

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1963

Том V

№ 6

541.64+678.742

О ПОЛИМЕРАХ ЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПОМОЩИ  
СМЕСЕЙ КАДМИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
С ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ ТИТАНОМ

*К. А. Кочешков, В. А. Каргин, Н. И. Шевердина,  
Т. И. Соголова, И. Е. Палеева, О. А. Палеев*

Различными исследователями неоднократно отмечалось влияние металлоорганического компонента в смешанном катализаторе типа Циглера — Натта на процесс и продукты полимеризации  $\alpha$ -олефинов [1—3, 11]. Нами в свое время было сообщено о применении кадмийорганических соединений в качестве компонентов смешанных катализаторов и исследованы свойства полимера этилена, полученного в присутствии катализатора на основе диэтилкадмия [2, 3]. Позже Бичам [4] описал в патенте полимеризацию этилена в присутствии диэтилкадмия и четыреххлористого титана в среде петролейного эфира под давлением 17—21 ат. В работах японских авторов [5, 6] диметилкадмий и диэтилкадмий использовались в качестве прямых катализаторов для полимеризации винилацетата, акрилонитрила, метилметакрилата, винилхлорида и стирола.

Нам представлялось интересным исследовать процесс полимеризации этилена на смешанных катализаторах (четыреххлористый титан — кадмийорганическое соединение). Предполагалось получить не только несколько отличные продукты полимеризации этилена [1], но и иные, варьирующиеся при выборе различных кадмийорганических соединений, условия полимеризационных процессов, для чего были взяты как чистые кадмийорганические соединения, так и диоксанаты некоторых из них. Исследование кадмийорганических соединений в качестве компонентов катализаторов типа Циглера — Натта проводили по методике, разработанной Шевердиной с сотрудниками [7].

В настоящей работе исследовано семь индивидуальных кадмийорганических соединений и два диоксаната на их основе. В качестве второго компонента применяли чистый четыреххлористый титан в соотношении  $C - Me : Ti Cl_4 = 1 : 1$ . Этилен тщательно высушивали. Получение катализатора и полимеризацию вели в среде чистого гексана, предварительно прокипяченного в токе этилена.

При наблюдении и исследовании процесса полимеризации этилена была отмечена различная каталитическая активность продуктов взаимодействия кадмийорганических соединений с четыреххлористым титаном, что выражалось в различных температурах наиболее активного поглощения этилена и в различных выходах чистого полимера этилена при пересчете на молекулу катализатора.

Применение диоксанатов кадмийорганических соединений в качестве компонентов катализатора показало, что присутствие эквимолекулярного количества диоксана, комплексно связанного с кадмийорганическим соединением, не препятствовало образованию катализитически активного комплекса с четыреххлористым титаном, что особенно показательно в случае

$(C_6H_5)_2Cd \cdot C_4H_8O_2$ , когда выход полимера был даже несколько больше, чем в случае  $(C_6H_5)_2Cd$ .

Для исследования полученных образцов полиэтилена был применен метод одноосного растяжения полимерных пленок, позволивший выяснить их механические свойства при различных температурах [8—10]. Полимеры обладают температурой размягчения  $130—135^\circ$ .

### Экспериментальная часть

Приготовление катализатора и полимеризацию вели в стеклянной аппаратуре, предусматривавшей предварительную продувку этиленом, контроль над герметичностью, возможность регулирования скорости подачи этилена, контроль над полнотой поглощения и тщательное механическое перемешивание содержимого реактора. Аппаратура позволяла варьировать температуру реакционной смеси от  $-80^\circ$  и выше и осуществлять продувку инертным газом. Таким образом, в предварительно заполненный чистым этиленом реактор вводили 300 мл сухого, чистого гексана, который кипятили в токе этилена для освобождения от растворенных газов. По охлаждении гексана до комнатной температуры в него вносили навеску кадмийорганического соединения (0,025—0,007 моль/л) и раствор, в случае алифатических, или взвесь, в случае ароматических соединений, охлаждали до  $-30^\circ$ . В охлажденную реакционную смесь добавляли медленно (по каплям) при активном перемешивании растворенную в гексане навеску четыреххлористого титана из расчета на одну связь С — Ме одна молекула  $TiCl_4$ .

