

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Научный руководитель:

Ушакова Татьяна Михайловна
кандидат химических наук

Официальные оппоненты:

Чвалун Сергей Николаевич
доктор химических наук, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник НИЦ «Курчатовский институт»

Шевченко Виталий Георгиевич
доктор химических наук, старший научный сотрудник, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук

Защита состоится « ____ » _____ 2023 года в __ ч. __ мин. на заседании диссертационного совета 24.1.243.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН) по адресу: 119991 Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФИЦ ХФ РАН: <https://www.chph.ras.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.243.01,
кандидат химических наук

Ладыгина Т.А

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) с молекулярной массой $\geq 1 \times 10^6$ относится к новому классу полимеров с уникальным набором свойств и областей применения и является одним из наиболее перспективных среди промышленных марок ПЭВП. СВМПЭ характеризуется биосовместимостью, химической инертностью, стойкостью к растворителям, высокими прочностными и ударными свойствами, низкими коэффициентом трения и скоростью изнашивания и др. Во многом эти свойства обеспечиваются надмолекулярной структурой СВМПЭ, запутанностью проходных цепей, находящимися в аморфной фазе материала. Из-за обширного переплетения полимерных цепей СВМПЭ обладает низкой степенью кристалличности по сравнению с ПЭВП со средней и низкой молекулярной массой, а также высокой вязкостью расплава и не может быть переработан в изделия методами, обычно применяемыми для термопластов. В связи с развитием новых технологий и расширением сфер применения СВМПЭ возрастают требования к изделиям из этого материала. Поэтому важной задачей является повышение как технологических, так и эксплуатационных свойств СВМПЭ.

Традиционным методом улучшения перерабатываемости СВМПЭ является создание смесей с широким бимодальным молекулярно-массовым распределением путем введения в его матрицу полиолефинов с высокими показателями текучести расплава. Использование ПЭВП с низкой молекулярной массой (НМПЭ) является актуальным и перспективным благодаря схожести структур молекулярных цепей СВМПЭ и НМПЭ, что повышает возможность их взаимной совместимости на границе раздела фаз. Однако метод механического смешивания в расплаве приводит к получению плохо диспергированных смесей из-за большого расхождения в вязкости расплавов СВМПЭ и модифицирующих полиолефинов.

Для получения полимерных композиций на основе СВМПЭ наиболее актуальным является применение «реакторных» методов, позволяющих вводить в его матрицу полиолефиновые фракции непосредственно в процессе полимеризации этилена на металлоорганических катализаторах. К ним относятся двухстадийные процессы полимеризации с применением на каждой стадии одной и той же каталитической системы. Другим методом является проведение одностадийной

полимеризации этилена в присутствии комбинации двух и более катализаторов разного типа. Каждый компонент каталитической системы обеспечивает образование полимера со свойствами, определяемыми составом и структурой этого катализатора.

Важной и актуальной задачей, решение которой необходимо для получения на основе СВМПЭ новых полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными и технологическими свойствами, является установление связи между структурой, физико-механическими свойствами модифицирующей фракции и комплексом свойств реакторных полимерных композиций.

Диссертационная работа является частью плановых исследований, проводимых в ФИЦ ХФ РАН по теме «Полимеры и композиционные материалы нового поколения с заданными комплексами механических и функциональных свойств: синтез, структура и свойства, теория и моделирование».

Целью настоящей работы является создание полимер-полимерных композиций сверхвысокомолекулярного полиэтилена с низкомолекулярным ПЭВП (НМПЭ) различной молекулярной массы в двухстадийном и одностадийном 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 реакторных полимерных композиций (РПК), различающихся порядком формирования полимерных фракций (СВМПЭ/НМПЭ, НМПЭ/СВМПЭ) с варьированным в широких пределах содержанием НМПЭ;

- изучить процесс одностадийной полимеризации этилена на тандем катализаторе, состоящем из металлоценового $\text{rac-Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ и пост-металлоценового $2,6\text{-}[2,4,6\text{-}((\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NCCCH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2/\text{MAO}$ катализаторов,

которые приводят 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, позволят намного расширить области применения СВМПЭ в машиностроении в качестве устройств и деталей, химической и транспортной

промышленности, гальванотехнике, электронике, а также для изготовления защитной одежды, материалов специального назначения и спортивных товаров.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования двухстадийных процессов полимеризации этилена на гомогенном цирконоценовом катализаторе $\text{rac-Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ при различных условиях проведения отдельных стадий.

2. Результаты исследования процессов одностадийной полимеризации этилена на тандем катализаторе (**Zr/MAO + Fe/MAO**) при варьировании мольного отношения **Zr/Fe**.

3. Результаты исследования морфологии частиц насцентных РПК методом СЭМ.

4. Результаты исследования морфологии РПК с применением методов ДСК и РСА в широких углах.

5. Результаты исследования деформационно-прочностных, динамических механических свойств и ПТР реакторных смесей СВМПЭ в зависимости от содержания фракции НМПЭ, ее молекулярной массы и физико-механических свойств.

Достоверность полученных результатов обеспечена воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием современных методов исследования полимерных материалов для большого количества опытных образцов.

Личный вклад автора

Автор принимал участие в исследовании полимеризации этилена на металлоценовых и пост-металлоценовых катализаторах, а также особенностей двухстадийных процессов полимеризации на цирконоценовом катализаторе и одностадийной полимеризации этилена на тандем катализаторе для синтеза РПК на основе СВМПЭ и НМПЭ с заданной молекулярной массой и свойствами (СВМПЭ/НМПЭ). Получены и изготовлены образцы ПЭВП различной молекулярной массы, а также реакторных композиций СВМПЭ/НМПЭ для изучения их морфологии и свойств. Автор принимал активное участие в постановке задач исследования, проведении экспериментов, обработке и интерпретации результатов, а также в подготовке публикаций.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены: на Восьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2020» (Москва, 2020), на XXIII и XXIV

Ежегодной Научной конференции Отдела полимеров и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (Москва, 2022 и 2023), На VII Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Физикохимия полимеров и процессов их переработки» (Иваново, 2019).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК и индексируемые в базах данных Web of Science и Scopus. Работа была доложена на 11 научных конференциях.

Структура и объем работы Диссертация изложена на 141 странице, включает 42 рисунка и 16 таблиц. Работа состоит из введения, 5 глав и списка цитируемой литературы, включающего 191 ссылку.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность работы и сформулированы цель и задачи исследования.

Глава 1 включает обзор литературы, касающейся катализаторов для получения СВМПЭ, способов переработки и областей применения этого уникального по физико-механическим свойствам полиолефина. Рассматривается литература по методам модификации свойств СВМПЭ, в том числе путем создания полимерных композиций на его основе, необходимой в связи с развитием новых технологий и расширением сфер применения СВМПЭ. Особое внимание уделено методам введения в СВМПЭ модифицирующих полимерных фракций непосредственно в процессах каталитической полимеризации олефинов. Анализ литературных данных позволил определить дальнейшее направление исследований для обеспечения синтеза композиций СВМПЭ, включающих модифицирующую полимерную фракцию с контролируемыми физико-механическими свойствами с целью направленного регулирования эксплуатационных и технологических характеристик материала.

