

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43575

Kl. 39 ^{64 1/28} ~~2/01~~

Montecatini Società Generale per l'Industria
Mineraria a Chimica Anonima

Mediolan, Włochy

Karl Ziegler

Mülheim — Ruhr, Niemiecka Republika Federalna

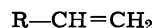
Sposób otrzymywania olefinowych polimerów liniowych

Patent trwa od dnia 6 października 1955 r.

Dotychczas stosowane sposoby polimeryzacji propylenu dają produkty o stosunkowo niskim ciężarze cząsteczkowym, które z lekko płynnych cieczy (dimery, trimery i tetramery propylenu) przechodzą w mniej lub więcej lepkie oleje smarne, zależnie od ciężaru cząsteczkowego. Produkty te składają się z mieszanin izomerów i homologów rozmaicie rozgałęzionych. Prowadząc proces polimeryzacji w bardzo niskich temperaturach od 50°C — 100°C otrzymuje się produkty o wyższym ciężarze cząsteczkowym, jednakże w większej części są one jeszcze przeważnie ciekłe.

W patentach belgijskich nr 533362, 534792 i 534888 opisane są katalizatory, za pomocą których można polimeryzować etylen w nadzwyczaj łagodnych warunkach temperatury i ciśnienia na wysokocząsteczkowe stałe polietyleny o charakterze tworzyw sztucznych.

Stwierdzono, że stosując podobne lub takie same katalizatory, przekształcać można też homologi etylenu w polimery o charakterze tworzyw sztucznych. Odnosi się to szczególnie do propylenu, który z trudnością daje się polimeryzować na takie polimery. Polimeryzujące działanie katalizatorów nie ogranicza się jednak do propylenu. Można też w podobny sposób polimeryzować inne olefiny, a szczególnie α-olefiny o ogólnym wzorze



w którym R jest resztą alkilową, cykloalkilową lub arylową, jak np. propylen, n-buten-1, n-penten-1, n-heksen-1, jak również i izobutylen. Możliwe jest również przeprowadzanie w polimery mieszane mieszanin olefinów, na przykład etylenu z propylenem, etylenu z n-butylenem, etylenu z izobutylenem, propylenu

z izobutylenem, propylenem z n-pentenem itd. Należy zaznaczyć, że zdolność polimeryzacji izobutyleny na poliizobutylen o charakterze sztucznego tworzywa za pomocą innego rodzaju katalizatorów jest jako taka znana. W sposobie według wynalazku, szczególnie cenną zaletą katalizatorów jest ich zdolność działania również i w mieszaninach z innymi olefinami; otrzymuje się wówczas polimery mieszane. W sposobie według wynalazku jako surowiec do polimeryzacji mogą być brane pod uwagę również i cykliczne węglowodory winylowe o ogólnym wzorze



w którym R oznacza na przykład resztę fenyłową, cykloheksylową lub cykloheksenyłową, zwłaszcza styren.

Sposób według wynalazku polega zatem na poddawaniu polimeryzacji olefin o większej liczbie niż dwa atomy węgla w cząsteczce, zwłaszcza α -olefin oraz ich mieszanin ewentualnie z etylenem w niskich temperaturach pod normalnym lub zwiększonym ciśnieniem w obecności katalizatorów, które otrzymuje się przez reakcję związków metali podgrup 4–6 grupy układu okresowego łącznie z torem i uranem, w nieobecności tlenu i wody.

Jako składniki katalizatorowe stosuje się związki tytanu, cyrkonu, hafnu, toru, uranu, wanadu, niobu, tantalum, chromu, molibdenu i wolframu. Jako najczynniejsze okazały się związki tytanu, zwłaszcza czterochlorowotytan, np. czterochlorek tytanu i odpowiednie związki cyrkonu, chromu, wanadu lub molibdenu.

Katalizatory zawierają przeważnie wymienione metale w znacznym stopniu wartościowości; otrzymuje się je w reakcjach, które można uważać co najmniej częściowo jako redukcję, przy czym obojętne jest jakimi środkami redukującymi, zwłaszcza jakimi środkami redukcyjnymi przeprowadza się wymienione związki metali we właściwe katalizatory.

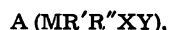
Jako środki redukujące stosować można metale, stopy lub wodorki metali 1–3 grupy układu okresowego, np. metale potasowcowe, wapniowcowe lub glinowce lub ich wodorki, jak również stopy tych metali lub ich mieszaniny albo ich wodorki. Podobnie można też stosować związki kompleksowe wymienionych wodorków metali z wodorkiem glinu lub z wodorkiem boru, boroalkileny lub boroaryleny lub estry kwasu alkiloborowego lub aryloborowego. Rów-

nież do tego celu nadają się związki metaloorganiczne 1–3 grupy układu okresowego.

