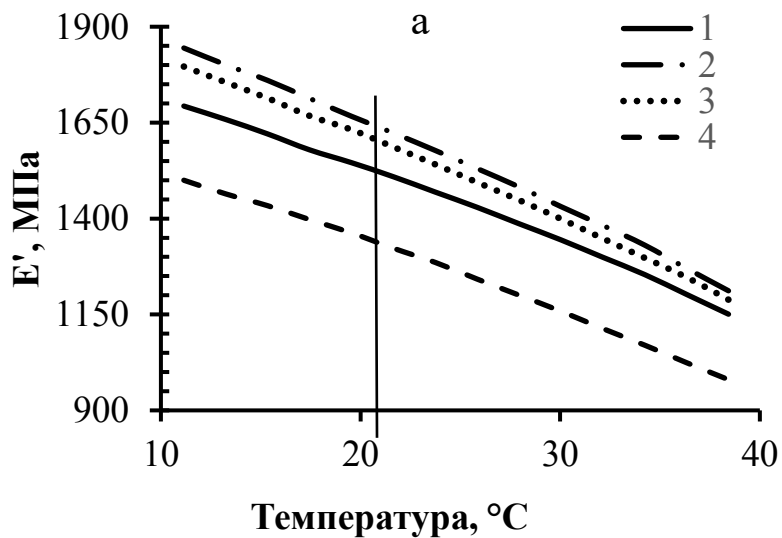


Рисунок 5.3 – Температурные зависимости E' для СВМПЭ/ПЭ-160 с различным содержанием ПЭ-160 (а) и ПЭ-48/СВМПЭ с различным содержанием ПЭ-48 (б)

Содержание ПЭ-160, мас. %: 100 (1), 70 (2), 50 (3), 23 (4).

Содержание ПЭ-48, мас. %: 0 (СВМПЭ) (1), 100 (2), 6.3 (3), 29 (4).



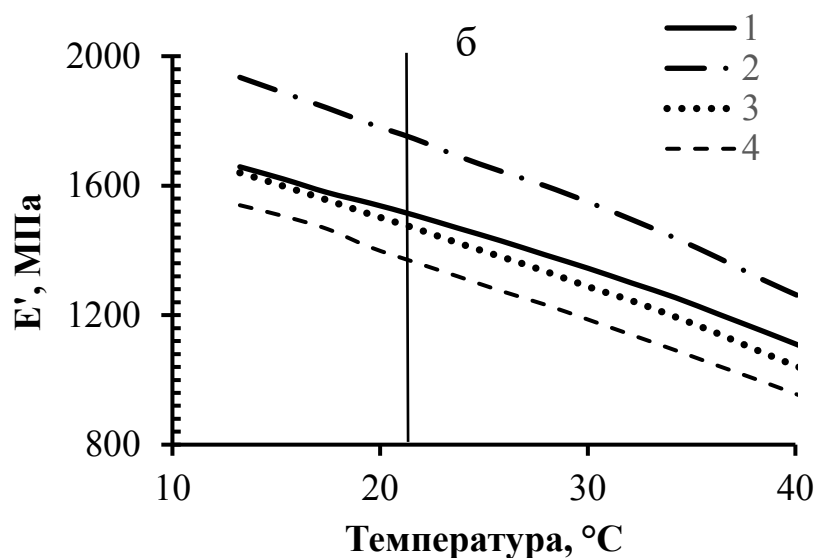


Рисунок 5.4 – Фрагменты температурных зависимостей E' для композиций СВМПЭ/ПЭ-160 (а) и ПЭ-160/СВМПЭ (б) при различных содержаниях ПЭ-160

Содержание ПЭ-160, мас. %: а – 100 (1), 70 (2), 50 (3), 23 (4); б – 100 (1), 70 (2), 50 (3), 23 (4).

Рисунок 5.5а демонстрирует увеличение величины E' при возрастании доли низкомолекулярной фракции в композициях СВМПЭ/ПЭ-160 и ПЭ-160/СВМПЭ, различающихся равномерностью смешения компонентов. Видно, что для обеих серий композиций эта зависимость отклоняется от правила аддитивности. Например, композиции ПЭ-160/СВМПЭ, в состав которых входит от 50 до 70 мас. % ПЭ-160, характеризуются величинами E' (соответственно 1420 и 1690 МПа), приближающимися к этому показателю для чистого ПЭ-160 (1500 МПа) и даже превышающими его. Как известно, упругие свойства материала, определяющиеся кристаллической фазой полимера, проявляются при очень малых численных значениях относительных деформаций, характерных для ДМА-экспериментов [175, 187, 188]. Поэтому можно предположить, что наблюдаемый синергетический эффект коррелирует с кристаллическостью указанных материалов (рисунок 5.1а).

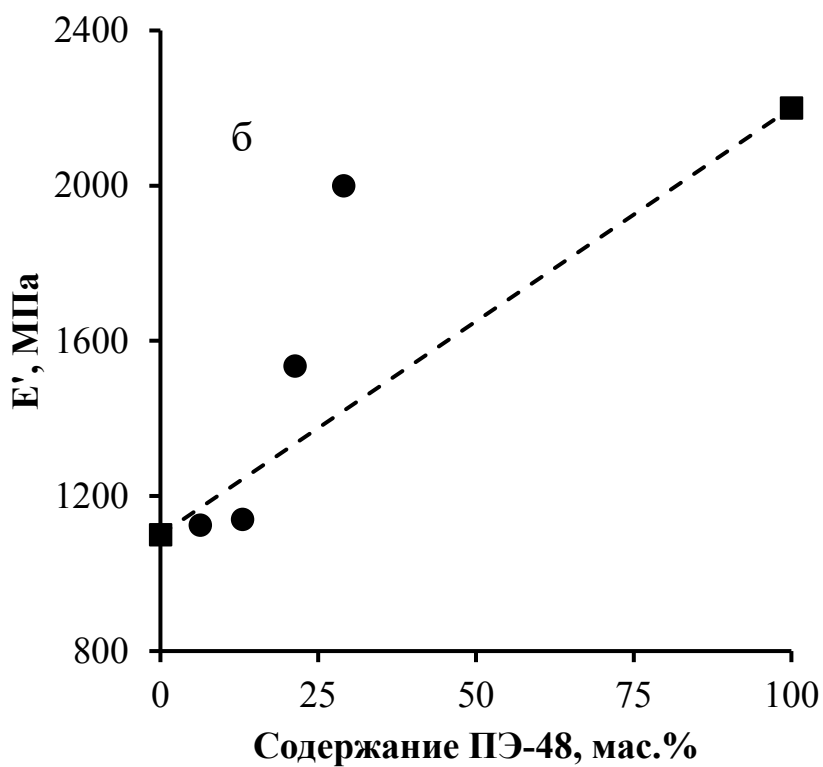
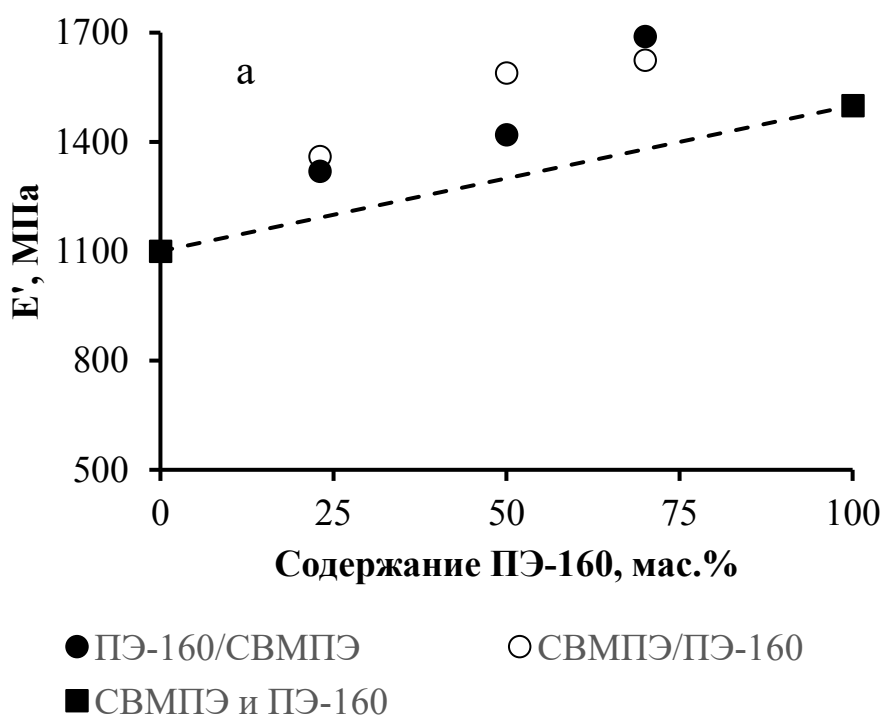


Рисунок 5.5 – Зависимость E' от содержания соответствующей низкомолекулярной фракции в композициях на основе SVMPЭ и ПЭ-160 (а) и ПЭ-48/SVMPЭ (б)

Такое же отклонение от правила аддитивности, которое коррелирует с изменением кристалличности ПЭ-48/СВМПЭ при обогащении композиций низкомолекулярной фракцией (рисунок 5.1б), наблюдается в зависимости E' от доли ПЭ-48 в композициях на основе СВМПЭ (рисунок 5.5б). Величина E' для ПЭ-48/СВМПЭ, включающей 29 мас.% ПЭ-48, составляет 1900 МПа и приближается к E' чистого ПЭ-48 (2260 МПа).

Повышенная относительно чистого ПЭ-160 кристалличность немодифицированного ПЭ-48 обеспечивает более высокие значения динамического механического модуля композиций ПЭ-48/СВМПЭ по сравнению с композициями СВМПЭ, включающими ПЭ-160.

5.2.2 α -Релаксационные процессы в реакторных полимерных композициях на основе СВМПЭ и ПЭВП различной молекулярной массы

На рисунках 5.6 и 5.7 для примера представлены температурные зависимости тангенса угла потерь ($Tg\delta$) для композиций соответственно ПЭ-160/СВМПЭ и ПЭ-48/СВМПЭ с различным содержанием низкомолекулярной фракции.

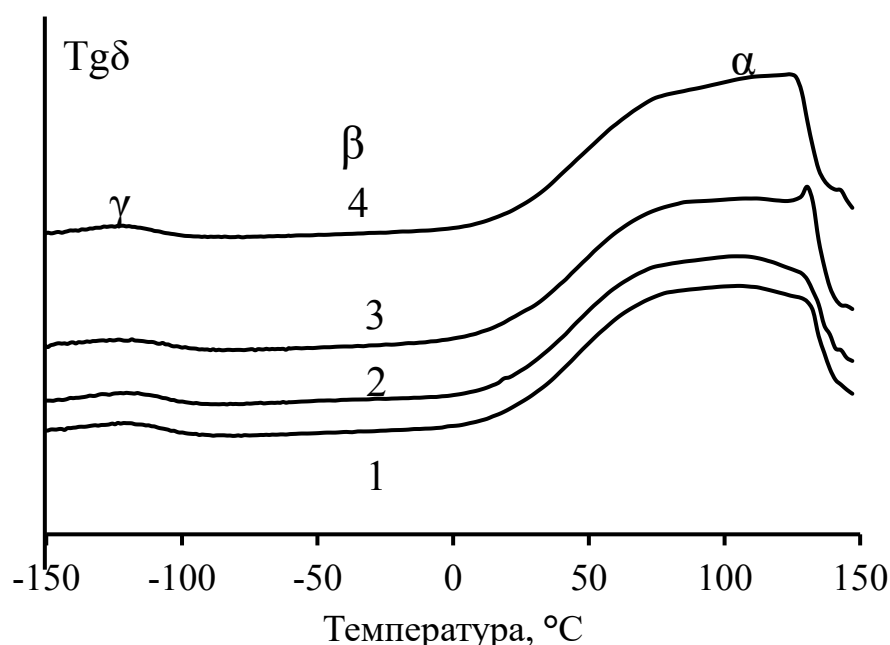


Рисунок 5.6 – Температурные зависимости $Tg\delta$ композиций ПЭ-160/СВМПЭ с различным содержанием ПЭ-160

Содержание ПЭ-160 в РПК, мас.‰: 1 – 100 (ПЭ-160), 2 – 50, 3 – 70, 4 – 23.

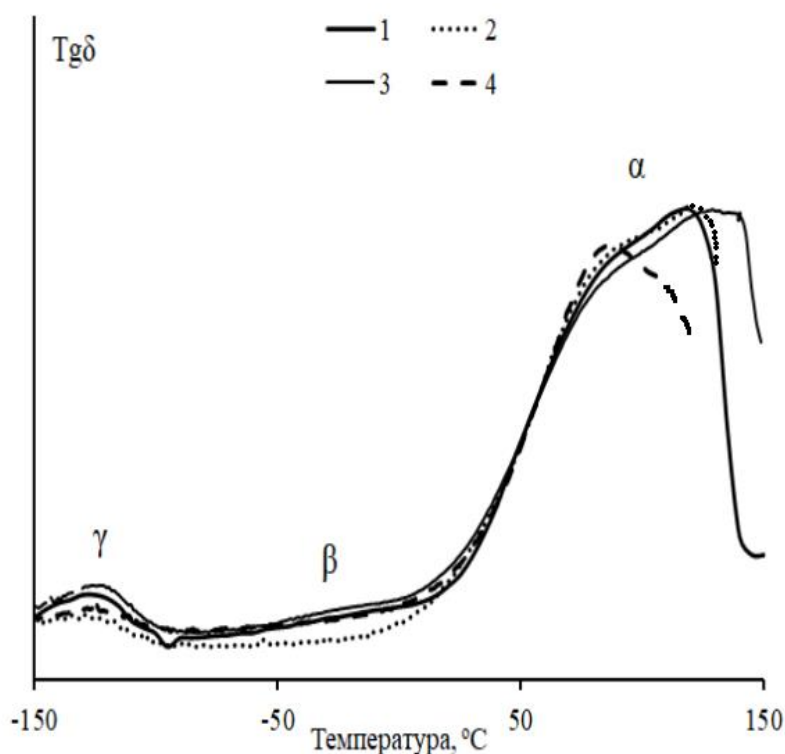


Рисунок 5.7 – Температурные зависимости $Tg\delta$ композиций ПЭ-48/СВМПЭ с различным содержанием ПЭ-48

Содержание ПЭ-48 в РПК, мас. %: 1 – 0 (СВМПЭ), 2 – 6.3, 3 – 13, 4 – 29.

Вид кривых говорит о явном наличии двух видов фазовых переходов: γ -перехода в области ~ -130 °C, связанного с движениями от 2 до 4 звеньев CH_2 цепей в аморфной фазе [179, 188, 189] и α -релаксации, которая в основном связана с движением сегментов цепи внутри кристаллической решетки до начала плавления [185, 190]. Видно, что все композиции имеют широкие пики в области α -релаксации. Такая конфигурация пиков означает, что они состоят по крайней мере из двух перекрывающихся пиков, относящихся к α -релаксации различных типов, известных как α_1 - и α_2 -релаксации [180, 185, 186]. Они различаются как по энергии активации, так и по температуре релаксации, при этом $Ta_1 < Ta_2$. Из рисунков 5.6 и 5.7 видно, что положение пиков в этой области очень мало зависит от содержания низкомолекулярной фракции и из-за их ширины трудно определить температуру α_2 -релаксации. Найденные нами значения Ta , которые коррелируют с температурой плавления материалов, приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Температуры плавления и температуры α - и β -релаксаций реакторных композиций на основе СВМПЭ с различным содержанием ПЭ-160 и ПЭ-48

№ оп	Образец	Содержание НМПЭ, мас. %	$T_{пл}$, °С	$T_{\alpha 2}$, °С	$T_{\beta, a}$, °С
1	СВМПЭ	0	133.4	125	от -10 до -15
2	ПЭ-160	100	132.1	120	-
3	ПЭ-48	100	133.0	100	-
4	ПЭ-160/СВМПЭ	23	132.1	120	от -10 до -15
5		50	134.1	120	-
6		70	133.7	110	-
7	СВМПЭ/ПЭ-160	23	134.1	108	от -10 до -15
8		50	133.8	110	-
9		70	133.7	105	-
10	ПЭ-48/СВМПЭ	6	135.2	125	от -10 до -15
11		13	134.0	135	-
12		21	133.2	н.о	-
13		29	132.6	85	-

a - определено из температурной зависимости E'' ;

н.о - не определяли;

- отсутствует

5.2.3 β -Релаксационные процессы в реакторных полимерных композициях на основе СВМПЭ, включающих ПЭВП различной молекулярной массы и сополимеры этилена с гексеном-1 различного состава

Согласно классической интерпретации, β -релаксация связана с обобщенным крупномасштабным движением молекул в аморфной фазе полимера [181, 183].