Глава 2 содержит характеристики использованных в работе реагентов, растворителей и катализаторов. Описаны методики проведения полимеризации этилена, двухстадийных последовательных процессов и одностадийной полимеризации на тандем катализаторе для синтеза полимерных смесей на основе

СВМПЭ и НМПЭ. Приведены методики исследования молекулярно-массовых характеристик, структуры полимерных продуктов методом ИК Фурье спектроскопии, исследования их морфологии методами ДСК, РСА и морфологии насцентных частиц РПК методом СЭМ, а также деформационно-прочностных, динамических механических свойств с использованием метода ДМА и реологических свойств.

В главе 3 приводятся результаты по разработке метода получения реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ и НМПЭ в двухстадийной последовательной полимеризации этилена на катализаторе рац- $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, исследованию молекулярно-массовых характеристик полученных РПК и морфологии их насцентных частиц. На основании данных по изучению одностадийной полимеризации этилена на указанном катализаторе при температурах полимеризации от 80 до 30 °С были выбраны условия отдельных стадий процесса, приводящих к образованию фракций СВМПЭ с $M_w = 1000$ кг/моль, ММР = 3.0 при температуре 30 °С и НМПЭ с $M_w = 160$ кг/моль (ПЭ-160), ММР = 3.0 при температуре 70 °С. Двухстадийный процесс проводили по двум схемам (рис. 1).

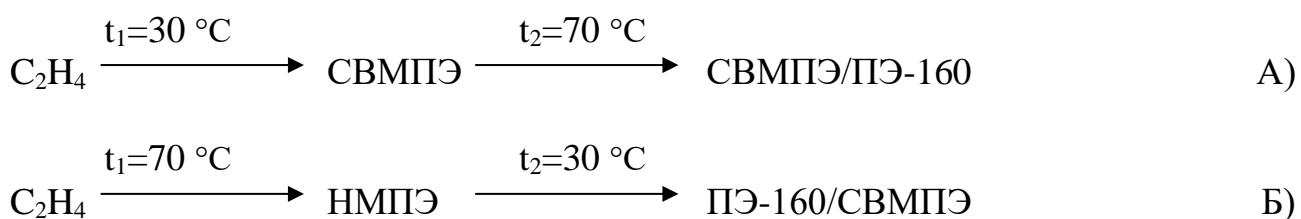


Рис. 1. Двухстадийные последовательные процессы получения реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ и ПЭ-160

По схеме (А) на первой стадии при 30 °С образуется СВМПЭ, частицы которого, как видно из СЭМ-изображений, имеют вид крупных плотных образований неправильной формы с размером от ~ 350 до ~ 500 μm (рис. 2 а1). На второй стадии при 70 °С формируется ПЭВП с молекулярной массой 160 кг/моль как низкомолекулярная фракция композиции на основе СВМПЭ. Частицы композиции СВМПЭ/ПЭ-160, когда фракция ПЭ-160 вводится в матрицу СВМПЭ, являются даже более крупными и уплотненными, чем у чистого СВМПЭ (рис. 2 б1, б2).

Напротив, по схеме (Б) фракция СВМПЭ вводится в матрицу ПЭ-160, который образуется при 70 °С на первой стадии процесса. Частицы ПЭ-160 – это мелкие рыхлые агломераты с размером суб-частиц ≤ 10 μm (рис. 2 в1, в2). Насцентные частицы

ПЭ-160/СВМПЭ также являются рыхлыми агломератами (рис. 2 г1 и г2). Такая морфология насцентных частиц говорит о более равномерном смешении фракций в композициях ПЭ-160/СВМПЭ по сравнению с СВМПЭ/ПЭ-160.

