

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИОЛЕФИНОВОЙ ФРАКЦИИ НА МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Е.Е. Старчак, Т.М. Ушакова, С.С. Гостев, В.Г. Гринев, В.Г. Крашенинников, Л.А. Новокшорова

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН), ул. Косыгина 4, Москва, Российская Федерация, 119991  
E-mail: star2004i341@rambler.ru, tmush2017@yandex.ru, gostev1992@bk.ru, vgg@siicm.ru, vkra@mail.ru, inov@chph.ras.ru

*Исследовано влияние структуры полимерной фракции на физико-механические свойства бимодальных реакторных полимерных композиций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Композиции включали 30 масс. % модифицирующих полимерных фракций. Это введенные в композиции непосредственно в синтезе линейный полиэтилен высокой плотности с молекулярной массой 160, 120 и 48 кг/моль и разветвленные сополимеры этилен/гексен-1 с содержанием гексена-1 6,3 и 8 мол.%. Методом ДСК изучены теплофизические свойства материалов. Присутствие линейных низкомолекулярных полиэтиленовых фракций с повышенной кристаллическостью (62–83%) в композициях со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом с низкой степенью кристаллическости (52.5%) приводит к резкому повышению содержания в материалах кристаллической фазы. Композиции с разветвленными сополимерными фракциями имеют более низкую степень кристаллическости (28.4 и 23%). Обнаружена корреляция между содержанием кристаллической фазы и величинами модуля упругости при растяжении реакторных композиций. Для композиций, включающих линейные низкомолекулярные полиэтилены, наблюдается резкое повышение этого показателя до 1100–1535 МПа относительно немодифицированного сверхвысокомолекулярного полиэтилена (733 МПа) с приближением к величинам, характерным для чистых полиэтиленов (1230–1670 МПа). Сополимерные фракции вызывают снижение модуля упругости до 151–345 МПа. Изученные композиции демонстрируют достаточно высокие прочностные свойства. Величины относительного удлинения при разрыве превышают эту характеристику немодифицированного сверхвысокомолекулярного полиэтилена ( $550 \pm 36\%$ ) и меняются в диапазоне от  $560 \pm 14$  до  $850 \pm 22\%$ . Введение модифицирующих полимерных фракций привело к появлению текучести композиций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена.*

**Ключевые слова:** сверхвысокомолекулярный полиэтилен, полимерные композиции, морфология, деформационно-прочностные свойства

## EFFECT OF THE POLYOLEFIN FRACTION STRUCTURE ON THE MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITIONS BASED ON ULTRAHIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE

E.E. Starchak, T.M. Ushakova, S.S. Gostev, V.G. Grinev, V.G. Krashe ninnikov, L.A. Novokshonova

Federal State Budgetary Institution of Science N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences (FRC CP RAS), Kosygin str. 4, Moscow, Russian Federation, 119991  
E-mail: star2004i341@rambler.ru, tmush2017@yandex.ru, gostev1992@bk.ru, vgg@siicm.ru, vkra@mail.ru, inov@chph.ras.ru

*The influence of the polymer fraction structure on the morphology, tensile properties and melt indexes of bimodal reactor polymer compositions based on ultrahigh molecular weight polyethylene has been investigated. The compositions included 30 wt.% of the modifying polymer*

*fractions. They are linear high density polyethylene with a molecular weight of 160, 110 and 48 kg/mol and branched ethylene/hexene-1 copolymers with the hexene-1 content of 6.3 and 8 mol.% introduced into compositions directly in the synthesis. The thermal properties of materials have been studied by the DSC method. The presence of highly crystalline (62-83%) linear low molecular weight polyethylene fractions in compositions with low crystalline ultrahigh molecular polyethylene (52.5%) leads to a sharp increase in the content of the crystalline phase in the materials. Compositions with branched polymer fractions have the lower degree of crystallinity (28.4 and 23%). A correlation was found between the content of the crystalline phase and the values of the elastic modulus of reactor compositions. There is a sharp increase in this indicator (1100 – 1535 MPa) relative to unmodified ultrahigh molecular weight polyethylene (733 MPa) for compositions including linear low molecular weight polyethylene with an approximation to the parameters for the neat polyethylenes (1230 – 1670 MPa). Branched copolymer fractions cause a decrease in the modulus of elasticity to 151 – 345 MPa. All the studied compositions demonstrate sufficiently high strength properties. The values of elongation at break exceeded this characteristic of unmodified ultrahigh molecular weight polyethylene ( $550 \pm 36\%$ ) and varied in the range from  $560 \pm 14$  to  $850 \pm 22\%$ . The introduction of modifying polymer fractions led to the appearance of fluidity of compositions based on ultrahigh molecular weight polyethylene.*

**Key words:** ultrahigh molecular weight polyethylene, polymer compositions, morphology, tensile properties

**Для цитирования:**

Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., С.С. Гостев, Гринев В.Г., Крашенинников В.Г., Новокшонова Л.А. Влияние структуры полиолефиновой фракции на морфологию и свойства полимерных композиций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 4. С. 19–22. DOI: 10.6060/R CJ.2023674.4.

