

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46961

 Kl. 39 ^{63, 1/28}
~~6, 25/01~~
 Kl. internat. C 08 f

Montecatini Società Generale per
l'Industria Mineraria e Chimica*)

Mediolan, Włochy

i Karl Ziegler

Mülheim-Ruhr, Niemiecka Republika Federalna

Sposób wytwarzania nowych polimerów

Patent trwa od dnia 8 grudnia 1959 r.

Pierwszeństwo: 12 grudnia 1958 r. (Włochy)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowej grupy polimerów o wyjątkowo regularnej budowie, z nienasyconych monomerów o wzorze ogólnym:



które można uważać za pochodne etylenu, w którym dwa lub kilka atomów wodoru są zastąpione przez atomy deuteru lub trytu lub przez grupę alkilową, akrylową, alkiloarylową lub cykloalifatyczną, w których R^I jest różny od R^{II} , a R^{III} jest różne od R^{IV} i co najmniej jeden z podstawników atomu węgla α jest różny od podstawników atomu węgla β (R^I i (lub) R^{II} różni się od R^{III} i R^{IV}).

Wiadomo już, że z pomocą niejednorodnych stereospecyficznych katalizatorów, zawierających związki metalu i działających mechanizmem anionowym, można otrzymywać polimery α -olefin o nadzwyczaj regularnej budowie; takie polimery nazywają się izotaktyczne. W tych polimerach, co najmniej dla części długiego łańcucha, atomy III-rzędowego węgla kolejno następujących jednostek monomerycznych mają tę samą budowę przestrzenną.

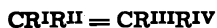
Jakiegokolwiek przestrzennie regularne polimery otrzymywane z nienasyconych monomerów wyżej wspomnianego rodzaju nie zostały dotychczas opisane, na podstawie wiadomości, którymi się dysponuje, nie można przewidzieć, czy można otrzymać z tych monomerów regularne

struktury, stosując stereospecyficzne katalizatory oraz jakiego rodzaju były by te struktury.

Obecnie stwierdzono, że stosując stereospecyficzne katalizatory istotnie jest możliwe otrzymywanie izotaktycznych polimerów nawet z monomerów poprzednio wspomnianego rodzaju, a ponadto jest możliwe otrzymywanie różnych polimerów o różnej budowie przestrzennej, o regularności różnego rzędu.

Ten szczególny wynik był nieoczekiwany, ponieważ liniowe „głowa do ogona” polimery, otrzymywane z tych monomerów wykazują w głównym łańcuchu regularną kolejność dwóch różnych grup.

Przedmiotem niniejszego zgłoszenia jest przeto sposób wytwarzania liniowych polimerów typu „głowa do ogona” z nienasyconych monomerów o wzorze ogólnym



w którym R^{I} , R^{II} i R^{IV} mają podane powyżej znaczenie, przy czym polimeryzację prowadzi się w obecności stereospecyficznych katalizatorów, otrzymanych ze stałego krystalicznego halogenku metali przejściowych, w których metal posiada wartościowość niższą od maksymalnej i alkilu metalu z grupy II lub III układu okresowego, zaś otrzymane mieszaniny polimerów o różnym stopniu regularności przestrzennej poddaje się ekstrakcji za pomocą rozpuszczalników wydzielonych z grupy, składającej się z alifatycznych lub aromatycznych węglowodorów, eterów lub ketonów.

Stosowany katalizator uzyskuje się przez reakcję tróchlorku tytanu i alkiloglinu, zaś polimeryzacji poddaje się monomer w czystej postaci cis lub trans albo mieszaninę postaci trans i cis, zawierającej więcej niż 75% jednej z tych dwóch postaci, przy czym polimeryzację prowadzi się w temperaturze od -20°C do $+150^{\circ}\text{C}$, w obecności obojętnego rozpuszczalnika węglowodorowego.

We wzorze przedstawionym na rysunku, strzałki wskazują kierunek wzrostu łańcucha, do którego należy grupa, która jest przyłączona do części łańcucha, posiadających różną długość i (albo) konfigurację. Te grupy mogą przybierać przeciwną konfigurację w łańcuchu polimeru i można sobie wyobrazić dlaczego tak jest, ponieważ wskutek możliwości jednoczesnej obecności różnych przestrzennych konfiguracji, polimery posiadające z przestrzennego punktu widzenia wysoką regularność budowy, mogą być tylko z trudem otrzymywane.

