

## МОРФОЛОГИЯ РЕАКТОРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОЛИЭТИЛЕНОМ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

© 2024 г. Е. Е. Старчак<sup>а,\*</sup>, Т. М. Ушакова<sup>а</sup>, С. С. Гостев<sup>а</sup>, И. А. Маклакова<sup>а</sup>,  
Д. Н. Втюрина<sup>а</sup>, Ю. А. Гордиенко<sup>а</sup>, И. И. Арутюнов<sup>б</sup>, Л. А. Новокшопова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики

им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

<sup>б</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»

119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия

\*e-mail: star2004i341@rambler.ru

Поступила в редакцию 01.04.2024 г.

После доработки 23.05.2024 г.

Принята к публикации 20.06.2024 г.

Исследованы реакторные полимерные композиции на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ с  $M_w = 1000$  кг/моль и низкомолекулярного ПЭВП с  $M_w = 48$  кг/моль, полученные в одностадийной полимеризации этилена в присутствии бинарной каталитической системы. Содержание фракции низкомолекулярного ПЭВП в композициях составляло от 6.3 до 29 мас. %. С применением метода ДСК определены температуры плавления и кристаллизации, содержание кристаллической фазы для указанных материалов. Полученные данные свидетельствуют о вероятности образования со-кристаллов между сегментами макромолекул в композициях сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП. Проведено исследование насцентных композиций методом РСА в широких углах для выяснения влияния содержания фракции низкомолекулярного ПЭВП на кристаллическую фазу сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП, размеры ламелей в направлениях, перпендикулярных плоскостям 110 и 200. Изучение и сравнение вязкоупругих свойств сверхвысокомолекулярного ПЭ, низкомолекулярного ПЭВП и реакторных композиций на их основе методом ДМА также позволило выявить модифицирующее действие фракции низкомолекулярного ПЭВП на кристаллическую и аморфную фазы композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП.

DOI: 10.31857/S2308112024020068, EDN: MYRNOY

### ВВЕДЕНИЕ

Создание новых полимерных материалов на основе полиолефинов с комплексом улучшенных технологических и эксплуатационных характеристик является важной и актуальной задачей. Бимодальные полимер-полимерные композиции на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ с  $M_w \geq 10^6$  г/моль привлекают широкое внимание исследователей [1–3]. Сверхвысокомолекулярный ПЭ благодаря своей высокой молекулярной массе имеет уникальный комплекс эксплуатационных свойств, таких как высокие механическая прочность, ударная прочность и диэлектрические свойства, высокое поглощение энергии, химическая инертность и стойкость

к растворителям, износостойкость, низкий коэффициент трения и т.д. [4, 5]. Этот перспективный материал применяется в различных отраслях промышленности для медицинских изделий, защитной одежды, транспорта, материалов специального назначения и спортивных товаров [4]. Из-за особенностей надмолекулярной структуры сверхвысокомолекулярный ПЭ обладает высокой вязкостью расплава и не может быть переработан в изделия по технологиям, обычно применяемым для термопластов [4, 6]. В связи с расширением сфер применения сверхвысокомолекулярного ПЭ возрастают требования к изделиям из данного материала. Поэтому важной задачей является повышение как технологических, так и эксплуатационных свойств сверхвысокомолекулярного ПЭ.

Традиционный метод улучшения перерабатываемости сверхвысокомолекулярного ПЭ — создание смесей с широким бимодальным молекулярно-массовым распределением путем введения в его матрицу полиолефинов с высокой текучестью методом смешивания расплавов компонентов. Использование ПЭВП с низкой молекулярной массой для модификации свойств сверхвысокомолекулярного ПЭ является актуальным и перспективным благодаря идентичности структур молекулярных цепей сверхвысокомолекулярного ПЭ и низкомолекулярного ПЭВП. Многие авторы, используя классические экспериментальные методы, такие как ДСК, РСА, ДМА и сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), сообщали о совместимости компонентов механических полиэтиленовых смесей сверхвысокомолекулярного ПЭ с низкомолекулярным ПЭВП [7–9]. Во множестве работ обсуждается влияние характеристик компонентов на морфологию и связанные с ней механические свойства полимерных смесей, полученных методом смешения в расплаве [10–12].

Для создания композиций на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ наиболее эффективно применение “реакторных” методов. К ним относится метод полимеризационного наполнения для введения в матрицу сверхвысокомолекулярного ПЭ минеральных наполнителей для улучшения эксплуатационных свойств этого полиолефина и получения на его основе материалов со специальными свойствами [13–15]. Применение двухстадийных процессов полимеризации этилена с использованием на каждой стадии одной и той же каталитической системы [16–18] и одностадийной полимеризации этилена в присутствии комбинации двух и более катализаторов разного типа [19–21] является эффективным и актуальным для получения реакторных полимер-полимерных композиций на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ с улучшенными эксплуатационными и технологическими свойствами.