От первых же капель четыреххлористого титана раствор приобретал желтую окраску, которая сохранялась до момента начала полимеризации этилена и заметно менялась с формированием хлопьевидного коричневого осадка вблизи температуры наиболее активного поглощения этилена. Исключение составляли диоксанаты, цвет раствора которых менялся незначительно, осадок же приобретал светло-коричневый цвет.

Как можно было убедиться, присутствие комплексно связанного диоксана в металлоорганическом компоненте катализатора не препятствовало образованию катализически активного комплекса, а также полимеризации этилена на нем, что особенно ярко отмечалось в случае диоксаната дифенилкадмия.

При приготовлении катализатора, осуществлявшемся ниже температуры начала полимеризации, очень слабое выделение тепла наблюдалось лишь в случае растворов алифатических кадмийорганических катализаторов. В момент начала полимеризации слабое выделение тепла отмечалось, как правило, во всех случаях. Активный процесс полимеризации обычно прекращался в течение 30—50 мин. с момента начала поглощения этилена. Однако этилен подавали в реактор до полного прекращения процесса полимеризации (10—12 час.), что дало возможность судить об активности катализатора (выход чистого сухого полимерного продукта в граммах на 1 моль кадмийорганического соединения, см. табл. 1).

Для выделения чистого полиэтилена реакционную смесь разлагали метиловым спиртом. Полимер промывали 2—5% -ной азотной кислотой и дистиллированной водой до отсутствия реакции на ион галоида, затем тщательно высушивали при  $90—100^\circ$ . Чистый полимер представлял собой белый порошок и лишь в случае применения диоксаната дифенилкадмия имел слабый кремовый оттенок.

При сравнении полимеризационных процессов на дифенилкадмииевом и фенилкадмийодидном катализаторах можно было убедиться в большом их сходстве, однако выход чистого полиэтилена в последнем случае вдвое меньше. Это указывает на равноточность одинаковых радикалов в металлоорганическом компоненте катализатора и на существенную роль числа радикалов.

Таблица 1  
Некоторые характеристики активности катализаторов  
(Соотношение С — Ме :  $TiCl_4 = 1 : 1$ )

Металлоорганический компонент катализатора	Температура наиболее активного поглощения этилена, $^\circ\text{C}$	Выход полиэтилена, г/моль (по металлоорганическому компоненту катализатора)	Металлоорганический компонент катализатора	Температура наиболее активного поглощения этилена, $^\circ\text{C}$	Выход полиэтилена, г/моль (по металлоорганическому компоненту катализатора)
$(CH_3)_2Cd$	-10—0	670	$(C_6H_5)_2Cd \cdot C_4H_8O_2$	20—25	1480
$(C_2H_5)_2Cd$	25—35	660	$(n-C_6H_5)_2Cd$	-10—0	10400
$(\mu-C_4H_9)_2Cd$	15—20	4400	$(o-C_6H_5)_2Cd$	20—30	1600
$(C_6H_5)_2Cd$	20—30	860	$(o-C_6H_5)_2Cd \cdot C_4H_8O_2$	30—40	780
$C_6H_5CdI$	20—30	460			

Исследование механических свойств полимеров этилена. Для исследования полученных образцов полиэтилена применяли метод одноосного растяжения полимерных

пленок на маятниковом динамометре с термостатированием, подробно описанном ранее Каргиним и Соголовой [8, 9], что позволило изучить механические свойства полученных полимеров.

Для этого готовили пленки прессованием при 180—185° и давлении 90—100 ат. Пленки охлаждали под давлением до 50—60° в течение получаса, после чего из них вырубали специальные образцы для испытания. Толщина образцов колебалась от 140 до 180 мк, ширина 1,5 мм, длина 5 мм. Растворение проводили во всех случаях с постоянной скоростью 30 мм/мин. Образцы испытывали при 20 и 60°.

Данные испытаний, приведенные в табл. 2, позволяют видеть, что все полученные полимеры этилена обладают высокими значениями напряжения рекристаллизации ( $\sigma_p$ ), разрывной прочности ( $\sigma_{pr}$ ) и достаточно большими удлинениями, характерными для полиэтилена низкого давления, получаемого с помощью смешанных катализаторов (черный хлористый титан — металлоорганическое соединение).