R. Porli с соавторами на основе данных по влиянию различных структурных

факторов на β -релаксацию в полиэтиленовых материалах пришли к выводу, что этот переход является результатом релаксации звеньев цепи, расположенных в межфазной области [179]. М. L. Cerrada и др. обнаружили линейную зависимость между локализацией β -релаксации и свободной объемной долей в аморфных средах металлоценовых сополимеров этилен/1-октен [186]. Многие авторы отмечают влияние состава и кристалличности металлоценовых сополимеров этилен/высший α -олефин (гексен-1, октен-1) на температуру и интенсивность этого процесса [169, 181, 186].

Наличие β -релаксации в линейном ПЭВП является спорным. Некоторые авторы полагают, что β -релаксация происходит между -5 и -35 °С [185]. В работе [180] было показано, что температура β -релаксации (T_β) СВМПЭ, кристаллизованного из расплава, составляет -7 °С, и β -переход связан с аморфной фазой этого полимера. К.Н. Nitta и А. Tanaka показали, что β -релаксация проявляется в образцах металлоценового ПЭВП с молекулярной массой более 500 кг/моль, а для полимеров с $M_w = 1420$ – 2690 кг/моль T_β составляет ~ -15 °С [169]. Основываясь на найденных величинах энергии активации β -релаксации в разветвленных металлоценовых СЭГ и образцах линейного высокомолекулярного ПЭВП, авторы пришли к выводу, что существуют различия в молекулярных механизмах β -релаксации в этих типах материалов. По мнению авторов механизм β -релаксации в линейном высокомолекулярном ПЭВП основан на движении сегментов петлевых проходных молекул в его аморфной фазе.

Известно, что β -переход на температурных кривых модуля потерь (E'') проявляется более отчетливо, чем на кривых зависимости тангенса угла потерь от температуры [181]. На рисунке 5.8 представлены температурные кривые E'' для низкомолекулярных ПЭ-160, ПЭ-48 и СВМПЭ. Видно, что, в отличие от ПЭ-48 и ПЭ-160, на кривой для СВМПЭ в области β -релаксации присутствует слабый и широкий пик с максимумом в интервале от -10 до -15 °С (таблица 5.4), что совпадает с литературными данными [169, 180, 185].

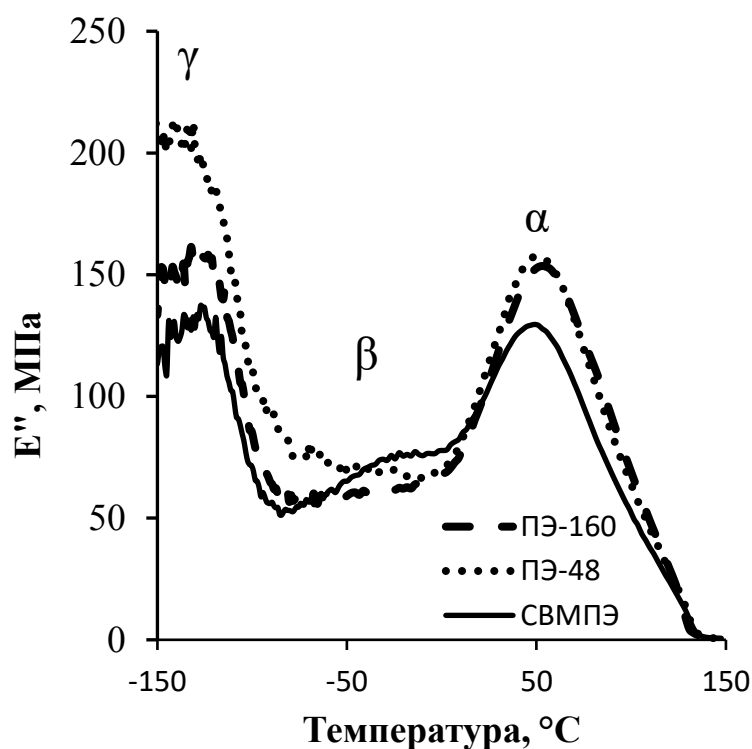


Рисунок 5.8 – Температурные зависимости E'' для СВМПЭ, ПЭ-160, ПЭ-48

Рисунок 5.9а и 5.9б демонстрирует зависимости модуля потерь для полимерных композиций соответственно СВМПЭ/ПЭ-160 и ПЭ-160/СВМПЭ с различным содержанием низкомолекулярной фракции. Видно, что β -переход не наблюдается в реакторных композициях, обогащенных этой фракцией и содержащих 50 и 70 мас.% ПЭ-160. Это можно объяснить отсутствием или малым количеством свободно связанных петлевых молекул в указанных материалах. В то же время на кривых реакторных композиций СВМПЭ/ПЭ-160 и ПЭ-160/СВМПЭ с 77 мас.% СВМПЭ (23 мас.% ПЭ-160) наблюдается пик в области от -10 °C до -15 °C (соответственно рисунок 5.9а, кривая 3 и рисунок 5.9б, кривая 4) также, как и в случае немодифицированного СВМПЭ.

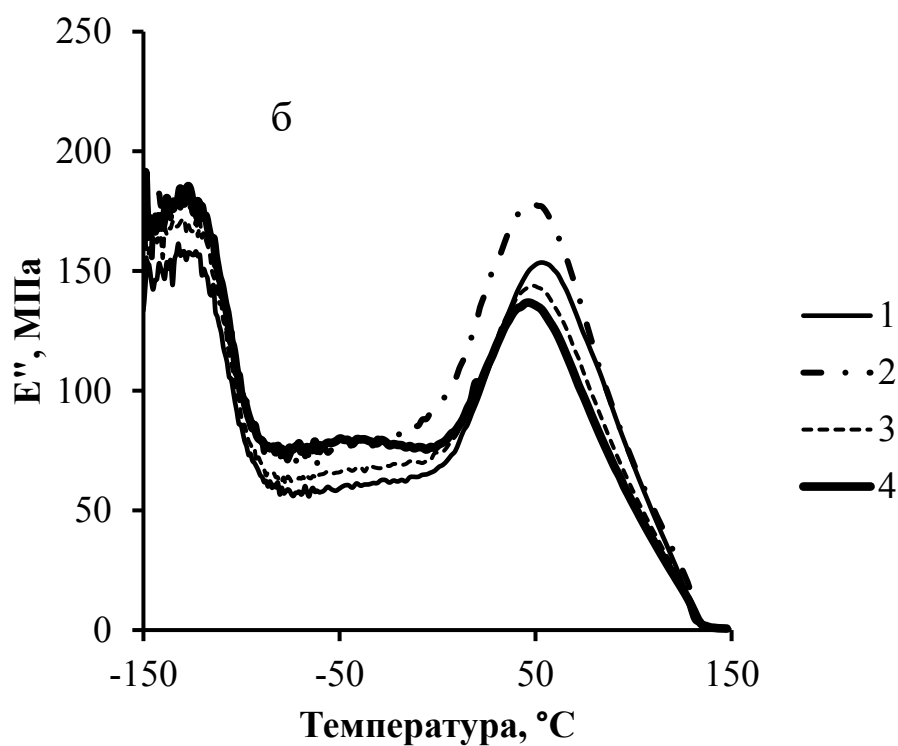
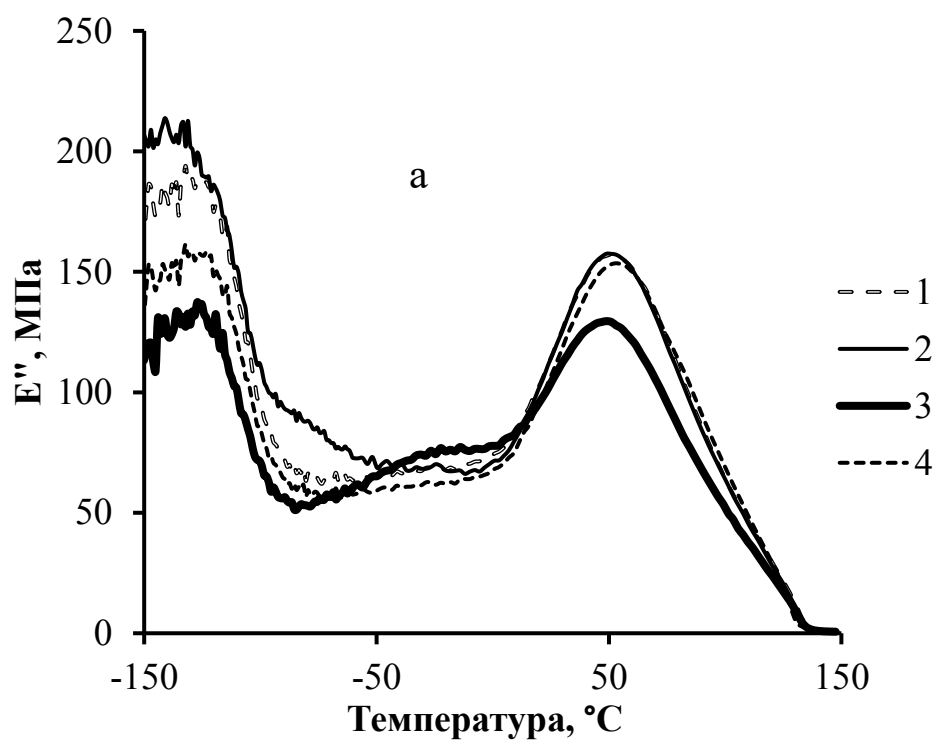


Рисунок 5.9 – Температурные зависимости E'' для полимерных композиций СВМПЭ/ПЭ-160 (а) и ПЭ-160/СВМПЭ (б) с различным содержанием низкомолекулярной фракции

Содержание ПЭ-160, мас. %: а – 70 (1), 50 (2), 23 (3), 100 (4); б – 100 (1), 70 (2), 50 (3), 23 (4)

При исследовании реакторных полимерных композиций ПЭ-48/СВМПЭ, полученных в одностадийной полимеризации на тандем катализаторе, было обнаружено, что очень слабый пик β -релаксации присутствует только в РПК, содержащей 6.3 мас.% ПЭ-48 (рисунок 5.10, кривая 2) и отсутствует на кривых, относящихся к ПЭ-48/СВМПЭ с 13 и 29 масс.% ПЭ-48 (кривые 4 и 3 соответственно). Положение этого пика совпадает с пиком β -релаксации немодифицированного СВМПЭ (рисунок 5.10, кривая 1). Как ранее отмечалось, температура β -релаксации СВМПЭ находится в интервале от $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

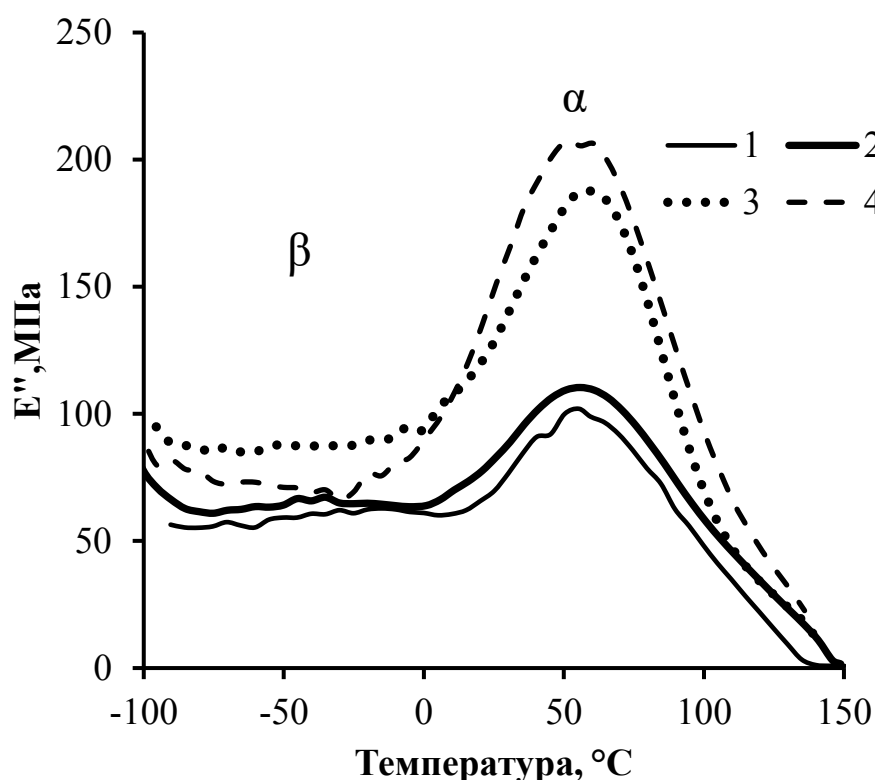


Рисунок 5.10 – Температурные зависимости E'' для полимерных композиций ПЭ-48/СВМПЭ с различным содержанием низкомолекулярной фракции

Содержание ПЭ-48, мас. %: 6.3 – 1, 13 – 2, 21.3 – 3, 29 – 4. На рисунке не представлена область γ -релаксации, чтобы избежать его загруженности.

Имеется множество публикаций по исследованию влияния содержания разветвлений в аморфной фазе на релаксационные процессы в металлоценовых этиленовых сополимерах [133, 169, 170, 181, 184, 186]. Использование

металлоценовых катализаторов позволяет получать сополимеры этилена с содержанием сомономера до ~ 50 мол. % в зависимости от природы высшего α -олефина и таким образом в широких пределах варьировать его разветвленность [140, 190]. Эти полиолефины характеризуются узким ММР и однородным распределением сомономера [138, 191]. Поэтому использование металлоценовых сополимеров в качестве одной из фракций в полимерных композициях представляет интерес для установления связи между микроструктурой сополимера и протекающими в нем релаксационными процессами.

Проведено сравнение полученных нами данных по поведению реакторных композиций СВМПЭ, включающих линейные ПЭ-160 и ПЭ-48 в области β -перехода, с поведением РПК на основе СВМПЭ и сополимеров этилена с гексен-1 (СЭГ) различного состава, полученных в процессе гомополимеризации этилена с последующей его сополимеризацией с гексен-1 на катализаторе рац-(CH_3)₂Si(Ind)₂ZrCl₂/MAO [132, 133]. Использовались композиции, содержащие 30 мас.% сополимерной фракции с различным содержанием гексена-1 от 3 до 19 мол. % и плотностью разветвлений ($\text{CH}_3/1000\text{C}$) от 14 до 67 $\text{CH}_3/1000\text{C}$. Характеристики композиций СВМПЭ/СЭГ представлены в таблице 5.5.

Рисунок 5.11 демонстрирует температурные кривые тангенса угла потерь для указанных композиций СВМПЭ/СЭГ. На кривых композиций, включающих сополимерные фракции с плотностью разветвлений 45 $\text{CH}_3/1000\text{C}$ и 67 $\text{CH}_3/1000\text{C}$ (рисунок 5.11, кривые соответственно 3 и 4) в области β -релаксации наблюдаются острые пики с четко выраженными максимумами. В случае композиции с менее разветвленной сополимерной фракцией (14 $\text{CH}_3/1000\text{C}$) β -переход проявляется на кривой в виде плеча (рисунок 5.11, кривая 2).