**For citation:**

Starchak E.E., Ushakova T.M., Gostev S.S., Grinev V.G., Krasheninnikov V.G., Novokshonova L.A. Effect of the polyolefin fraction structure on the morphology and properties of polymer compositions based on ultrahigh molecular weight polyethylene. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 4. P. 19–22. DOI: 10.6060/R CJ.2023674.4.

ВВЕДЕНИЕ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является важным и перспективным конструкционным материалом [1–3]. Благодаря высокой молекулярной массе от 1 млн СВМПЭ обладает комплексом промышленно важных свойств (высокая прочность и стойкость к ударным нагрузкам, износостойкость, стойкость к воздействию агрессивных сред и др.) и может применяться в экстремальных условиях эксплуатации [1, 4]. Вследствие высокой молекулярной массы, этот полиолефин имеет высокую вязкость расплава и не может перерабатываться в изделия высокопроизводительными методами переработки. Повышение перерабатываемости и модификация механических свойств СВМПЭ достигается путем создания на его основе композиций с полиолефинами: линейным низкомолекулярным ПЭВП [5–7], разветвленными ПЭНП и сополимерами этилена с высшими  $\alpha$ -олефинами [8–11]. Эффективным является получение таких композиций непосредственно в процессах гомо- и сополимеризации этилена на металлорганических катализаторах [12–16]. Важной и

актуальной задачей, решение которой необходимо для получения на основе СВМПЭ новых полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными и технологическими свойствами, является изучение влияния структуры модифицирующих СВМПЭ полимерных фракций на физико-механические свойства реакторных полимерных композиций (РПК).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучены РПК на основе СВМПЭ с  $M_w=1000$  кг/моль, включающие 30 масс.% модифицирующих полимерных фракций (МПФ): ПЭВП с различной молекулярной массой 160 (ПЭ-160), 110 (ПЭ-110) и 48 (ПЭ-48) кг/моль и сополимеры этилен/гексен-1 (СЭГ) с различным содержанием гексена-1 6,3 (СЭГ-6) и 8 (СЭГ-8) мол.%. Композиции СВМПЭ/ПЭВП и СВМПЭ/СЭГ получены непосредственно в синтезе по методикам, описанным в [14, 16, 18] и [17] соответственно.

Эндотермы плавления полимеров регистрировали с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix, NETZSCH-Gerätebau GmbH. Образцы нагревали до

160 °С при скорости нагрева 10 °С мин<sup>-1</sup>, охлаждали при той же скорости до комнатной температуры и нагревали при 10°С мин<sup>-1</sup>. Для расчета степени кристалличности ( $\chi$ , %) образцов использовали величину энтальпии плавления идеального кристалла полиэтилена ( $\Delta H_0 = 293$  Дж г<sup>-1</sup>) [19]. Деформационно-прочностные свойства материалов определяли с применением универсальной испытательной машины “Instron 3365” при комнатной температуре в режиме одноосного растяжения образцов в соответствии с ГОСТ 11262 и ГОСТ 9550. Скорость деформации образцов при растяжении составляла 50 мм мин<sup>-1</sup>. Образцы в форме двухсторонних лопаток вырезали из пластин толщиной 0.4–0.6 мм, приготовленных в пресс-форме закрытого типа при 190 °С и давлении 10 МПа. Показатели текучести расплавов образцов измеряли на приборе ПРТ-5 при 190°С и нагрузках 5, 10.0 и 21.6 кг (ГОСТ 11645-2021).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены определенные методом ДСК (второе плавление) величины температуры плавления ( $T_{пл}$ ), энтальпии плавления ( $\Delta H$ ) и степени кристалличности ( $\chi$ ) композиций СВМПЭ/МПФ. Видно, что введение в полукристаллический СВМПЭ ( $\chi=52.5$  %) линейных полиэтиленов ПЭ-160 ( $\chi=62$  %), ПЭ-110 ( $\chi=66$  %) и ПЭ-48 ( $\chi=83$  %) с более высокой  $\chi$  приводит к увеличению доли кристаллической фазы в материале. Например, в композиции СВМПЭ с 30 масс.% ПЭ-48 доля кристаллической фазы составляет 74.6 % и приближается к  $\chi$  чистого ПЭ-48. Реакторные композиции на основе СВМПЭ и низкокристаллических разветвленных СЭГ-6 ( $\chi=21$  %) и СЭГ-8 ( $\chi=16$  %) характеризовались пониженным содержанием кристаллической фазы соответственно 28,4 и 23% (табл. 1).