Wytworzone nowe polimery posiadają oprócz budowy liniowej i łańcucha „głowa do ogona”, a także wysoką regularność nawet w przestrzennym rozmieszczeniu, co najmniej w częściach długiego łańcucha.

W szczególności stwierdzono, że można otrzymywać polimery, w których na przykład tylko wszystkie grupy — $\beta(\text{CR}^{\text{III}}\text{R}^{\text{IV}})$ posiadają przestrzennie regularną budowę co najmniej dla części długiego łańcucha. Ta regularność, pomijając możliwe rozmieszczenia α -grup, jest podobna do regularności izotaktycznych polimerów. Rozmieszczenie polimeru można przedstawić schematycznie, przyjmując, że główny łańcuch atomów węgla rozciąga się w postaci zygzaku na płaszczyźnie jak przedstawiono na fig. 1. Wszystkie grupy R^{III} w tym przypadku znajdują się po jednej stronie płaszczyzny, a wszystkie grupy R^{IV} po drugiej stronie.

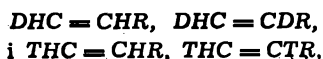
Stwierdzono również, że można otrzymać inne rodzaje polimerów o wysokim stopniu regularności, w których także grupy $\alpha(\text{CR}^{\text{I}}\text{R}^{\text{II}})$ są umieszczone w kolejności w uporządkowanym przestrzennym układzie, a mianowicie posiadają przestrzennie regularną budowę, co najmniej dla części długiego łańcucha. W tym przypadku dwa rodzaje polimerów mogły być teoretycznie przewidziane i zostały otrzymane w praktyce, przy czym nie znając różnicy między końcowymi grupami, różnią się one między sobą tylko wskutek względnej pozycji podstawników, jak to jest widoczne z fig. 2 (a i b).

Polimery o wyżej wspomnianych rodzajach regularności otrzymuje się według wynalazku stosując monomery wyżej wymienionego ogólnego rodzaju, posiadające jedną z dwóch możliwych geometrycznych konfiguracji lub ich mieszaniny o znanym składzie.

W zależności od tego czy wychodzi się z jednego czy z drugiego z dwóch możliwych geometrycznych izomerów (cis lub trans), lub z ich mieszaniny, otrzymuje się odmienne rodzaje polimerów, które odróżnia się od siebie na podstawie pewnych fizycznych właściwości, takich jak np. temperatura topnienia, gęstość, promienie X, widmo dyfrakcji promieni elektronowych lub neutronowych, widma w podczerwieni i magnetycznego rezonansu jądrowego.

Z monomerów wyżej wspomnianego ogólnego rodzaju, które mogą dawać powyższe przestrzennie regularne polimery, można wymienić: monoolefiny o podwójnym wiązaniu, np. penten-2, heksen-2 i inne wyższe homologi; styreny podstawione w pozycji β , β -metylostyren i jego po-

chodne, podstawione w pierścieniu alkilami lub chlorowcami, etery alkilowe i odpowiednie pochodne cyń. Monomery z rodzaju:



w których D i T oznaczają odpowiednio deuter i tryt, uważa się za odpowiadające wyżej wspomnianemu ogólnemu rodzajowi monomerów.

Ściślej mówiąc, przez prowadzenie procesu z monomerem $DHC = CH - CH_3$ otrzymano szeregi dobrze zdefiniowanych polimerów, na ogół krystalicznych w badaniu promieniami X. Zostały one zidentyfikowane za pomocą ich widma w podczerwieni.

Na fig. 3 przedstawione są widma podczerwieni krystalicznych polimerów otrzymanych z monomeru (α -deutero- α -metyloetylenowego) odmiany — cis (ciągła linia), odmiany trans (kropkowana linia). Z tych widm wynika, że polimery te wyraźnie różnią się od siebie. W widmie poli (cis- α -deutero- β -metyloetyleny) można zauważyć niektóre jasne pasma związane z poli (trans- α -deutero- β -metyloetylenem). Jest to zależne od obecności małych ilości monomeru trans w stosowanym monomerze cis. Podobnie można zauważyć w widmie poli (trans- α -deutero- β -metyloetyleny) obecność śladów polimeru poprzedniego. Ponadto, wychodząc z takich samych monomerów, otrzymuje się bezpostaciowe polimery, których fizyczne właściwości zmieniają się w zależności od poszczególnego polimeryzowanego izomeru (cis lub trans) i które różnią się od wyżej wspomnianych polimerów.