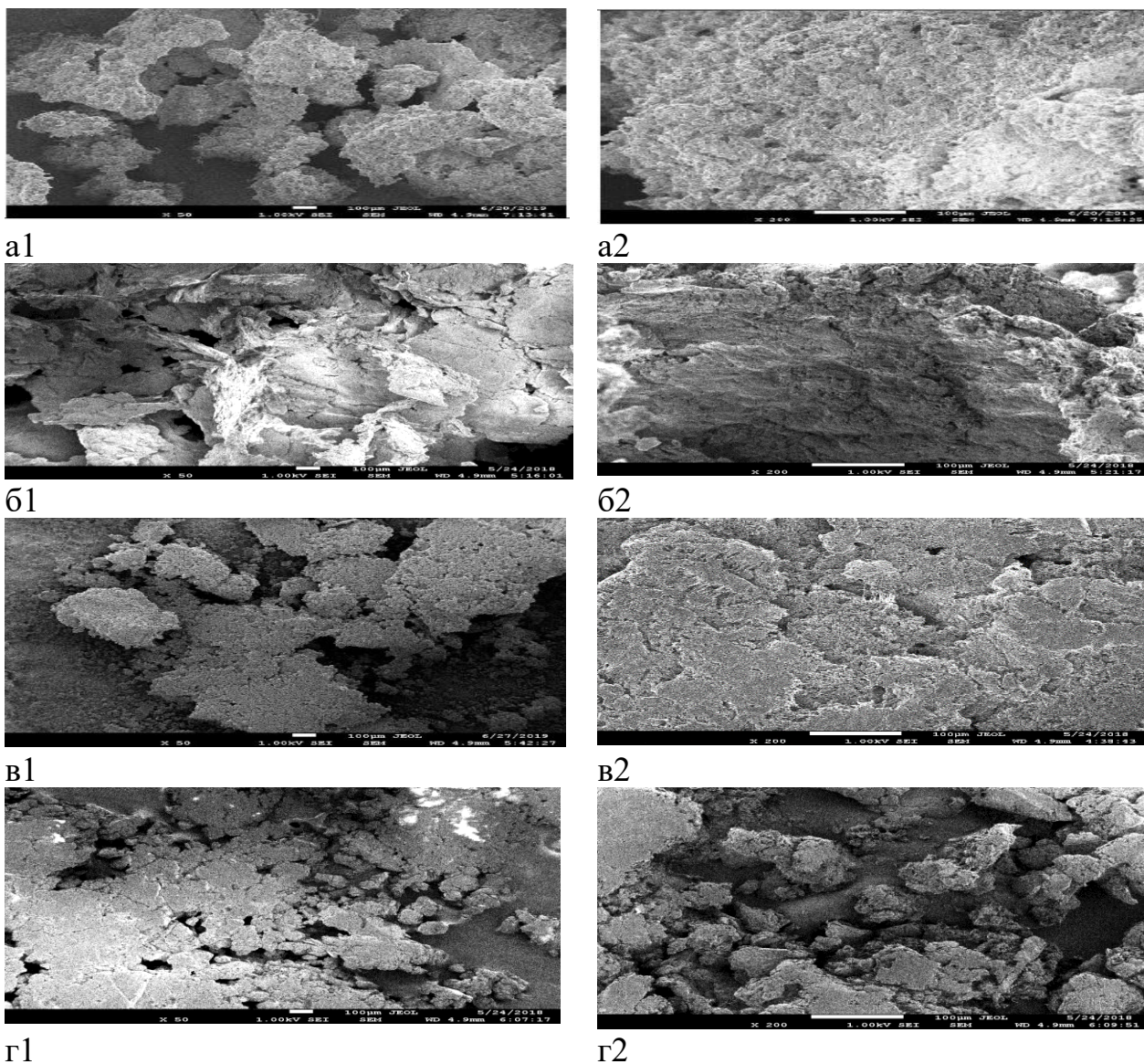


Рис. 2. СЭМ-изображения насцентных частиц СВМПЭ (а), СВМПЭ/ПЭ-160 (б), ПЭ-160 (в) и ПЭ-160/СВМПЭ (г) при различных увеличениях: $\times 50$ (а1, б1, в1, г1); $\times 200$ (а2, б2, в2, г2)

Представленная для примера на рис. 3 широкая бимодальная кривая ММР композиции ПЭ-160/СВМПЭ с 50 мас.% ПЭ-160 (кривая 3) имеет пики в высокомолекулярной и низкомолекулярной областях, совпадающие с максимумами на кривых ММР чистых СВМПЭ (кривая 2) и ПЭ-160 (кривая 1). Это свидетельствует об образовании в процессе двухстадийной последовательной полимеризации РПК, включающих фракции СВМПЭ и ПЭ-160.

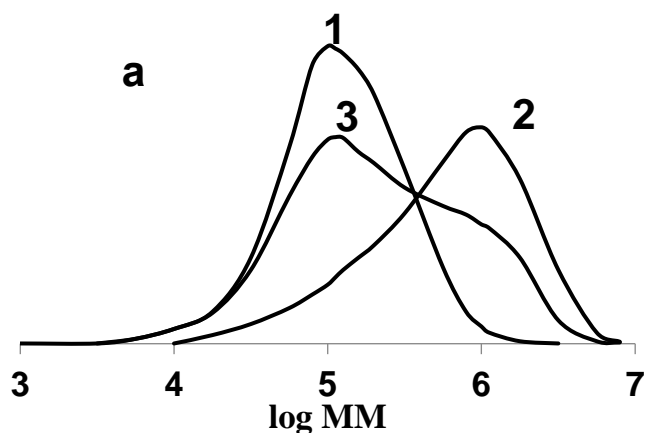


Рис. 3. Кривые ММР для ПЭ-160 (1), СВМПЭ (2) и ПЭ-160/СВМПЭ, содержащей 50 мас.% ПЭ-160 (3)

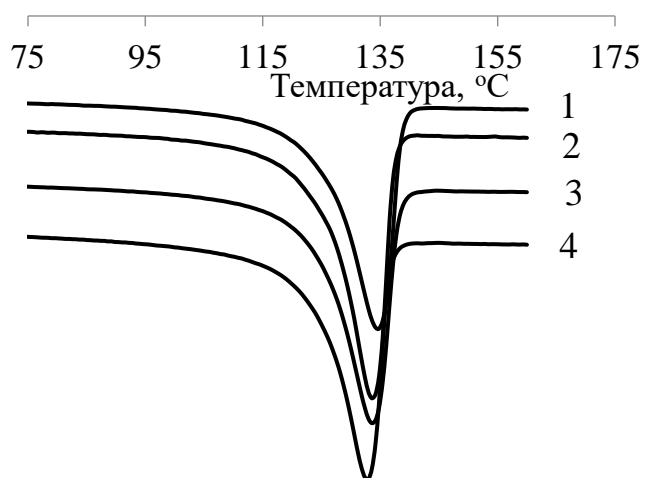


Рис. 4 ДСК кривые реакторных композиций СВМПЭ/ПЭ-160 различных составов при втором плавлении. Содержание ПЭ-160 в РПК, мас. %: СВМПЭ (1), 50 (2), 70 (3), 23 (4); температуры плавления образцов, °С: 136 (1), 133.8 (2), 133.7 (3), 134.1 (4)

Изучение морфологии РПК на основе СВМПЭ и ПЭ-160 методом ДСК показало, что все композиции, например СВМПЭ/ПЭ-160 (второе плавление), имеют единичные узкие эндотермические пики как при первом, так и втором плавлении (рис. 4). Это может быть результатом сокристаллизации между фракциями РПК, однако не исключено и наложение кривых плавления каждого компонента из-за близких температур плавления, которые равны 136 °С для СВМПЭ и 132.1 °С для ПЭ-160.

В главе 4 приводятся результаты по разработке метода получения реакторных полимерных композиций на основе СВМПЭ и НМПЭ в одностадийной полимеризации этилена на тандем катализаторе.

В качестве компонента тандем катализатора, в присутствии которого происходит формирование фракции СВМПЭ реакторной композиции СВМПЭ/НМПЭ, применяли цирконоценовый катализатор на основе рац- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (**Zr**), использованный для синтеза композиций на основе СВМПЭ и ПЭ-160 в двухстадийном процессе полимеризации этилена. Для выбора компонента тандем

катализатора, отвечающего за формирование низкомолекулярной фракции РПК, исследована полимеризация этилена на пост-металлоценовом катализаторе 2,6-[2,4,6-((CH₃)₃C₆H₂NCCH₃)₂C₅H₃N]FeCl₂ (**Fe**), активированном MAO. Полимеризацию проводили в условиях, которые обеспечивали синтез СВМПЭ на катализаторе **Zr**/MAO (30 °С, мольное отношение **Zr**/Al = 2500 и [C₂H₄] = 9.2 × 10⁻² моль л⁻¹).

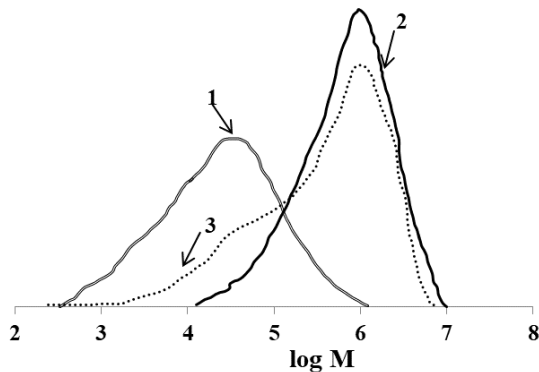


Рис. 5 Кривые ММР ПЭ-48 (1), СВМПЭ (2) и композиции ПЭ-48/СВМПЭ, содержащей 21.3 мас.% ПЭ-48

Изучение структуры и молекулярно-массовых характеристик ПЭВП, образующегося в присутствии **Fe**/MAO, с применением ИК-спектроскопии и ГПХ показало, что он представляет собой низкомолекулярный ПЭ с Mw = 48 кг/моль (ПЭ-48), широким ММР = 18 (рис. 5, кривая 1). Полоса поглощения 1380 см⁻¹ в ИК-спектрах ПЭ-48 отсутствовала. Это означает, что содержание разветвлений СН₃ невелико (составляет < 0,5 СН₃/1000С), и полимер имеет линейную структуру цепи.