Ранее в одностадийной полимеризации этилена в присутствии тандем каталитической системы, состоящей из цирконоцевого и постметаллоцевого прекатализаторов  $rac\text{-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  и  $((\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NCCCH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}[\text{FeCl}_2]$ , активированных метилалюмоксаном (MAO), нами были получены бимодальные реакторные полимерные композиции на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ с  $M_w = 1000$  кг/моль и низкомолекулярного ПЭВП с  $M_w = 48$  кг/моль [19]. Установлено, что полимерные композиции сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП характеризуются

равномерным распределением фракций и имеют высокие деформационно-прочностные свойства, зависящие от содержания низкомолекулярного ПЭВП. В отличие от немодифицированного сверхвысокомолекулярного ПЭ ряд композиций обладает текучестью даже при нагрузках 10 и 5 кг, что позволяет перерабатывать материал высокопроизводительными методами [22].

Цель настоящей работы — исследование модифицирующего действия низкомолекулярной фракции на морфологию реакторных композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП. С применением методов РСА, ДСК и ДМА изучены физико-механические свойства чистых сверхвысокомолекулярного ПЭ, низкомолекулярного ПЭВП, а также их реакторных композиций в зависимости от процентного содержания низкомолекулярной фракции.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

В работе использовали сверхвысокомолекулярный ПЭ с  $M_w = 1000$  кг/моль, синтезированный на цирконоцевоном катализаторе  $rac\text{-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ , и линейный низкомолекулярный ПЭВП с  $M_w = 48$  кг/моль, синтезированный на постметаллоцевоном катализаторе  $((\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NCCCH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}[\text{FeCl}_2]/\text{MAO}$  [19], а также реакторные полимерные композиции сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП, полученные в одностадийной полимеризации этилена на тандем катализаторе,

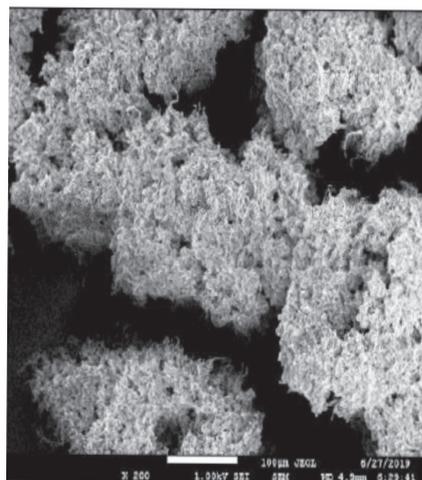


Рис. 1. СЭМ-изображение частиц композиции сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП с содержанием низкомолекулярного ПЭВП 21.3 мас. %. Увеличение 200.

включающем указанные цирконоценовый и постметаллоценовый компоненты. Образцы реакторных полимерных композиций содержали от 6 до 29 мас. % низкомолекулярного ПЭВП. Деформационно-прочностные свойства композиций и СЭМ-изображения поверхности частиц подробно описаны в работе [19]. Частицы композиций представляли собой рыхлые агломераты размером 100–200 мкм со средним размером субчастиц 10–30 мкм (рис. 1).

*Исследование полимерных продуктов*

**Дифференциальная сканирующая калориметрия.**

Тепловые характеристики полимеров регистрировали с использованием дифференциального сканирующего калориметра “DSC 204 F1 Phoenix”, “NETZSCH-Gerätebau GmbH”. Порошки насцентных полимеров нагревали до 160°C при скорости 10°C/мин, охлаждали при той же скорости до комнатной температуры с регистрацией экзотермических кривых и температуры кристаллизации (начало  $T_n$  и пик  $T_k$ ). Затем образцы нагревали при скорости 10°C/мин для получения эндотерм плавления, из которых оценивали и температуру плавления  $T_{пл}$  при втором нагревании. Погрешность измерения температуры на данном приборе составляет 0.1°C, погрешность при определении энтальпии плавления и энтальпии кристаллизации не превышает 5%. Степень кристалличности ( $\chi^{ДСК}$ , %) устанавливали путем сравнения энтальпии плавления образца при втором плавлении с энтальпией плавления идеального кристалла полиэтилена ( $\Delta H_{100} = 293$  Дж/г) [23] по формуле

$$\chi^{ДСК} = (-\Delta H_{пл}/-\Delta H_{100}) \times 100. \quad (1)$$

Относительную кристалличность  $\chi_k^{ДСК}$  рассчитывали по данным экзотермических (цикл охлаждения) кривых ДСК по формуле

$$\chi_k^{ДСК} = \Delta H_k / \Delta H_{100}, \quad (2)$$

где  $\Delta H_k$  – энтальпия кристаллизации образца в цикле охлаждения.