Таблица 1

Данные ДСК для композиций СВМПЭ/МПФ

РПК	$T_{пл}$ , °С	$\Delta H$ , Дж/г	$\chi$ , %
СВМПЭ	136	154	52.5
СВМПЭ/ПЭ-160	135	210.0	74.6
СВМПЭ/ПЭ-110	133	175.7	60.0
СВМПЭ/ПЭ-48	133	189.5	64.7
СВМПЭ/СЭГ-6	135	83.2	28.4
СВМПЭ/СЭГ-8	134	67	23

Табл. 2 демонстрирует значения модуля упругости при растяжении ( $E_p$ ) СВМПЭ/МПФ, который является важной характеристикой полимерного материала, определяющей возможность его

применения в различных сферах. Величина  $E_p$  немодифицированного СВМПЭ относительно невысока и составляет 733 МПа. Композиции с низкомолекулярными высококристаллическими полиэтиленами характеризуются гораздо более высокими величинами  $E_p$  с приближением к значениям этой характеристики для чистых ПЭ-160, ПЭ-110 и ПЭ-48 (соответственно 1230, 1080 и 1670 МПа). Так,  $E_p$  для СВМПЭ/ПЭ-48 составил 1535 МПа, превышая аналогичную характеристику СВМПЭ более чем в два раза и приближаясь к  $E_p$  чистого ПЭ-48. Наличие в материалах низкокристаллических разветвленных СЭГ-6 и СЭГ-8 приводит к значительному снижению  $E_p$  до 345 и 151 МПа. Полученные данные свидетельствуют о влиянии кристалличности РПК на их поведение в области упругих деформаций.

МПФ из-за структурных особенностей значительно различаются по деформационно-прочностным характеристикам, что отражается на величинах предельной прочности при разрыве ( $\sigma_p$ ) и относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon_p$ ) СВМПЭ/МПФ.

Таблица 2

Деформационно-прочностные свойства СВМПЭ/МПФ

РПК	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$E$ , МПа
СВМПЭ	40 ±4	550±36	733
СВМПЭ/ПЭ-160	32±2	850±22	1100
СВМПЭ/ПЭ-110	31±3	640±45	960
СВМПЭ/ПЭ-48	21±1	150±70	1535
СВМПЭ/СЭГ-6	22±1	666±11	151
СВМПЭ/СЭГ-8	30±1	560±14	345

Композиции, содержащие ПЭ-160 и ПЭ-110, сочетают высокие значения  $\sigma_p$  (32±2 и 31±3 МПа) и хорошие пластические свойства, которыми обладают чистые ПЭ-160 ( $\epsilon_p=800\pm30$  %) и ПЭ-110 ( $\epsilon_p=940\pm89$  %). Величины  $\epsilon_p$  для СВМПЭ/ПЭ-160 и СВМПЭ/ПЭ-110 составляют соответственно 850±22 и 640±45% и превышают соответствующую характеристику СВМПЭ (550±36%). Введение в СВМПЭ неспособной к пластической деформации фракции ПЭ-48 ( $\epsilon_p=2.4\pm0.5$  %) вызывает снижение пластических свойств материала. Однако композиция СВМПЭ/ПЭ-48 за счет фракции СВМПЭ сохраняет способность к пластической деформации с  $\epsilon_p=150\pm70$ %. Композиции СВМПЭ/СЭГ-6 и

СВМПЭ/СЭГ-8 имеют достаточно высокие значения  $\sigma_p$  ( $22 \pm 1$  и  $30 \pm 1$  МПа), а по величинам  $\varepsilon_p$  ( $558 \pm 14$  и  $666 \pm 11\%$ ) не уступают немодифицированному СВМПЭ.

Установлено, что в отличие от немодифицированного СВМПЭ, который не течет при  $190^\circ\text{C}$  и нагрузке 21.6 кг, композиции, включающие СЭГ-6 и СЭГ-8, в тех же условиях обладают ПТР 0.05 и 1.15 г/10 мин. Причем СВМПЭ/СЭГ-8 течет и при нагрузке 10 кг с ПТР=0.05 г/10 мин. Низкомолекулярные полиэтиленовые фракции также облегчают переработку РПК. СВМПЭ/ПЭ-160, СВМПЭ/ПЭ-110 и СВМПЭ/ПЭ-48 текут при нагрузках 10 кг с ПТР от 0.52 до 0.62 г/10 мин. Наиболее способная к переработке композиция СВМПЭ/ПЭ-48 течет с ПТР=0.11 г/10 мин. при нагрузке 5 кг.