Таблица 1. Расчет содержания ПЭ-48 в ПЭ-48/СВМПЭ

α	Q _{РПК} , г	Q _{Fe} , г	Δ , мас.%
0	-	0	0
0.17	6.4	0.4	6.3
0.30	5.6	0.8	13.0
0.45	5.1	1.1	21.3
0.55	4.9	1.43	29.0
1.0	2.6	2.6	100

В одностадийной полимеризации этилена на катализаторе (**Zr**/MAO+**Fe**/MAO) при изменении доли **Fe** (α) в (**Zr** + **Fe**) в интервале от 0.17 до 0.55 получены реакторные полимерные композиции ПЭ-48/СВМПЭ с содержанием фракции ПЭ-48 от 6.3 до 29 мас.% (таблица 1).

Для определения процентного содержания фракции ПЭ-48 в РПК (Δ , мас.%) был использован критерий бимодальности, который заключается в том, что для

комбинации катализаторов массовая доля полимера, получаемого на каждом катализаторе, связана с его активностью и мольной долей в тандем катализаторе. Расчет проводился для времени полимеризации 2.5 часа по формулам:

$$Q_{\text{Fe/MAO}} \times \alpha = Q_{\text{Fe}} \quad (1),$$

$$Q_{\text{Fe}} \times 100 / Q_{\text{РПК}} = \Delta \quad (2),$$

где: $Q_{\text{Fe/MAO}}$ – количество ПЭ-48 в граммах, синтезированного на катализаторе **Fe/MAO**; $Q_{\text{РПК}}$ – количество ПЭ-48/СВМПЭ в граммах, синтезированной на тандем катализаторе (**Zr/MAO+Fe/MAO**), где мольная доля **Fe** составляла α ; Q_{Fe} – количество ПЭ-48 в граммах, содержащееся в РПК, полученной на тандем катализаторе, в котором мольная доля **Fe** составляла α .

На рис. 5, кривая 3 для примера представлена кривая ММР композиции, содержащей 21.3 мас.% ПЭ-48. Видно, что композиция обладает широким бимодальным ММР. Один пик совпадает с максимумом пика на кривой ММР немодифицированного СВМПЭ (рис. 5, кривая 2), а второй с максимумом на кривой для чистого ПЭ-48 (рис. 5, кривая 1). Это указывает на наличие двух различных фракций в РПК, низкомолекулярного ПЭ-48 и СВМПЭ.

Представленные на рис. 6 СЭМ-изображения СВМПЭ и ПЭ-48, а также композиций ПЭ-48/СВМПЭ с содержанием низкомолекулярной фракции 6.3 и 21.3 мас.% при различных увеличениях показывают, что в отличие от плотных частиц немодифицированного СВМПЭ с размером от 350 до 500 μm (рис. 6 а), частицы ПЭ-48 имеют размеры от ~20 до ~100 μm (рис. 6 б1). Это очень рыхлые агломераты, состоящие из более мелких суб-частиц размером около 5 μm (рис. 6 б2). Частицы ПЭ-48/СВМПЭ по форме и размерам близки к частицам чистого СВМПЭ (рис. 6 соответственно в1, г1 и а1). С увеличением содержания ПЭ-48 в материале от 6.3 до 21.3 мас.% размер частиц уменьшается. Как видно из рис. 6 в2 и г2 они представляют собой рыхлые агломераты, состоящие из суб-частиц с размерами $\leq 10 \mu\text{m}$. Это указывает на равномерность распределения фракций в композициях ПЭ-48/СВМПЭ, по-видимому, в результате их одновременного формирования в процессе одностадийной полимеризации на тандем катализаторе.