Таблица 5.5 – Структурные и ДМА характеристики реакторных композиций СВМПЭ/СЭГ, содержащих 30 мас.% сополимерной фракции, и их компонентов

№ оп	РПК	Характеристики сополимерной фракции РПК				Т _β , °С
		Состав СЭГ, мол. % гексена-1	СН ₃ /1000С	M _w , кг/моль	ММР	
1	СВМПЭ/СЭГ-1	3.0	14	249.5	2.5	- 20
2	СВМПЭ/СЭГ-2	6.3	28	200.0	2.5	- 26
3	СВМПЭ/СЭГ-3	8.0	34	155.6	2.5	- 37
4	СВМПЭ/СЭГ-4	10.9	45	131.1	2.3	- 52
5	СВМПЭ/СЭГ-5	19.0	67	110.0	2.5	- 61

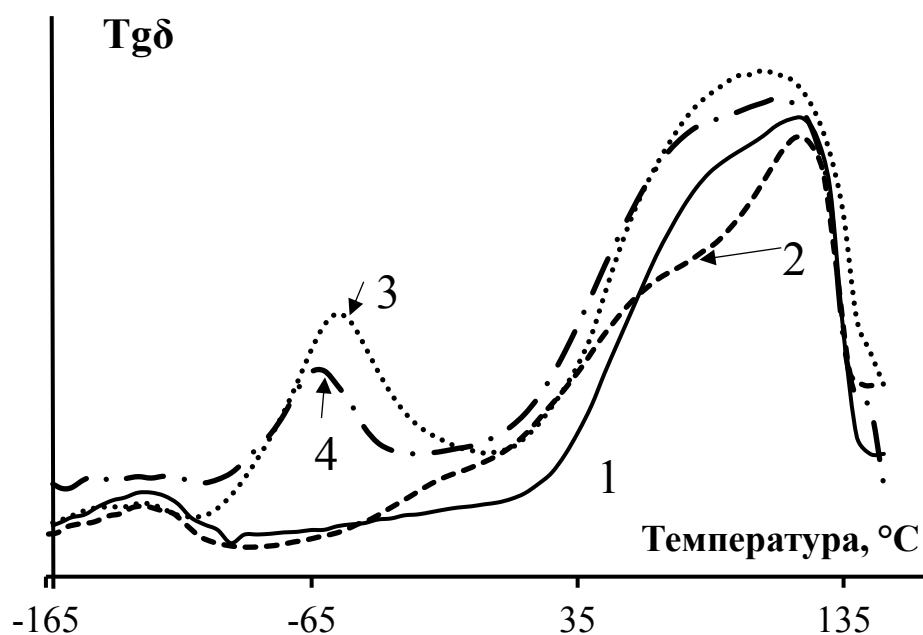


Рисунок 5.11 – Температурные кривые тангенса угла потерь для композиций СВМПЭ, содержащих 30 мас.% СЭГ различного состава

Содержание гексена-1 в сополимере, мол. %: 1 – 0, 2 – 3, 3 – 11, 4 – 19.

Из таблицы 5.5, где указаны температуры β -релаксации (T_β) СВМПЭ/СЭГ, и рисунка 5.11 видно, что с увеличением разветвленности сополимерной фракции значения T_β сдвигаются в сторону низких температур.

Рисунок 5.12 демонстрирует линейную зависимость T_β от плотности разветвлений сополимерной фракции. Экстраполяция этой зависимости дает предельное значение T_β , которое составляет ~ -12 °С и идентично температуре β -релаксации немодифицированного СВМПЭ.

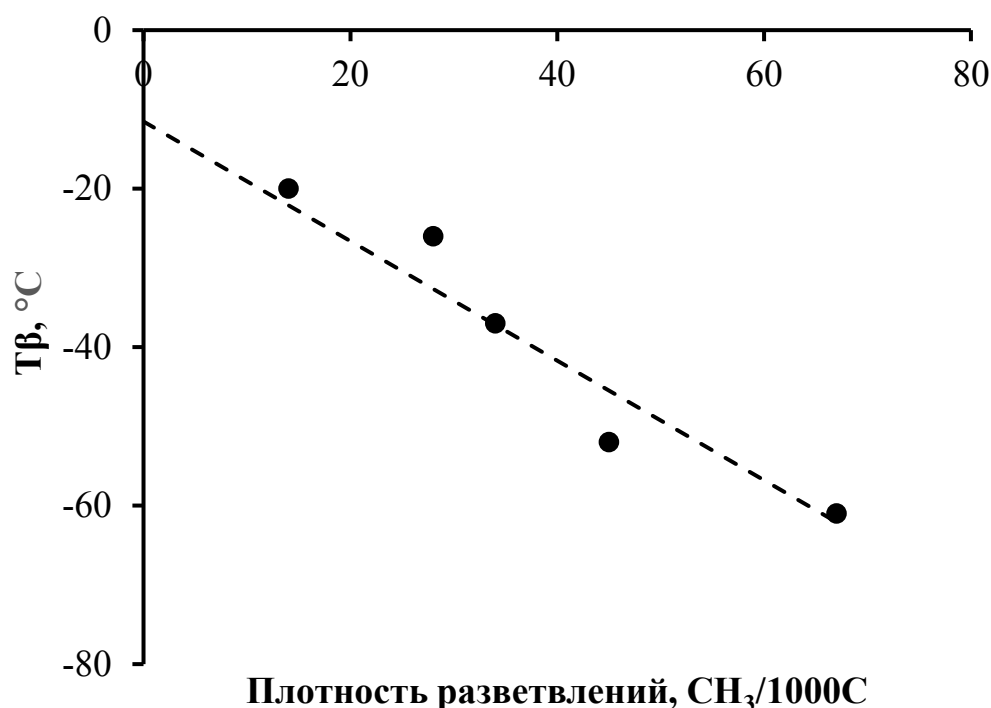


Рисунок 5.12 – Влияние плотности разветвлений в сополимерных фракциях на температуру β -релаксации композиций СВМПЭ/СЭГ

Как уже отмечалось, согласно классической интерпретации, β -релаксация связана с обобщенным крупномасштабным движением молекул в аморфной фазе полимера [181, 183]. Исследованные нами композиции СВМПЭ, включающие линейные ПЭ-160, ПЭ-48 и разветвленные СЭГ, различаются по природе аморфной фазы. Поэтому существуют различия в молекулярных механизмах β -релаксации в этих типах материалов. По-видимому, в СВМПЭ с низким содержанием ПЭ-160 (23 масс.%) и в композициях с еще более низкой долей ПЭ-48 (6.3 масс.%) в основе

β -релаксации лежит движение рыхлых петлевых молекул, характерных для СВМПЭ [169]. Полиэтиленовые низкомолекулярные фракции не вносят вклада в β -релаксацию, поскольку из-за меньшей по сравнению с СВМПЭ длины макромолекул в их аморфных фазах присутствуют только прямые натянутые проходные цепи или они вообще отсутствуют [169, 175]. В случае СВМПЭ/СЭГ можно рассмотреть по крайней мере два механизма β -релаксации. Один из них основан на движении рыхлых петлевых молекул, присутствие которых в аморфных слоях обеспечивается фракцией СВМПЭ. Другой механизм включает движение разветвленных участков макромолекул, вносимых в материал сополимерной фракцией.

5.3 Деформационно-прочностные свойства реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ и НМПЭ различной молекулярной массы

Изменение морфологии СВМПЭ путем его модификации НМПЭ в двухстадийных последовательных полимеризационных процессах, а также в одностадийной полимеризации этилена на тандем катализаторе приводит к изменению его деформационно-прочностных характеристик. Свойства немодифицированных СВМПЭ, ПЭ-160 и ПЭ-48, а также реакторных композиций на их основе представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Деформационно-прочностные свойства РПК и их компонентов

№ оп	Образец	Содержание НМПЭ, мас. %	Деформационно-прочностные свойства				
			σ_T , МПа	ϵ_T , %	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E_p , МПа
1	СВМПЭ	0	20±0.2	12±0.7	40±4	550±30	730±20
2	ПЭ-160	100	26±0.6	8±0.5	33±2	800±30	1230±30
3	ПЭ-48	100	-	-	28±2	2.4±0.5	1670±30
4	ПЭ-160/ СВМПЭ	23	22.4±0.4	10±0.3	39±3	690±30	940±60
5		50	22±0.3	10.9±0.3	38±2	720±40	890±20
6		60	24±0.7	10±0.3	33±1	720±40	990±35
7		70	25±0.3	9±0.1	32±2	850±20	1100±40
8		80	25±0.7	10±0.3	34±5	720±90	1020±20
9	СВМПЭ/ ПЭ-160	10	20±0.3	12±0.1	35±3	590±20	750±10
10		23	22.6±0.4	10.6±0.5	35±1	570±20	940±60
11		50	24±0.2	9±0.1	31±1	620±20	1080±30
12		70	24±0.8	10±0.4	35±2	650±70	1020±30
13	ПЭ-48/ СВМПЭ	6.3	22.4±0.3	12±0.6	43±4	560±40	790±20
14		13	20±0.2	12±0.4	24±3	400±50	720±25
15		21.3	26.3±1	8±0.4	31±1	600±30	1110±60
16		29	31±1.3	6.9±2	21±1	150±70	1535±30

5.3.1 Влияние содержания НМПЭ различной молекулярной массы на поведение реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ в области упругих деформаций

Модуль упругости при растяжении (E_p) является мерой такой важной для полимерного материала характеристики, как жесткость, которая определяет

возможность применения композиции в различных сферах. Как видно из таблицы 5.6, модуль упругости при растяжении немодифицированного СВМПЭ относительно невысок и составляет 730 ± 20 МПа. Низкомолекулярные ПЭ-160 и ПЭ-48 характеризуются существенно более высокой жесткостью относительно СВМПЭ. Показатели E_p для данных фракций примерно в 1.5 и 2 раза превосходят аналогичную характеристику СВМПЭ и составляют 1230 ± 30 МПа и 1670 ± 30 МПа соответственно (таблица 5.6, оп 2 и 3).

Модификация СВМПЭ низкомолекулярным ПЭ-160 в двухстадийном последовательном синтезе приводит к увеличению E_p полученных реакторных смесей согласно правилу аддитивности (таблица 5.6, рисунок 5.13, кривая 1). При этом величина E_p не зависит от последовательности стадий синтеза, композиции ПЭ-160/СВМПЭ и СВМПЭ/ПЭ-160 одинакового состава демонстрируют практически одинаковые значения E_p .

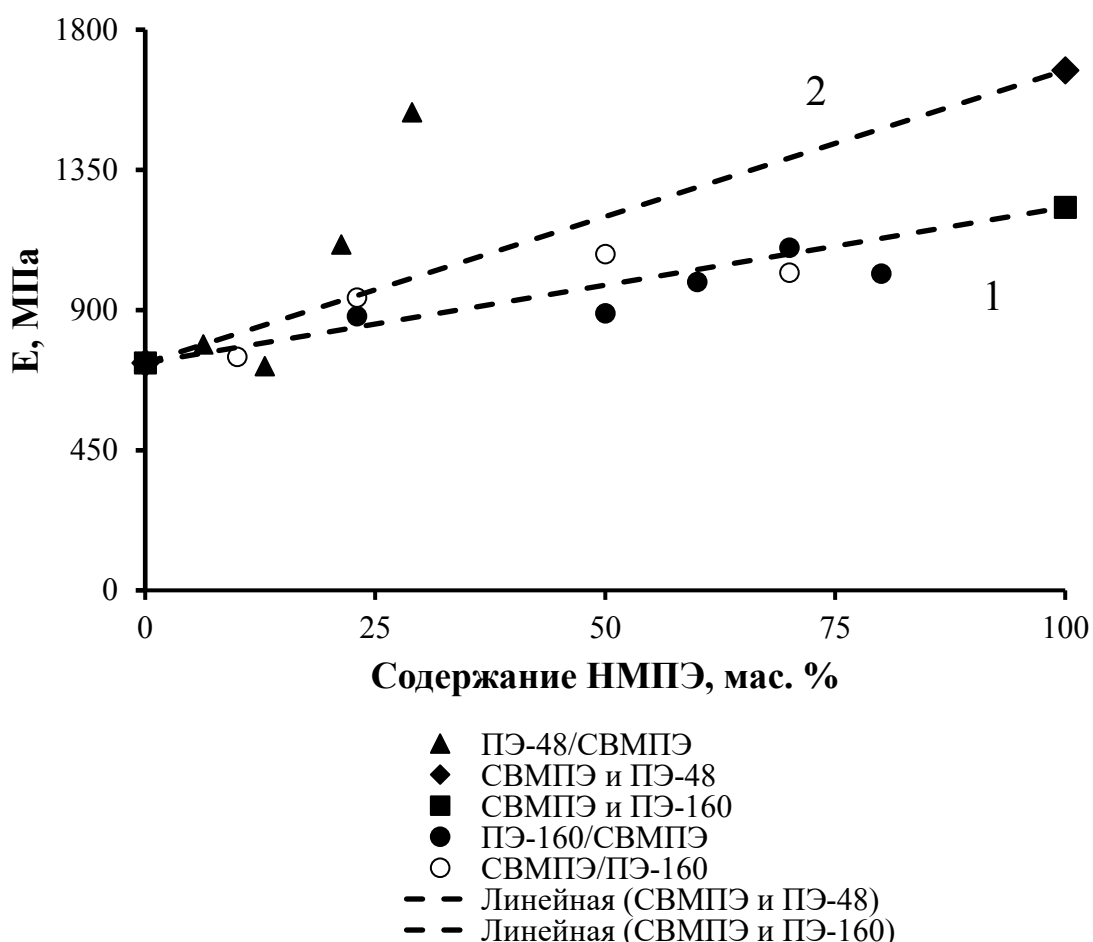


Рисунок 5.13 – Влияние содержания ПЭ-160 (1) и ПЭ-48 (2) на модуль упругости при растяжении реакторных композиций

Анализ данных, полученных при изучении поведения композиций ПЭ-48/СВМПЭ в области малых деформаций, показал, что введение высокомодульного ПЭ-48 в СВМПЭ приводит к росту модуля упругости полученных полимерных смесей с отклонением от правила аддитивности (таблица 5.6, рисунок 5.13, кривая 2). Так, для композиции, содержащей 29 мас.% ПЭ-48, найдено значение $E_p = 1535 \pm 30$ МПа, практически равное чистому ПЭ-48 ($E_p = 1670 \pm 30$ МПа). Такое же отклонение от правила аддитивности отмечено и в случае зависимости χ от доли ПЭ-48 в композициях на основе СВМПЭ (рисунок 5.16). Таким образом, наблюдается связь между кристалличностью материала и его модулем упругости при растяжении, так же, как и динамическим механическим модулем этих композиций, как отмечалось выше (раздел 5.2.1).

ПЭ-160 имеет повышенный относительно СВМПЭ предел текучести при растяжении (26 ± 0.6 МПа и 20 ± 0.2 МПа соответственно), при этом ε_T данного полиэтилена ниже, чем у СВМПЭ (12 ± 0.7 % и 8 ± 0.5 % соответственно) (таблица 5.6, оп. 2, 1). Модификация сверхвысокомолекулярного полиэтилена низкомолекулярной фракцией ПЭ-160 приводит к увеличению σ_T реакторных композиций в соответствии с правилом аддитивности (рисунок 5.14). Порядок проведения стадий синтеза, т. е. введение в СВМПЭ низкомолекулярного ПЭ-160 или наоборот, в матрицу ПЭ-160 - фракции СВМПЭ, не оказывает влияния на данные характеристики. Обогащение СВМПЭ фракцией ПЭ-160 вызывает снижение ε_T , величина этого показателя для обеих серий композиций меняется в интервале от 10.9 ± 0.3 % до 9 ± 0.1 % (таблица 5.6, оп. 4–12).

