

УДК 541.64:553.612

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕН-КАОЛИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Мешкова И. Н., Ушакова Т. М., Дубникова И. Л.,
Казаков Ю. М., Шашкова Е. А., Руднева Н. М.,
Портная Н. Х., Корниенко Г. Н., Сергеев В. И.,
Петросян А. И., Махинько А. И., Дьячковский Ф. С.

Изучены кинетические закономерности процесса полимеризационного наполнения ПЭ при использовании в качестве наполнителя каолина, активированного ванадиевыми катализаторами. Показано, что при полимеризации этилена в присутствии катализаторов VOCl_3 (VCl_4 , VO(OEt)_3) – каолин: AlEt_2Cl образуется сверхвысокомолекулярный ПЭ с $M \geq 10^6$. Наполнитель не влияет на характер ММР полиэтилена. Исследованы физико-механические свойства композиций.

Полимеризационное наполнение – перспективный метод создания качественно новых полимерных материалов [1–4]. Одно из наиболее явных преимуществ этого метода заключается в том, что он позволяет получать высоконаполненные композиции на основе полимеров со сверхвысокомолекулярной массой. Такие полимеры при плавлении не переходят в вязкотекучее состояние [5]. Из-за высокой вязкости расплава наполнение их минеральными наполнителями не может быть осуществлено смесевым методом.

Цель настоящей работы – изучение закономерностей жидкофазного процесса получения полимеризационно наполненного сверхвысокомолекулярного ПЭ.

Наполнителем служил каолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), активированный ванадиевыми катализаторами. Активация поверхности наполнителя осуществлялась в процессе формирования катализитического комплекса. В результате взаимодействия компонентов катализатора в присутствии каолина наряду с закрепленными активными центрами могли возникать центры, которые ведут полимеризацию с образованием полимера, свободного от наполнителя. В целом жидкофазный процесс полимеризационного наполнения не отличался от промышленного способа полимеризации этилена при низком давлении.

Кроме кинетики полимеризации этилена в присутствии наполнителя изучали влияние степени наполнения и молекулярно-массовых характеристик ПЭ, условий термообработки наполнителя на физико-механические свойства полученных полиэтилен-каолиновых композиций (ПЭКК).

Синтез ПЭКК проводили в среде n -гептана. Для активации наполнителя использовали соединения ванадия – VOCl_3 , VCl_4 , VO(OEt)_3 . Ванадийокситрихлорид получали из V_2O_5 и SOCl_2 [6] (т. кип. VOCl_3 18,5°, давление 0,5 мм рт. ст.); VCl_4 – хлорированием металлического ванадия [6] (т. кип. 148,4°); VO(OEt)_3 синтезировали из VOCl_3 и этилового спирта в присутствии аммиака (т. кип. 53,5°, давление 6 мм рт. ст.). Характеристики алюминийалкилов, этилена и n -гептана были такими же, как в работах [7–9].

Для наполнения ПЭ применяли каолин сухого обогащения (ТУ-21-25-194-76) Глуховецкого месторождения, не подвергшийся термической обработке и прокаленный при 200, 400 и 600°. Содержание поверхностной влаги в исходном каолине, определенное по методу Фишера, составляло 0,73 вес.%, в прокаленном при 200° – 0,47–0,4 вес.%, а при 400 и 600° – 0,36 и 0,32 вес.%.

Гранулометрический состав частиц исходного каолина: >20 мкм – 0,8, <5 мкм – 93, <10 мкм – 98 вес.%.

Кроме термообработки осуществлялась дополнительная дегидратация каолина с помощью алюминийорганических соединений (АОС) [10].

Порядок подачи реагентов был следующий: в реактор засыпали наполнитель, систему откачивали до 10^{-2} – 10^{-3} мм рт. ст.; вводили растворитель, а затем раствор АОС в количестве, необходимом для полного удаления влаги с поверхности наполнителя. За ходом взаимодействия между АОС и водой наполнителя следили по выделению газообразных продуктов реакции. Подачу АОС прекращали после установления постоянного давления в реакторе. Газообразные продукты гидролиза АОС удаляли из реактора, затем вводили ванадиевый компонент. Формирование катализитического комплекса происходило в течение двух-трех минут при комнатной температуре.