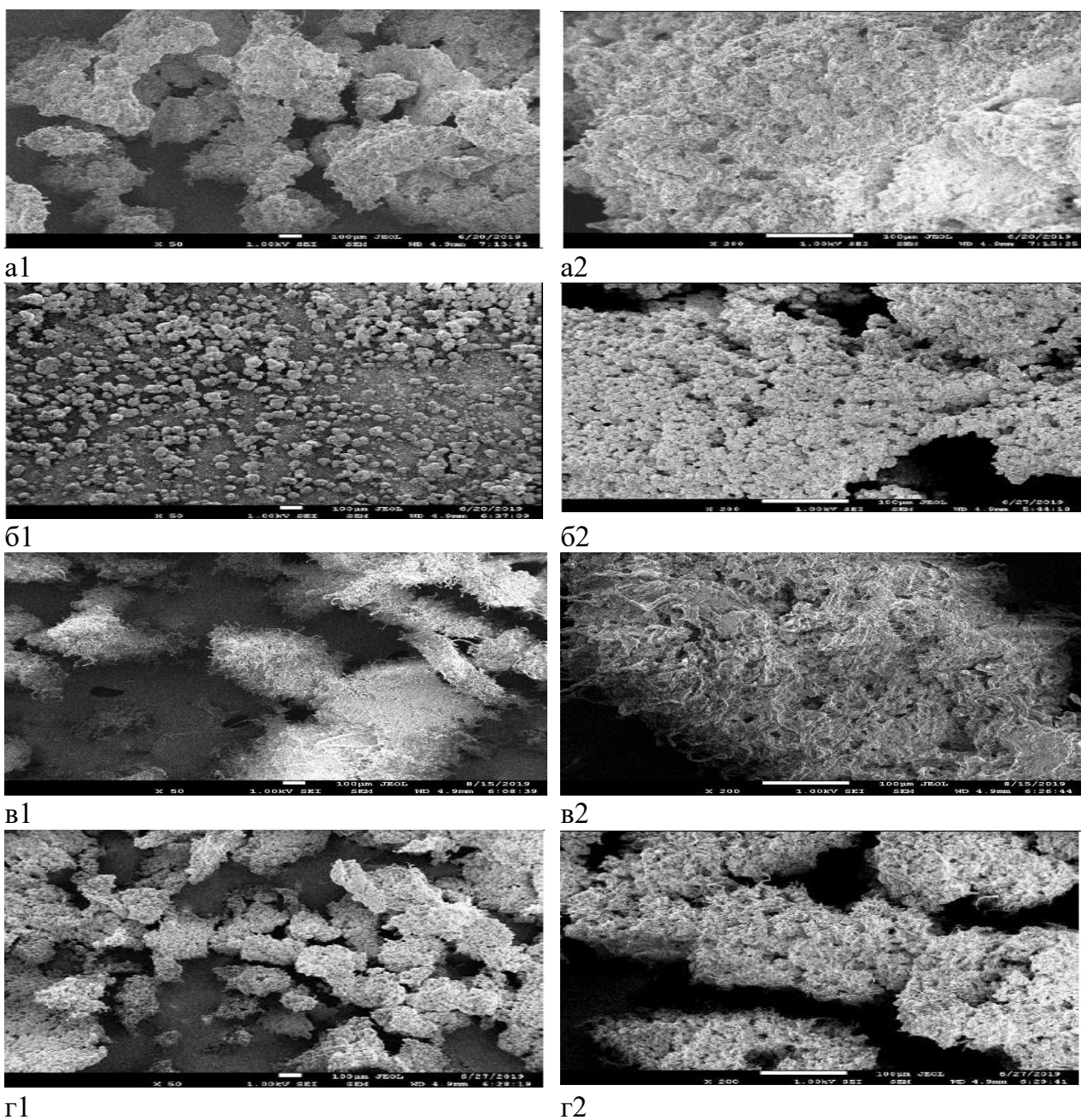


Рис. 6. СЭМ-изображения частиц СВМПЭ (а), ПЭ-48 (б), ПЭ-48/СВМПЭ (6.3 мас.% ПЭ-48) (в), ПЭ-48/СВМПЭ (21.3 мас.% ПЭ-48) (г) при увеличениях: $\times 50$ (а1, б1, в1, г1); $\times 200$ (а2, б2, в2, г2).

Методом ДСК показано, что все композиции ПЭ-48/СВМПЭ имеют единичные эндотермические пики как при первом (рис. 7), так и втором плавлении.

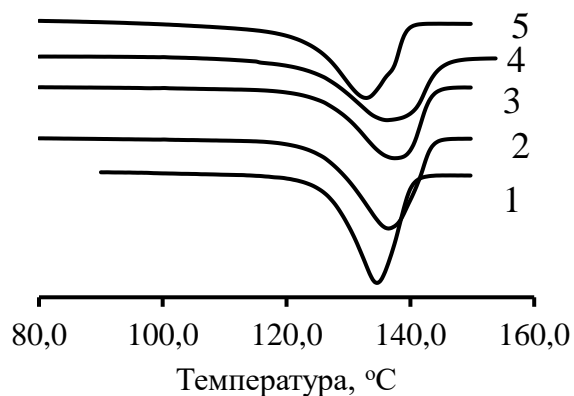


Рис. 7. Кривые ДСК первого плавления реакторных композиций ПЭ-48/СВМПЭ. Содержание ПЭ-48 в РПК, мас.% и температуры плавления, °С: СВМПЭ (1), 6.3 (2), 13 (3), 21.3 (4), 100 (5); 136.0 (1), 136.4 (2), 138 (3), 134.1 (4), 131.0 (5)

Можно предположить, что наличие единичных пиков плавления на кривых ДСК композиций ПЭ-48/СВМПЭ связано с сокристаллизацией между их компонентами или простым наложением кривых плавления каждого компонента из-за близких температур плавления, которые равны 136,0 °С для СВМПЭ и 131,0 °С для ПЭ-48.

В главе 5 представлены результаты по изучению и сравнению морфологии, динамических механических и деформационно-прочностных свойств полимерных композиций СВМПЭ, включающих линейные ПЭ-160 и ПЭ-48, а также их реологических свойств (ПТР).

С использованием метода ДСК (второе плавление) показано, что 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 с отклонением от правила аддитивности (рис. 8). Степень кристалличности ПЭ-160/СВМПЭ и СВМПЭ/ПЭ-160 с содержанием ПЭ-160 от 50 до 80 мас. % превышает эту характеристику чистого ПЭ-160 (рис. 8 а). Кристалличность композиций ПЭ-48/СВМПЭ, включающих 21.3 и 29 мас.% низкомолекулярной фракции, приближается к кристалличности немодифицированного ПЭ-48 (рис. 8 б).

Изучение насцентных композиций ПЭ-48/СВМПЭ методом РСА в широких углах показало, что на дифрактограммах всех образцов присутствуют сильные и относительно узкие рефлексы 110, 200 и 020, соответствующие орторомбической кристаллической фазе полиэтилена. В таблице 2 представлены значения межплоскостных расстояний (d), размеры ламелей в направлениях, перпендикулярных плоскостям 110 и 200, а также степень кристалличности ($\chi^{РСА}$) ПЭ-48/СВМПЭ. Видно, что введение от 6.3 мас.% до 29 мас.% фракции ПЭ-48 в СВМПЭ приводит к

изменению толщины ламелей ($L_{\text{лам}}^{\text{PCA}}$) в насцентных РПК от 25.6 нм для немодифицированного СВМПЭ до 27 нм для чистого ПЭ-48 и от 20.4 нм до 21.9 нм при расчетах по рефлексам 110 и 200 соответственно.

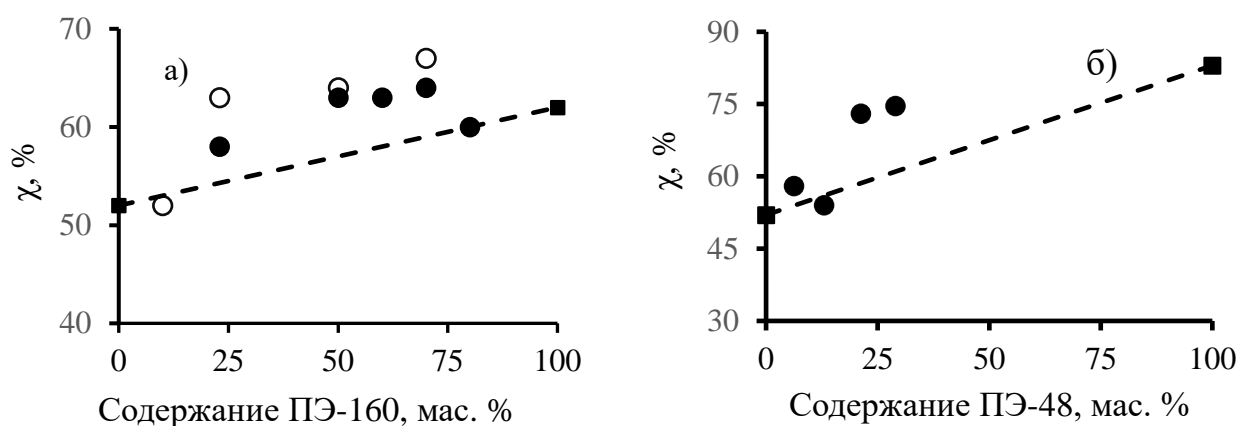


Рис. 8 Влияние содержания низкомолекулярной фракции на степень кристалличности (○) СВМПЭ/ПЭ-160, (●) ПЭ-160/СВМПЭ (а) и ПЭ-48/СВМПЭ (б)

Таблица 2. 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		$\chi^{\text{PCA}}, \%$
		d, Å	$L_{\text{лам}}^{\text{PCA}},$ нм	d, Å	$L_{\text{лам}}^{\text{PCA}},$ 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

Таким образом методами ДСК и РСА показано, что при введении ПЭ-160 и ПЭ-48 в СВМПЭ происходит как изменение содержания кристаллической фазы в материалах, так и ее модификация, что выражается в изменении размеров ламелей, по-видимому, в результате по крайней мере частичной сокристаллизации между компонентами композиций.