Najkorzystniejsze wyniki osiąga się przy stosowaniu związków metali podgrup 4–6 grupy układu okresowego, łącznie z torem i uranem, razem ze związkami o wzorze ogólnym



w którym R' i R'' są resztami węglowodorowymi, zwłaszcza alkilami, a R''' oznacza resztę węglowodorową, wodór chlorowec lub alkoksygrupę. Również do tego celu nadają się związki o wzorze ogólnym



w którym A oznacza metal alkaliczny, M — glin lub bor, R' i R'' — resztę węglowodorową, zwłaszcza alkilową, a X i Y — reszty węglowodorowe lub wodór. Stosowanie związków organicznych według wyżej podanych wzorów ogólnych jest szczególnie korzystne ze względu na łatwość otrzymywania katalizatorów oraz na korzystny przebieg polimeryzacji przy ich stosowaniu. Poza wymienionymi również można stosować organiczne związki magnezu lub cynku.

Najlepszymi katalizatorami okazały się produkty reakcji związków tytanu, zwłaszcza czterochloru tytanu z alkiloglinem, zwłaszcza z trójetylloglinem lub chlorkiem dwuetylloglinu. Podobne wyniki można też otrzymać ze związkami tytanu lub związkami cyrkonu, np. z czterochlorkiem cyrkonu i wodorkiem dwuizobutyloglinu, etoksydwuetylloglinem, czteretylkkiem sodowo-glinowym, dwuwodorkiem dwuizobutylo-litoglinowym. Wytwarzanie katalizatorów przeprowadza się w młynie kulowym w tym celu, ażeby wciąż odnawiać powierzchnię reagentów, ponieważ jak np. w przypadku czterochloru cyrkonu, który jest substancją stałą, trudno rozpuszczalną w węglowodorach, zachodzi podczas reakcji ze związkami glinu zjawisko tworzenia się na jego powierzchni nieprzenikliwej skorupy trudno rozpuszczalnych katalitycznie działających związków, którą trzeba stale usuwać przez mielenie w młynie kulowym.

Polimeryzacja homologów etyleny przebiega na ogół wolniej i trudniej niż polimeryzacja etyleny. Temperatura polimeryzacji leży w granicach 20–150°C, najkorzystniej między 50°C a 80°C.

Polimeryzacja prowadzona sposobem według wynalazku przy stosunkowo wysokich tempe-

raturach przebiega z dużą szybkością, dając produkty o dużym ciężarze cząsteczkowym i przez to wyróżnia się znacznie od znanych sposobów polimeryzacji asymetrycznych olefin, w których jako katalizatory stosuje się wolne rodniki.

Ciśnienie polimeryzacji wynosi do 30 atm., jednakże proces można również prowadzić pod ciśnieniem normalnym i w próżni.

Proces polimeryzacji prowadzi się w fazie ciekłej, to znaczy stosuje się ciekłe olefiny lub też w roztworze w obojętnych rozpuszczalnikach. Również w rozpuszczalnikach można stosować katalizator mieszany, najkorzystniej w ciekłej olefinie lub w jej roztworze w obojętnym rozpuszczalniku.

Na szybkość polimeryzacji jak również na ciężar cząsteczkowy otrzymywanych polimerów ma wpływ odpowiedni stosunek wagowy między związkiem tytanu lub związkami innego metalu podgrupy 4-6 grupy układu okresowego a związkiem metaloorganicznym, a więc związkiem glino-, magnezo-, lub cynkoorganicznym. Najaktywniejsze katalizatory otrzymuje się wówczas, gdy w przypadku stosowania trójalkiloglinu stosunek molowy związku tytanu lub analogicznego związku metalu do związku glinu jest w granicach około 1:1-1:12. Katalizatory bogatsze w trójalkiloglin prowadzą przy tym do polimerów o większym ciężarze cząsteczkowym. Gdy przy wytwarzaniu katalizatorów wychodzi się z innych związków organicznych glinu aniżeli z trójalkiloglinu, to stosunki ilościowe są nieco inne. Stosując na przykład haloidek dwualkiloglinu, na przykład chlorek dwuetyloglinu celowo dobiera się stosunek nie mniejszy niż dwie części chlorku dwuetyloglinu na jedną część czterochlorku tytanu lub czterochlorku cyrkonu albo podobnego związku. Stosując ostatecznie zamiast związków glikoorganicznych organiczne związki magnezu lub cynku, to znaczy związki metali dwuwartościowych, należy uwzględnić tę wartościowość przy obliczaniu stosunków ilościowych.

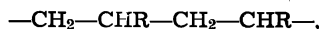
Stwierdzono ponadto, że przy odpowiednim doborze katalizatorów, otrzymać można polimery propylenu lub innych olefin, których właściwości są zupełnie odmienne od dotąd znanych polimerów. Polimery te wykazują regularną strukturę przestrzenną, a zatem szczególną skłonność do krystalizacji.