Используя уравнения (3) и (4) [24], находили величины  $V_z$ , коррелирующие со скоростью зародышеобразования:

$$\Delta t = t_{нач} - t_{пик}. \quad (3)$$

Здесь  $t_{нач}$  – начальное время образования кристаллов в минутах,  $t_{пик}$  – время пика кристаллизации в минутах

$$V_z = \chi_k^{ДСК} / \Delta t, \text{ мин}^{-1}. \quad (4)$$

**Рентгеноструктурный анализ насцентных образцов полимерных композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/ низкомолекулярный ПЭВП.**

Анализ проводили с помощью дифрактометра “RIGAKU SmartLab-3” (Япония) ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, диапазон  $2\theta$  составляет 5°–80°). Пробы наносили на кремниевую подложку с “нулевым фоном”. Идентификацию фаз осуществляли с использованием картотеки программного обеспечения SmartLab. Параметры  $L$  и  $d$  рассчитывали автоматически прибором для каждого пика на рентгенограмме. Для расчета  $d$  использовали уравнения Брегга и формулу Шеррера для  $L$ . Погрешность в определении параметров кристаллической решетки составила 0.001 нм. Погрешность прибора при определении толщины ламелей не превышала 2%. Степень кристалличности образцов определяли из интенсивности рассеяния в координатах  $I_s^2(s)$  после соответствующего разделения рефлексов в программном пакете Origin Lab.

**Динамический механический анализ.** Динамический механический анализ спрессованных из расплава образцов сверхвысокомолекулярного ПЭ, низкомолекулярного ПЭВП и реакторных полимерных композиций на их основе проводили с применением многофункционального анализатора “Netzsch”, Germany, модель DMA-242 C. Модули потерь  $E''$  для каждого образца получены как функции температуры в диапазоне от –140 до +130°C при амплитуде растяжения 0.1%, фиксированной частоте 1 Гц и при скорости нагревания 2°C/мин. Образцы шириной 5 и длиной 20 мм вырезали из пластин с толщиной 0.3–0.5 мм, изготовленных методом горячего прессования при 190°C и давлении 10 МПа.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

*Определение тепловых характеристик сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП методом ДСК*

Методом ДСК определены тепловые характеристики при втором плавлении (температуры плавления  $T_{пл}$ , энтальпии плавления  $\Delta H_{пл}$  и степени кристалличности  $\chi^{ДСК}$  для сверхвысокомолекулярного ПЭ, низкомолекулярного ПЭВП и композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП с различным содержанием низкомолекулярного ПЭВП (табл. 1).

Видно, что  $T_{пл}$  немодифицированного сверхвысокомолекулярного ПЭ (136°C) выше, чем

у чистого низкомолекулярного ПЭВП (133°C). Это связано с большой разницей в длине полимерных цепочек сверхвысокомолекулярного ПЭ и низкомолекулярного ПЭВП, что приводит к различиям в надмолекулярной структуре полимеров. Длинные молекулы сверхвысокомолекулярного ПЭ участвуют в большом количестве

в аморфной области которой присутствуют туго натянутые связующие цепи [10, 27].

Единичные пики плавления и сдвиг  $T_{пл}$  композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП в низкотемпературную область относительно сверхвысокомолекулярного ПЭ свидетельствуют о присутствии в компози-

**Таблица 1.** Тепловые характеристики сверхвысокомолекулярного ПЭ, низкомолекулярного ПЭВП и композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП

Опыт, №	Содержание низкомолекулярного ПЭВП в реакторных композициях, мас. %	$T_{пл}$ , °C	$\Delta H_{пл}$ , Дж/г	$\chi^{дск}$ , %
1	0	136.0/136	203/154	69.3/52.5
2	6.3	136.4/135	197/191	67.2/65.2
3	21.3	134.1/133	200/218	68.2/74.4
4	29.0	131.0/132	190/210	64.8/71.7
5	100.0	132.0/133	209/243	71.3/83.0

Примечание. В числителе – первое плавление, в знаменателе – второе.

кристаллитов, увеличивая плотность связующих цепей в аморфной области, и требуется больше энергии, чтобы разрушить сложную надмолекулярную структуру сверхвысокомолекулярного ПЭ [25, 26]. С другой стороны, согласно работам [10, 27], аморфная фаза низкомолекулярного ПЭВП с  $M_w = 48$  кг/моль, которая в 20 раз ниже молекулярной массы сверхвысокомолекулярного ПЭ, содержит туго натянутые, а не рыхлые перепутанные проходные цепи. Вытянутые проходные цепи низкомолекулярного ПЭВП, находясь в более напряженном состоянии, передают эти напряжения на кристаллиты, что приводит к уменьшению температуры плавления низкомолекулярного ПЭВП относительно сверхвысокомолекулярного ПЭ.