При заданной температуре полимеризации в систему подавали мономер. Концентрацию мономера в ходе реакции поддерживали постоянной.

После окончания полимеризации устанавливали степень наполнения ПЭ по потере веса при выкигании полимера из ПЭКК. ММ полистилен определяли вискозиметрическим методом в декалине при 135° после удаления из него наполнителя путем обработки ПЭКК плавиковой кислотой. \bar{M}_v рассчитывали по формуле $[\eta] = 4,6 \cdot 10^{-4} M_v^{0,73}$ [11].

Кривые ММР снимали методом температурного фракционирования полимеров на приборе ТОП-1 [12]. Метод [12] был специально модифицирован для работы со сверхвысокомолекулярным ПЭ. Структуру ПЭ устанавливали с помощью ИК-спектров и рентгенографическим методом.

Для получения деформационно-прочностных характеристик ПЭКК методом горячего прессования при 190° и давлении 20 МПа из наполненного ПЭ изготавливали пластины толщиной 0,3–0,4 и 1,5–2 мм. Испытание образцов на растяжение проводили на универсальной испытательной машине «Инстрон-1122» при комнатной температуре и скорости деформации $v_d = 0,67$ и 1 мин⁻¹. Модуль упругости оценивали из деформационно-прочностных кривых наполненного ПЭ.

Кинетику полимеризации этилена в присутствии каолина, активированного ванадиевыми катализаторами, исследовали в широком интервале концентраций мономера $P_{C_2H_4} = 0,17$ – $3,5$ атм), температуре 50 – 80° и при различных концентрациях ванадиевого компонента и АОС. Изучали влияние условий полимеризации и природы АОС на активность и стабильность каталитических систем VX_n – каолин : АОС, макромолекулярно-массовые характеристики ПЭ, образующегося в процессе полимеризационного наполнения. Из АОС использовали $AlEt_2Cl$ и алюминийалкилы, не содержащие хлор – $AlEt_3$, $Al(изо-Bu)_3$, $Al(изо-Bu)_2H$, $Al_2O(изо-Bu)_4$. Для удобства сравнения скоростные кривые полимеризации даны в координатах эффективная константа скорости ($k_{\text{эфф}}$, л/мин·гМе) – время,

$$k_{\text{эфф}} = \frac{w}{c_M Q_{\text{Me}}} = k_p \alpha,$$

где w – скорость полимеризации, моль/мин, c_M – концентрация мономера, моль/л; Q_{Me} – количество грамм переходного металла Ме, введенное в систему; k_p – константа скорости реакции роста цепи; α – число активных центров на 1 г Ме.

Из литературы известно, что вода, удерживаемая на поверхности дисперсных наполнителей, находится в адсорбированном состоянии. Процесс дегидратации каолина до 200° обратим [13]. Повышение температуры прокаливания наполнителя до 400 – 500° вызывает резкую потерю воды вследствие дегидроксилирования поверхности наполнителя. При 600° и выше происходит разрушение кристаллической решетки каолина и переход его в метакаолинит [14].

В результате обработки АОС удаляется только поверхностная вода наполнителя и не затрагивается вода, входящая в структуру его частиц [15]. Поэтому при изучении полимеризации этилена в присутствии каолина необходимо было прежде всего установить, влияет ли структурная вода наполнителя на процесс активации его ванадиевыми катализаторами и каталитическую активность образующейся системы. С этой целью были получены кинетические кривые полимеризации этилена в присутствии «сырого» каолина, обработанного АОС, и каолина, прокаленного при 200 и 600° , а затем подвергнутого обработке алюминийалкилом. Как видно из рис. 1, при проведении дегидратации наполнителя с помощью АОС предварительная термическая осушка наполнителя практически не влияет на активность катализатора, используемого в процессе полимеризационного наполнения. Вода, заключенная в объеме частиц каолина, по-видимому, не взаимодействует с компонентами каталитической системы. При использовании непрекаленного каолина из-за более высокого содержания поверхностной воды для дегидратации наполнителя требуется лишь большее количество алюминийорганического соединения.