Różna budowa krystalicznych polimerów dwóch danych monomerów jest skutkiem faktu, że stosując w polimeryzacji stereospecyficzne katalizatory określona konfiguracja udzielona jest nie tylko atomowi β -węgla (jak to zdarza się w izotaktycznej polimeryzacji propyleny) lecz także atomowi α -węgla i ta konfiguracja tego ostatniego nieoczekiwanego zależy od pozycji cis lub trans deuteru w stosunku do grupy metylowej w monomerze. Różnica we właściwościach dwóch krystalicznych polimerów, pochodzących odpowiednio od cis i trans monomerów, zależy od możliwości istnienia dwóch różnych układów, regularnego i izotak-

tycznego dwóch grup $CH - CH_3$ i CHD .

Te układy pokazane są na fig. 4a i 4b.

Dla tych polimerów, które są izotaktyczne w α i β , z których szczególnym przykładem jest poli (α -deutero- β -metyloetylen) proponuje się nazwę „dwuizotaktycznych” polimerów i w celu odróżnienia dwóch struktur od siebie, przedrostki „erytro” i „treo” dla odpowiednich struktur przedstawionych na fig. 4a i 4b, rozciągając w ten sposób na dziedzinę polimerów nomenklaturę już znaną dla związków o niskim ciężarze cząsteczkowym.

Zgodnie z fig. 4 w erytopolimerze wszystkie grupy CH_3 leżą po jednej stronie płaszczyzny, a wszystkie atomy deuteru leżą po przeciwnej stronie. W przypadku treo-polimerów zarówno grupy CH_3 jak i atomy deuteru znajdują się po tej samej stronie płaszczyzny.

Przez polimeryzowanie mieszaniny o równoważnych ilościach cis i trans monomerów, stosując te same stereospecyficzne katalizatory, otrzymuje się krystaliczny polimer, w którym tylko jeden z dwóch atomów węgla, w tym przypadku β -atom, posiada regularność przestrzenną typu izotaktycznego.

Z mieszanin monomerów o stosunku cis : trans różnym od 1, otrzymuje się polimery, o tym wyższym stopniu rzędu (odnośnie układu grup α), im bardziej ten stosunek różni się od 1.

Wyżej opisane krystaliczne polimery α -deutero- β -metyloetylenowe, wszystkie izotaktyczne w β -pozycji można określić następująco:

- (1) erytro-dwu-izotaktyczny poli- α -deutero- β -metyloetylenowy (fig. 4a),
- (2) treo-dwu-izotaktyczny poli- α -deutero- β -metyloetylenowy (fig. 4b),
- (3) β -izotaktyczny- α -ataktyczny poli- α -deutero- β -metyloetylenowy.
- (4) β -izotaktyczny- α -stereoblokowy poli- α -deutero- β -metyloetylenowy.

Te polimery, posiadające wysoką regularność budowy, o ile chodzi o konfigurację β -atomu, można łatwo oddzielić od mniej krystalicznych polimerów o niższej regularności przestrzennej w odniesieniu do β -atomu węgla, który może być obecny, przez ekstrakcję różnymi rozpuszczalnikami lub w różnych temperaturach, podobnie do tego, co było opisane dla polimerów α -olefin typu izotaktycznego, np. przez polimeryzowanie oddzielnie jednej lub drugiej z dwóch czystych postaci cis lub trans monomeru i następnie ekstrahowanie otrzymanego polimeru kolejno wrzucym eterem lub n-heptanem. Pozostałość po ekstrakcji heptanem, składająca się z krystalicznych polimerów określonych powy-

żej w (1) i (2), przedstawia (niezależnie od geometrycznej konfiguracji stosowanego monomeru) wysoki stopień regularności strukturalnej, wysoką krystaliczność w badaniu promieniami X i wysoką temperaturę topnienia ($>160^{\circ}\text{C}$).