W literaturze nie istnieją żadne wzmianki o polimerach propylenu, które badane promie-

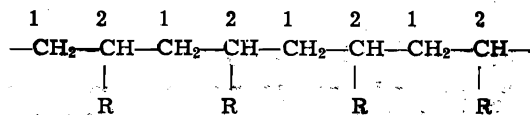
niami X w zwykłej temperaturze byłyby krystaliczne. Przyjmowano stale, że propylen jest mało skłonny do tworzenia polimerów krystalicznych. Również inne α -olefiny, które po polimeryzacji zawierają regularne szeregi asymetrycznych atomów węgla, są normalnie niestabilnymi produktami, również gdy są wysokocząsteczkowe, a gdy są stałe (np. polistyren), nie są one jak wiadomo krystaliczne. W wielu publikacjach naukowych podaje się też, że polimery te nie mogą być krystaliczne ze względu na możliwe rozmaite orientacje przestrzenne atomów węgla łańcucha głównego. Na przykład zagadnienie to omawiane jest między innymi w dziele pt. „Włókna z polimerów syntetycznych” (Fibres from Synthetic Polymers) Rowland Hill Elsevier Publishing Company, 1953 na str. 319: „Polimery, w których jeden z atomów wodoru grupy metylenowej podstawiony jest grupą metylową, są z reguły niekrystaliczne wskutek ich stereochemicznych nierównomierności, w nieregularny sposób zachodzą grupy skręcające w prawo i w lewo”.

Dotychczas nie udało się wytworzyć polimerów z α -olefinów, których asymetryczne atomy węgla łańcucha głównego dla co najmniej długich odcinków cząsteczki posiadałyby tę samą konfigurację przestrzenną, tak by polimery te wykazywały znaczną skłonność do krystalizacji.

Według wynalazku z olefin zawierających co najmniej 3 atomy węgla otrzymuje się zawsze mieszaniny liniowych polimerów o ogólnym wzorze strukturalnym

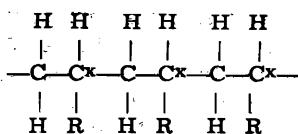


Te polimery są przeważnie nierozgałęzione, to znaczy, że nie posiadają żadnych łańcuchów bocznych lub też tylko bardzo nieliczne łańcuchy boczne dłuższe aniżeli R, podczas gdy wiązanie się w łańcuchy jednostek monomerycznych zachodzi zawsze przy tworzeniu łańcuchów łączących się jak „głowa do ogona”, to znaczy że atom węgla w drugim położeniu jednej jednostki monomerycznej jest zawsze połączony z atomem węgla następującej jednostki monomerycznej w położeniu 1:

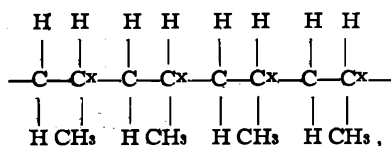


Można też polimeryzować między sobą mieszaniny rozmaitych olefin o co najmniej trzech atomach węgla oraz z etylenem. Polimery te posiadają przeciętny ciężar cząsteczkowy więk-

szczytów 10000. Te mieszaniny polimerów składają się z jednej strony głównie z olefin o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym większym niż 20 000, które składają się z makrocząsteczek o regularnym uszeregowaniu grup CH_2 i grup CHR w długich prostych łańcuchach i odpowiadają ogólnemu wzorowi strukturalnemu:



i w których asymetryczne atomy węgla łańcucha głównego (C^*) posiadają co najmniej dla długich odcinków cząsteczki tę samą konfigurację przestrzenną tak, że polimery wykazują znaczną skłonność do krystalizacji, a z drugiej strony zawierają głównie bezpostaciowe, liniowe, zasadniczo nierozgałęzione, polimery olefinów, o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym większym niż 2 000, których asymetryczne atomy węgla, obydwóch konfiguracji przestrzennych, wykazują statystyczny rozdział wzdłuż głównego łańcucha. W przypadku polimerów propylenowych mieszaniny te zawierają obok bezpostaciowych liniowych, zasadniczo nierozgałęzionych polimerów o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym większym niż 2000, stałe polipropyleny o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym większym niż 20 000, składające się z makrocząsteczek o regularnym uszeregowaniu grup CH_2 i grup $\text{CH}-\text{CH}_3$ w długich prostych łańcuchach, które odpowiadają ogólnemu wzorowi strukturalnemu



w których asymetryczne atomy węgla łańcucha głównego (C^*) posiadają dla długich odcinków cząsteczki tę samą przestrzenną konfigurację tak, iż polimery te wykazują znaczną skłonność do krystalizacji.

Podane ciężary cząsteczkowe zostały oznaczone na podstawie pomiarów lepkości właściwej roztworów, które zawierały 0,1 g polimeru w 100 g czterohydronaftalenu lub na podstawie pomiarów lepkości istotnej. Pod terminem lepkości właściwa rozumie się różnicę między lepkością roztworu a lepkością rozpuszczalnika, podzieloną przez lepkość rozpuszczalnika. Pod lepkością istotną określamy się granicę stosunku

między lepkością właściwą a stężeniem, dla stężeń, które zbliżają się do 0.

