

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1959

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ ЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ПОМОЩИ СМЕСЕЙ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ ТИТАНОМ

*К. А. Кочешков, В. А. Каргин, Т. В. Талалаева,
Т. И. Соголова, О. А. Палеев*

В последние годы большое внимание уделяется полимеризации газообразных непредельных углеводородов и, в особенности, полимеризации этилена в присутствии комплексов триэтилалюминия, а также других металлоорганических соединений с четыреххлористым титаном [1—7].

Поставив задачей изучение процесса полимеризации этилена в присутствии смеси металлоорганического соединения и четыреххлористого титана, мы стремились изучить влияние органического радикала металлоорганического соединения в этом процессе. Для этого были применены литийорганические соединения, как простейшие по строению из всех возможных и применимых металлоорганических соединений.

Литийорганические соединения алифатического ряда мы получали из хлористых алкилов и лития в среде гексана [8—10]. Ароматические литийорганические соединения получались по обменной реакции между соответствующими арилбромидами и этиллитием и содержали 8—10% бромистого лития. Всего нами исследовано в процессах полимеризации этилена 13 литийорганических соединений в смеси с четыреххлористым титаном (1 : 1).

Этилен, полученный дегидратацией спирта, очищали от следов кислорода, ацетальдегида и тщательно высушивали. Получение катализатора и полимеризацию вели в среде чистого гексана.

Используя различные литийорганические соединения, можно было убедиться, что продукты их взаимодействия с четыреххлористым титаном обладают различной катализитической активностью, что дает возможность проводить полимеризацию этилена в интервале температур от —20 до 60°; изменение температуры полимеризации в указанном интервале, по крайней мере по результатам проведенных опытов, не влияет на разветвленность цепи, что было установлено сравнением спектрограмм ИК-спектров поглощения полученных образцов. Полимеры обладают близкими значениями молекулярного веса, содержат почти одинаковое количество метильных групп, хотя и отличаются по механическим свойствам.

Тщательно отмытые и высущенные образцы полиэтилена исследовались различными методами. Рентгеноструктурный анализ показал их высокую кристалличность. Вискозиметрические определения молекулярного веса показали, что полимеры мало отличаются по молекулярному весу, который был порядка 300 000. Плотности полимеров, определенные поплавковым методом, составляли величину порядка 0,97 г/см³. Интересные результаты дало исследование термомеханических свойств полимеров этилена методом одноосного растяжения пленки (см. ниже). Для отдельных образцов полиэтилена были получены необычайно высокие величины необратимых удлинений — более 2000% (*n*-C₆H₁₁Li, *n*-C₁₂H₂₅Li и *n*-CH₃C₆H₄Li). Можно предположить, что механические свойства свя-

заны со структурой полимеров, которая в какой-то мере зависит от природы катализатора, т. е. радикала при литии.

Кроме того, нами были синтезированы и исследованы полимеры этилена, полученные при применении следующих металлоорганических катализаторов в смеси с четыреххлористым титаном: C_6H_5Na , C_2H_5MgCl , $(C_2H_5)_2Zn$, $(C_6H_5)_2Zn$, $(C_2H_5)_2Cd$, $(n-C_4H_9)_2Cd$, $(C_6H_5)_2Cd$.

Экспериментальная часть

Применяли стеклянную аппаратуру, в которой были предусмотрены предварительная продувка азотом, контроль над герметичностью, возможность регулирования скорости подачи этилена, контроль над полнотой поглощения и тщательное механическое перемешивание суспензии или раствора катализатора. Аппаратура позволяла варьировать температуру процесса, начиная с -80° и выше.

В реактор, наполовину заполненный сухим чистым гексаном, помещали взвесь или раствор литийорганического соединения (0,05—0,1 моль/л), охлаждали до -20° (кроме взвеси α -нафтиллития, с которой опыты проводили при комнатной температуре) и к ней медленно (по каплям) при активном перемешивании добавляли эквимолекулярное количество 5—20%-ного раствора четыреххлористого титана в гексане. Как правило, заметного выделения тепла не наблюдалось. Очень слабое выделение тепла наблюдалось в случаях применения C_2H_5Li , $n-C_4H_9Li$, $n-C_5H_{11}Li$ и C_6H_5Li .