Polimery nierozpuszczalne w eterze a rozpuszczalne we wrzącym n-heptanie posiadają budowę stereoblokową i niższą krystaliczność, od wyżej wspomnianych pozostałości. W zależności czy wychodzi się z monomeru trans albo cis, otrzymane stereoblokowe polimery różnią się od siebie niektórymi właściwościami fizycznymi, np. widmem w podczerwieni i na podstawie badania w podczerwieni można je traktować jako składające się z dwu-izotaktycznych bloków, które w zależności od zastosowanego monomeru mają budowę erytro-dwu-izotaktyczną lub treo-dwu-izotaktyczną.

Fracje rozpuszczalne w eterze nie są krystaliczne w badaniu promieniami X, lecz mają różne widma w podczerwieni, w zależności od tego, czy otrzymano je z monomeru cis czy z trans.

Ta różnica może być przypisana różnej budowie obecnych dwu-izotaktycznych segmentów, które nie są dostatecznie długie, żeby nadać polimerowi krystaliczność dającą się zaobserwować w badaniu promieniami X i które mają w jednym przypadku budowę erytro, a w innym przypadku budowę treo.

Jeżeli wychodzi się z mieszanin obu monomerów cis i trans, pozostałości po ekstrakcji heptanem składają się z polimerów, określonych wyżej pod: (3). (równoważnikowe mieszaniny) i (4).

Odpowiednie wyciągi heptanowe w przypadku (3) składają się z polimerów, które są stereoblokowe w β i ataktyczne w α .

Wyciąg eterowy w przypadku (3) jest podwójnie ataktyczny i badanie w podczerwieni wykazuje, że jest różny od wyciągów eterowych, otrzymanych w przypadku (1) i (2), gdyż nie można w nim zaobserwować obecności dwu-izotaktycznych segmentów, obecnych w (1) i (2), chociaż w przypadkowym i mało prawdopodobnym połączeniu statystycznym.

Wyżej opisane polimery nie były dotąd znane i stanowią pierwsze przykłady syntetycznych polimerów o przestrzennej uporządkowanej budowie, zawierającej więcej elementów symetrii w jednostce monometrycznej. Mogą być one rozpatrywane jako pierwsze przykłady nowych bardzo rozległych klas polientaktycznych, polimerów, zawierających różne rodzaje przestrzen-

nie-uporządkowanych polimerów, które przykłady tu opisane stanowią szczególne przypadki.

Krystaliczność, która na ogół jest związana z wysokim uporządkowaniem w budowie przestrzennej, nadaje lepsze właściwości mechaniczne przestrzennie uporządkowanym polimerom.

Znane naturalne polimery posiadające jednocześnie różne rodzaje asymetrycznych atomów węgla, wytwarzane przez żywe organizmy nie wykazują liniowego łańcucha lecz mają łańcuch wielopięścieniowy (taki jak np. celuloza). W tym przypadku porządek przestrzenny już występuje w monomerze i utrzymuje się w polimerze.

W nowych klasach opisanych polimerów porządek przestrzenny spowodowany jest przez stereospecyficzność katalizatora w polimeryzacji i otrzymuje się go tylko wtedy, gdy stosuje się wysoko stereospecyficzne katalizatory, które się otrzymuje ze związków metali przejściowych, o niskiej wartościowości, nierozpuszczalnych w węglowodorach i związków metaloorganicznych, to znaczy katalizatory już znane w stereospecyficznej polimeryzacji monomerów typu $\text{CH}_2 = \text{CHR}$.

Polimery dwuizotaktyczne otrzymywane sposobem według wynalazku, wskutek ich szczególnej krystaliczności są odpowiednie do wytwarzania tworzyw sztucznych, włókien i błon, odznaczających się nadzwyczajnymi właściwościami mechanicznymi i wysoką temperaturą topnienia.

Przykład I. Cis- α -deutero- β -metyloetylen (cis 1d₁ propylen) wytworzono z cis-1-bromopropyleny przez reakcję z subtelnie rozdrobnionym metalicznym litem w zimnym eterze i następnie rozłożono tak utworzony propenylo-lit za pomocą wody ciężkiej. Konfigurację produktu oznaczono badaniem widma węglowodoru w podczerwieni (obserwowano bardzo głęboką absorpcję przy $12,50 \mu$) i z konfiguracji pochodnych propenylo-litu (patrz S. A. Brande i inni, J. Chem. Soc. 2078, 2085 (1951)).