На рис. 2 сопоставляются кинетические кривые полимеризации этилена с катализаторами $VOCl_3$ – каолин: $AlEt_2Cl$, $TiCl_4$ – каолин: $AlEt_2Cl$

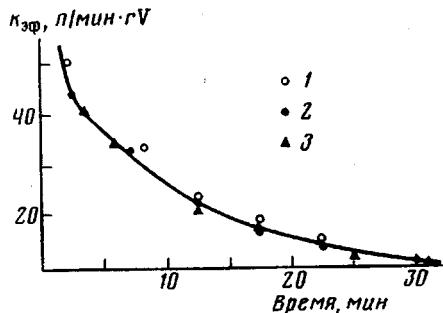


Рис. 1

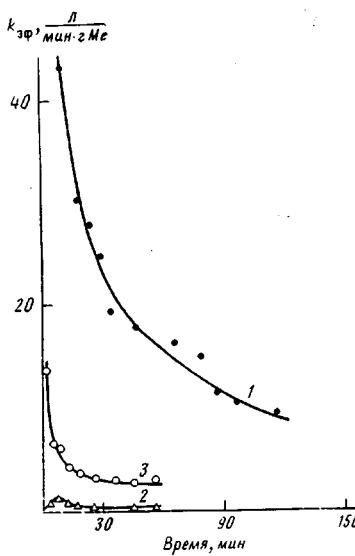


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость эффективной константы скорости полимеризации этилена от времени на катализаторе VOCl_3 - каолин: AlEt_2Cl с использованием каолина, подвергнутого температурной обработке (70° , $P_{\text{C}_2\text{H}_4}=0,35$ МПа, $[\text{VOCl}_3]=1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л); мольное отношение $\text{Al} : \text{V}=83$ (1), 58 (2), 50 (3); 1 - непрекаленный каолин; 2 - температура термообработки каолина 400, 3 - 600°

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации этилена на катализаторе MeX_n - каолин: AlEt_2Cl (70° , $P_{\text{C}_2\text{H}_4}=0,35$ МПа): 1 - VOCl_3 - каолин: AlEt_2Cl , $[\text{VOCl}_3]=0,2$, $[\text{AlEt}_2\text{Cl}]=0,9$ вес.%; 2 - TiCl_4 - каолин: AlEt_2Cl , $[\text{TiCl}_4]=0,8$, $[\text{AlEt}_2\text{Cl}]=0,9$ вес.%; 3 - TiCl_4 - каолин: $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{AlEt}_2\text{Cl}$, $[\text{TiCl}_4]=0,8$, $[\text{AlEt}_2\text{Cl}]=3,5$ вес.%

и TiCl_4 - каолин: $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{AlEt}_2\text{Cl}$. Как видно, активность системы VOCl_3 - каолин: AlEt_2Cl выше, чем у системы TiCl_4 - каолин: AlEt_2Cl . При 70° начальная величина $k_{3\phi}$ для ванадиевого катализатора 60 л/мин·г·В, а в случае титановой системы - $k_{3\phi \max}=1$ л/мин·г·Ти. Введение в титановую систему дополнительного количества AlEt_2Cl для образования каталитического комплекса позволило увеличить скорость полимеризации. Однако и в этом случае катализатор TiCl_4 - каолин: $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{AlEt}_2\text{Cl}$ по активности не достигает уровня катализатора на основе VOCl_3 .