Для установления влияния молекулярной массы фракции НМПЭ на динамические механические свойства синтезированных композиций, в частности, динамический механический модуль при 22 °С (E'), изучены температурные зависимости модуля накопления для полученных РПК (рис. 9). Рис. 9 а демонстрирует увеличение величины E' при возрастании доли низкомолекулярной фракции в композициях СВМПЭ/ПЭ-160 и ПЭ-160/СВМПЭ, различающихся равномерностью смешения компонентов.

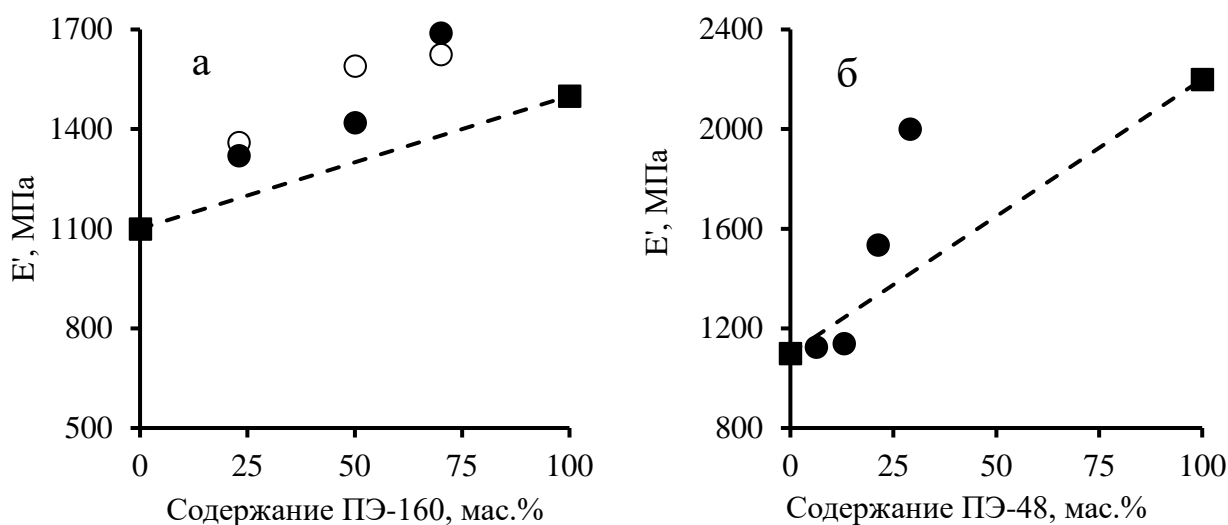


Рис. 9 Зависимость E' от содержания соответствующей низкомолекулярной фракции в композициях на основе: (а) СВМПЭ и ПЭ-160, (●) ПЭ-160/СВМПЭ, (○) СВМПЭ/ПЭ-160); (б) ПЭ-48/СВМПЭ

Видно, что для обеих серий композиций эти зависимости отклоняются от правила аддитивности (пунктирная линия). Отклонение от правила аддитивности также наблюдается в зависимости E' от доли ПЭ-48 в композициях на основе СВМПЭ (рис. 9 б). Такие изменения в величинах E' коррелируют с синергетическим эффектом возрастания кристалличности при увеличении содержания соответствующей низкомолекулярной фракции в РПК (рис. 8 а, б). Причем, по-видимому, повышенная кристалличность чистого ПЭ-48 (83 %) относительно чистого ПЭ-160 (62 %) обеспечивает более высокие значения динамического механического модуля композиций ПЭ-48/СВМПЭ по сравнению с композициями СВМПЭ, включающими ПЭ-160.

Сравнение температурных зависимостей модуля потерь (E'') СВМПЭ, ПЭ-160, ПЭ-48 показало, что в отличие от ПЭ-160 и ПЭ-48 на кривых для СВМПЭ имеется широкий пик в области β -релаксации с максимумом в районе от -15 до -10 °С (рис. 10). Подобные пики наблюдаются на кривых для композиций, например ПЭ-160/СВМПЭ, а также ПЭ-48/СВМПЭ с низким содержанием низкомолекулярной фракции (соответственно 23 мас.% ПЭ-160 (рис. 11 а, кр. 4) и 6.3 мас.% ПЭ-48 (рис. 11 б, кр. 2)). Наличие β -релаксации в СВМПЭ и РПК, обогащенных СВМПЭ, по-видимому, связано с присутствием в аморфной фазе этих материалов проходных цепей СВМПЭ в виде петель и свободных концов цепей.