Ранее нами было показано, что все исследуемые реакторные композиции, полученные в полимеризации этилена с тандем катализатором, имеют единичные пики плавления [19]. При увеличении содержания фракции низкомолекулярного ПЭВП от 6.3 до 29 мас. % происходит снижение температуры плавления реакторных композиций (табл. 1). По-видимому, это связано с модификацией аморфной фазы композиций введением в запутанный сверхвысокомолекулярный ПЭ фракции низкомолекулярного ПЭВП,

в которых с различным содержанием низкомолекулярного ПЭВП одной кристаллической фазы. Это указывает на хорошую совместимость компонентов в реакторных полимерных композициях и образование со-кристаллов при участии сегментов макромолекул сверхвысокомолекулярной и низкомолекулярной фракций [7–9]. Явление со-кристаллизации известно для механических и реакторных смесей сверхвысокомолекулярного ПЭ с низкомолекулярным ПЭВП [10, 28, 29], а также с сополимерами этилена с высшими  $\alpha$ -олефинами [30, 31].

Из данных табл. 1 видна разница в степени кристалличности немодифицированного сверхвысокомолекулярного ПЭ ( $\chi^{дск} = 52.5\%$ ) и чистого низкомолекулярного ПЭВП ( $\chi^{дск} = 83\%$ ). Увеличение доли низкомолекулярного ПЭВП в композициях сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП приводит к увеличению этой характеристики реакторных смесей. Причем композиции, включающие 21.3 и 29 мас. % низкомолекулярного ПЭВП, содержали 74.4 и 71.7% кристаллической фазы соответственно, что отличалось от этой характеристики материалов, рассчитанной по правилу аддитивности (соответственно 59.0 и 61.3%). Такие отклонения

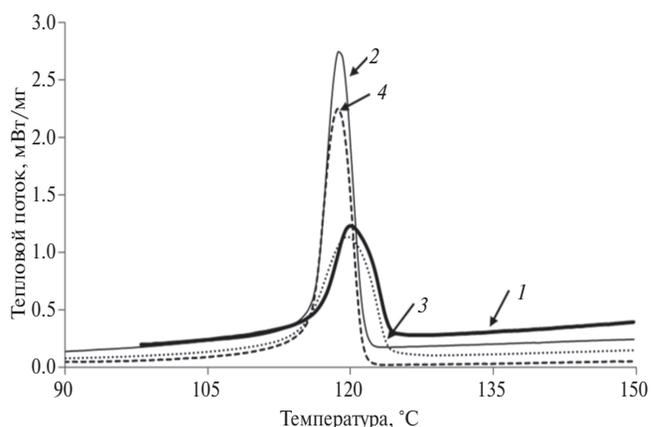
**Таблица 2.** Кристаллизация композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП

Опыт, №	Содержание низкомолекулярного ПЭВП в реакторных композициях, мас. %	Первый цикл кристаллизации			
		$T_n, ^\circ\text{C}$	$T_k, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{кр}, \text{Дж/г}$	$V_3, \text{мин}^{-1} \%$
1	0	124.1	124.1	95.51	0.79
2	6.3	124.0	124.0	121.6	0.96
3	21	121.2	121.2	145.4	1.10
4	29	121.2	121.2	154.4	2.10
5	100	121.3	121.3	179.0	2.40

от правила аддитивности известны для механических смесей сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭВП [32, 33].

Поведение образцов при кристаллизации анализировали по температурам начала  $T_n$  и пика кристаллизации  $T_k$ , а также энтальпии кристаллизации  $\Delta H_{кр}$  в цикле охлаждения. Из данных, представленных в табл. 2, видно, что  $T_k$  немодифицированного сверхвысокомолекулярного ПЭ ( $120^\circ\text{C}$ ) выше, чем у чистого низкомолекулярного ПЭВП ( $118.8^\circ\text{C}$ ) благодаря отмеченной ранее разнице в их надмолекулярной структуре. Кристаллизация полимера представляет собой комбинацию зарождения кристаллов и их роста [26, 33]. По мнению М. Ahmad с соавторами [26], поскольку длинные цепочки сверхвысокомолекулярного ПЭ имеют тенденцию к спутыванию, они могут “замерзнуть” и образовывать кристаллические зародыши при более высокой температуре, что приводит к повышению температуры кристаллизации относительно низкомолекулярного ПЭВП.

Уменьшение содержания сверхвысокомолекулярного ПЭ при введении в него фракции низкомолекулярного ПЭВП приводит к снижению  $T_k$  композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП с приближением к  $T_{кр}$  низкомолекулярной фракции (табл. 2, рис. 2). Из данных табл. 2 также следует, что величины  $V_3$ , коррелирующие со скоростью зародышеобразования в чистых сверхвысокомолекулярном ПЭ и низкомолекулярном ПЭВП, составляют соответственно 0.79 и 2.4  $\text{мин}^{-1}$ . При обогащении композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП низкомолекулярной фракцией наблюдается тенденция к повышению  $V_3$ , что коррелирует с изменением степени



**Рис. 2.** Термограммы кристаллизации сверхвысокомолекулярного ПЭ, низкомолекулярного ПЭВП и реакторных композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП с содержанием низкомолекулярного ПЭВП 0 (СВМПЭ) (1), 100 (2), 6.3 (3) и 29 мас. % (4). Для наглядности рисунок термограмма кристаллизации композиции сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП, содержащей 21.3 мас. % низкомолекулярного ПЭВП, не представлена.