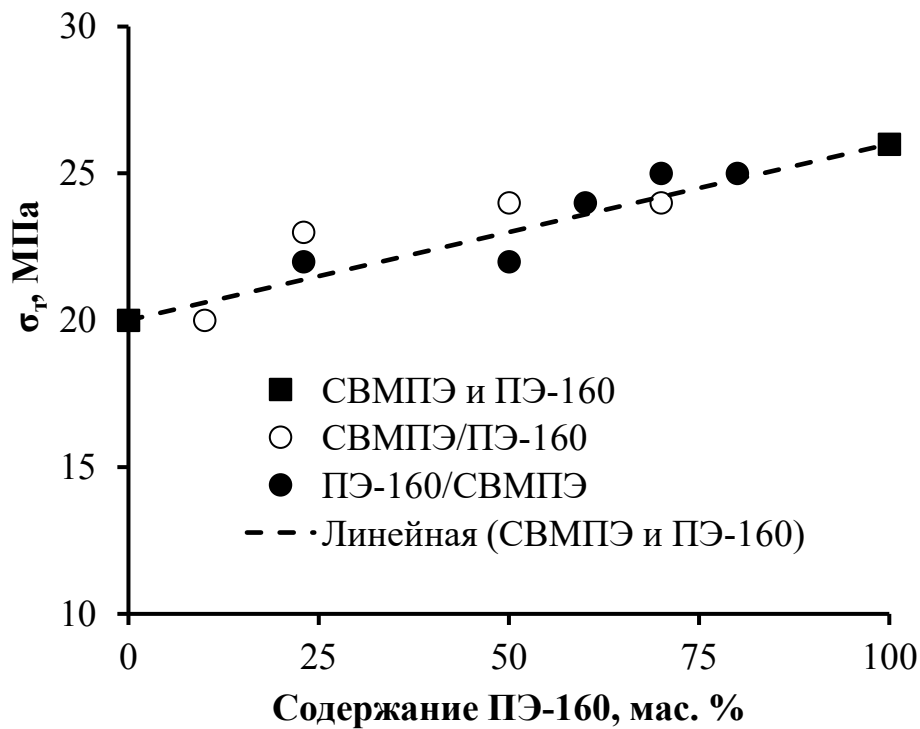


Рисунок 5.14 – Влияние содержания ПЭ-160 на величину предела текучести при растяжении композиций на основе СВМПЭ

Низкомолекулярный ПЭ-48 не способен деформироваться пластически и разрушается хрупко. По этой причине у данного полиэтилена отсутствует предел текучести при растяжении. Однако на кривых напряжение-деформация ПЭ-48/СВМПЭ наблюдается ярко-выраженный пик текучести (рисунок 5.15).

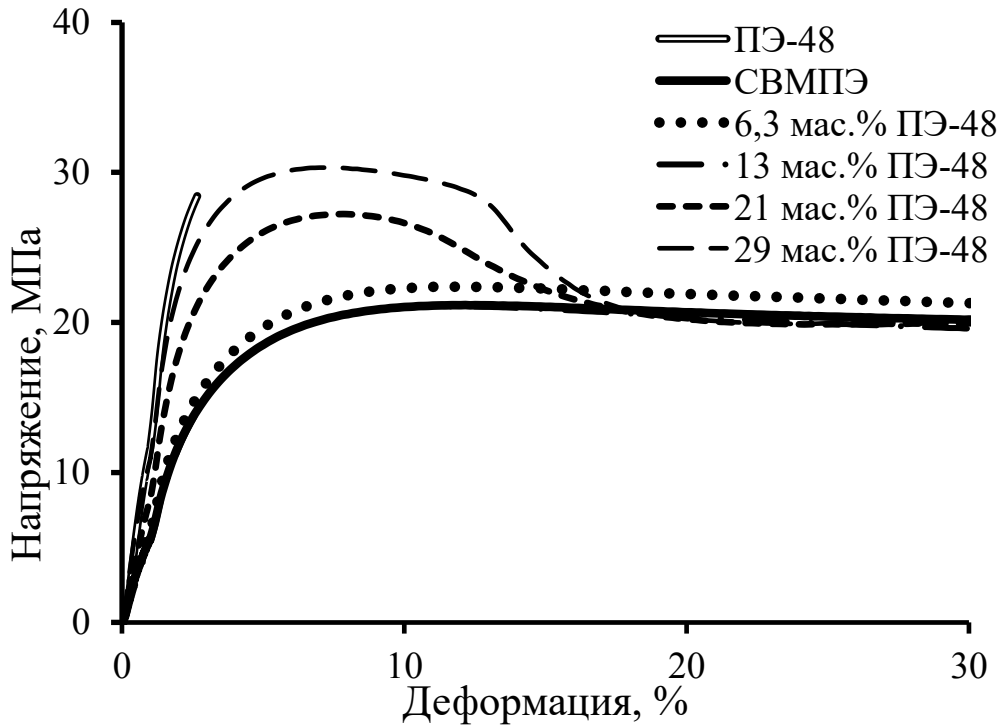


Рисунок 5.15 – Начальные участки кривых напряжение-деформация для ПЭ-48, СВМПЭ и композиций ПЭ-48/СВМПЭ с различным содержанием ПЭ-48

По-видимому, реакторные композиции ПЭ-48/СВМПЭ проявляют способность к пластической деформации за счет наличия в них фракции СВМПЭ. С ростом содержания фракции ПЭ-48 в смесях показатель σ_T возрастает. Так, предел текучести при растяжении для реакторной полимерной композиции ПЭ-48/СВМПЭ с содержанием низкомолекулярной фракции 6,3 мас.% составляет $22,4 \pm 0,3$ МПа. Увеличение количества ПЭ-48 в смеси до 29 мас.% приводит к повышению σ_T до $31 \pm 1,3$ МПа (таблица 5.6).

5.3.2 Предельные деформационно-прочностные характеристики РПК

СВМПЭ и низкомолекулярные ПЭ-160 и ПЭ-48 существенно различаются по предельным деформационно-прочностным характеристикам (таблица 5.6). Так, немодифицированный СВМПЭ характеризуется высоким показателем предела прочности при растяжении ($\sigma_p = 40 \pm 4$ МПа) и достаточно высоким относительным удлинением при разрыве ($\epsilon_p = 550 \pm 30$ %). В то же время, σ_p низкомолекулярных ПЭ-160 и ПЭ-48 ниже аналогичного показателя для СВМПЭ, их предел прочности

при разрыве составил соответственно 33 ± 2 МПа и 28 ± 2 МПа соответственно. ПЭ-160 имеет высокие пластические свойства ($\epsilon_p = 800\pm 30$ %), а фракция ПЭ-48 не демонстрирует способности к пластической деформации и при растяжении разрушается хрупко, ее ϵ_p составляет $\sim 2\%$ (таблица 5.6, оп. 3).

Введение в СВМПЭ низкомолекулярного ПЭ-160 и наоборот, в матрицу ПЭ-160 фракции СВМПЭ, приводит к уменьшению предела прочности при разрыве смесей СВМПЭ/ПЭ-160 и ПЭ-160/СВМПЭ. Из рисунка 5.16 также видно, что порядок формирования фракций в двухстадийном процессе, от которого, как ранее было показано, зависит равномерность распределения фракций в композициях, включающих ПЭ-160 (глава 3, раздел 3.3), оказывает влияние на эту характеристику материалов. СВМПЭ/ПЭ-160 проявляют пониженные по сравнению с ПЭ-160/СВМПЭ прочностные свойства, хотя сохраняют их на достаточно высоком уровне. Так, для смесей СВМПЭ/ПЭ-160, содержащих 23 и 50 мас.% низкомолекулярной фракции, величины σ_p составили 35 ± 1 МПа и 31 ± 1 МПа соответственно (таблица 5.6, оп. 10, 11). В свою очередь, композиции ПЭ-160/СВМПЭ аналогичного состава демонстрируют существенно более высокие σ_p (соответственно 39 ± 3 МПа и 38 ± 2 МПа), и по этому показателю они практически соответствуют немодифицированному СВМПЭ (таблица 5.6, оп. 4, 5).

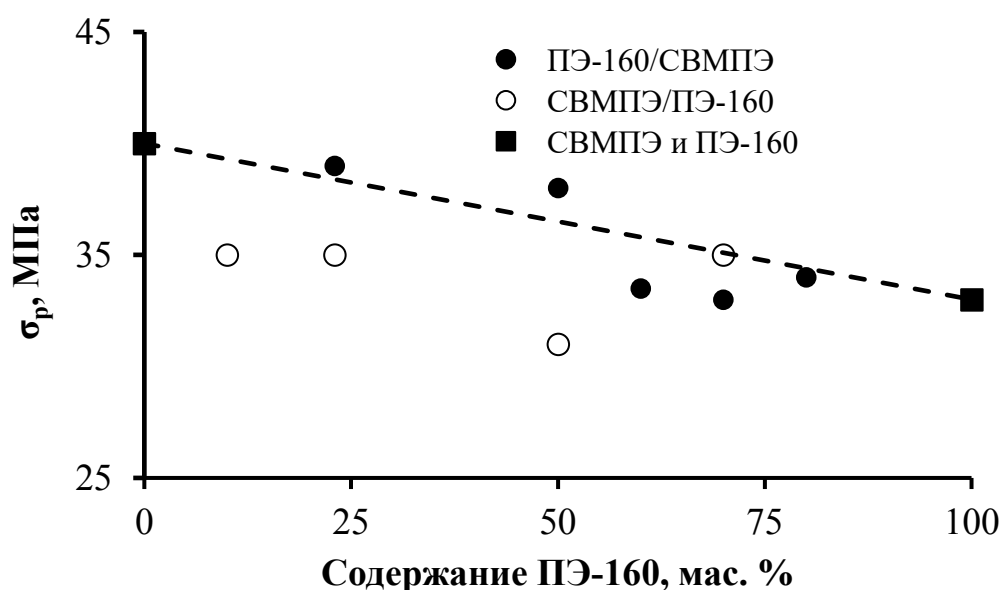


Рисунок 5.16 – Влияние содержания ПЭ-160 на предел прочности при разрыве композиций ПЭ-160/СВМПЭ и СВМПЭ/ПЭ-160

Обогащение полимерных смесей фракцией ПЭ-160 сопровождается повышением относительного удлинения при разрыве материала (таблица 5.6, рисунок 5.17). Видно, что композиции ПЭ-160/СВМПЭ с более равномерным распределением компонентов характеризуются повышенными относительно СВМПЭ/ПЭ-160 значениями ϵ_p . Для реакторных смесей ПЭ-160/СВМПЭ с содержанием ПЭ-160 23, 50 и 70 мас.% величины ϵ_p составляют соответственно 690 ± 30 %, 720 ± 40 % и 850 ± 20 % (таблица 5.6, оп 4, 5, 7). По этим показателям композиции приближаются и даже превосходят чистый ПЭ-160 (800 ± 30 %).

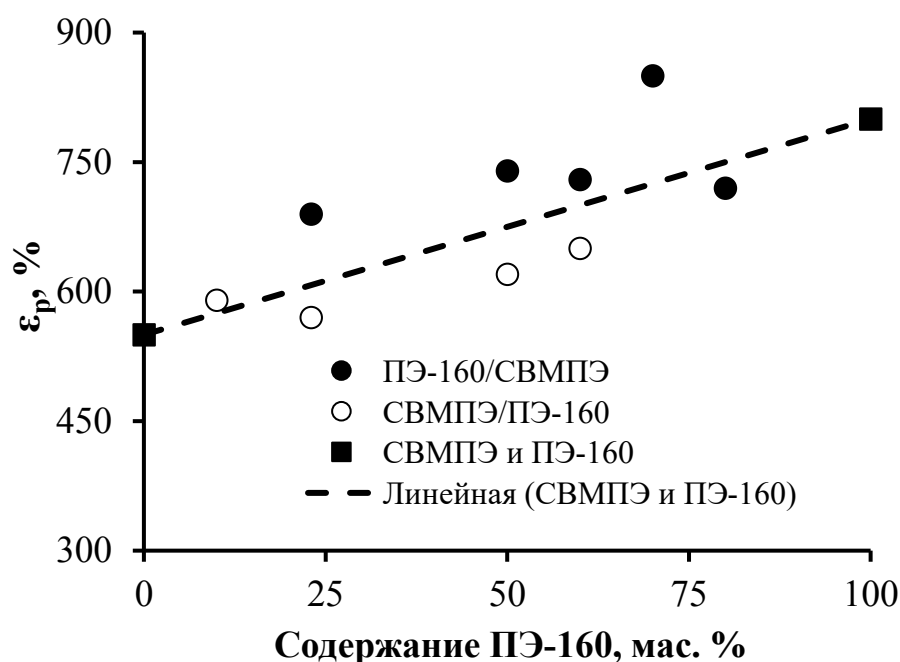


Рисунок 5.17 – Влияние содержания ПЭ-160 на относительное удлинение при разрыве композиций ПЭ-160/СВМПЭ и СВМПЭ/ПЭ-160

Равномерное распределение компонентов реакторных композиций является одним из важнейших условий получения материалов с высокими предельными механическими характеристиками. Полученные данные по исследованию предельных деформационно-прочностных свойств полимерных смесей при варьировании порядка формирования фракций подтверждают существенные различия в гомогенности композиций СВМПЭ/ПЭ-160 и ПЭ-160/СВМПЭ.

Модификация СВМПЭ низкомолекулярным ПЭ-48 приводит к снижению ε_p РПК. Так, относительное удлинение при разрыве композиции ПЭ-48/СВМПЭ, содержащей 29 мас.% фракции ПЭ-48 в своем составе, снизилось с 550 ± 30 % для СВМПЭ до 150 ± 70 % для вышеуказанной композиции (таблица 5.6, оп. 1 и 16). Существенное снижение пластических свойств смеси связано с обогащением СВМПЭ низкомолекулярной фракцией, которая не проявляет способности к пластической деформации. Тем не менее, композиция ПЭ-48/СВМПЭ, содержащая 29 мас.% ПЭ-48, обладает достаточно высокими механическими свойствами.

Сравнение предела прочности при разрыве немодифицированных СВМПЭ, ПЭ-160, а также реакторных смесей на их основе показывает, что для всех композиций показатель σ_p находится в пределах значений σ_p для чистых СВМПЭ и ПЭ-160. При испытаниях в режиме одноосного растяжения вышеуказанных материалов происходит деформационное упрочнение, что характерно для полиолефиновых материалов, проявляющих как упругую, так и пластическую деформацию.

Однако в случае реакторных композиций ПЭ-48/СВМПЭ наблюдается иная ситуация. Значения σ_p для немодифицированных СВМПЭ и ПЭ-48 составляют 40 ± 4 МПа и 28 ± 2 МПа соответственно (таблица 5.6, оп. 1, 3), а, например, композиции ПЭ-48/СВМПЭ, содержащие 13 и 29 мас.% низкомолекулярного компонента, имеют предел прочности при разрыве 24 ± 3 МПа и 21 ± 1 МПа соответственно (таблица 5.6, оп. 14, 16), что ниже аналогичного показателя для чистого ПЭ-48. Полимерная смесь ПЭ-48/СВМПЭ, содержащая 13 мас.% низкомолекулярной фракции, имеет достаточно высокую эластичность ($\varepsilon_p = 400$ %), а на кривой напряжение-деформация (рисунок 5.18, кривая 1) отчетливо видно деформационное упрочнение. В свою очередь, композиция с 29 мас.% ПЭ-48 характеризуется намного более низким показателем относительного удлинения при разрыве ($\varepsilon_p = 150$ %) и на кривой напряжение-деформация для данной смеси не наблюдается деформационного упрочнения (рисунок 5.18, кривая 2).

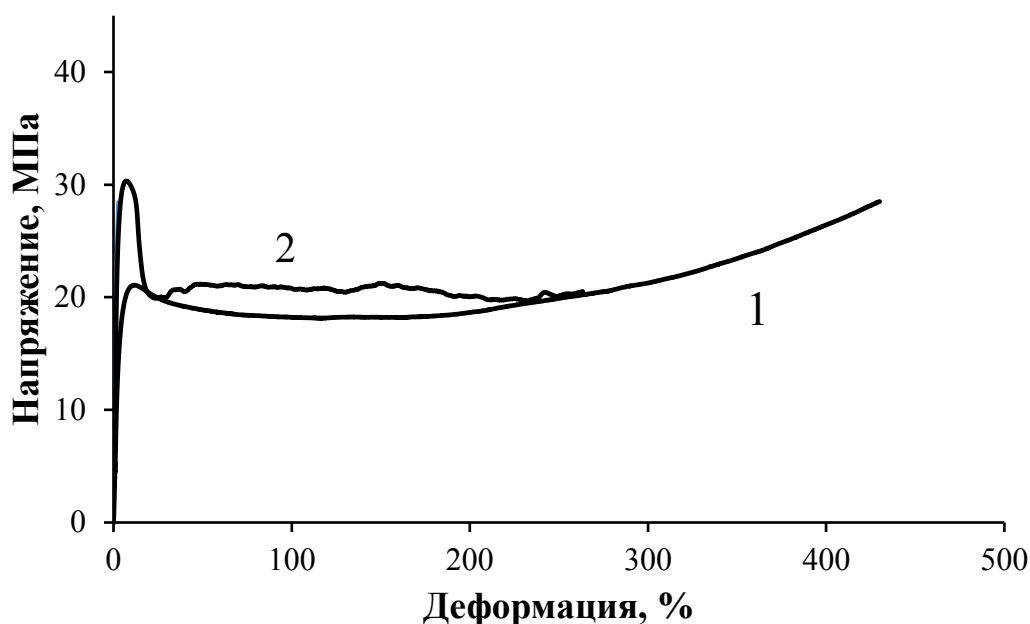


Рисунок 5.18 – Кривые напряжение-деформация композиций ПЭ-48/СВМПЭ, содержащих 13 мас.% ПЭ-48 (1) и 29 мас.% ПЭ-48 (2)

Как было ранее отмечено, ПЭ-48 не способен пластически деформироваться. Наличие фракции СВМПЭ позволяет получать композиции, проявляющие как упругую, так и пластическую деформацию, однако увеличение содержания хрупкой, не обладающей пластическими свойствами, фракции ПЭ-48 способствует снижению пластичности реакторных композиций, в результате чего при растяжении не наблюдается деформационного упрочнения образцов, либо же оно происходит в недостаточной степени. По этой причине при обогащении СВМПЭ низкомолекулярной фракцией σ_p композиций ПЭ-48/СВМПЭ может быть ниже предела прочности при разрыве немодифицированного ПЭ-48.