Наряду с ванадийокситрихлоридом для получения полимеризационно наполненного ПЭ использовали и другие соединения ванадия высшей валентности. Установлено, что VCl_4 и VO(OEt)_3 , так же как VOCl_3 , в присутствии каолина, обработанного АОС, образуют эффективные катализаторы полимеризации этилена (рис. 3). С VOCl_3 и VCl_4 процесс полимеризации носит нестационарный характер. Система на основе триэтокси-ванадата активна только с хлорсодержащим АОС, когда мольное отношение $\text{Al} : \text{V} \geq 10$. При избытке AlEt_2Cl полимеризация на катализаторе VO(OEt)_3 - каолин: $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{AlEt}_2\text{Cl}$ протекает с постоянной скоростью. В табл. 1 приведены экспериментальные данные, характеризующие расход компонентов титановых и ванадиевых катализаторов и выход ПЭ в процессе синтеза ПЭКК. Эти результаты получены для различных АОС. Из рассмотрения данных табл. 1 следует, что в интервале температур 50–70° выход ПЭ за 1 ч полимеризации в зависимости от используемого алюминийалкила в случае ванадиевых катализаторов меняется от 3 до 8 кг ПЭ/г·В·атм·ч, расход компонентов по отношению к наполнителю составляет: VOCl_3 – 0,07–0,2 вес.%, АОС – от 0,6 до 2 вес.%, тогда, как в титановых системах расход TiCl_4 – 0,8–2 вес.%, а АОС – от 2,5 до 6 вес.%.

Применение ванадиевых соединений (VOCl_3 , VCl_4) в жидкофазном процессе полимеризационного наполнения позволяет в условиях, близких к условиям синтеза ПЭВП в промышленности (70 – 80° , давление этилена 2–3 атм), получать ПЭКК со степенью наполнения 30 вес.% за 15–20 мин, а 50 вес.% композиции – менее чем за 10 мин.

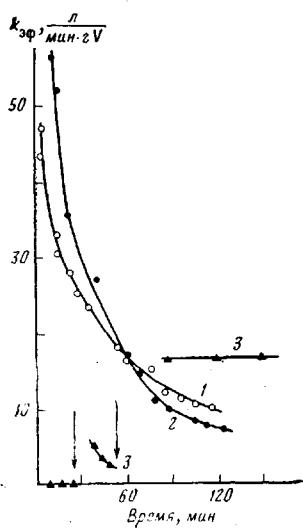


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации этилена на катализаторах, содержащих различные соединения ванадия (50° , $P_{C_2H_4}=0,016$ МПа): 1 – $VOCl_3$ – каолин : $: AlEt_2Cl$, $[VOCl_3]=5,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, мольное отношение $Al:V=11,6$; 2 – VCl_4 – каолин : $AlEt_2Cl$, $[VCl_4]=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, мольное отношение $Al:V=11,9$; 3 – $VO(OEt)_3$ – каолин : $AlEt_2Cl$ – $AlEt_2Cl$, $[VO(OEt)_3]=4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, мольное отношение $Al:V=5,7$; 7,4 и 11. Стрелками показано время введения $AlEt_2Cl$

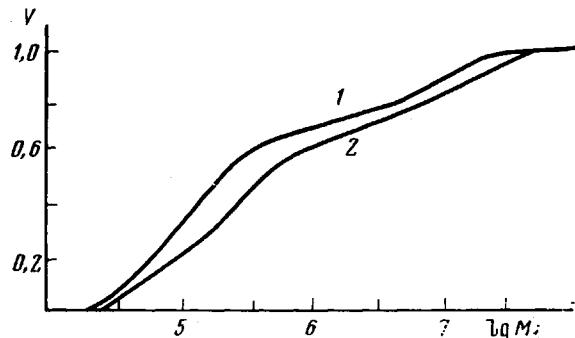


Рис. 4

Рис. 4. Кривые MMP полиэтилена (1) и ПЭКК (2), полученных на катализаторе $VOCl_3 - AlEt_2Cl$

В результате уменьшения расхода компонентов катализатора при переходе от титановых к ванадиевым системам и замены алюминийалкилхлоридов на несодержащие хлор АОС количество хлора, вводимое в реакционную зону в процессе полимеризационного наполнения, снижается более чем в 10 раз. Соответственно заметно уменьшается концентрация «активного» хлора в композитах. Согласно полученным данным, количество хлора, выделяющегося при переработке ПЭКК, синтезированных с ванадиевыми катализаторами, составляет 100–20 ppm.