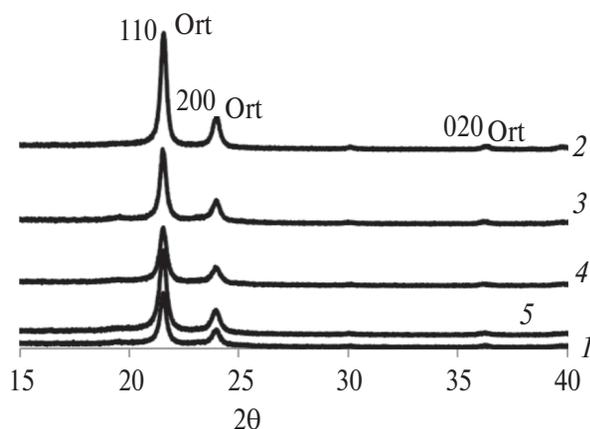
кристалличности композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП.

#### Рентгеноструктурный анализ

Процентное содержание кристаллических областей и структура кристаллических частиц в насцентных сверхвысокомолекулярном ПЭ, низкомолекулярном ПЭВП и композициях сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП были определены с использованием метода РСА в широких углах. На дифрактограммах (рис. 3) наблюдаются сильные рефлексы 110 и 200,

соответствующие орторомбической кристаллической фазе полиэтилена.

В ряде случаев присутствовали очень слабые рефлексы полиэтиленовой моноклинной кристаллической фазы, которая в полиэтиле-



**Рис. 3.** Дифрактограммы рентгеновского рассеяния насцентных образцов сверхвысокомолекулярного ПЭ (1), низкомолекулярного ПЭВП (2) и композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП с содержанием низкомолекулярного ПЭВП 6.3 (3), 21.3 (4), 29 мас. % (5).

не является термодинамически нестабильной и превращается в стабильную орторомбическую фазу [34]. Были определены степени кристалличности  $\chi^{PCA}$ , рассчитанные как отношение интенсивности рассеяния от кристаллической фазы к суммарной интенсивности рассеяния от кристаллической и аморфной фаз, а также

межплоскостные расстояния  $d$ , соответствующие наблюдаемым отражениям, и размеры ламелей  $L_{лам}$  в направлениях, перпендикулярных плоскостям 110 и 200.

По данным РСА, как и по результатам изучения морфологии немодифицированных компонентов смесей сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП методом ДСК при втором плавлении (табл. 1), степень кристалличности насцентного сверхвысокомолекулярного ПЭ ниже (60.2%), чем низкомолекулярного ПЭВП (62.1%). Это, как уже отмечалось, может быть связано с различиями в надмолекулярной структуре, в основном в концентрации переплетенных проходных молекул в аморфной фазе чистых сверхвысокомолекулярном ПЭ и низкомолекулярном ПЭВП. Введение низкомолекулярного ПЭВП в матрицу сверхвысокомолекулярного ПЭ приводит к изменению степени кристалличности насцентных композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП относительно как немодифицированного сверхвысокомолекулярного ПЭ, так и чистого низкомолекулярного ПЭВП (табл. 3).

Величины толщин ламелей для чистого низкомолекулярного ПЭВП, рассчитанные по рефлексам 110 и 200, составляют 27.0 и 21.9 нм, а в случае немодифицированного сверхвысокомолекулярного ПЭ – 25.6 и 20.4 нм. Это согласуется с представлениями о морфологии сверхвысокомолекулярного ПЭ, который из-за обширного переплетения полимерных цепей обладает не только низкой степенью кристалличности, но и меньшей толщиной кристаллитов, чем низкомолекулярный ПЭВП [10].

**Таблица 3.** Параметры кристаллической решетки и степень кристалличности сверхвысокомолекулярного ПЭ, низкомолекулярного ПЭВП и полимерных композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП по данным РСА

Опыт, №	Содержание низкомолекулярный ПЭВП в реакторных композициях, мас. %	ПЭ 110		ПЭ 200		$\chi^{PCA}, \%$	$E'', MPa$
		$d, \text{Å}$	$L_{лам}, \text{нм}$	$d, \text{Å}$	$L_{лам}, \text{нм}$		
1	0*	4.125	25.6	3.716	20.4	60.2	130
2	6.3	4.126	26.9	3.710	19.3	61.7	110
3	21.3	4.126	22.8	3.719	18.3	59.7	127.5
4	29.0	4.128	21.8	3.722	18.3	58.4	155
5	100	4.121	27	3.714	21.9	62.1	250

\* Сверхвысокомолекулярный ПЭ.