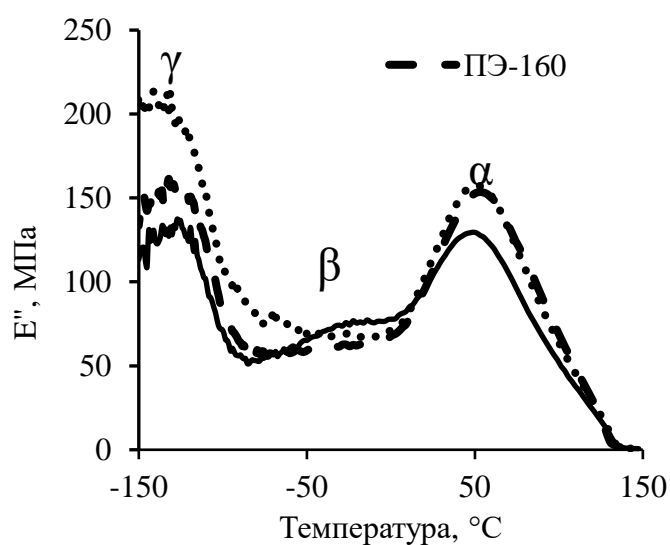


Рис. 10 Температурные зависимости E'' для СВМПЭ, ПЭ-160, ПЭ-48

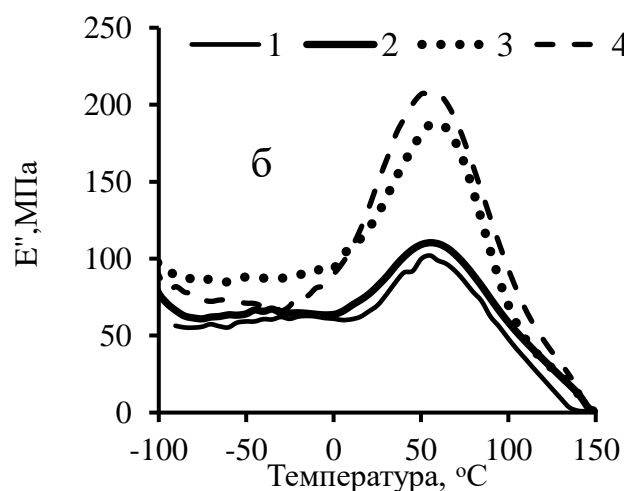
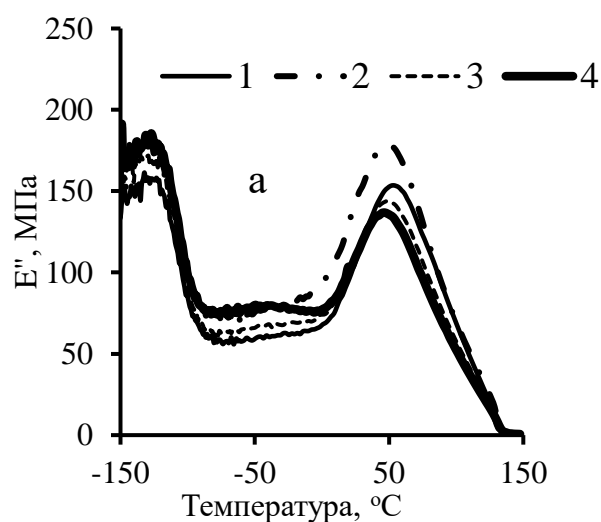


Рис. 11 Температурные зависимости E'' для ПЭ-160/СВМПЭ (а) и ПЭ-48/СВМПЭ (б).

Содержание низкомолекулярной фракции, мас. %: а (ПЭ-160) – 100 (1), 70 (2), 50 (3), 23 (4); б (ПЭ-48) – 13 (1), 6.3 (2), 21.3 (3), 29 (4). На рис. 11 б не представлена область γ -релаксации, чтобы избежать его загруженности

Изменение морфологии СВМПЭ путем его модификации НМПЭ реакторными методами приводит к изменению его деформационно-прочностных характеристик, которые приведены в таблице 3. Модуль упругости при растяжении (E_p) является важной характеристикой полимерного материала, которая определяет возможность его применения в различных сферах. Как видно из таблицы 3, E_p немодифицированного СВМПЭ относительно невелик и составляет 730 ± 20 МПа. Показатели E_p для ПЭ-160 и ПЭ-48 превосходят эту характеристику СВМПЭ и составляют 1230 ± 30 и 1670 ± 30 МПа соответственно (таблица 3, оп 2 и 3).

Таблица 3. Деформационно-прочностные свойства РПК и их компонентов

№ оп	Образец	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

Модификация СВМПЭ низкомолекулярным ПЭ-160 в двухстадийном последовательном синтезе приводит к увеличению E_p полученных реакторных смесей согласно правилу аддитивности (таблица 3, рис. 12, кривая 1). При этом величина E_p не зависит от последовательности синтеза фракций, композиции ПЭ-160/СВМПЭ и СВМПЭ/ПЭ-160 одинакового состава демонстрируют практически одинаковые значения E_p .

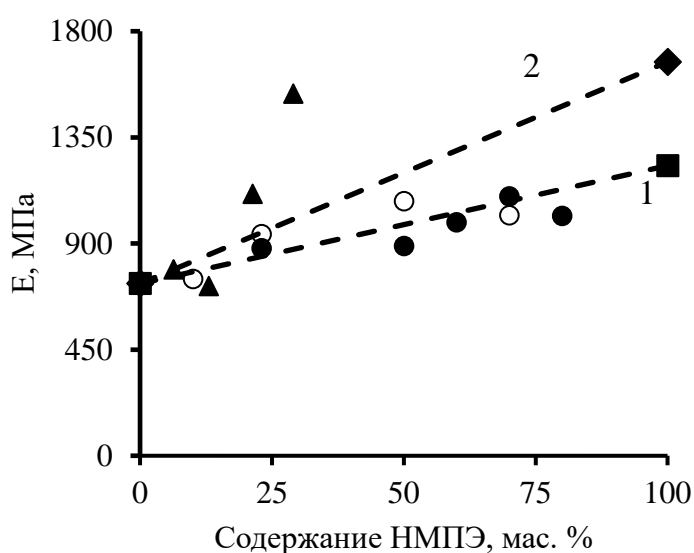


Рис. 12 Влияние содержания ПЭ-160 (1) и ПЭ-48 (2) на модуль упругости при растяжении реакторных композиций ПЭ-160/СВМПЭ ●, СВМПЭ/ПЭ-160 ○, ПЭ-48/СВМПЭ ▲

Введение высокомодульного ПЭ-48 в СВМПЭ приводит к росту модуля упругости полученных полимерных смесей с отклонением от правила аддитивности (таблица 3, рис. 12, кривая 2). Для композиции, содержащей 29 мас.% ПЭ-48, величина E_p составляет 1535 ± 30 МПа, что практически соответствует характеристике чистого 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 (рис. 8 б). Таким образом, наблюдается связь между кристалличностью материала и его модулем упругости при растяжении, так же, как и динамическим механическим модулем этих композиций.

СВМПЭ и низкомолекулярные ПЭ-160 и ПЭ-48 существенно различаются по предельным деформационно-прочностным характеристикам - пределу прочности при разрыве (σ_p) и величине относительного удлинения при разрыве (ε_p) (таблица 3, оп. 1, 2, 3). Увеличение содержания ПЭ-160 приводит к уменьшению σ_p смесей СВМПЭ/ПЭ-160 и ПЭ-160/СВМПЭ (таблица 3). Однако, из таблицы 3 и рис. 13 а видно, что порядок формирования фракций в двухстадийном процессе полимеризации, от которого зависит равномерность распределения фракций в композициях, включающих

ПЭ-160, 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. 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 3, оп. 10, 11). Композиции ПЭ-160/СВМПЭ аналогичного состава демонстрируют более высокие σ_p (соответственно 39 ± 3 МПа и 38 ± 2 МПа) и по этому показателю практически соответствуют немодифицированному СВМПЭ ($\sigma_p = 40 \pm 4$ МПа).