Uzyskanie liniowych polipropylenów i wyższych poliolefinów o regularnym łańcuchu „głowa do ogona” zależy od aktywności katalizatora. Szczególnie czynne katalizatory spośród wyżej wymienionych, otrzymać można za pomocą rozmaitych zabiegów. Szczególnie aktywnymi są katalizatory, które posiadają wzór



w których R' i R'' oznaczają reszty węglowodorowe, a zwłaszcza alkyle, a R''' resztę węglowodorową, wodór lub alkoksygrupę, a które można otrzymać na przykład przez dodanie do alkiloglinu alkoholu izopropylowego. Można na przykład stosować 1 mol alkoholu na 1 mol alkiloglinu.

Poza tym szczególnie aktywne katalizatory otrzymuje się przez poddawanie reakcji silnie rozdrobionej mieszaniny lub roztworu związku metalu podgrupy 4–6 grupy układu okresowego łącznie z torem i uranem w rozpuszczalniku obojętnym z silnie rozdrobioną mieszaniną lub roztworem związku metalu 1–3 grupy układu okresowego. Jako związek metalu 1–3 grupy układu okresowego stosuje się, alkilometale z resztami alkilowymi zawierającymi więcej niż 2 atomy węgla, najlepiej tyle atomów węgla, ile zawierać ma polimeryzowana olefina, a więc np. przy polimeryzacji propyleny trójpropyloglin.

Stosując obok czterochloru tytanu jako trójalkiloglin trójetyloglin w produktach polimeryzacji odnajduje się znów część etyleny, który wytworzył się z katalizatora przez zastąpienie etyleny poddawanym polimeryzacji olefinem. Większa część tego etyleny jest zawarta w mniej krystalicznych produktach polimeryzacji, jak to wynika z badania za pomocą spektrografu w podczerwieni stosunków między grupami metylenowymi i metylenowymi w rozmaitych frakcjach, które otrzymuje się przez ekstrahowanie produktu polimeryzacji rozpuszczalnikami. Produkt polimeryzacji posiadał lepkość istotną równą 1,35 ml/g i dawał dobre włókna dopiero po usunięciu niskocząsteczkowych frakcji.

W przypadku stosowania zamiast trójetyloglinu związku alkiloglinowego z grupami alkilowymi, posiadającymi więcej niż 2 atomy węgla, uzyskuje się polimery bogate we frakcje o wysokiej lepkości istotnej. Przy stosowaniu alkiloglinu, którego grupy alkilowe posiadają tę samą liczbę atomów węgla, co podda-

wane polimeryzacji olefiny, otrzymuje się polimery o najwyższej równomierności strukturalnej. Polimer propylenu, który otrzymano przy zastosowaniu produktu reakcji trójpropyloglinu i czterochlorku tytanu jako katalizatora, wykazuje lepkość istotną równą 2,52 ml/g. Niefrakcjonowany produkt mógł być przędzony i dał włókna o dobrych właściwościach mechanicznych.

Szczególnie aktywny katalizator otrzymuje się, gdy wytwarza się go w obecności olefinu, najkorzystniej olefinu poddawanego polimeryzacji, zwłaszcza w dużym stężeniu w fazie ciekłej.

Przy takim wytwarzaniu wskazanym jest utrzymywać temperaturę, w której zachodzi wydłużenie łańcucha alifatycznego związków metaloalkilowych z wiele większą szybkością aniżeli jego rozszczepianie, np. w temperaturze 50–100°C. Przy stosowaniu ciekłych olefin, związek alkiloglinowy można rozpuszczać w temperaturze polimeryzacji w ciekłej olefinie i dodawać do tego roztworu związek metalu bocznych grup 4–6 grupy układu okresowego, np. związek tytanu, najkorzystniej w wyższych temperaturach. Dodatek ten można stosować podczas polimeryzacji, kiedy mieszaninę albo roztwór związku tytanu w rozpuszczalniku obojętnym rozcieńcza się poddawanych polimeryzacji olefinem i stopniowo wprowadza do urządzenia polimeryzującego w sposób ciągły, np. w temperaturze 60–100°C. Ten sposób postępowania jest szczególnie wskazany, gdy reakcja jest szczególnie szybka i połączona ze znacznym wzrostem temperatury. Przez stałe dodawanie w małej ilości rozpuszczalnika do związku tytanowego można dobrze opanowywać temperaturę polimeryzacji. Można jednak też mieszaninę albo roztwór związku tytanu jak i roztwór związku metaloorganicznego wprowadzać podczas polimeryzacji stopniowo, najkorzystniej sposobem ciągłym.

Otrzymany w ten sposób katalizator zawiera w innym połączeniu aniżeli materiał wyjściowy, co najmniej jedną część reszty kwasowej, która była związana z metalem podgrupy 4–6 grupy układu okresowego lub co najmniej część grup alkilowych związanych z metalem 1–3 grupy układu okresowego. Katalizator zawiera często grupy alkilowe o innym składzie aniżeli związki metaloorganiczne, które zastosowano jako materiał wyjściowy, o czym świadczą następujące doświadczenia.