5.4 Влияние содержания НМПЭ различной молекулярной массы на показатели текучести расплава РПК

Показатель текучести расплава является характеристикой материала, определяющей его способность к переработке традиционными высокопроизводительными промышленными методами.

Введение ПЭ-160 и ПЭ-48 в СВМПЭ сопровождается ростом показателя текучести расплава. Было показано, что в случае композиций, полученных в

двухстадийной последовательной полимеризации, порядок проведения стадий оказывает существенное влияние не только на деформационно-прочностные характеристики, а также на текучесть полимерных смесей. Установлено, что реакторные композиции СВМПЭ/ПЭ-160, полученные введением фракции ПЭ-160 в матрицу СВМПЭ в количестве до 70 мас.%, так же, как и немодифицированный СВМПЭ, не текут при температуре 190 °С и нагрузке 21.6 кг (таблица 5.7, оп. 4–6). В то же время композиции ПЭ-160/СВМПЭ, где на первой стадии синтеза был получен ПЭ-160 и содержащие от 50 до 70 мас.% соответствующей низкомолекулярной фракции (ПТР которой составляет 1.8 г/10 мин при нагрузке 10 кг), текут при нагрузках 21.6 и 10 кг. Показатель текучести расплава этих смесей составляет 0.52 и 0.07 г/10 мин при нагрузке 10 кг соответственно.

Таблица 5.7 – Показатели текучести расплава РПК и их компонентов

№ оп	Образец	Содержание НМПЭ, мас.%	ПТР при 190 °С и нагрузке, кг		
			21.6	10	5
1	СВМПЭ	0	0	0	0
2	ПЭ-160	100	-	1.8	-
3	ПЭ-48	100	-	-	40
4	СВМПЭ/ПЭ-160	23	0	0	0
5		50	0	0	0
6		70	0	0	0
7	ПЭ-160/СВМПЭ	23	0.14	-	-
8		50	1	0.07	-
9		70	2.6	0.52	-
10	ПЭ-48/СВМПЭ	13	0.06	0	0
11		29	3.84	0.62	0.11

Дальнейшее снижение содержания низкомолекулярной фракции в реакторных композициях ПЭ-160/СВМПЭ приводит к понижению ПТР смесей, однако даже при содержании 23 мас.% ПЭ-160 материал сохраняет текучесть. Так, реакторная смесь ПЭ-160/СВМПЭ, содержащая 70 мас.% ПЭ-160, имеет

ПТР = 2.6 г/10 мин при нагрузке 21.6 кг, а показатель текучести расплава при аналогичной нагрузке композиции с 23 мас.% низкомолекулярной фракции составил 0.14 г/10 мин.

В случае композиций, полученных в одностадийном синтезе на тандем катализаторе, формирование фракций СВМПЭ и низкомолекулярного полиэтилена происходит одновременно. По-видимому, это способствует, как ранее было показано, равномерному распределению фракций между собой, что играет важную роль в обеспечении текучести материала. Введение низкомолекулярного ПЭ-48, обладающего высокой текучестью (ПТР = 40 при температуре 190 °С и нагрузке 5 кг), в матрицу СВМПЭ, не обладающего текучестью, позволяет повысить перерабатываемость материала.

Было показано, что ПТР композиции ПЭ-48/СВМПЭ с 13 мас.% низкомолекулярной фракции составил 0.06 г/10 минут при 190 °С и нагрузке 21.6 кг (таблица 5.7, оп. 10). Дальнейшее увеличение содержания низкомолекулярной фракции приводит к увеличению текучести указанных РПК. Так, реакторная смесь ПЭ-48/СВМПЭ, включающая 29 мас.% ПЭ-48, течет уже при нагрузках 10 и 5 кг с ПТР соответственно 0.62 г/10 мин и 0.11 г/10 мин (таблица 5.7, оп. 11).

Сравнение ПТР для композиций СВМПЭ/НМПЭ с примерно одинаковым содержанием низкомолекулярных фракций (таблица 5.7, оп. 4, 7, 11) показало, что, в отличие от смеси СВМПЭ/ПЭ-160, реакторные композиции ПЭ-48/СВМПЭ и ПЭ-160/СВМПЭ обладают текучестью. Как было отмечено ранее, равномерность смешения фракций в ПЭ-48/СВМПЭ и ПЭ-160/СВМПЭ существенно выше, чем у СВМПЭ/ПЭ-160, что отражается в существенном различии показателей текучести расплава композиций. Стоит отметить, что модификация СВМПЭ низкомолекулярным ПЭ-48 является более эффективной по сравнению с ПЭ-160 с точки зрения перерабатываемости. Так, композиции ПЭ-160/СВМПЭ и ПЭ-48/СВМПЭ с приблизительно одинаковым содержанием низкомолекулярного полиэтилена 23 и 29 мас.% (таблица 5.7, оп. 7 и 11) имеют существенно различающиеся значения ПТР (соответственно 0.14 г/10 мин и 3.84 г/10 мин) при

одинаковых условиях испытаний. Кроме того, как уже отмечалось, реакторная композиция ПЭ-48/СВМПЭ, содержащая 29 мас.% ПЭ-48 течет уже при нагрузке 5 кг (ПТР = 0.11 г/10 мин), что позволяет перерабатывать материал высокопроизводительными методами, например, экструзией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 5

Исследование влияния молекулярной массы и физико-механических свойств фракции НМПЭ на морфологию и комплекс свойств композиций СВМПЭ/НМПЭ показало, что полученные РПК, сочетая свойства СВМПЭ и низкомолекулярных фракций ПЭ-160 и ПЭ-48, имеют высокие деформационно-прочностные свойства и показатели текучести материала. Введение фракции ПЭ-48 в СВМПЭ более эффективно для улучшения перерабатываемости композиций. Однако из-за низких пластических свойств ПЭ-48 композиции ПЭ-48/СВМПЭ проявляют пониженные деформационно-прочностные свойства по сравнению с ПЭ-160/СВМПЭ. Можно полагать, что синтез композиций, обеспечивающий введение в СВМПЭ в качестве низкомолекулярной фракции ПЭВП, способного к пластической деформации и с более высоким, чем у ПЭ-160 ПТР, позволит достигнуть более высоких результатов по улучшению эксплуатационных и технологических свойств СВМПЭ.

ВЫВОДЫ

1. Двухстадийные последовательные процессы полимеризации этилена на катализаторе $\text{рац-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, осуществляемые при варьировании условий полимеризации на отдельных стадиях, а также одностадийная полимеризация этилена на тандем катализаторе, включающем $\text{рац-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$, отвечающий за формирование фракции СВМПЭ, и $2,6\text{-[2,4,6-((CH}_3\text{)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NCCCH}_3\text{)}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N]FeCl}_2$ для получения низкомолекулярной фракции полимерной композиции, являются эффективными методами синтеза бимодальных реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ и низкомолекулярного ПЭВП с заданными молекулярной массой и свойствами.

2. Впервые синтезированы и исследованы реакторные полимерные композиции на основе СВМПЭ и низкомолекулярного ПЭВП с различной молекулярной массой ($M_w = 160$ кг/моль и $M_w = 48$ кг/моль) и физико-механическими свойствами, отличающимися от свойств СВМПЭ.

3. Методом СЭМ показано, что морфология насцентных частиц реакторных композиций, полученных в двухстадийной последовательной полимеризации этилена, и равномерность распределения в них полимерных фракций зависит от морфологии частиц полимера, синтезированного на первой стадии процесса. Композиции ПЭ-160/СВМПЭ характеризуются более высокой гомогенностью по сравнению с СВМПЭ/ПЭ-160.

4. Методами ДСК и РСА показано, что введение реакторными методами в матрицу СВМПЭ низкомолекулярных фракций ПЭ-160 и ПЭ-48 приводит к увеличению содержания кристаллической фазы в материале с отклонением от правила аддитивности и ее модификации, изменению размеров ламелей.

5. Увеличение модуля упругости при растяжении и динамического механического модуля РПК в ряде случаев с отклонениями от правила аддитивности при модификации СВМПЭ низкомолекулярным ПЭВП коррелирует с синергетическим эффектом изменения степени кристалличности полученных СВМПЭ/НМПЭ и свидетельствует о связи между кристалличностью РПК и их поведением в области малых деформаций.

6. Синтезированные РПК, сочетая свойства СВМПЭ и низкомолекулярных фракций ПЭ-160 и ПЭ-48, имеют высокие предельные деформационно-прочностные свойства, зависящие от содержания фракции НМПЭ, ее молекулярной массы и механических свойств.

7. Ряд композиций ПЭ-160/СВМПЭ и ПЭ-48/СВМПЭ с равномерным распределением фракций обладают текучестью с сохранением прочностных и пластических свойств, характерных для компонентов полимерных композиций. Модификация СВМПЭ низкомолекулярным ПЭ-48 (ПТР = 40 г/10 мин при нагрузке 5 кг) является более эффективной по сравнению с ПЭ-160 (ПТР = 1.8 г/10 мин при нагрузке 10 кг) с точки зрения перерабатываемости.

8. Получены композиции СВМПЭ с НМПЭ с прочностью, не уступающей прочности немодифицированного СВМПЭ, но превосходящие его по величине модулей упругости (E и E'), относительного удлинения при разрыве и ПТР, позволяющими перерабатывать материал не только спеканием и прессованием, но и более высокопроизводительными методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волкова, А.В. Рынок крупнотоннажных полимеров / А.В. Волкова // Национальный исследовательский университет Высшая школа экономики. Центр развития. – 2020
2. Patel, K. Ultrahigh molecular weight polyethylene: Catalysis, structure, properties, processing and applications / K. Patel, S.H. Chikkali, S. Sivaram // Progress in Polymer Science. – 2020. – V. 109. – P. 101290–101319.
3. Liang, P. Efficient Synthesis of Low-Polydispersity UHMWPE by Elevating Active Sites on Anchored POSS Molecules / P. Liang, Y. Chen, C. Ren, M. Chen, B. Jiang, J. Wang, Y. Yang, W. Li // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2020. – V. 59. – № 45. – P. 19964–19971.
4. Tran, H.Q. New Neutral Nickel and Palladium Sandwich Catalysts: Synthesis of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) via Highly Controlled Polymerization and Mechanistic Studies of Chain Propagation / H.Q. Tran, M. Brookhart, O. Daugulis // Journal of the American Chemical Society. – 2020. – V. 142. – № 15. – P. 7198–7206.
5. Antonov, A.A. Post-metallocene catalysts for the synthesis of ultrahigh molecular weight polyethylene: Recent advances / A.A. Antonov, K.P. Bryliakov // European Polymer Journal. – 2021. – V. 142. – P. 110162–110187.
6. Stürzel, M. From Multisite Polymerization Catalysis to Sustainable Materials and All-Polyolefin Composites / M. Stürzel, S. Mihan, R. Mülhaupt // Chemical Reviews. – 2016. – V. 116. – P. 1398–1433.
7. Wahyudi, M. A comparison between mechanical properties of UHMWPE from ram extrusion process and UHMWPE from compression molding process for a hip joint liner / M. Wahyudi, Y.E. Putra, S. Arrohman, J. Jamari, R. Ismail // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 432. – P. 1–8.
8. Jauffres, D. Sintering mechanisms involved in high-velocity compaction of nascent semicrystalline polymer powders / D. Jauffres, O. Lame, G. Vigier, F. Dore, T. Douillard // Acta Materialia. – 2009. – V. 57. – P. 2550–2559.

9. Lim, K.L.K. High-Density Polyethylene/Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene Blend. I. The Processing, Thermal, and Mechanical Properties / K. L. K. Lim, Z.A. Mohd Ishak, U.S. Ishiaku, A.M.Y. Fuad, A.H. Yusof, T. Czigany, B. Pukanszky, D. S. Ogunniyi // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2005. – V. 97. – P. 413–425.
10. Ahmad, M. Thermal and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene/high-density polyethylene/polyethylene glycol blends / M. Ahmad, M.U. Wahit, M.R.A. Kadir, K.Z.M. Dahlan, M. Jawaid // *Journal of Polymer Engineering*. – 2013. – V. 33. – № 7. – P. 599–614.
11. Suwanprateeb, J. Binary and Ternary Particulated Composites: UHMWPE/CaCO₃/HDPE / J. Suwanprateeb // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2000. – V. 75. – P. 1503–1513.
12. De A. Lucas, A. Abrasive wear of HDPE/UHMWPE blends / A. de A. Lucas, J.D. Ambrósio, H. Otaguro, L.C.Costa, J.A.M. Agnelli // *Wear*. – 2011. – V. 270. – P. 576–583.
13. Boscoletto, A.B. An Investigation on Rheological and Impact Behaviour of High Density and Ultra High Molecular Weight Polyethylene Mixtures / A.B. Boscoletto, R. Franco, M. Scapin, M. Tavan // *European Polymer Journal*. – 1997. – V. 33. – № 1. – P. 97–105.
14. Lafleur, S. Tailored Bimodal Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Particles / S. Lafleur, R. Berthoud, R. Ensinnck, A. Cordier, G.De. Cremer, A. Philippaerts, K. Bastiaansen, T. Margossian, J.R. Severn // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2018. – V. 56. – № 15. – P. 1645–1656.
15. Ruff, M. Controlling Polyolefin Properties by In-Reactor Blending: 3. Mechanical Properties / M. Ruff, R.W. Lang, C. Paulik // *Macromolecular Reaction Engineering*. – 2013. – V. 7. – № 7. – P. 328–343.
16. Ushakova, T.M. All-polyethylene compositions based on ultrahigh molecular weight polyethylene: Synthesis and properties / T.M. Ushakova, E.E. Starchak, S.S. Gostev, V.G. Grinev, V.G. Krashennnikov, A.Ya. Gorenberg, L.A. Novokshonova // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2020. – V. 137. – № 38. – P. 49121–49129.

17. Kurtz, S.M. UHMWPE biomaterials handbook. Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement and Medical Devices / S.M. Kurtz // New York: Elsevier Academic Press, 2015. 815 p.
18. Alt, H.G. Effect of the Nature of Metallocene Complexes of Group IV Metals on Their Performance in Catalytic Ethylene and Propylene Polymerization / H.G. Alt, A. Koppl // Chemical Reviews. – 2000. – V. 100. – P. 1205–1222.
19. Khoshsefat, M. Multinuclear late transition metal catalysts for olefin polymerization / M. Khoshsefat, Y. Ma, W.H. Sun // Coordination Chemistry Reviews. – 2021. – V. 434. – P. 213788–213804.
20. Yuan, S.F. Recent advancements in N-ligated group 4 molecular catalysts for the (co)polymerization of ethylene / S.F. Yuan, Y. Yan, G.A. Solan, Y. Ma, W.H. Sun // Coordination Chemistry Reviews. – 2020. – V. 411. – P. 213254–213268.
21. Kurtz, S.M. Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty / S.M. Kurtz, O.K. Muratoglu, M. Evans, A.A. Edidin // Biomaterials. – 1999. – V. 20. – P. 1659–1688.
22. Burger, B.J. Ethylene Insertion and β -Hydrogen Elimination for Permethylscandocene Alkyl Complexes. A Study of the Chain Propagation and Termination Steps in Ziegler-Natta Polymerization of Ethylene / B.J. Burger, M.E. Thompson, W.D. Cotter, J.E. Bercaw // Journal of the American Chemical Society. – 1990. – V. 112. – P. 1566–1577.
23. Hajela, S. Competitive chain Transfer by β -Hydrogen and β -Methyl Elimination for a Model Ziegler-Natta Olefin Polymerization System $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Sc}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}(\text{PMe}_3)$ / S. Hajela, J.E. Bercaw // Organometallics. – 1994. – V. 13. – P. 1147–1154.
24. Gibson, V.C. Advances in Non-Metallocene Olefin Polymerization catalysis / V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser // Chemical Reviews. – 2003. – V. 103. – P. 283–315.
25. Ittel, S.D. Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo- and Copolymerization / S.D. Ittel, L.K. Johnson // Chemical Reviews. – 2000. – V. 100. – P. 1169–1203.