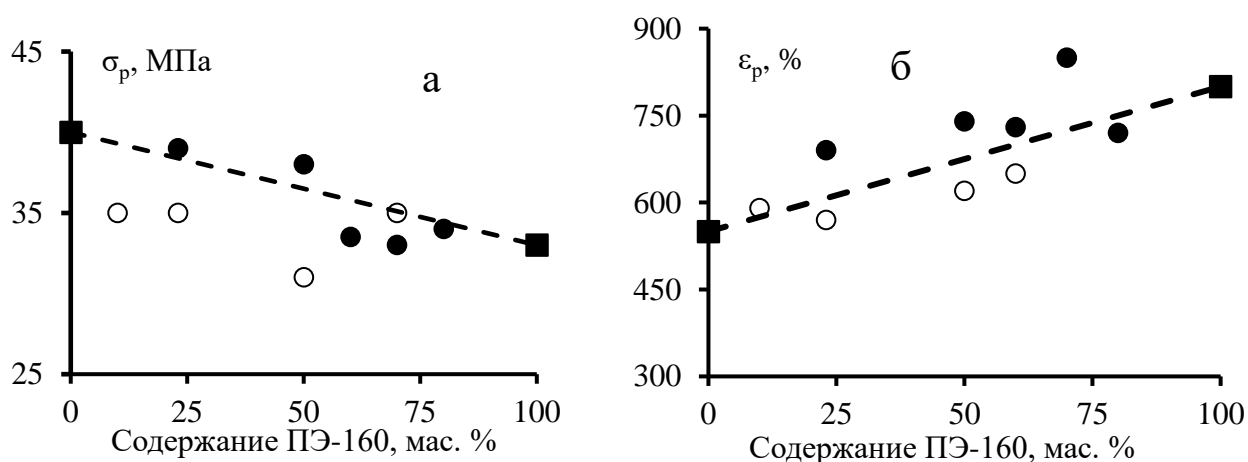


Рис. 13 Влияние содержания ПЭ-160 на предел прочности при разрыве (а) и относительное удлинение при разрыве (б) композиций ПЭ-160/СВМПЭ ● и СВМПЭ/ПЭ-160 ○

Обогащение полимерных смесей фракцией ПЭ-160 с $\varepsilon_p = 800 \pm 30$ % сопровождается повышением относительного удлинения при разрыве материала (таблица 3, рис. 13 б). 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, содержащих 23, 50 и 70 мас.% ПЭ-160 величины ε_p составляют соответственно 690 ± 30 %, 720 ± 40 % и 850 ± 20 % (таблица 3, оп. 4, 5, 7). По этим показателям композиции приближаются и даже превосходят чистый ПЭ-160.

Немодифицированный ПЭ-48, в отличие от ПЭ-160, разрушается хрупко ($\varepsilon_p = 2.4 \pm 0.5$ %). Его введение в СВМПЭ приводит к снижению ε_p материала с 550 ± 30 % для СВМПЭ до 150 ± 70 % для ПЭ-48/СВМПЭ, включающей 29 мас.% ПЭ-48 (таблица 3, оп. 1 и 16). Тем не менее, композиции ПЭ-48/СВМПЭ обладают достаточно высокими механическими свойствами (таблица 3, оп. 13–16).

Модификация СВМПЭ низкомолекулярными ПЭ-160 и ПЭ-48 с показателями текучести расплава (ПТР) соответственно 1.8 г/10 мин (190 °С, нагрузка 10 кг) и 40 г/10 мин (190 °С, нагрузка 5 кг) приводит к появлению текучести материала. При этом важную роль играет равномерность смешения фракций в композициях. Так, неомогенные композиции СВМПЭ/ПЭ-160, содержащие от 23 до 70 мас.% ПЭ-160, так же, как и немодифицированный СВМПЭ, не текут нагрузке 21.6 кг (таблица 4, оп. 4–6). В то же время отличающиеся равномерностью смешения фракций композиции ПЭ-160/СВМПЭ с 50 и 70 мас.% ПЭ-160 текут при нагрузке 10 кг с ПТР равном соответственно 0.07 и 0.52 г/10 мин (таблица 4, оп. 8 и 9). Причем даже при содержании 23 мас.% этой низкомолекулярной фракции композиция проявляет текучесть с ПТР = 0.14 г/10 мин при нагрузке 21.6 кг.

Таблица 4. 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	н/о	1.80	н/о
3	ПЭ-48	100	н/о	н/о	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	н/о	н/о
8		50	1	0.07	н/о
9		70	2.6	0.52	н/о
10	ПЭ-48/СВМПЭ	13	0.06	0	0
11		29	3.84	0.62	0.11

н/о – не определяли.

Введение в матрицу СВМПЭ низкомолекулярного ПЭ-48, обладающего более высокой текучестью по сравнению с ПЭ-160, позволяет повысить перерабатываемость материала. ПТР композиции ПЭ-48/СВМПЭ с 13 мас.% низкомолекулярной фракции составил 0.06 г/10 минут при нагрузке 21.6 кг (таблица 4, оп. 10). Реакторная композиция, 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 4, оп. 11).

Сравнение ПТР для композиций ПЭ-160/СВМПЭ и ПЭ-48/СВМПЭ с примерно одинаковым содержанием низкомолекулярных фракций (таблица 4, оп. 7 и 11) показало, что при одинаковых условиях испытаний (нагрузка 21.6 кг) композиции имеют существенно различающиеся значения ПТР (соответственно 0.14 г/10 мин и 3.84 г/10 мин). Таким образом, модификация СВМПЭ низкомолекулярным ПЭ-48 является более эффективной по сравнению с ПЭ-160 с точки зрения перерабатываемости. Кроме того, как уже отмечалось, реакторная композиция ПЭ-48/СВМПЭ, включающая 29 мас.% ПЭ-48, течет уже при нагрузке 5 кг (ПТР = 0.11 г/10 мин), что позволяет перерабатывать материал высокопроизводительными методами, например, экструзией.

ВЫВОДЫ

1. Двухстадийные последовательные процессы полимеризации этилена на катализаторе рац- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, осуществляемые при варьировании условий полимеризации на отдельных стадиях, а также одностадийная полимеризация этилена на тандем катализаторе, включающем рац- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, отвечающий за формирование фракции СВМПЭ, и $2,6\text{-}[2,4,6\text{-}((\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NCCCH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2$ 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.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus:

1. Т.М. Ushakova, Е.Е. Starchak, S.S. Gostev, V.G. Grinev, V.G. Krashennnikov, A.Ya. Gorenberg, L.A. Novokshonova / All-polyethylene compositions based on ultrahigh molecular weight polyethylene: Synthesis and properties // Journal of Applied Polymer Science. – 2020. – V. 137. – № 38. – P. 49121–49129.

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

3. T.M. Ushakova, E.E. Starchak, S.S. Gostev, V.G. Grinev, V.G. Krasheninnikov, A.Y. Gorenberg, L.A. Novokshenova / Polymer–polymer blends of ultrahigh-molecular-weight polyethylene and low-molecular-weight high-density polyethylene: synthesis, morphology, and properties // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2020. – V. 14. – № 3. – P. 504–509.

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

5. T. Ushakova, S. Gostev, E. Starchak, V. Krasheninnikov, V. Grynev, O. Kudinova, L. Novokshonova / All-polyethylene compositions of ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) synthesized in one-step ethylene polymerization with combinations of zirconocene and iron-based catalysts // Iranian Polymer Journal. – 2023. – V. 32. – P. 523–531.