В процессе полимеризации этилена в присутствии каолина, активированного ванадиевым катализатором, образуется сверхвысокомолекулярный ПЭ с $M \geq 10^6$. Проведено сопоставление функций MMP полиэтиленовой матрицы ПЭКК и ПЭ, полученного на катализаторе $VOCl_3 - AlEt_2Cl$ (рис. 4 и табл. 2). Анализируя эти данные, можно сказать, что наполнитель

Таблица 1

Каталитическая активность систем $MeX_n -$ каолин : АОС

MeX_n	Количество MeX_n , вес. % от каолина	АОС	Количество АОС, вес. % от каолина	T°	Выход ПЭ, кг ПЭ / V·атм·ч
$TiCl_4$	0,8	$AlEt_2Cl$	2,4	70	0,28
	2,3	$AlEt_2Cl$	1,4	70	0,04
$VOCl_3$	0,07	$AlEt_2Cl$	2,4	70	2
	0,2	$AlEt_2Cl$	0,9	70	3,3
VCl_4 $VO(OEt)_3$	0,2	$AlEt_2Cl$	1,5	70	4,8
	0,2	$AlEt_2Cl$	1,4	70	2,1
$VOCl_3$	0,2	$AlEt_2Cl$	0,9	50	5,5
	0,16	$AlEt_3$	1,4	50	5,2
	0,2	$Al(iso-Bu)_3$	0,9	50	6,6
	0,2	$Al(iso-Bu)_2H$	2	50	3
	0,2	$Al_2O(iso-Bu)_4$	5	70	0,24

тель не влияет на характер кривой ММР полиэтилена. При этом в ПЭ из ПЭКК доля низкомолекулярной фракции ($M \leq 10^5$) ниже, а фракции с $M \geq 10^6$ выше, чем в ПЭ.

Что касается сравнения ММР образцов ПЭ, полученных на системах VOCl_3 — каолин: AlEt_2Cl и TiCl_4 — каолин: $\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{AlEt}_2\text{Cl}$, то здесь отчетливо видно, что полимерная матрица ванадиевого композита характеризуется более высоким содержанием высокомолекулярной фракции и имеет меньше низкомолекулярного продукта.

Важным показателем качества наполненного ПЭ, полученного на ванадиевом катализаторе, является низкое содержание в нем низкомолекулярных восков. Анализ показал, что воск в ПЭКК составляет 1,6–2,2 вес.% по отношению к композиту и 2–3 вес.% от полимерной матрицы.

ПЭ, выделенный из ПЭКК, имеет линейное строение (степень разветвленности, согласно ИК-спектрам, менее 0,5 CH_3 групп/1000 С). Содержание кристаллической фазы в наполненном ПЭ, определенное рентгенографическим методом в присутствии наполнителя (каолина), 62–64%, а в ПЭ, отмытом от каолина, 52–58%.

Следствием линейного строения и высокой ММ полиэтиленовой матрицы являются хорошие деформационно-прочностные характеристики ПЭКК. На рис. 5 и в табл. 3 представлены зависимости σ_t , σ_p и ε_p ПЭКК от степени наполнения ПЭ. Эти данные относятся к композитам на основе ПЭ с $\bar{M}_v = 1,3 \cdot 10^6 - 3,5 \cdot 10^6$, полученным с непрокаленным каолином и каолином, прогретым в токе азота при 200°. С увеличением степени наполнения ПЭ каолином снижаются σ_t и предельные деформационно-прочностные показатели композитов — σ_p и ε_p . По сравнению с ПЭ-матрицей свойства ПЭКК со степенью наполнения 65 вес.% меняются: σ_p от 45,0 до 18,0 МПа, ε_p от 400–450 до 50%. При этом более чем в 3 раза возрастает модуль упругости композита при растяжении (рис. 6).

Повышение ММ полиэтилена от $1,3 \cdot 10^6$ до $3,5 \cdot 10^6$ практически не влияет на значения σ_p и ε_p ПЭКК (табл. 3).