26. Makio, H. FI Catalysts for Olefin Polymerization - A Comprehensive Treatment / H. Makio, H. Terao, A. Iwashita, T. Fujita // *Chemical Reviews*. – 2011. – V. 111. – P. 2363–2449.
27. Baier, M.C. Post-Metallocenes in the Industrial Production of Polyolefins / M.C. Baier, M.A. Zuideveld, S. Mecking // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – V. 53. – P. 2–25.
28. Chein, J.C.W. Metallocene–Methylaluminoxane Catalysts for Olefin Polymerization. I. Trimethylaluminum as Coactivator / J.C.W. Chein, B.P Wang // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 1988. – V. 26. – P. 3089–3102.
29. Chein, J.C.W. Metallocene–Methylaluminoxane Catalyst for Olefin Polymerization. II. Bis- η^5 -(neomenthyl cyclopentadienyl)zirconium dichloride / J.C.W. Chein, A. Razavi // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 1988. – V. 26. – P. 2369–2389.
30. Soga, K. Ziegler-Natta Catalysts for Olefin Polymerizations / K. Soga, T. Shiono // *Progress in Polymer Science*. – 1997. – V. 22. – P. 1503–1546.
31. Mejlík, J. Determination of the Number of Active Centers in Ziegler-Natta Polymerizations of Olefins / J. Mejlík, M. Lesna, J. Kratochvíla // *Advances in Polymer Science*. – 1987. – V. 81. – P. 83–120.
32. Galli, P. Technology: driving force behind innovation and growth of polyolefins / P. Galli, G. Vecellio // *Progress in Polymer Science*. – 2001. – V. 26. – P. 1287–1336.
33. Jamjah, R. Synthesizing UHMWPE Using Ziegler-Natta Catalyst System of MgCl_2 (ethoxide type)/ TiCl_4 /tri-isobutylaluminum / R. Jamjah, G.H. Zohuri, M. Javaheri, M. Nekoomanesh, S. Ahmadjo, A. Farhadi // *Macromolecular Symposia*. – 2008. – V. 274. – P. 148–153.
34. Nikolaeva, M.I. Heterogeneity of Active Sites of Ziegler–Natta Catalysts: The Effect of Catalyst Composition on the MWD of Polyethylene / M.I. Nikolaeva, T.B. Mikenas, M.A. Matsko, L.G. Echevskaya, V.A. Zakharov // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – V. 115. – P. 2432–2439.

35. Nikolaeva, M.I. Ethylene Polymerization over Supported Titanium-Magnesium Catalysts: Effect of Polymerization Parameters on the Molecular Weight Distribution of Polyethylene / M.I. Nikolaeva, T.B. Mikenas, M.A. Matsko, L.G. Echevskaya, V.A. Zakharov // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – V. 122. – P. 3092–3101.

36. Nikolaeva, M. A Comparative Study of Ethylene and Propylene Polymerization over Titanium-Magnesium Catalysts of Different Composition / M. Nikolaeva, M. Matsko, T. Mikenas, V. Zakharov // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. – V. 131. – № 16. – P. 40658–40664.

37. Echevskaya, L. 1-Hexene Polymerization over Supported Titanium-Magnesium Catalyst: The Effect of Composition of the Catalytic System and Polymerization Conditions on Temperature Dependence of the Polymerization Rate / L. Echevskaya, V. Zakharov, M. Matsko, M. Nikolaeva // *Macromolecular Reaction Engineering*. – 2017. – V. 12. – № 1. – P. 1700045–170051.

38. Padmanabhan, S. Synthesis of ultra high molecular weight polyethylene: A differentiate material for specialty applications / S. Padmanabhan, K.R. Sarma, K. Rupak, S. Sharma // *Materials Science and Engineering B*. – 2010. – V. 168. – P. 132–135.

39. Zhang, H.X. Preparation of ultra high molecular weight polyethylene with $MgCl_2/TiCl_4$ catalyst: effect of internal and external donor on molecular weight and molecular weight distribution / H.X. Zhang, Y.J. Shin, D.H. Lee, K.B. Yoon // *Polymer Bulletin*. – 2011. – V. 66. – P. 627–635.

40. Jones, R.L. Catalysts for UHMWPE / R.L. Jones, M. Armoush // *Macromolecular Symposia*. – 2009. – V. 283–284. – P. 88–95.

41. Velikova, M. Study of the effect of the nature of catalyst systems on the molecular structure and properties of ultra-high molecular weight polyethylene / M. Velikova // *European Polymer Journal*. – 2001. – V. 37. – P. 1255–1262.

42. Shin, Y.J. Preparation of Ultra High Molecular Weight Polyethylene with $MgCl_2/TiCl_4$ Catalysts: Effect of Temperature and Pressure / Y.J. Shin, H.X. Zhang, K.B. Yoon, D.H. Lee // *Macromolecular Research*. – 2010. – V. 18. – № 10. – P. 951–955.

43. Ostoja Starzewski, K.A. Donor-Acceptor Metallocene Catalysts for the Production of UHMW-PE: Pushing the Selectivity for Chain Growth to Its Limits / K.A. Ostoja Starzewski, B.S. Xin, N. Steinhauser, J. Schweer, J. Benet-Buchholz // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – V. 45. – P. 1799–1803.

44. Choi, B. Generation of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene from Metallocenes immobilized onto N-doped Graphene Nanoplatelets / B. Choi, J. Lee, S. Lee, J.H. Ko, K.S. Lee, J. Oh, J. Han, Y.H. Kim, I.S. Choi, S. Park // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2013. – V. 34. – P. 533–538.

45. Park, B.S. Production of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene/Pristine MWCNT Composites by Half-Titanocene Catalysts / B.S. Park, I.S. Choi // *Advanced Materials*. – 2009. – V. 21. – P. 902–905.

46. Fisch, A.G. Direct production of ultra-high molecular weight polyethylene with oriented crystalline microstructures / A.G. Fisch, N. da Silveira Jr, N.S.M. Cardozo, A.R. Secchi, J.H.Z. dos Santos, J.B.P. Soares // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2013. – V. 366. – P. 74–83.

47. Liu, H. Bimodal Ultrahigh Molecular Weight Polyethylenes Produced from Supported Catalysts: The Challenge of Using a Combined Catalyst System / H. Liu, C.W.M. Bastiaansen, J.G.P. Goossens, A.P.H.J. Schenning, J.R. Severn // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2017. – V. 218. – № 5. – P. 1600490–1600498.

48. Tohi, Y. Polyethylenes with Uni-, Bi-, and Trimodal Molecular Weight Distributions Produced with a Single Bis(phenoxy–imine)zirconium Complex / Y. Tohi,, H. Makio, S. Matsui, M. Onda, T. Fujita // *Macromolecules*. – 2003. – V. 36. – № 3. – P. 523–525.

49. Terao, H. Phenoxy-cycloalkylimine Ligated Zirconium Complexes for Ethylene polymerization: Formation of Vinyl-Terminated Low Molecular Weight Polyethylenes with High Efficiency / H. Terao, S. Ishii, J. Saito, S. Matsuura, M. Mitani, N. Nagai, H. Tanaka, T. Fujita // *Macromolecules*. – 2006. – V. 39. – P. 8584–8593.

50. Furuyama, R. Ethylene and propylene polymerization behavior of a series of bis(phenoxy–imine)titanium complexes / R. Furuyama, J. Saito, S. Ishii, M. Mitani, S.

Matsui, Y. Tohi, H. Makio, N. Matsukawa, H. Tanaka, T. Fujita // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2003. – V. 200. – P. 31–42.

51. Saito, J. Selective Synthesis of Al-Terminated Polyethylenes Using a Bis(Phenoxy-Imine)Zr Complex with Methylalumoxane / J. Saito, Y. Tohi, N. Matsukawa, M. Mitani, T. Fujita // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38. – P. 4955–4957.

52. Matsui, S. A Family of Zirconium Complexes Having Two Phenoxy-Imine Chelate Ligands for Olefin Polymerization / S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, N. Matsukawa, Y. Takagi, K. Tsuru, M. Nitabaru, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – V. 123. – № 28. – P. 6847–6856.

53. Ishii, S. Highly active ethylene polymerization catalysts based on titanium complexes having two phenoxy-imine chelate ligands / S. Ishii, J. Saito, M. Mitani, J. Mohri, N. Matsukawa, Y. Tohi, S. Matsui, N. Kashiwa, T. Fujita // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2002. – V. 179. – P. 11–16.

54. Mitani, M. Living Polymerization of Ethylene Catalyzed by Titanium Complexes Having Fluorine-Containing Phenoxy–Imine Chelate Ligands / M. Mitani, J. Mohri, Y. Yoshida, J. Saito, S. Ishii, K. Tsuru, S. Matsui, R. Furuyama, T. Nakano, H. Tanaka, S. Kojoh, T. Matsugi, N. Kashiwa, T. Fujita // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – V. 124. – P. 3327–3336.

55. Kaminsky, W. Olefin Polymerization with Highly-Active Soluble Zirconium Compounds Using Aluminoxane as Cocatalyst / W. Kaminsky, K. Kulper, S. Niedoba // *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*. – 1986. – V. 3. – P. 377–387.

56. Jin, Y. The First Vanadium-Oxide-Based UHMWPE Catalyst Supported on Chemically Modified Silica Gel / Y. Jin, R. Cheng, X. He, Z. Liu, N. Zhao, B. Liu // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2017. – V. 218. – № 7. – P. 1600443–1600452.

57. Jin, Y. Remarkable Promotion Effect of Sulfation over the SiO₂-Supported Vanadium-Oxide-Based Catalysts for UHMWPE / Y. Jin, N. Zhao, R. Cheng, X. He, Z. Liu, B. Liu // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2017. – V. 218. – № 19. – P. 1700236–1700244.

58. Xu, T. Highly Active Half-Metallocene Chromium(III) Catalysts for Ethylene Polymerization Activated by Trialkylaluminum / T. Xu, Y. Mu, W. Gao, J. Ni, L. Ye, Y. Tao // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – V. 129. – P. 2236–2237.
59. Sun, M. Synthesis, structures and ethylene polymerization behavior of half-metallocene chromium(III) catalysts bearing salicylaldiminato ligands / M. Sun, Y. Mu, Q. Wu, W. Gao, L. Ye // *New Journal of Chemistry*. – 2010. – V. 34. – P. 2979–2987.
60. Piers, W.E. Pentafluorophenylboranes: from obscurity to applications / W.E. Piers, T. Chivers // *Chemical Society Reviews*. – 1997. – V. 26. – P. 345–354.
61. Rojas, R.S. Synthesis and Structure of Bifunctional Zirconocene/Borane complexes and Their Activation for Ethylene Polymerization / R.S. Rojas, B.C. Peoples, A.R. Cabrera, M. Valderrama, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, T. Wiegand, H. Eckert // *Organometallics*. – 2011. – V. 30. – P. 6372–6382.
62. Sita, L.R. Ex Uno Plures (“Out of One, many”): New Paradigms for Expanding the Range of Polyolefins through Reversible Group Transfers / L.R. Sita // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – V. 48. – P. 2464–2472.
63. Atiqullah, M. Modeling the solubility of ethylene and propylene in a typical polymerization diluent: some selected situations / M. Atiqullah, H. Hammawa, H. Hamid // *European Polymer Journal*. – 1998. – V. 34. – № 10. – P. 1511–1520.
64. Huang, J. Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerization: mechanistic insights from metallocene systems / J. Huang, G.L. Rempel // *Progress in Polymer Science*. – 1995. – V. 20. – P. 459–526.
65. Khaubunsongserm, S. Bis [N-(3-tert-butylsalicylidene) cyclooctylamine] titanium dichloride activated with MAO for ethylene polymerization / S. Khaubunsongserm, B. Jongsomjit, P. Praserttham // *European Polymer Journal*. – 2013. – V. 49. – P. 1753–1759.
66. Dawavandi, S. FI Zr-type catalysts for ethylene polymerization / S. Dawavandi, B.G. Galland, G.H. Zohuri, R. Sandaroos // *Journal of Polymer Research*. – 2011. – V. 18. – P. 1059–1065.

67. Sato, Y. Solubility of ethylene in toluene, norbornene, and toluene + norbornene mixture / Y. Sato, N. Hosaka, H. Inomate, K. Kanaka // *Fluid Phase Equilibria*. – 2013. – V. 344. – P. 112–116.

68. Parasnis, N.C. Analysis of the effect of pressure on compression moulding of UHMWPE / N.C. Parasnis, K. Ramani // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 1998. – V. 9. – P. 165–172.

69. Ritter, M.A. Direct Compression Molded Polyethylene for Total Hip and Knee Replacements / M.A Ritter // *Clinical Orthopaedics and Related Research*. – 2001. – V. 393. – P. 94–100.

70. Feng, Y. Properties of compression molded ultra-high molecular weight polyethylene products pretreated by eccentric rotor extrusion / Y Feng, Y. Gao, J. Chen, J. Jiang, X. Yin, G. He, Y. Zeng, Q. Kuang, J. Qu // *Polymer International*. – 2019. – V. 68. – P. 862–870.

71. Ferreira, A.E. Extraordinary Mechanical Performance in Disentangled UHMWPE Films Processed by Compression Molding / A.E. Ferreira, M.R. Ribeiro, H. Cramail, J.P. Lourenco, V. Lorenzo, E. Perez, M.L. Cerrada // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2018. – V. 90. – P. 202–207.

72. McDaniel, P.B. Single fiber peel test to assess ultra high molecular weight polyethylene fiber mesostructure interactions / P.B. McDaniel, J.M. Deitzel, D. Gregory, T. Polakovic, J.W. Gillespie Jr // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2018. – V. 135. – № 16. – P. 46156–46166.

73. Karacan, I. Molecular Structure and Orientation of Gel-Spun Polyethylene Fibers / I. Karacan // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – V. 101. – P. 1317–1333.

74. Schaller, R. High-Performance Polyethylene Fibers “Al Dente”: Improved Gel-Spinning of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Using Vegetable Oils / R. Schaller, K. Feldman, P. Smith, T.A. Tervoort // *Macromolecules*. – 2015. – V. 48. – № 24. – P. 8877–8884.

75. An, M. Effect of Gel Solution Concentration on the Structure and Properties of Gel-Spun Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Fibers / M. An, Y. Lv, H. Xu, B.

Wang, Y. Wang, Q. Gu, Z. Wang // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2016. – V. 55. – P. 8357–8363.

76. Baxter, R.M. Comparison of Periprosthetic Tissue Digestion Methods for Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Wear Debris Extraction / R.M. Baxter, M.J. Steinbeck, J.L. Tipper, J. Parvizi, M. Marcolongo, S.M. Kurtz // *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. – 2009. – V. 91. – № 1. – P. 409–418.

77. Fang, L. Processing and mechanical properties of HA/UHMWPE Nanocomposites / L. Fang, Y. Leng, P. Gao // *Biomaterials*. – 2006. – V. 27. – P. 3701–3707.

78. Marissen, R. Design with Ultra Strong Polyethylene Fibers / R. Marissen // *Materials Science and Applications*. – 2011. – V. 2. – P. 319–330.