Gdy katalizator wytwarza się z czterochlorku tytanu i trójalkiloglinu w nieobecności olefinu, tworzy się czarny osad zawierający tytan, glin,

chlorowec i grupy alkilowe w rozmaitych stosunkach ilościowych, które zależą od warunków wytwarzania. Osad zawiera grupy alkilowe o liczbie atomów węgla wyższej aniżeli alkile zawarte w alkiloglinie wyjściowym. Gdy na przykład poddaje się reakcji 1 mol trójetyloglinu z 0,75 mola czterochlorku tytanu w nasyconym roztworze nietłotnego węglowodoru, to wytwarza się gaz składający się w większej części z etanu, zawierający małą procentową część etylenu, butylenu i wodoru. Równocześnie wytrąca się czarny produkt, który na powietrzu zapala się samoczynnie, a przez rozkład wodą i alkoholami wytwarza gaz składający się w większej części z nasyconych węglowodorów o nierozgałęzionym łańcuchu (głównie etan i n-butan), które mają przeciętnie liczbę atomów węgla równą 3 i zawierają pewną ilość wodoru.

Jeżeli natomiast wytwarza się katalizator z tych samych produktów wyjściowych w obecności wolnych α -olefin, najkorzystniej na ciepło, to otrzymuje się również czarny produkt, który jednak bezpośrednio po jego wytworzeniu zawiera mniej tytanu, lecz wykazuje ~~dużo~~ rozgałęzione grupy alkilowe. Katalizator ten jest o wiele aktywniejszy aniżeli otrzymany w nieobecności wolnych olefin.

Aktywność tą należy odnieść do tego, że olefin wypycha się do wiązania między wielowartościowy metal i atom węgla narastającego łańcucha, przy czym przyjmuje on orientację nie tylko wskutek samej polimeryzacji wiązania podwójnego, lecz również ze względów przestrzennych, które przypisać należy szczególnemu ukształtowaniu kompleksowego katalizatora i rosnącego łańcucha.

Można przyjąć, że grupa CH_2 - α -olefin zostaje adsorbowana przez stały katalizator lub przez nieorganiczną część katalizatora kompleksowego, przy czym orientuje ona reakcję między atomem węgla grupy $-\text{CHR}$ olefinu a końcową grupą CH_2 —wzrastającego łańcucha alkilowego, który jest związany z wielowartościowym metalem katalizatora.

Przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku, wytwarzając katalizator w obecności poddawanego polimeryzacji olefinu, polimeryzuje się niespodziewanie selektywnie α -olefiny. Wychodząc na przykład z mieszaniny α -olefinów z olefinami nie zawierającymi grupy winylowej, otrzymuje się podczas polimeryzacji makrocząsteczki o prawidłowym uszeregowaniu grup CH_2 — i CHR — w długie proste łańcuchy,

w. których asymetryczne atomy węgla łańcucha głównego posiadają co najmniej dla długich odcińków cząsteczki, tę samą przestrzenną konfigurację, a zatem pochodzić mogą jedynie z α -olefin. Stosując na przykład jako materiał wyjściowy mieszaninę n-buten-1 i n-buten-2, to część krystaliczna otrzymanego polimeru nie odróżnia się od polimeru, który otrzymuje się przez polimeryzację czystego n-buten-1 tym samym sposobem, podczas gdy pozostała część mieszaniny monomerycznej jest znacznie bogatsza w n-buten-2 aniżeli materiał wyjściowy.

Otrzymane produkty polimeryzacji traktuje się wodą lub alkoholem w celu rozłożenia związków metaloorganicznych, a następnie ewentualnie przemycia kwasami, by rozpuścić powstałe podczas rozkładu związki metali. Otrzymane produkty polimeryzacji, które stanowią mieszaniny polimerów o rozmaitych strukturach przestrzennych i rozmaitych ciężarach cząsteczkowych, rozdzielić można rozpuszczalnikami na frakcje, które zawierają polimery o rozmaitej strukturze i (lub) rozmaicie wysokich ciężarach cząsteczkowych. Do rozdzielenia stosuje się rozpuszczalniki, które nie spęczniają, wysokokrystalicznych polimerów i posiadają temperatury wrzenia poniżej 150°C . Do tego celu nadają się etery alifatyczne, węglowodory, parafinowe, np. n-heptan, izooktan, lekka benzyna typu niearomatycznego lub chłorowców węglowodory, np. czterochlorek węgla. Często wskazane jest, przed oddzieleniem co najmniej częściowo krystalicznych polimerów, usunąć części bezpostaciowe produktów polimeryzacji za pomocą rozpuszczalników, które nie spęczniają w większym stopniu wyższych części krystalicznych, np. eterem etylowym, eterem izopropylowym lub czterohydrofuranem.

Jako przykład takiego frakcjonowania przytoczyć można następujący sposób postępowania, którym przerabiać można polimery propylenu lub polimery mieszane etylenu i propylenu o dużej zawartości propylenu.

Otrzymane produkty polimeryzacji traktuje się najpierw wrzącym eterem. Z wyciągu eterowego otrzymuje się polipropyleny, które wykazują ciężar cząsteczkowy większy aniżeli 2000 do około 45000 i lepkość właściwą poniżej 0,12 (dla roztworów 0,1 polipropylenu w 100 ml czterohydronaftalenu w temperaturze pokojowej). Te polipropyleny nie są, albo są w niewielkim stopniu krystaliczne i posiadają te same właściwości pod względem lepkości i elastyczności, co niewulkanizowany elastomer.