Из табл. 3 видно, что композиция, включающая лишь 6.3 мас. % низкомолекулярного ПЭВП, характеризуется повышенной относительно сверхвысокомолекулярного ПЭ толщиной ламелей. Для этой композиций величина  $L_{\text{лам}}$ , рассчитанная, например, с учетом рефлекса 110, составляет 26.9 нм. С.С. Puig с сотрудниками [35] предположили, что в механических смесях сверхвысокомолекулярный ПЭ/ПЭВП с высоким содержанием сверхвысокомолекулярного ПЭ некоторые цепочки сверхвысокомолекулярного ПЭ во время кристаллизации включаются в пластинки ПЭВП, что приводит к получению более толстых ламелей. Дальнейшее обогащение насцентных композиций низкомолекулярной фракцией до 21.3 и 29 мас. % приводит к образованию в процессе кристаллизации ламелей с пониженной толщиной (22.8 и 21.8 нм) относительно немодифицированных сверхвысокомолекулярного ПЭ и низкомолекулярного ПЭВП.

Таким образом, изменение размеров кристаллитов при введении низкомолекулярного ПЭВП в сверхвысокомолекулярный ПЭ реакторным методом свидетельствует о модификации кристаллической области сверхвысокомолекулярного ПЭ, по-видимому, в результате по крайней мере частичной со-кристаллизации между сегментами цепей сверхвысокомолекулярной и низкомолекулярной фракций в композициях сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП.

*Исследование вязкоупругих свойств сверхвысокомолекулярного ПЭ, низкомолекулярного ПЭВП и реакторных композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП методом ДМА*

На рис. 4 представлена температурная зависимость модуля потерь  $E''$  для чистых сверхвысокомолекулярного ПЭ и низкомолекулярного ПЭВП.

Видно, что в отличие от низкомолекулярного ПЭВП на кривой сверхвысокомолекулярного ПЭ присутствует широкий пик в области  $\beta$ -релаксации с максимумом в области  $-10...-15^\circ\text{C}$ . К.Н. Nittaa и А. Tanaka [27] показали, что  $\beta$ -релаксация в линейном ПЭВП определяется молекулярной массой полимера. Для ПЭВП с  $M_w \geq 800$  кг/моль  $T_\beta$  составляет примерно  $-15^\circ\text{C}$  и связана с движением проходных молекул в виде петель, зигзагов, а также свободных концов цепи в аморфной фазе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. S.K. Roy с соавт. [37] определили температуру  $\beta$ -релаксации  $T_\beta$  унимодального

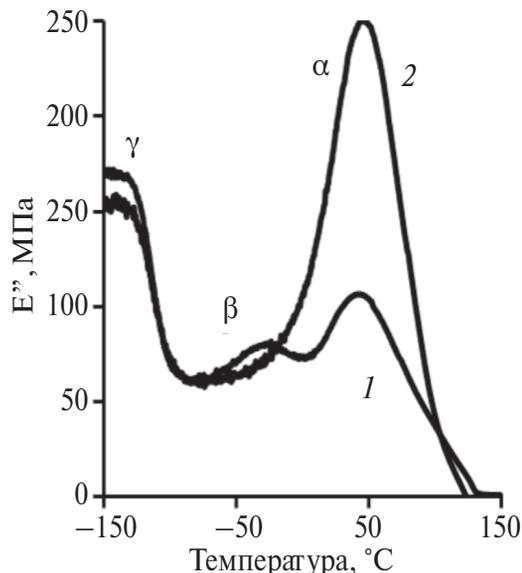


Рис. 4. Температурные зависимости  $E''$  для чистых сверхвысокомолекулярного ПЭ (1) и низкомолекулярного ПЭВП (2). Пояснения в тексте.

сверхвысокомолекулярного ПЭ, закристаллизованного из расплава, которая составила  $-7^\circ\text{C}$ .

Сравнение температурных кривых модуля потерь реакторных композиций показало, что  $\beta$ -переход с  $T_\beta$  от  $-10$  до  $-15^\circ\text{C}$  наблюдается в композиции сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП, содержащей 6.3 мас. % низкомолекулярного ПЭВП, и, соответственно, 93.7 мас. % сверхвысокомолекулярного ПЭ (рис. 5). В этом случае  $\beta$ -релаксация обеспечивается

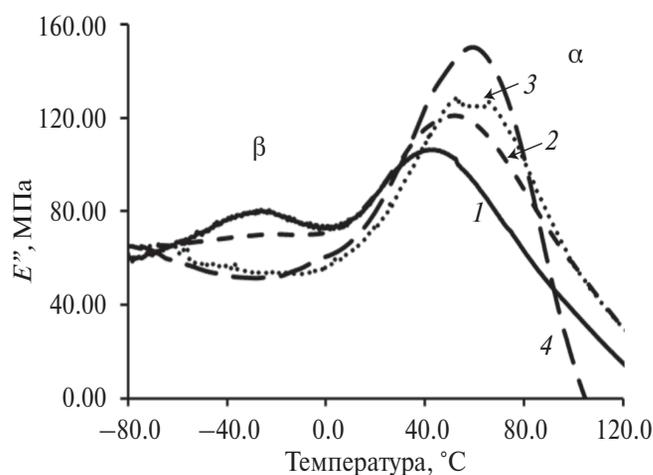


Рис. 5. Температурные зависимости  $E''$  для полимерных композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП с содержанием низкомолекулярной фракции 6.3 (1), 13.0 (2), 21.3 (3) и 29.0 мас. % (4). Пояснения в тексте.