79. Arora, P. Battery separators / P. Arora, Z. Zhang // *Chemical Reviews*. – 2004. – V. 104. – P. 4419–4462.

80. Zhang, Z. Functional Gradient Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene for Impact-Resistant Armor / Z. Zhang, S. Ren // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2019. – V. 1. – P. 2197–2203.

81. Zhang, Z. Nanoparticle-Infused UHMWPE Layer as Multifunctional Coating for High-Performance PPTA Single Fibers / Z. Zhang, Y. Zhao, H. Li, S. Percec, J. Yin, F. Ren // *Scientific Reports*. – 2019. – V. 9. – P. 7183–7191.

82. Rastogi, S. Chain Mobility in Polymer Systems: On the Borderline between Solid and Melt. 2. Crystal Size Influence in Phase Transition and Sintering of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene via the Mobile Hexagonal Phase / S. Rastogi, L. Kurelec, P.J. Lemstra // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31. – P. 5022–5031.

83. Wu, J.J. Mechanical integrity of compression-moulded ultra-high molecular weight polyethylene: effects of varying process conditions / J.J. Wu, C.P. Buckley, J.J. O'Connor // *Biomaterials*. – 2002. – V. 23. – P. 3773–3783.

84. Muratoglu, O.K. Polyethylene damage in total knees and use of highly crosslinked polyethylene / O.K. Muratoglu, A. Mark, D.A. Vittetoe, W.H. Harris, H.E. Rubash // *The Journal of Bone and Joint Surgery*. – 2003. – V. 85A. – P. 7–13.

85. Buckley, CP. The integrity of welded interfaces in ultra high molecular weight polyethylene: Part 1–Model / C.P. Buckley, J. Wu, D.W. Haughie // *Biomaterials*. – 2006. – V. 28. – P. 3178–3186.

86. Ruan, S.L. Toughening high performance ultrahigh molecular weight polyethylene using multiwalled carbon nanotubes / S.L. Ruan, P. Gao, X.G. Yang, T.X. Yu // *Polymer*. – 2003. – V. 44. – P. 5643–5654.

87. Kennedy, M.A. Tensile Properties of Crystalline Polymers: Linear Polyethylene / M.A. Kennedy, A.J. Peacock, L. Mandelkern // *Macromolecules*. – 1994. – V. 27. – P. 5297–5310.

88. Wang, M. Chemically coupled hydroxyapatite-polyethylene composites: structure and properties / M. Wang, W. Bonfield // *Biomaterials*. – 2001. – V. 22. – P. 1311–1320.

89. Wang, M. Chemically coupled hydroxyapatite-polyethylene composites: processing and characterisation / M. Wang, S. Deb, W. Bonfield // *Materials Letters*. – 2000. – V. 44. – P. 119–124.

90. Wang, M. Hydrostatically extruded HAPEXTM / M. Wang, N.H. Ladizkey, K.E. Tanner, I.M. Ward, W. Bonfield // *Journal of Materials Science*. – 2000. – V. 35. – P. 1023–1030.

91. Cohen, Y. Tailoring the Interface in Polyethylene Fiber/Matrix Composites: Surface-Entangled Interfacial Layer / Y. Cohen, D.M. Rein, L.E. Vaykhansky, R.S. Porter // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 1999. – V. 30. – № 1. – P. 19–25.

92. Новокшонова, Л.А. Каталитическая полимеризация на твердых поверхностях как метод введения наполнителей в полиолефины / Л.А. Новокшонова, И.Н. Мешкова // *Высокомолекулярные Соединения*. – 1994. – Т. 36. – № 4. – С. 629–639.

93. Бревнов, П.Н. Каталитическая активация слоистых силикатов для синтеза нанокпозиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена / П.Н. Бревнов, А.С. Заболотнов, В.Г. Крашенинников, Б.В. Покидько,

А.В. Бакиров, О.Н. Бабкина, Л.А. Новокшонова // Кинетика и катализ. – 2016. – Т. 57. – № 4. – С. 484–492.

94. Назаров, В.Г. Сопоставление влияния некоторых методов модификации на характеристики сверхвысокомолекулярного полиэтилена и композитов на его основе / В.Г. Назаров, В.П. Столяров, Ф.А. Доронин, А.Г. Евдокимов, Г.О. Рытиков, П.Н. Бревнов, А.С. Заболотнов, Л.А. Новокшонова, А.А. Берлин // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 2019. – Т. 61. – № 3. – С. 254–263.

95. Маклакова, И.А. Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и бора, полученные путем полимеризации *in situ* / И.А. Маклакова, В.Г. Гринев, О.И. Кудинова, В.Г. Крашенинников, А.Я. Горенберг, Л.А. Новокшонова // Химическая физика. – 2018. – Т. 37. – № 8. – С. 13–18.

96. Kudinova, O.I. Highly Filled Composite Materials Based on UHMWPE and a Mixture of Micron and Nanoscale Aluminum Particles / O.I. Kudinova, P.A. Nezhnyi, V.G. Grinev, N. G. Ryvkina, V. G. Krashennnikov, N. G. Berezkina, T.A. Ladygina, L. A. Novokshonova // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2022. – V. 16. – № 4. – P. 764–771.

97. Ушакова, Т.М. Синтез и свойства полиэтиленовых композиций с природными цеолитами / Т.М. Ушакова, И.Н. Мешкова, Н.Т. Гурули, Н.Ю. Ковалёва, Н.М. Гульцева, В.Г. Гринев, Л.А. Новокшонова // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 1998. – Т. 40. – № 7. – С. 1092–1097.

98. Мешкова, И.Н. Каталитическая полимеризация этилена на тонкодисперсном природном цеолите с целью получения ионообменных сорбентов / И.Н. Мешкова, В.А. Никашина, Т.М. Ушакова, В.Г. Гринев, Н.Ю. Ковалева, Л.А. Новокшонова // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. – 2005. – Т. 47. – № 9. – С. 1755–1760.

99. Chen, Y. Rheological, Thermal, and Morphological Properties of Low-Density Polyethylene/Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene and Linear Low-Density Polyethylene/Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Blends / Y. Chen, H. Zou, M.

Liang, P. Liu // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012. – V. 129. – № 3. – P. 945–953.

100. Adhikari, R. Blends of High Density Polyethylene and Ethylene/1-Octene Copolymers: Structure and Properties / R. Adhikari, R. Godehardt, W. Lebek, G.H. Michler // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – V. 103. – P. 1887–1893.

101. Chen, Y. Structure and Tensile Properties Change of LDPE/UHMWPE Blends via Solid State Shear Milling / Y. Chen, X. Nie, H. Zou, M. Liang, P. Li // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – V. 130. – № 4. – P. 2487–2493.

102. Gonzalez, J. Rheological and mechanical properties of blends of LDPE with high contents of UHMWPE wastes / J. Gonzalez, C. Rosales, M. Gonzalez, N. Leon, R. Escalona, H. Rojas // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2017. – V. 34. – № 26. – P. 44996–45008.

103. Kmetty, A. Self-reinforced polymeric materials: A review / A. Kmetty, T. Barany, J. Karger-Kocsis // *Progress in Polymer Science*. – 2010. – V. 35. – P. 1288–1310.

104. Lim, K.L.K. High Density Polyethylene/Ultra High Molecular Weight Polyethylene Blend. II. Effect of Hydroxyapatite on Processing, Thermal and Mechanical Properties / K.L.K. Lim, Z.A. Mohd Ishak, U.S. Ishiaku, A.M.Y. Fuad, A.H. Yusof, T. Czigany, B. Pukanzsky, D.S. Ogunniyi // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – V. 100. – P. 3931–3942.

105. Zuo, J. Preparation of HDPE/UHMWPE/MMWPE blends by two-step processing and properties of blown films / J. Zuo, Y. Zhu, S. Liu, Z. Jiang, J. Zhao // *Polymer Bulletin*. – 2007. – V. 58. – P. 711–722.

106. Zhang, A.Y. Enhancement in micro-fatigue resistance of UHMWPE and HDPE processed by SCORIM / A.Y. Zhang, E. Jisheng, P.S. Allan, M.J. Bevis // *Journal of Materials Science*. – 2002. – V. 37. – P. 3189–3198.

107. Song, S. Effect of small amount of ultra high molecular weight component on the crystallization behaviors of bimodal high density polyethylene / S. Song, P. Wu, M. Ye, J. Feng, Y. Yang // *Polymer*. – 2008. – V. 49. – P. 2964–2973.

108. Aguilar, M. Processability of a Metallocene-Catalyzed Linear PE Improved by Blending with a Small Amount of UHMWPE / M. Aguilar, S. Martin, J.F. Veja, A. Munoz-Escalona, J. Martinez-Salazar // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. – 2005. – V. 43. – P. 2963–2971.

109. Xu, L. Improved performance balance of polyethylene by simultaneously forming oriented crystals and blending ultrahigh-molecular-weight polyethylene / L. Xu, Y.F. Huang, J.Z. Xu, X. Ji, Z.M. Li // *RSC Advanced*. – 2014. – V. 4. – P. 1512–1520.

110. Ruff, M. Controlling Polyolefin Properties by In-Reactor Blending: 2. Particle Design / M. Ruff, C. Paulik // *Macromolecular Reaction Engineering*. – 2013. – V. 7. – P. 71–83.

111. Sui, G. Structure, mechanical properties and friction behavior of UHMWPE/HDPE/carbon nanofibers / G. Sui, W.H. Zhong, X. Ren, X.Q. X.P. Wang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – V. 115. – P. 404–412.

112. Xue, Y. Tribological behaviour of UHMWPE/HDPE blends reinforced with multi-wall carbon-nanotubes / Y. Xue, W. Wu, O. Jacobs, B. Schädel // *Polymer Testing*. – 2006. – V. 25. – P. 221–229.

113. Kyu, T. CocrySTALLization and Miscibility Studies of Blends of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene with Conventional Polyethylenes / T. Kyu, P. Vadhar // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1986. – V. 32. – P. 5575–5584.

114. Bhateja, S. K. Thermal, Mechanical, and Rheological Behavior of Blends of Ultrahigh and Normal-Molecular-Weight Linear Polyethylenes / S.K. Bhateja // *Polymer Engineering and Science*. – 1983. – V. 23. – № 16. – P. 888–894.

115. Vadhar, P. Effects of Mixing on Morphology, Rheology, and Mechanical Properties of Blends of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene With Linear Low-Density Polyethylene / P. Vadhar, T. Kyu // *Polymer Engineering and Science*. – 1987. – V. 27. – № 3. – P. 202–210.

116. Shen, H. Effective Dissolution of UHMWPE in HDPE Improved by High Temperature Melting and Subsequent Shear / H. Shen, H. Lei, C. Fan, B. Xie, W. Yan, M. Yan // *Polymer Engineering and Science*. – 2014. – V. 55. – P. 270–276.

117. Khait, K. Solid-State Shear Pulverization. A New Polymer Processing and Powder Technology / K. Khait, S.H. Carr // Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc., 2001. 185 p.

118. Diop, M. F. Well-mixed blends of HDPE and ultrahigh molecular weight polyethylene with major improvements in impact strength achieved via solid-state shear pulverization / M.F. Diop, W.R. Burghardt, J.M. Torkelson // Polymer. – 2014. – V. 55. – P. 4948–4958.

119. Xu, L. Tuning the Superstructure of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene/Low-Molecular-Weight Polyethylene Blend for Artificial Joint Application / L. Xu, C. Chen, G. Zhong, J. Lei, J. Xu, B.S. Hsiao, Z. Li // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2012. – V. 4. – P. 1521–1529.

120. Fukushima, H. Crystallization of polyethylene under shear flow as studied by time resolved depolarized light scattering. Effects of shear rate and shear strain / H. Fukushima, Y. Ogino, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya // Polymer. – 2005. – V. 46. – P. 1878–1885.

121. Yang, H.R. Formation of Interlinked Shish-Kebabs in Injection-Molded Polyethylene under the Coexistence of Lightly Cross-Linked Chain Network and Oscillation Shear Flow / H.R. Yang, J. Lei, L. Li, Q. Fu, Z.M. Li // Macromolecules. – 2012. – V. 45. – P. 6600–6610.

122. Galli, P. High performance polyolefins: polymers engineered to meet needs of the 21st century / P. Gally, J.C. Haylock, E. Albizzati, A. DeNicola // Macromolecular Symposia. – 1995. – V. 98. – P. 1309–1332.

123. Galli, P. Polyolefins: The Most Promising Large-Volume Materials for the 21st Century / P. Galli, G. Vecellio // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2004. – V. 42. – P. 396–415.

124. Choi, Y. Supported Single-Site Catalysts for Slurry and Gas-Phase Olefin Polymerisation / Y. Choi, J.B.P Soares // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2012. – V. 90. – P. 646–671.

125. Ushakova, T.M. Synthesis of reactor mixtures based on polyethylene and ethylene- α -olefin copolymers using homogeneous zirconocene catalysts / T.M.

Ushakova, I.N. Meshkova, V.G. Grynev, T.A. Ladygina, T.A. Arutyunov, L.A. Novokshonova // *Polymer Science, Series A*. – 2002. – V. 44. – № 2. – P. 99–104.

126. Böhm, L.L. High-Density Polyethylene Pipe Resins / L.L. Böhm, H.F. Enderle, M. Fleissner // *Advanced Materials*. – 1992. – V. 4. – № 3. – P. 234–238.

127. Böhm, L.L. The Slurry Polymerization Process with Super-Active Ziegler-Type Catalyst Systems: From the 2 L Glass Autoclave to the 200 m³ Stirred Tank Reactor / L.L. Böhm // *Advances in Polymer Science*. – 2013. – V. 257. – P. 59–80.

128. Fernandes, F.A.N. Multizone Circulating Reactor Modeling for Gas-Phase Polymerization. I. Reactor Modeling / F.A.N. Fernandes, L.M.F. Lona // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. – V. 93. – P. 1042–1052.

129. Ruff, M. Controlling Polyolefin Properties by In-Reactor Blending, 1–Polymerization Process, Precise Kinetics, and Molecular Properties of UHMW-PE Polymers / M. Ruff, C. Paulik // *Macromolecular Reaction Engineering*. – 2012. – V. 6. – P. 302–317.

130. Gahleitner, M. Melt rheology of polyolefins / M. Gahleitner // *Progress in Polymer Science*. – 2001. – V. 26. – P. 895–944.

131. Janimak, J.J. Inter-relationships between tiemolecule concentrations, molecular characteristics and mechanical properties in metallocene catalyzed medium density polyethylenes / J.J. Janimak, G.C. Stevens // *Journal of Materials Science*. – 2001. – V. 36. – P. 1879–1884.

132. Ushakova, T.M. Influence of Copolymer Fraction Composition in Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Blends with Ethylene/1-Hexene Copolymers on Material Physical and Tensile Properties / T.M. Ushakova, E.E. Starchak, V.G. Krashennnikov, V.G. Grinev, T.A. Ladygina, L.A. Novokshonova // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. – V. 131. – № 8. – P. 40151–40158.

133. Ushakova, T. In-reactor blends based on ultrahigh molecular weight polyethylene: Effect of microstructure of modifying fraction on the morphology and viscoelastic behavior of blends / T. Ushakova, E. Starchak. V. Krashennnikov, M. Shcherbina, S. Gostev, L. Novokshonova // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2022. – V. 139. – P. 52000–52011.

134. Ушакова, Т.М. Полимер-полимерные композиции на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полиэтилена высокой плотности: синтез, морфология, свойства / Т.М. Ушакова, Е.Е. Старчак, С.С. Гостев, В.Г. Гринев, В.Г. Крашенинников, А.Я. Горенберг, Л.А. Новокшонова // *Химическая физика*. – 2020. – Т. 39. – № 5. – С. 66–71.

135. Li Pi Shan, C. HDPE/LLDPE reactor blends with bimodal microstructures—part I: mechanical properties / C. Li Pi Shan, J.B.P. Soares, A. Penlidis // *Polymer*. – 2002. – V. 43. – P. 7345–7365.

136. Lopez-Linares, F. Toward the bimodality of polyethylene, initiated with a mixture of a Ziegler–Natta and a metallocene/MAO catalyst system / F. Lopez-Linares, A. Diaz Barrios, H. Ortega, J.O. Matos, P. Joskowicz, G. Agrifoglio // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2000. – V. 159. – № 2. – P. 269–272.