52 N cm³ cis 1d₁ propyleny wprowadza się w nieobecności powietrza i wilgoci w szklanej ampulce zawierającej 0,225 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 0,065 g TiCl_4 i 30 cm³ n-heptanu. Ampulką, wstrząsa się w temperaturze 20°C . Po 36 godzinach ampulkę otwiera się i otrzymuje się 0,087 g polimeru, który frakcjonuje się przez ekstrakcję wrzącymi rozpuszczalnikami.

Ekstrakcja:

wyciąg eterowy	32,8%
wyciąg heptanowy	4,2%
pozostałość po ekstrakcji heptanem	63,0%

Przykład II. Trans- α -deutero- β -metyloetylen (trans 1d₁ propylen) wytwarza się w sposób opisany w przykładzie dla izomeru cis, wychodząc z trans-1-bromopropylenu.

Gazowy monomer wykazuje wysoką intensywną absorpcję przy 10,25 μ w widmie w podczerwieni.

257 N cm³ trans 1d₁ propylenu polimeryzuje się w sposób opisany w przykładzie I.

Otrzymuje się 0,287 g polimeru, który frakcjonuje się za pomocą wrzących rozpuszczalników.

Ekstrakcja:

wyciąg eterowy	12,7%
wyciąg heptanowy	3,5%
pozostałość	83,8%

Przykład III. Mieszaninę trans i cis-deutero-2-metyloetylen (1d₁ propylen) w stosunku 1:2 otrzymuje się sposobem opisanym w przykładzie I z mieszaniny trans- i cis-1-bromopropylenu.

82 N cm³ tego gazu polimeryzuje się tak jak w przykładzie I. Otrzymuje się 0,131 g polimeru, który frakcjonuje się wrzącymi rozpuszczalnikami.

Ekstrakcja:

wyciąg eterowy	14,5%
wyciąg heptanowy	6,2%
pozostałość	79,3%

Struktury polimerów otrzymanych sposobami z przykładów I—III były szczegółowo poprzednio omawiane i ilustrują je załączone rysunki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych polimerów liniowych typu „głowa do ogona” z nienasyconych monomerów o wzorze ogólnym



w którym R^I jest różny od R^{II}, a R^{III} jest różny od R^{IV} i co najmniej R^I i (albo) R^{II} są różne zarówno od R^{III} jak i od R^{IV}, (rodniki R oznaczają wodór, deuter lub tryt albo grupy: alkilową, alkenylową, arylową, aryloalkilową lub cykloalifatyczną), które to polimery zawierają makrocząsteczki, w których co najmniej jeden z dwóch asymetrycznych atomów węgla każdej kolejnej jednostki monomerycznej wykazuje taką samą przestrzenną konfigurację, co najmniej w częściach łańcucha, znamieny tym, że polimeryzację prowadzi się w obecności stereospecyficznych katalizatorów, otrzymanych ze stałego krystalicznego halogenku metali przejściowych, w których metal posiada wartościowość niższą od maksymalnej i alkilu metalu z grupy II lub III układu okresowego, przy czym otrzymane mieszaniny polimerów o różnym stopniu regularności przestrzennej poddaje się ekstrakcji za pomocą rozpuszczalników, wydzielonych z grupy, składającej się z alifatycznych lub aromatycznych węglowodorów, eterów lub ketonów.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się katalizator, uzyskany przez reakcję trójtlenku tytanu i alkiloglinu.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że polimeryzacji poddaje się monomer w czystej postaci cis lub trans albo mieszaninę postaci trans i cis zawierającą więcej niż 75% jednej z tych dwóch postaci.
4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze od -20° do +150°C.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że polimeryzację prowadzi się w obecności obojętnego rozpuszczalnika węglowodorowego.