Таблица 2  
Результаты механических испытаний

Металлоорганический компонент катализатора	Напряжение рекристаллизации $\sigma_p$ , кГ/см <sup>2</sup>	Прочность $\sigma_{pr}$ , кГ/см <sup>2</sup>	Удлинение, %
При 20°			
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cd	200	200	20
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cd	240	305	500
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Cd	180	230	620
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cd	200	300	550
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CdI	235	260	300
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cd · C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	300	300	20
(n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cd	200	280	690
(o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cd	220	310	620
(o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cd · C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	220	240	450
При 60°			
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cd	70	75	800
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cd	130	220	850
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Cd	110	185	1500
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cd	110	250	1700
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CdI	110	255	1450
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cd · C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	100	170	1600
(n-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cd	130	200	1700
(o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cd	120	170	1150
(o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cd · C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	130	190	850

### Выводы

1. Кадмийорганические соединения способны быть компонентами смешанных катализаторов типа Циглера — Натта для полимеризации этилена, но обладают различной катализитической активностью.

2. Наиболее эффективными являются (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Cd и (n-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cd; последний дает выход полиэтилена, обладающего хорошими механическими свойствами, близкий к промышленному.

3. В случае диоксанатов кадмийорганических соединений можно отметить, что присутствие эквимолекулярного количества комплексно связанного с кадмийорганическим соединением диоксана не является препятствием для полимеризации этилена.

4. При сравнении катализаторов на основе (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cd и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CdI можно сделать вывод, что в процессе полимеризации этилена принимают участие оба органических радикала металлоорганического соединения.

5. Все полученные и испытанные образцы полиэтилена обладают достаточно высокими значениями напряжения рекристаллизации ( $\sigma_p$ ), прочности на разрыв ( $\sigma_{pr}$ ), высокими удлинениями и температурой размягчения (130—135°), характерными для полиэтилена низкого давления.

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, Chimica e industria, **40**, 183, 1958.
2. Р. А. Коцешков, В. А. Каргин, О. А. Палеев, Т. В. Талалаева, Т. И. Соголова, International High-Polymer Conference, Nottingham, England, 21—24 July, 1958.
3. Р. А. Коцешков, В. А. Каргин, Т. В. Талалаева, Т. И. Соголова, О. А. Палеев, Высокомолек. соед., **1**, 152, 1959; J. Polymer Sci., **34**, 121, 1959.
4. Н. Веаушамп, А. Л. Раум, Англ. пат. 800873, 1958; РЖХим, 1960, № 8, 3004II.
5. J. Furukawa, T. Tsuruta, T. Fueno, J. Polymer Sci., **28**, 234, 1958.
6. K. Fujii, T. Eguchi, J. Ukida, M. Matsumoto, Chem. High Polymers, **16**, 516, 1959; РЖХим, 1960, № 11, 45397.
7. Н. И. Шевердина, И. Е. Палеева, Е. Д. Делинская, Р. А. Коцешков, Докл. АН СССР, **143**, 1123, 1962.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, **88**, 367, 1953.
9. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **27**, 1039, 1208, 1325, 1953; **29**, 469, 1955.
10. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, **24**, 785, 1955.
11. Бельг. пат. 554685, 1960; РЖХим, 1961, 12П127.

---

## POLYMERS OF ETHYLENE PREPARED WITH THE AID OF ORGANOCADMIUM — TITANIUM TETRACHLORIDE MIXTURES

*K. A. Kocheshkov, V. A. Kargin, N. I. Sheverdina, T. I. Sogolova,  
I. E. Paleeva, O. A. Paleev*

### Summary

A study has been made of the polymerization of ethylene under atmospheric pressure in the presence of seven individual organocadmium compounds and two of their dioxanates in a mixture with titanium tetrachloride C — Me : TiCl<sub>4</sub> ratio 1 : 1 in n-hexane medium. The most efficient proved to be catalysts on the basis of (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Cd and (p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cd. The presence of an equimolecular amount of dioxane complexated with the organocadmium compounds does not interfere with the formation of a catalytically active complex (as illustrated on diphenylcadmium and di-o-tolylcadmium dioxanates). A comparison of the catalysts based on diphenylcadmium and phenylcadmium iodide revealed the equivalency of the same radicals in the organometallic component of the catalyst and to the essential role played by their number. Thermomechanical studies of the polyethylene specimens obtained were carried out. The polymers possess sufficiently high values of recrystallization stress, tensile strength and stretch. The softening point lies within the limits of 130—135°. In this way one can by proper selection of the organometallic component vary not only the polymerization conditions and yield, but also to a certain extent some of the mechanical properties of the polymeric product.