#### ВЫВОДЫ

Таким образом морфология, деформационно-прочностные и реологические характеристики РПК на основе СВМПЭ зависят от физико-механических свойств МПФ. Направленно регулируя структуру и молекулярную массу МПФ в процессе синтеза, можно получать материалы, выгодно сочетающие характеристики обеих полимерных фракций и обладающие повышенными относительно СВМПЭ механическими свойствами, а также способностью к переработке высокопроизводительными методами, такими как экструзия.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания № FFZE-2022-0009.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Patel K., Chikkali S.H., Sivarama S. Prog. Polym. Sci. 2020. V. 109. P. 101290–101319. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101290.
2. Tran H.Q, Brookhart M., Daugulis O.J. J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. N 15. P. 7198–7206. DOI: 10.1021/jacs.0c02045.
3. Antonov A.A., Bryliakov K.P. Eur. Polym. J. 2021. V. 142. P. 110162–110187. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.110162.
4. Liang P., Chen Y., Ren C., Chen M., Jiang B., Wang J., Yang Y., Li W. Efficient Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. N 45. P. 19964–19971. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c04097.
5. Lim K. L. K., 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. 413–425. DOI: 10.1002/app.21298.
6. Lucas A., Ambrósio J.D., Otaguro H., Costa L.C., Agnelli J.A.M. Wear. 2011. V. 270. P. 576–583. DOI: 10.1016/j.wear.2011.01.01.
7. Ahmad M., Wahit M. U., Kadir M. R. A., Dahlan K. Z. M., Jawaid M. J. Polym. Eng. 2013. V. 33. N 7. P. 599–614. DOI: 10.1515/polyeng-2012-0142.
8. Gonzalez J., Rosales C., Gonzalez M., Leon N., Escalona R., Rojas H. J Appl. Polym. Sci. 2017. V. 34. N 26. P. 44996–45008. DOI: 10.1002/APP.44996.
9. Ronca S., Forte G., Ailianou A., Kornfield J. A., Rastogi S. ACS Macro Lett. 2012. V. 1. P. 1116. DOI: 10.1021/mz300369x.
10. Chen Y., Zou H., Liang M., Liu P. J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 129. № 3. P. 945–953. DOI: 10.1002/app.38374.
11. Adhikari R., Godehardt R., Lebek W., Michler G. H. J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 103. P. 1887–1893. DOI: 10.1002/app.25405.
12. Lafleur S., Berthoud R., Ensinnck R., Cordier A., Cremer G.De., Philippaerts A., Bastiaansen K., Margossian T., Severn J.R. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2018. V. 56. N 15. P. 1645–1656. DOI: 10.1002/pola.29037.
13. Ruff M., Lang C., Paulik R.W. Macromol. React. Eng. 2013. V. 7. N 7. P. 328–343. DOI: 10.1002/mren.201200077.
14. Ushakova T.M., Starchak E.E., Krashennnikov V.G., Shcherbina M.A., Gostev S.S., Novokshonova L.A. J. Appl. Polym. Sci. 2022. V. 139. N 16. P. 52000–52011. DOI: 10.1002/app.52000.
15. Stürzel M., Mihan S., Mühlaupt R. Chem. Rev. 2016. V. 116. N 3. P. 1398–1433. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00310.
16. Ushakova T.M., Starchak E.E., Gostev S.S., Grinev V.G., Krashennnikov V.G., Gorenberg A.Ya., Novokshonova L.A. J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. N 38. P. 49121–49130. DOI: 10.1002/app.49121.
17. Ushakova T., Gostev S., Starchak E., Krashennnikov V., Grynev V., Kudinova O., Novokshonova L. Iran. Polym. J. 2023. V. 32. N 5. P. 523–531. DOI: 10.1007/s13726-023-01141-4.
18. Ushakova T.M., Starchak E.E., Krashennnikov V.G., Grinev V.G., Ladygina T.A., Novokshonova L.A. T.M. J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. N 8. P. 40151–40158. DOI: 10.1002/APP.401519.
19. Ehrenstein G.W., Riedel G., Trawiel P. Thermal analysis of plastics, Carl Hanser Verlag, Munich. 2004. P. 236. DOI: 10.3139/9783446434141.006.

*Поступила в редакцию 05.06.2023  
Принята к опубликованию 08.11.2023*

*Received 05.06.2023  
Accepted 08.11.2023*