Более существенные изменения в свойствах композитов наблюдается у ПЭКК, полученных с каолином, подвергавшемся термической обработке при различных температурах. Установлено, что деформационно-проч-

Таблица 2
Параметры ММР полиэтилена и полиэтиленовой матрицы ПЭКК

Катализатор	Условия синтеза ПЭ	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_v^* \cdot 10^{-3}$	Содержание фракций, %	
						$M < 10^5$	$M > 10^6$
$\text{VOCl}_3 - \text{AlEt}_2\text{Cl}$	Al : V=8,5 (70°)	2890	99	29	2950	35	30
VOCl_3 — каолин :	Al : V=9 (85°)	4800	140	34	2630	24	36
$\text{: AlEt}_2\text{Cl}$							
TiCl_4 — каолин :	AlEt ₂ Cl : Ti=3 (70°)	680	81	8,5	900	45	21
$\text{AlEt}_2\text{Cl} - \text{AlEt}_2\text{Cl}$							

* Декалин, 135°.

Таблица 3

Влияние ММ полиэтилена на деформационно-прочностные характеристики ПЭКК

Степень наполнения, вес.%	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$	σ_p , МПа	ε_p , %	Степень наполнения, вес.%	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$	σ_p , МПа	ε_p , %
27,5	13,5	1,3	31,9	273	39,2	20	2,26	27,6	213
25,4	16,2	1,67	30,5	238	42,8	20,3	2,3	26,4	234
23	22,5	2,68	30,7	238	39,3	27,1	3,5	26,2	193

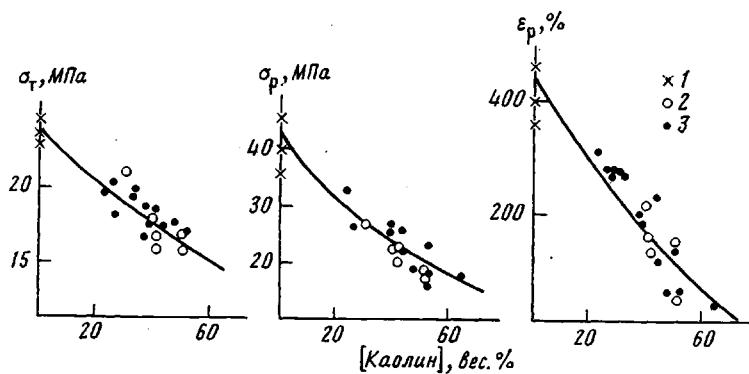


Рис. 5

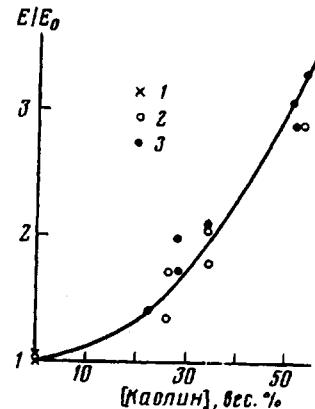


Рис. 6

Рис. 5. Изменение деформационно-прочностных характеристик ПЭКК в зависимости от содержания каолина: 1 – ПЭ ($\bar{M}_t = (1,7-3,5) \cdot 10^6$; 2 и 3 – ПЭКК. Здесь и на рис. 6: 2 – каолин без термообработки, 3 – температура термообработки каолина 200°

Рис. 6. Изменение относительной величины модуля упругости ПЭКК при растяжении в зависимости от содержания каолина: 1 – ПЭ, $\bar{M}_v = (1,7-3,5) \cdot 10^6$; 2 и 3 – ПЭКК

ностные характеристики ПЭКК с непрокаленным каолином и с каолином, прогретым в токе азота при 200°, имеют близкие значения. Структурные изменения, происходящие в наполнителе в процессе его дегидратации при более высоких температурах ($\geq 400^\circ$), проявляются в свойствах ПЭКК. Композиты на непрокаленных глинах до более высоких степеней наполнения сохраняют хорошие деформационно-прочностные показатели в отличие от ПЭКК, содержащих каолин, подвергавшийся глубокой термической обработке (табл. 4).