От первых же капель четыреххлористого титана выпадал хлопьевидный осадок черно-коричневого цвета; раствор был слабо окрашен в тот же цвет. В случаях CH_2Li_2 , CH_3Li , $n-BrC_6H_4Li$ и C_5H_5Li осадок был светлого, серо-коричневого оттенка и в этих случаях полимеризация почти не шла, причем после нагревания до 50—60° наблюдалось лишь слабое потемнение и незначительная активация полимеризации. В случае 1,3,5-($CH_3)_3C_6H_2Li$ осадок имел темно-коричневый цвет, а раствор был ярко-малиновым. Скорость подачи этилена регулировали в соответствии с поглощением. В некоторых случаях скорость доходила до 5—7 л/час при объеме реактора 0,25 л. Температура полимеризации для всех исследованных литиевых катализаторов лежит в пределах -20 — 60° , однако для каждого катализатора была установлена оптимальная температура полимеризации.

Таблица 1

**Возможные вариации и оптимальные температуры полимеризации в зависимости от выбранных литийорганических катализаторов
(при соотношении $Li^* : Ti^{****} = 1 : 1$)**

Катализатор (металлоорганический компонент)	Температурный интервал, в котором возможна полимеризация, °C	Температура наиболее активного поглощения этилена, °C	Катализатор (металлоорганический компонент)	Температурный интервал, в котором возможна полимеризация, °C	Температура наиболее активного поглощения этилена, °C
CH_2Li_2	35—50	45	C_6H_5Li	15—45	30
CH_3Li	40—50	45	$n-CH_3C_6H_4Li$	20—40	32—33
C_2H_5Li	-20 —10	-5 —0	1,3,5-($CH_3)_3C_6H_2Li$	0—50	20—25
$n-C_4H_9Li$	18—35	25	$n-BrC_6H_4Li$	25—50	35
$n-C_5H_{11}Li$	-5 —40	28—30	$\alpha-C_{10}H_7Li$	30—60	52—54
$n-C_{12}H_{25}Li$	-20 —55	40	C_6H_5Li	43—46	45
$C_6H_5CH_2Li$	18—35	25			

Все полимеры высаживали метиловым спиртом, отмывали от неорганических примесей, особенно галогенидов, 2—5%-ной азотной кислотой, дистиллированной водой (во всех случаях прибавляли 20—25% спирта, повышающего смачиваемость полиэтилена) и тщательно высушивали в тер-

мостате при 80—100°. Отмытый полимер в большинстве случаев представлял собой белоснежный порошок, лишь в случаях применения *n*-CH₃C₆H₄Li, C₆H₅CH₂Li, α -C₁₀H₇Li и C₆H₅Li был слегка желтоватым; в последнем случае он представлял собой гранулы, составленные из параллельных ниточек, напоминающих древесные опилки. Проведенное в семи случаях двукратное переосаждение не изменило ни цвета, ни термомеханических свойств образцов полиэтилена.

Исследование полимеров этилена

Для исследования полученных образцов полиэтилена были применены структурные и механические методы анализа полимеров. Рентгеноструктурный анализ, проведенный с двумя крайними по температуре полимеризации образцами, показал их высокую кристалличность и не установил различия в разветвленности цепей полиэтилена в выбранных образцах. При помощи инфракрасной спектроскопии были исследованы все полученные образцы полиэтилена. Спектры поглощения указали на почти полную линейность цепи (содержание метильных ответвлений соответствовало приблизительно 0,1—0,3%). Сравнение спектрограмм указывает, что различия в разветвленности образцов полиэтилена почти нет. Следовательно, можно сделать заключение, что температура полимеризации этилена в интервале от —20 до 60° (по крайней мере по результатам наших опытов) не отражается на содержании метильных групп в цепи полимера этилена.

Наиболее чувствительным оказался метод одноосного растяжения полимерных пленок. Он позволил выяснить термомеханические свойства образцов полиэтилена. Для этого при 155—165° и давлении 80—90 атм прессовали пленки полиэтилена толщиной в пределах от 130 до 170 μ . Растяжение пленок производили на динамометре с термостатом [11—14]. В результате одноосного растяжения пленок были получены три характеристики полимера при заданной температуре. Изучение поведения исследовавшихся образцов полиэтилена в процессе деформации показало, что все они обладают высокими значениями начального сдвига (σ_p), разрывной прочностью (σ_{np}), большими удлинениями (см. табл. 2).

В табл. 2 приведены характеристики механических свойств синтезированных полимеров, испытанных при 22 и 60°.