Część produktu o lepkości właściwej 0,106 okazuje się przy analizie za pomocą promiennika X całkowicie bezpostaciowa. Dopiero w temperaturze 135°C staje się on lekko płynny i posiada ciężar właściwy poniżej 0,9.

Następną ekstrakcję produktu polimeryzacji prowadzi się wrzącym n-heptanem. Otrzymuje się produkty, które mają ciężar cząsteczkowy w granicach 45000–100000, lepkość właściwą 0,12–0,20 i są częściowo krystaliczne. Część produktu o lepkości właściwej 0,121–0,128 posiada przeciętny ciężar cząsteczkowy w granicach 45000–55000, topi się w temperaturze 150°C i przy badaniu promieniami X w większej części wykazuje budowę krystaliczną. Krystaliczność zachowuje się do temperatury powyżej 100°C i zanika całkowicie dopiero powyżej 150°C . W temperaturach, w których część stanu krystalicznego zanika, produkty te zachowują się jak elastomery. Dopiero w jeszcze wyższych temperaturach przechodzą w roztwory o wysokiej lepkości. Szczególne właściwości pod względem lepkości i elastyczności dają się zauważyć przy zwiększeniu się lepkości właściwej dopiero w wyższej temperaturze. Przy zmniejszaniu się ciężaru cząsteczkowego produkt posiada postać cieczy o bardzo znacznej lepkości.

Po ekstrakcji n-heptanem pozostają produkty, które mają ciężar cząsteczkowy powyżej 100000, lepkość właściwą powyżej 0,20 i temperaturę topnienia 160°C i wysoką zdolność krystalizacji. Stan krystaliczny produktów pozostaje zachowany aż do temperatury 150°C . Przy osiągnięciu tej temperatury polimery nie przechodzą wprost ze stanu stałego w stan ciekły, lecz zatrzymują w stosunkowo znanym zakresie temperatur właściwości bezpostaciowej masy plastycznej. Polimery te dają się łatwo przerabiać znanymi sposobami stosowanymi do żywic sztucznych, np. przez prasowanie, rozciąganie, natryskiwanie lub przedzień w temperaturach niższych aniżeli te, w których struktura krystaliczna całkowicie zanika, a najkorzystniej w temperaturach powyżej 150°C .

Te wysokocząsteczkowe, wysokokrystaliczne polimery propylenowe posiadają ciężary właściwe między 0,90 i 0,97. Produkty o największym ciężarze właściwym około 0,97 posiadają największy ciężar cząsteczkowy i są całkowicie krystaliczne. Obecnie bezpostaciowych części

o niskim ciężarze cząsteczkowym obniża temperaturę topnienia i gęstość produktu.

Najintensywniejsze i największe ugięcia promieni X w krystalicznych polipropylenach odpowiada odstępom siatki 6,2, 5,2 i 4,7 Å (1/10 milionowa milimetra) między płaszczyznami siatkowymi równoległymi do osi łańcucha, a 4,1 między płaszczyznami nierównoległymi do osi.

Produkty według wynalazku wyróżniają się też charakterystycznymi widmami od podczerwieni do nadfioletu. Na załączonych rysunkach przedstawiono przykładowo charakterystyczne widmo podczerwone dla polipropylenu, przy czym fig. 1 przedstawia całe pasmo tego widma; fig. 2 — zaś wycinek tego widma dla polimeryzatu polietylenowego i poliperyzatu mieszanego polietyleno-polipropylenowego.

Otrzymywane sposobem według wynalazku wysokocząsteczkowe i wysokokrystaliczne produkty można prząść na nitki, które dają się rozciągać na zimno, wykazują nadzwyczajne właściwości mechaniczne i mogą znaleźć zastosowanie w przędzalnictwie. Ze zdjęć na zginanie rozciąganych próbek, wykazujących orientację kryształów, można wywnioskować istnienie odcinków identyczności wzdłuż łańcucha 6,4 Å lub wielokrotności tej wartości, jak również i niepełną, a prawdopodobnie spiralną strukturę głównego łańcucha parafinowego. Ta struktura daje produktom charakterystyczne właściwości, które nie były znane dotąd u żadnego węglowodoru.

Krystaliczne polipropyleny nie są łamliwe jak krystaliczne polietyleny i wykazują w porównaniu do nich, większą elastyczność, którą należy prawdopodobnie przypisać ich spiralnej strukturze. Poza tym krystaliczne polipropyleny różnią się od poliizobutylenów wytwarzanych znanymi sposobami, które również są liniowe i posiadają łańcuch w kształcie spirali. Poliizobutyleny są elastomerami i wykazują odmienny okres identyczności.