Таким образом, из приведенных экспериментальных результатов следует вывод о том, что в процессе полимеризации этилена с каолином, ак-

Таблица 4

Влияние температуры термообработки каолина на деформационно-прочностные характеристики ПЭКК

Температура прокаливания каолина, °С	[η], дЛ/г	Степень наполнения, вес. %	σ_t		σ_p , %	$E \cdot 10^{-2}$, МПа
			МПа	МПа		
Непрокаленный каолин, 200	15–22	27	20	28	250	–
	15–22	40	18	23	175	–
	15–22	50	17	20	125	38–44
400	21	27	19,2	24,7	207	–
	20,8	55	16,8	19,8	92	–
600	14,5	51,3	19,3 (σ_{xp}^*)	–	–	–
	24,3	51,6	–	17,2	31	51,5

* σ_{xp} – прочность композита при хрупком разрушении.

** E – модуль упругости (определен по ГОСТ 9550-81).

тивированным ванадиевыми катализаторами, могут быть получены высоконаполненные композиты, обладающие способностью к пластической деформации. Изменение структуры наполнителя при подготовке его для полимеризационного наполнения существенно влияет на свойства образующихся композитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костандов Л. А., Ениколов Н. С., Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А., Гаврилов Ю. А., Кудинова О. И., Маклакова Т. А., Акопян Л. А., Брикенштейн Х.-М. А. А. с. 763379 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1980, № 34, с. 129.
2. Adelman R. L., Howard E. G. Pat. 4151126 (USA), 1979.
3. Howard E. G., Lipscomb R. D., MacDonald R. N., Glazar B. L., Tullock C. W., Colette L. W. Industr. and Engng Chem. Prod. Res. Developm., 1981, v. 20, № 3, p. 421.
4. Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А. Успехи химии, 1984, т. 53, № 2, с. 200.
5. Андреева И. Н., Веселовская Е. В., Наливайко Е. И., Печенкин А. Д., Бухгалтер В. И., Поляков А. В. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. Л.: Химия, 1982, с. 43.
6. Руководство по препаративной неорганической химии/Под ред. Брауера Г. М.: Изд-во иностр. лит., 1956, с. 583, 581.
7. Мешкова И. Н., Дубникова И. Л., Визен Е. И., Чирков Н. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 3, с. 1087.
8. Дубникова И. Л., Мешкова И. Н., Визен Е. И., Чирков Н. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 1635.
9. Дубникова И. Л., Мешкова И. Н., Дьячковский Ф. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2089.
10. Ениколов Н. С., Колесников Ю. Н., Дьячковский Ф. С., Евсюков Е. И., Брикенштейн Х.-М. А., Махинько А. М., Новокшонова Л. А., Белов Г. П., Матковский П. Е., Рудаков В. М., Герасина Н. П. А. с. 1004407 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1983, № 10, с. 110.
11. Henry P. H. J. Polymer Sci., 1959, v. 36, № 130, p. 3.
12. Гольдберг В. М., Эльдаров Э. Т., Панкратова Г. В. Завод. лаб., 1974, № 3, с. 269.
13. Грим Р. Е. Минералогия глин. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 452; Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наук. думка, 1975, с. 352.
14. Бриндли Г. В. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. М.: Мир, 1965, с. 599.
15. Черная Л. И., Матковский П. Е., Стунжас М. Г., Колесников Ю. Н., Брикенштейн Х.-М. А., Толстов Г. П., Шишлов С. С. В кн.: Комплексные металлогравитационные катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, № 9, с. 35.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
16.VII.1984

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYETHYLENE-KAOLIN COMPOSITIONS

Meshkova I. N., Ushakova T. M., Dubnikova I. L., Kazakov Yu. M.,
Shashkova Ye. A., Rudneva N. M., Portnaya N. Kh., Kornienko G. N.,
Sergeev V. I., Petrosyan A. I., Makhin'ko A. I.,
D'yachkovskii F. S.

S u m m a r y

The kinetic regularities of the process of polymerizational filling of PE with kaolin activated by vanadium catalysts as a filler has been studied. Polymerization of ethylene in the presence of $\text{VOCl}_3(\text{VCl}_4, \text{VO}(\text{OEt})_3)$ — kaolin/ AlEt_2Cl catalysts is shown to result in formation of super-highmolecular PE having $M \geq 10^6$. The filler does not affect the character of MMD of compositions. The physico-mechanical properties of compositions have been studied.