присутствием большой доли сверхвысокомолекулярного ПЭ с высокой концентрацией проходных молекул в аморфной области. Слабый пик  $\beta$ -перехода наблюдается для композиции с 13 мас. % низкомолекулярного ПЭВП. Дальнейшее увеличение содержания низкомолекулярного ПЭВП в реакторных полимерных композициях приводит, по-видимому, к модификации аморфной области, уменьшению концентрации проходных молекул и отсутствию  $\beta$ -релаксации в композициях, содержащих 21.3 и 29 мас. % низкомолекулярного ПЭВП (рис. 5).

Согласно литературным данным, метод ДМА может быть также использован для качественного подтверждения со-кристаллизации между сегментами макромолекул в полимерных смесях на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ при рассмотрении области  $\alpha$ -релаксации, связанной с кристаллической фазой материалов [23, 26]. Из табл. 3, в которой представлены значения максимумов модуля потерь  $E''$  в области  $\alpha$ -релаксации, видно, что низкомолекулярный ПЭВП имеет более высокий  $E''$ , равный 250 МПа, чем у сверхвысокомолекулярного ПЭ (130 МПа).

Введение в сверхвысокомолекулярный ПЭ фракции низкомолекулярного ПЭВП приводит к изменению величин  $E''$  в интервале от 110 до 155 МПа (табл. 3, опыты 2–4). Можно предположить, что это связано с изменением толщины ламелей в кристаллической фазе композиций сверхвысокомолекулярный ПЭ/низкомолекулярный ПЭВП. Как было отмечено ранее, размеры ламелей, рассчитанные по рефлексам 110 и 200 в низкомолекулярном ПЭВП, превышают эти параметры для сверхвысокомолекулярного ПЭ (табл. 3, опыты 5 и 1 соответственно). Обогащение сверхвысокомолекулярного ПЭ низкомолекулярной фракцией также сопровождается изменением размеров ламелей в реакторных композициях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование морфологии реакторных композиций на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и низкомолекулярного ПЭВП различными методами показало вероятность протекания процессов со-кристаллизации между сегментами макромолекул полиэтиленовых фракций. Со-кристаллизации может способствовать идентичность линейных структур молекулярных цепей компонентов, что повышает возможность их взаимной совместимости на границе раздела фаз, отмеченную многими авторами для механических полиэтиленовых смесей. Кроме того, при получении

композиций в одностадийной полимеризации этилена на бинарном катализаторе формирование фракций происходит одновременно, при этом цепи сверхвысокомолекулярного ПЭ и низкомолекулярного ПЭВП находятся в близком контакте, что, по нашему мнению, является еще одним фактором, способствующим со-кристаллизации.

Разница в молекулярной массе между низкомолекулярным ПЭВП и сверхвысокомолекулярным ПЭ приводит к различиям в характеристиках аморфной и кристаллической областей этих полимеров. Длинные молекулы сверхвысокомолекулярного ПЭ участвуют в большом количестве кристаллитов, увеличивая плотность проходных цепей и препятствуя образованию толстых ламелей. Низкомолекулярный ПЭВП вследствие очень низкой молекулярной массы не имеет в аморфной области подвижных проходных цепей. В их отсутствие кристаллиты с более высокой толщиной ламелей относительно сверхвысокомолекулярного ПЭ соединяются друг с другом или натянутыми частями связующих молекул, или только межмолекулярными силами.

Исследование поведения реакторных композиций на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ в зависимости от содержания низкомолекулярной фракции с применением методов ДСК, РСА в широких углах и ДМА позволило получить результаты, качественно подтверждающие модификацию кристаллической и аморфной областей композиций при введении в сверхвысокомолекулярный ПЭ фракции низкомолекулярного ПЭВП реакторным методом.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № FFZE-2022-0009 (Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lafleur S., Berthoud R., Ensinek R., Cordier A., Cremer G.De., Philippaerts A., Bastiaansen K., Margossian T., Severn J.R.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2018. V. 56. № 15. P. 1645.
2. *Ronca S., Forte G., Ailianou A., Kornfield J.A., Rastogi S.* // *ACS Macro Lett.* 2012. V. 1. № 9. P. 1116.
3. *Gonzalez J., Rosales C., Gonzalez M., Leon N., Escalona R., Rojas H.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. № 26. P. 44996.
4. *Patel K., Chikkali S.H., Sivaram S.* // *Prog. Polym. Sci.* 2020. V. 109. P. 101290.
5. *Liang P., Chen Y., Ren C., Chen M., Jiang B., Wang J., Yang Y., Li W.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 45. P. 19964.