Wysokocząsteczkowe polipropyleny można prasować powyżej 135° C — 150° C, przy czym otrzymuje się przezroczyste płytki, gdy produkt jest dobrze oczyszczony. Płytki można rozciągać na zimno do 700%, na gorąco jeszcze więcej. Obciążenie do złamania obliczone na przekrój rozciągniętej próbki, może wykazywać wartości powyżej 30 kg/mm² lub jeszcze większe, gdy produkt zostaje wyciągnięty w cienką nitkę. Rozciągnięte nitki posiadają wygląd jedwabisty i wykazują cenne właściwości mechaniczne,

zwłaszcza dużą wytrzymałość na złamanie i dużą wytrzymałość na rozerwanie. Nadają się one szczególnie dobrze do wytwarzania włókien przedziałniczych. Płytki polipropylenowe mają duże znaczenie dla wszelkich zastosowań, w których konieczne są większe właściwości mechaniczne, aniżeli zwykłego polietyleny, przede wszystkim nadają się one do wytwarzania elastycznych i giętkich materiałów.

Stwierdzono również, że wymienione właściwości krystalicznych polipropylenów utrzymują się, gdy zachodzą drobne zmiany w ich strukturze przez wprowadzenie do polipropylenów małych ilości innych węglowodorów winylowych lub gdy równocześnie z nimi polimeryzowany zostaje ctylen. Produkt uzyskany według przykładu XIV może być wyciskany z dyszy azotem pod ciśnieniem kilku atmosfer w temperaturze 170—200° C. Uzyskane ciągle nitki wykazują właściwości mechaniczne, które zależą od średnicy nici i stopnia rozciągnięcia. Z produktu niefrakcjonowanego otrzymanego według przykładu XIV otrzymuje się, przy wyciskaniu azotem pod ciśnieniem 1-2 atm. na ciepło, nitki wykazujące następujące właściwości:

średnica nitki mm	obciążenie na zerwanie w odniesieniu do średnicy początkowej	rozciąganie do zerwania w %
nierozciągnięte 0,5	2,3	520
rozciągane na zimno do 400% 0,2	30	50

Gdy z tego samego produktu usuwa się części o niższym ciężarze cząsteczkowym, otrzymuje się materiał o lepszych właściwościach mechanicznych, który daje się jednak trudniej wyciągać, gdy nie pracuje się w wyższych temperaturach i przy wyższym ciśnieniu. Produkty o niższym ciężarze cząsteczkowym działają zatem jako zmiekczacze, zmniejszają lepkość masy i wpływają korzystnie na orientację cząsteczki podczas wyciągania.

Te produkty o niższym ciężarze cząsteczkowym można usunąć dopiero po utworzeniu się nici, gdy na przykład nitki prowadzi się przed lub po rozciąganiu przez rozpuszczalnik, np. eter, który rozpuszcza niżej cząsteczkowe polimery bez znacniejszego spećniania pozostałych. Dzięki temu zostają zachowane właściwości obróbcze materiału wyjściowego, a równocześnie otrzymuje się nitki, które po usunięciu rozpuszczalnika, wykazują następujące właściwości mechaniczne:

rozciąganie na zimno %	średnica nitki w mm	obciążenie na zerwa- nie w odniesieniu do przekroju początko- wego kg/mm ²	rozciąganie do zerwa- nia %
0	0,6	3,5	470
150	0,25	20,5	130
0	0,1	12,7	500
300	0,05	52	50

W ten sposób dochodzi się łatwo do obciążeń na zerwanie, wynoszących powyżej 70 kg/mm². Silnie wyciągnięta nitka wykazuje nadzwyczaj wysoką i odwracalną elastyczność, jak również i inne analogie z wełną, jednakże posiada od tej ostatniej lepsze właściwości mechaniczne. Przędzony polipropylen nie wykazuje niekiedy po następującym rozciąganiu żadnego punktu początkowego płynienia (punkt podatności) odpowiednio do maksimum diagramu obciążenie/rozciąganie.

Również polimery z α -olefinów typu $\text{CH}_2\text{—CHR—}$ o większej liczbie atomów węgla aniżeli propylen, które otrzymuje się sposobem według wynalazku, dawać mogą produkty krystaliczne. Przy zwiększającej się długości rodnika R temperatura przejścia ze stanu krystalicznego do bezpostaciowego jest niższa. Jedynie polipropylen tworzy w odniesieniu do polietyleny wyjątek, gdyż pozostaje krystaliczny w wyższych temperaturach. Przy polibutenie-1 temperatura, w której struktura krystaliczna zanika, jest niższa aniżeli odpowiednia temperatura przy polipropylenach.

Również polibuten-1 wykazuje właściwość łatwego przędzenia ze zdolnością tworzenia nitki dających się rozciągać na zimno, o dobrych właściwościach mechanicznych, zwłaszcza dużej giętkości, bardzo dużej wytrzymałości na zerwanie i elastycznej rozciągliwości oraz dużej elastyczności jak i dobrych właściwościach izolacyjnych. Ponieważ polibutylen traci swą krystaliczność w niższych temperaturach aniżeli polipropylen, jest on również mniej stabilny w swych rozmiarach w wyższych temperaturach.