137. Lopez-Linares, F. Modification of Polyethylene Polydispersity by Blending a Ziegler-Natta Catalyst with a Group of IV-Half Metallocene or Scorpionate Complexes / F. Lopez-Linares, A. Diaz Barrios, H. Ortega, A. Karam, G. Agrifoglio, E. Gonzalez // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2002. – V. 179. – P. 87–92.

138. Heiland, K. Comparison of zirconocene and hafnocene catalysts for the polymerization of ethylene and 1-butene / K. Heiland, W. Kaminsky. // *Die Makromolekulare Chemie*. – 1992. – V. 193. – P. 601–610.

139. Han, T. K. Control of molecular weight and molecular weight distribution in ethylene polymerization with metallocene catalysts / T.K. Han, H.K. Choi, D.W. Jeung, Y.S. Ko, S.I. Woo // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1995. – V. 196. – P. 2637–2647.

140. Kaminsky, W. Discovery of Methylaluminumoxane as Cocatalyst for Olefin Polymerization / W. Kaminsky // *Macromolecules*. – 2012. – V. 45. – P. 3289–3297.

141. Resconi, L. Selectivity in Propene Polymerization with Metallocene Catalysts / L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi // *Chemical Reviews*. – 2000. – V. 100. – P. 1253–1345.

142. Matsko, M.A. Study of the Compositional Heterogeneity of Ethylene/1-Hexene Copolymers Produced over Supported Catalysts of Different Composition / M.A.

Matsko, L.G. Echevskaya, M.P. Vanina, M.I. Nikolaeva, T.B. Mikenas, V.A. Zakharov // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012. – V. 126. – № 6. – P. 2017–2023.

143. D’Agnillo, L. Controlling Molecular Weight Distributions of Polyethylene by Combining Soluble Metallocene/MAO Catalysts / L. D’Agnillo, J.B.P. Soares, A. Penlidis // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 1998. – V. 36. – P. 831–840.

144. D’Agnillo, L. A Critical Examination of Polyethylene Molecular Weight Distribution Control Through the Combination of Soluble Metallocene/methylalumoxane Catalysts / L. D’Agnillo, J.B.P. Soares, A. Penlidis // *Polymer International*. – 1998. – V. 47. – P. 351–360.

145. Beigzadeh, D. Production of Polyolefins with Controlled Long Chain Branching and Molecular Weight Distributions Using Mixed Metallocene Catalysts / D. Beigzadeh, J.B.P. Soares, T.A. Duever // *Macromolecular Symposia*. – 2001. – V. 173. – P. 179–194.

146. Beigzadeh, D. Recipes for Synthesizing Polyolefins with Tailor-Made Molecular Weight, Polydispersity Index, Long-Chain Branching Frequencies, and Chemical Composition Using Combined Metallocene Catalyst Systems in a CSTR at Steady State / D. Beigzadeh, J.B.P. Soares, A.E. Hamielec // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1999. – V. 71. – P. 1753–1770.

147. Beigzadeh, D. Combined metallocene catalysts: an efficient technique to manipulate long-chain branching frequency of polyethylene / D. Beigzadeh, J. B.P. Soares, T.A. Duever // *Macromolecular Rapid Communications*. – 1999. – V. 20. – P. 541–545.

148. Liu, J. Bimodal Polyethylenes Obtained with a Dual-Site Metallocene Catalyst System. Effect of Trimethylaluminium Addition / J. Liu, E. Rytter // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2001. – V. 22. – P. 952–956.

149. Soares, J.B.P. Copolymerization of Ethylene and α -Olefins with Combined Metallocene Catalysts. I. A Formal Criterion for Molecular Weight Bimodality / J.B.P. Soares, J.D. Kim // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 2000. – V. 38. – P. 1408–1416.

150. Kim, J.D. Copolymerization of Ethylene and α -Olefins with Combined Metallocene Catalysts. II. Mathematical Modeling of Polymerization with Single Metallocene Catalysts / J.D. Kim, J.B.P. Soares // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 2000. – V. 38. – P. 1417–1426.

151. Kim, J.D. Copolymerization of Ethylene and α -Olefins with Combined Metallocene Catalysts. III. Production of Polyolefins with Controlled microstructures / J.D. Kim, J.B.P. Soares // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 2000. – V. 38. – P. 1427–1432.

152. Fink, G. The particle-forming process of SiO₂-supported metallocene catalysts / G. Fink, B. Tesche, F. Korber, S. Knoke // *Macromolecular Symposia*. – 2001. – V. 173. – P. 77–88.

153. Ahmadi, M. Ziegler-Natta/Metallocene Hybrid Catalyst for Ethylene Polymerization / M. Ahmadi, R. Jamjah, M. Nekoomanesh, G.H. Zohuri, H. Arabi // *Macromolecular Reaction Engineering*. – 2007. – V. 1. – P. 604–610.

154. Cho, H.S. Control of molecular weight distribution for polyethylene catalyzed over Ziegler–Natta/Metallocene hybrid and mixed catalysts / H.S. Cho, J.S. Chung, W.Y. Lee // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2000. – V. 159. – P. 203–213.

155. Yamamoto, K. Preparation of Bimodal HDPEs with Metallocene on Cr-Montmorillonite Support / K. Yamamoto, Y. Ishihama, K. Sakata // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 2010. – V. 48. – P. 3722–3728.

156. Moreno, J. Development of novel chromium oxide/metallocene hybrid catalysts for bimodal polyethylene / J. Moreno, R. van Grieken, A. Carrero, B. Paredes // *Polymer*. – 2011. – V. 52. – P. 1891–1899.

157. Hong, S.C. Immobilized Me₂Si(C₅Me₄)(N-tBu)TiCl₂/(nBuCp)₂ZrCl₂ Hybrid Metallocene Catalyst System for the Production of Poly(ethylene-co-hexene) With Pseudo-Bimodal Molecular Weight and Inverse Comonomer Distribution / S.C. Hong, S. Mihan, D. Lilge, L. Delux, U. Rief // *Polymer Engineering and Science*. – 2007. – V. 47. – P. 131–139.

158. Stürzel, M. Graphene-Supported Dual-Site Catalysts for Preparing Self-Reinforcing Polyethylene Reactor Blends Containing UHMWPE Nanoplatelets and in

Situ UHMWPE Shish-Kebab Nanofibers / M. Stürzel, Y. Thomann, M. Enders, R. Mülhaupt // *Macromolecules*. – 2014. – V. 47. – P. 4979–4986.

159. Stürzel, M. Nanostructured Polyethylene Reactor Blends with Tailored Trimodal Molar Mass Distributions as Melt-Processable All-Polymer Composites / M. Stürzel, T. Hees, M. Enders, Y. Thomann, H. Blattmann, R. Mülhaupt // *Macromolecules*. – 2016. – V. 49. – P. 8048–8060.

160. Britovsek, G.J.P. Iron and Cobalt Ethylene Polymerization Catalysts Bearing 2,6-Bis(Imino)Pyridyl Ligands: Synthesis, Structures, and Polymerization Studies / G.J.P. Britovsek, M. Bruce, V.C. Gibson, B.S. Kimberley, P.J. Maddox, S. Mastroianni, S.J. McTavish, C. Redshaw, G.A. Solan, S. Strömberg, A.J.P. White, D.J. Williams // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – V. 121. – P. 8728–8740.

161. Alelyunas, Y.W. Structures and Reactivity of $(C_5H_4Me)_2Zr(CH_2CH_2R)(CH_3CN)_n^+$ Complexes. Competition between Insertion and β -H Elimination / Y.W. Alelyunas, Z. Guo, R.E. LaPointe, R.F. Jordan // *Organometallics*. – 1993. – V. 12. – P. 544–553.

162. Guo, Z. Cationic Zirconium and Hafnium Isobutyl Complexes as Models for Intermediates in Metallocene-Catalyzed Propylene Polymerizations. Detection of an α -Agostic Interaction in $(C_5Me_5)_2Hf(CH_2CHMe_2)(PMe_3)^+$ / Z. Guo, D.C. Swenson, R.F. Jordan // *Organometallics*. – 1994. – V. 13. – P. 1424–1432.

163. Michler, G.H. Correlation Among Powder Morphology, Compactability, and Mechanical Properties of Consolidated Nascent UHMWPE / G.H. Michler, V. Seydewitz, M. Buschnakowski, L.P. Myasnikowa, E.M. Ivan'kova, V.A. Marikhin, Y.M. Boiko, S. Goerlitz // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – V. 118. – P. 866–875.

164. Wang, Q. Performance of Various Activators in Ethylene Polymerization Based on an Iron(II) Catalyst System / Q. Wang, H. Yang, Z. Fan, H. Xu // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 2004. – V. 42. – P. 1093–1099.

165. Britovsek, G.J.P. Novel olefin polymerization catalysts based on iron and cobalt / G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, B.S. Kimberley, P.J. Maddox, S.J. McTavish, G.A. Solan, A.J.P. White, D.J. Williams // *Chemical Communications*. – 1998. – V. 7. – P. 849–850.

166. Kennedy, M. Tensile Properties of Crystalline Polymers: Random Copolymers of Ethylene / M.A. Kennedy, A.J. Peacock, M.A. Failla, J.C. Lucas, L. Mandelkern // *Macromolecules*. – 1995. – V. 28. – P. 1407–1421.

167. Graham, J.T. The Effect of Molecular Weight and Crystallite Structure on Yielding in Ethylene Copolymers / J.T. Graham, R.G. Alamo, L. Mandelkern // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. – 1997. – V. 35. – P. 213–223.

168. Peacock, A.J. The influence of the deformation temperature on the tensile properties of polyethylenes / A.J. Peacock, L. Mandelkern, R.G. Alamo, J.G. Fatou // *Journal of Materials Science*. – 1998. – V. 33. – P. 2255–2268.

169. Nitta, K-H. Dynamic Mechanical Properties of Metallocene Catalyzed Linear Polyethylenes / K-H. Nitta, A. Tanaka // *Polymer*. – 2001. – V. 42. – № 3. – P. 1219–1226.

170. Nitta, K. Novel Proposal of Lamellar Clustering Process for Elucidation of Tensile Yield Behavior of Linear Polyethylenes / K. Nitta, M. Takayanagi // *Journal of Macromolecular Science. Part B: Physics*. – 2003. – V. B42. – № 1. – P. 107–126.

171. Hosoda, S. Effect of the Sequence Length Distribution on the Lamellar Crystal Thickness and Thickness Distribution of Polyethylene: Perfectly Equisquential ADMET Polyethylene vs Ethylene/R-Olefin Copolymer / S. Hosoda, Y. Nozue, Y. Kawashima, K. Suita, S. Seno, T. Nagamatsu, K.B. Wagener, B. Inci, F. Zuluaga, G. Rojas, J.K. Leonard // *Macromolecules*. – 2011. – V. 44. – P. 313–319.

172. Lacroix, F.V. Morphological investigations of polyethylene fibre reinforced polyethylene / F.V. Lacroix, J. Loos, K. Schulte // *Polymer*. – 1999. – V. 40. – P. 843–847.

173. Balzano, L. Self-Nucleation of Polymers with Flow: The Case of Bimodal Polyethylene / L. Balzano, S. Rastogi, G. Peters // *Macromolecules*. – 2011. – V. 44. – P. 2926–2933.

174. Kukalyekar, N. Characteristics of Bimodal Polyethylene Prepared via Co-Immobilization of Chromium and Iron Catalysts on an MgCl₂-Based Support / N. Kukalyekar, L. Balzano, G.W.M. Peters, S. Rastogi, J.C. Chadwick // *Macromolecular Reaction Engineering*. – 2009. – V. 3. – P. 448–454.

175. Ferreira, E.H.C. Healing phenomenon adapted to understand the miscibility of polymer blends: An approach based on the deformation mechanism / E.H.C. Ferreira, G.J.M. Fechine // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2020. – V. 137. – P. 49604–49616.

176. Zuo, J. Cocrystallization Behavior of HDPE/UHMWPE Blends Prepared by Two-step Processing Way / J. Zuo, S. Liu, J. Zhao // *Polymer & Polymer Composites*. – 2015. – V. 23. – № 1. – P. 59–64.

177. Hu, S.R. Characterization and Properties of Polyethylene Blends I. Linear Low-Density Polyethylene with High-Density Polyethylene / S.R. Hu, T. Kyu, R.S. Stein // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. – 1987. – V. 25. – P. 71–87.

178. Chen, Y. Melt Miscibility of HDPE/UHMWPE, LDPE/UHMWPE, and LLDPE/UHMWPE Blends Detected by Dynamic Rheometer / Y. Chen, H. Zou, Y. Cao, M. Liang // *Polymer Science, Series A*. – 2014. – V. 56. – № 5. – P. 630–639.

179. Popli, R. Dynamic Mechanical Studies of α and β Relaxations of Polyethylenes / R. Popli, M. Glotin, L. Mandelkern, R. S. Benson // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. – 1984. – V. 22. – P. 407–448.

180. Roy, S.K. Mechanical Relaxations of Oriented Gelation-Crystallized Polyethylene Films / S.K. Roy, T. Kyu, R.St.J. Manley // *Macromolecules*. – 1988. – V. 21. – P. 1741–1746.

181. Cerrada, M.L. Crystalline Structure and Viscoelastic Behavior in Composites of a Metallocenic Ethylene-1-octene Copolymer and Glass Fiber / M.L. Cerrada, R. Benavente, E. Perez // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2002. – V. 203. – P. 718–726.

182. Bensason, S. Classification of Homogeneous Ethylene-Octene Copolymers Based on Comonomer Content / S. Bensason, J. Minick, A. Moet, S. Chum, A. Hiltner, E. Baer // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. – 1996. – V. 34. – P. 1301–1315.

183. Kawai, H. Dynamic X-ray Diffraction Studies of Spherulitic Poly- α -olefins in Relation to the Assignments of Alpha and Beta Mechanical Dispersions / H.

Kawai, T. Hashimoto, S. Suehiro, K. Fujita // *Polymer Engineering and Science*. – 1984. – V. 24. – № 5. – P. 361–372.

184. Cerrada, M.L. Positron Annihilation in Metallocene Ethylene/1-Hexene Copolymers Related to Their Structure and Mechanical Properties / M.L. Cerrada, E. Perez, J.M. Perena, R. Benavente, M. Misheva, T. Grigorov // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38. – P. 8430–8439.

185. Boyd, R.H. Strengths of the Mechanical α -, β -, and γ -Relaxation Processes in Linear Polyethylene / R.H. Boyd // *Macromolecules*. – 1984. – V. 17. – P. 903–911.

186. Martinez-Burgos, J.M. Effect of Short Glass Fiber on Structure and Viscoelastic Behavior of Olefinic Polymers Synthesized with Metallocene Catalyst / J.M. Martinez-Burgos, R. Benavente, E. Perez, M.L. Cerrada // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. – 2003. – V. 41. – P. 1244–1255.

187. Spitalsky, Z. Elastic moduli of highly stretched tie molecules in solid polyethylene / Z. Spitalsky, T. Bleha // *Polymer*. – 2003. – V. 44. – P. 1603–1611.

188. Crist, B. Mechanical Properties of Model Polyethylenes: Tensile Elastic Modulus and Yield Stress / B. Crist, C.J. Fisher, P.R. Howard // *Macromolecules*. – 1989. – V. 22. – P. 1709–1718.

189. Khanna, Y.P. Dynamic Mechanical Relaxations in Polyethylene / Y.P. Khanna, E.A. Turi, T.J. Taylor, V.V. Vickroy, R.F. Abbott // *Macromolecules*. – 1985. – V. 18. – P. 1302–1309.

190. Ushakova, T.M. Ethylene Polymerization and Ethylene-1Hexene Copolymerization over Immobilized Metallocene Catalysts / T.M. Ushakova, E.E. Starchak, V.G. Krashennnikov, A.A. Samoilenko, P.V. Ivchenko, I.E. Nifant'ev, L.A. Novokshonova // *Kinetics and Catalysis*. – 2012. – V. 53. – № 1. – P. 75–83.

191. Uozumi, T. Copolymerization of olefins with Kaminsky-Sinn-type catalysts / T. Uozumi, K. Soga // *Die Makromolekulare Chemie*. – 1992. – V. 193. – P. 823–831.