6. *Rastogi S., Spoelstra A.B., Goossens J.G.P., Lemstra P.J.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. P. 7880.
7. *Zuo J., Liu S., Zhao J.* // *Polym. Polym. Compos.* 015, V. 23. P. 59.
8. *Jaggi H.S., Satapathy B.K., Ray A.R.* // *J. Polym. Res.* 2014. V. 21. P. 1.
9. *Li Y., Wang Y., Bai L., Zhou H., Yang W., Yang M.-B.* // *J. Macromol. Sci. B.* 2011. V. 50. P. 37.
10. *Ferreira E.H.C., Fechine G.J.M.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. P. 49604.
11. *Krishnaswamy R.K., Yang, Q., Fernandez-Ballester, L., Kornfield, J.A.* // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 1693.
12. *Kessner U., Kaschta J., Stadler F.J., Le Duff C.S., Drooghaag X., Munstedt H.* // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 7341.
13. *Nazarov V.G., Stolyarov V.P., Doronin F.A., Evdokimov A.G., Rytikov G.O., Brevnov P.N., Zabolotnov A.S., Novokshonova L.A., Berlin A.A.* // *Polymer Science A.* 2019. V. 61. № 3. P. 325
14. *Kudinova O.I., Nezhnyi P.A., Grinev V.G., Ryvkina N.G., Krasheninnikov V.G., Berezkina N.G., Ladygina T.A., Novokshonova L.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2022. V. 16. № 4. P. 764.
15. *Bee S.L., Abdullah M.A.A., Bee S.T., Sin L.T., Rahmat A.R.* // *Progr. Polym. Sci.* 2018. V. 85. P. 57.
16. *Ruff M., Lang C., Paulik R.W.* // *Macromol. React. Eng.* 2013. V. 7. P. 328.
17. *Stürzel M., Mihan S., Mülhaupt R.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 3. P. 1398.
18. *Ushakova T.M., Starchak E.E., Krasheninnikov V.G., Grinev V.G., Ladygina T.A., Novokshonova L.A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. № 8. P. 40151.
19. *Ushakova T., Gostev S., Starchak E., Krasheninnikov V., Grynev V., Kudinova O., Novokshonova L.* // *Iran. Polym. J.* 2023. V. 32. № 5. P. 523.
20. *Stürzel M., Hees T., Enders M., Thomann Y., Blattmann H., Mülhaupt R.* // *Macromolecules*. 2016. V. 49. P. 8048.
21. *Moreno J. van Grieken R., Carrero A., Paredes B.* // *Polymer*. 2011. V. 52. P. 1891.
22. *Gostev S.S., Starchak E.E., Ushakova T.M., Grinev B.G., Krasheninnikov V.G., Gorenberg A.Ya., Vtyurina D.N., Ladygina T.A., Novokshonova L.A.* // *Polymer Science A.* 2023. V. 65. № 4. P.
23. *Ehrenstein G.W., Riedel G., Trawiel P.* // In *Book Thermal analysis of plastics*. Munich: Carl Hanser Verlag. 2004. P. 236.
24. *Bakshi A.K., Ghosh A.K.* // *Polym. Eng. Sci.* 2022. V. 62. P. 2335.
25. *Seguela R.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2005. V. 43. P. 1729.
26. *Ahmad M., Wahit M.U., Rafiq M., Kadir A., Dahlan K.Z.M., Jawaid M.* // *J. Polym. Eng.* 2013. V. 33. № 7. P. 599.
27. *Nittaa K.H., Tanaka A.* // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 1219.
28. *Lim K.L.K., Mohd Ishak Z.A., Ishiaku U.S., Fuad A.M.Y., Yusof A.H., Czigany T., Pukanszky B., Ogunniyi D.S.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 97. P. 413.
29. *Lucas A.A., Ambrósio J.D., Otaguro H., Costa L.C., Agnelli J.A.M.* // *Wear*. 2011. V. 270. P. 5.
30. *Ushakova T.M., Starchak E.E., Krasheninnikov V.G., Shcherbina M.A., Gostev S.S., Novokshonova L.A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2022. V. 139. № 16. P. 52000.
31. *Boscoletto A.B., Franco R., Scapin M., Tavan M.* // *Eur. Polym. J.* 1997. V. 33. P. 97.
32. *Diop M.F., Burghardt W.R., Torkelson J.M.* // *Polymer*. 2014. V. 55. P. 4948.
33. *Zhu Y., Chang L., Yu S.J.* // *Therm. Anal.* 1995. V. 45. P. 329.
34. *Egorov V., Marikhin V., Myasnikova L., Borisov A., Ivan'kova E., Ivanchev S.* // *Phys. Solid State*. 2019. V. 61. P. 1927.
35. *Puig C.C.* // *Polymer* 2001. V. 42. P. 6579.
36. *Cerrada M.L., Benavente R., Perez E.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2002. V. 203. № 4. P. 718.
37. *Roy S.K., Kyu T., Manley St.R.J.* // *Macromolecules*. 1988. V. 21. P. 1741.