Montecatini Societa Generale
per l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

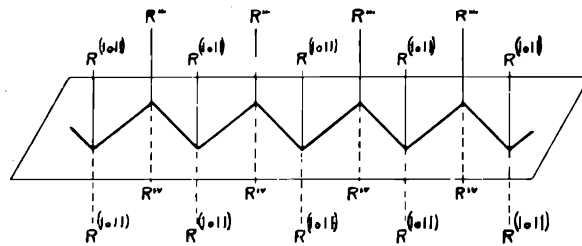
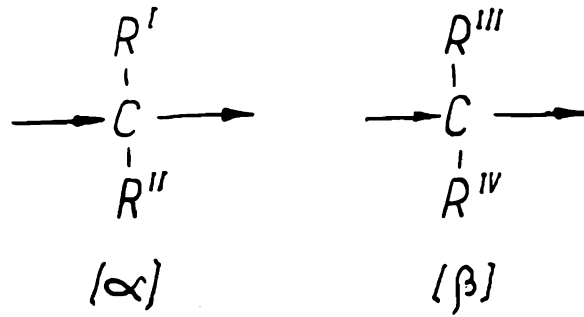


FIG. 1

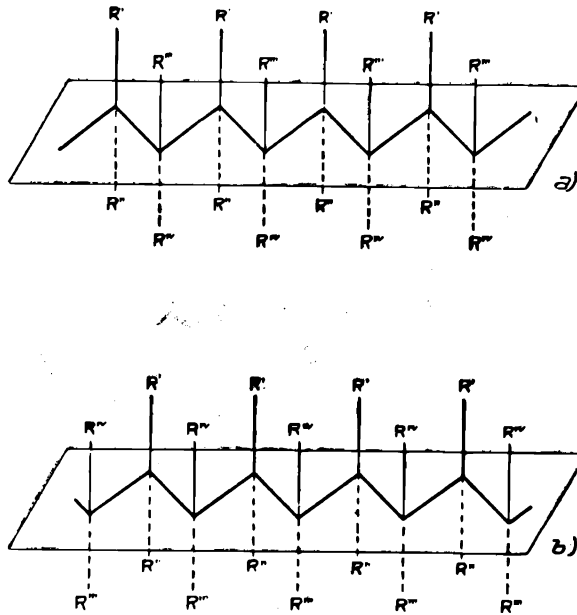


FIG. 2

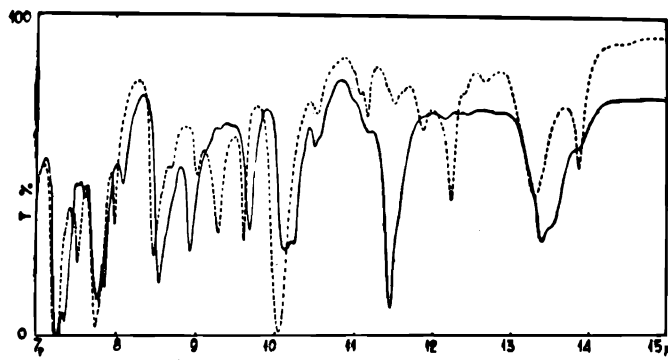


FIG. 3

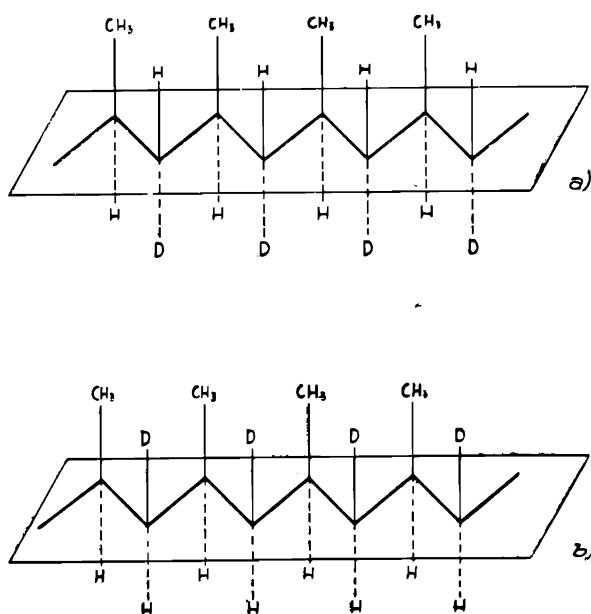


FIG. 4