Таблица 2

Катализатор (металлоорганический компонент)	Начальный сдвиг σ_p , kG/cm^2	Прочность σ_{np} , kG/cm^2	Удлинение, %
Испытания при 22°			
C ₂ H ₅ Li	190	278	520
C ₆ H ₅ Li	195	232	520
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ Li	170	190	400
α -C ₁₀ H ₇ Li	190	190	140
Испытания при 60°			
CH ₂ Li ₂	110	145	1400
CH ₃ Li	140	>185	>750
C ₂ H ₅ Li	120	175	940
<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	70	100	1800
<i>n</i> -C ₆ H ₁₁ Li	110	>150	>2200
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ Li	75	125	2000
C ₆ H ₅ CH ₂ Li	120	210	1250
C ₆ H ₅ Li	100	180	1600
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ Li	80	>172	>2200
1, 3, 5-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ Li	135	170	1520
<i>n</i> -BrC ₆ H ₄ Li	125	210	1700
α -C ₁₀ H ₇ Li	90	145	1240

Все образцы обладают комплексом свойств высококристаллических полимеров. Испытания были проведены при 22 и 60°, причем наибольшее раскрытие свойств полиэтилена происходит при 60°, что, по-видимому, объясняется большой кристалличностью и высоким молекулярным весом полученных образцов полиэтилена. Испытания при более низких температурах нецелесообразны, так как напряжение, необходимое для возникновения процесса рекристаллизации при низких температурах, часто равно или даже превышает прочность испытуемого образца, что приводит к разрушению образцов без заметных деформаций.

Выходы

1. Исследована полимеризация этилена в присутствии смесей 13 литийорганических соединений с четыреххлористым титаном (1 : 1).
2. Установлена различная активность применявшихся катализаторов.
3. Установлено, что все образцы полученных полимеров высококристалличны, обладают малой разветвленностью и почти не отличаются друг от друга по строению цепи.
4. Все образцы полиэтилена обладают высокими значениями начального сдвига (σ_p), высокой прочностью на разрыв (σ_{np}) и температурой размягчения 135—140°.
5. Отдельные образцы полиэтилена дали необычайно высокие величины удлинений (>2200%).
6. Различие механических свойств полученных полимеров позволяет предположить зависимость структуры полимера от природы радикала металлоорганического катализатора.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
27 XII 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ziegler, Bull. Soc. Chim., France, 1, 1953.
2. K. Ziegler, Angew. Chem., 67, 541, 1955.
3. K. Ziegler, Бельг. пат. 543913; 533362, 1954.
4. G. Natta, Atti Ac. Naz. Linc., 19, 397, 1955.
5. K. Ziegler, H. Martin, E. Holzkamp, H. Briel, Angew. Chem., 67, 426, 1955.
6. K. Ziegler, H. Martin, Makromol. Chem., 28/29, 186, 1956.
7. K. Ziegler, H. Martin, H. Briel, R. Köster, пат. ГДР 13539, 1957.
8. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Докл. АН СССР, 77, 621, 1951.
9. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 126, 290, 392.
10. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, ЖОХ, 23, 392, 1953.
11. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, 27, 1039, 1953.
12. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, 27, 1208, 1953.
13. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, 88, 867, 1953.
14. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, 29, 469, 1955.

HIGH MOLECULAR POLYMERS OF ETHYLENE OBTAINED WITH THE AID OF MIXTURES OF ORGANOLITHIUM COMPOUNDS WITH TITANIUM TETRACHLORIDE

K. A. Kocheshkov, V. A. Kargin, T. V. Talalaeva, T. I. Sogolova, O. A. Paleyev

Summary

A study has been made of the polymerization at normal pressure of ethylene in the presence of 13 organolithium compounds mixed with titanium tetrachloride in a 1 : 1 ratio, n-hexane being used as solvent. The catalysts were of varying activity, allowing the polymerization to be carried out within the limits of — 20 to 60° C.

With the aid of x-ray analysis and infrared spectra measurements it has been established that the polyethylenes obtained are highly crystalline, with very little chain branching, no significant difference in the degree of branching being observed between them.

The molecular weight of the polymers is of the order of 300 000 and the density 0.97 g/cm³.

Employing a thermomechanical method it has been shown that the ethylene polymers possess high yield and tensile strength values and a softening temperature of 135—140° C. Uncommonly high irreversible elongation values were obtained for some specimens: *n*-C₁₂H₁₅Li — 2000%, *n*-C₅H₁₁Li — 2200%, *n*-CH₃C₆H₄Li > 2200%. The difference in the mechanical properties of the polymers leads to the inference that their structure depends upon the nature of the organometallic catalyst radical.