Polipropylen w porównaniu z polietylenem wykazuje w stanie rozciągniętym znacznie większą odwracalną elastyczność. Z powiększeniem się liczby atomów węgla alifatycznego rodnika R polimer składa się, mimo że posiada strukturę o znacznej prawidłowości, zawsze raczej w kierunku stania się elastomerem, którego cząsteczki przy rozciąganiu skłaniają się zawsze więcej do tego, by przyjąć orientację równoległą i strukturę krystaliczną. Polihekzen wykazuje na przykład właściwości niewulkanizowanego elastomeru i dużą elastyczność.

Podczas rozciągania wykazuje on bardzo wielkie wydłużenia, przy czym gdy jest szybko rozciągany, wykazuje większą wytrzymałość na zerwanie.

Szczególne znaczenie posiada polimer uzyskany sposobem według wynalazku ze styrenu, ponieważ stwierdza się w nim również makrocząsteczki o regularnej strukturze, w której asymetryczne atomy węgla co najmniej dla długich części cząsteczki posiadają tę samą przestrzenną konfigurację. Te stałe polimery styrenu są krystaliczne i wykazują o wiele większą temperaturę topnienia i o wiele wyższy ciężar właściwy aniżeli znane dotąd polimery styrenu.

Szczególne właściwości mechaniczne, elastyczne, chemiczne i elektryczne poliolefinów wytworzonych sposobem według wynalazku, umożliwiają zastosowanie ich np. jako mas plastycznych do wytwarzania kabli elektrycznych i materiałów izolujących elektrycznie, do wytwarzania lin, które pływają na wodzie itd. Polipropylen i polibutylen wykazują, przy zorientowanych cząsteczkach wysoką wytrzymałość na uderzenie. Polimery i kopolimery alifatycznych α -olefin, wyższych od butenu-1 nadają się szczególnie do stosowania jako elastomery. Polimery α -olefin o dużej skłonności do krystalizacji, zwłaszcza produkty zorientowane przez obróbkę mechaniczną, nadają się szczególnie do wytwarzania włókien. W tym przypadku ważnym jest, że również wysokie polimery mieszane α -olefin z małymi ilościami innych olefin wykazują jeszcze pewną skłonność do krystalizacji i właściwości typu polimerów α -olefinowych.

Przykład 1. Do roztworu 5,7 g trójetyloglinu w 250 ml oleju dieslowego otrzymanego w procesie Fischer-Tropscha poddanego uwodornieniu, a następnie oddestylowanego z nad sodu dodaje się w atmosferze azotu mieszając 4,75 g czterochlorku tytanu i miesza przez godzinę w temperaturze pokojowej. Otrzymuje się czarno-brunatną zawiesinę substancji stałej w oleju. Zawiesinę wprowadza się do 5-litrowego autoklawu z mieszałem wypełnionego azotem, w którym znajduje się już 1 l. tego samego oleju dieslowego i wtłacza się 600 g dobrze wysuszonego i pozbawionego powietrza propylenu. Mieszając zwiększa się temperaturę aż do 70° C, przy czym wytwarza się z początku ciśnienie maksimum 21 atm. Ciśnienie spada w przeciągu 72 godzin do 11 atm. Nieprzereagowany propylen w ilości około 225 g wypuszcza

się z gorącego jeszcze autoklawu. Po otwarciu w autoklawie, znajduje się mazista zawiesina stałego polipropylenu w oleju dieslowym, która jest jeszcze ciemno zabarwiona katalizatorem. Polipropylen odsąca się od rozpuszczalnika, wmywa acetonem z oleju dieslowego i ogrzewa, mieszając go z metanolem w roztworze kwasu solnego, wskutek czego polimer staje się bezbarwny. Następnie polimer ponownie odsąca się i wmywa z niego wodą kwas solny, po czym przemywa acetonem w celu odwodnienia i suszy. Z oleju dieslowego pozostałego po odsączeniu polimeru można wytrącić jeszcze przez dodatek acetonu pewną część polipropylenu, który przerabia się w podobny sposób. Otrzymuje się łącznie 338 g polipropylenu. Użytkany ziarnisty stały polipropylen daje się prasować w temperaturze 140°C na giętkie przezroczyste w cienkich warstwach, a w grubych warstwach na nieprzezroczyste przeświecające folie.

Otrzymane tworzywo sztuczne wyróżnia się bardzo charakterystycznym widmem w podczerwieni, które przedstawione jest na fig. 1. Widmo to uzyskano, badając próbkę polipropylenu w postaci płytki o grubości 0,143–0,153 mm przez pryzmat z kryształu NaCl.

Przykład II. 1,3 g czterochloru tytanu rozpuszczonego w 50 ml bezwodnej gazolinie (temperatura wrzenia 98°C) dodaje się kroplami w temperaturze nieco niższej aniżeli temperatura pokojowa (5–10°C) do roztworu 1,4 g trójetyloglinu w 150 ml gazolinie. Roztwór rozcieńcza się następnie do 500 ml i wprowadza do wahlowego, wykonanego ze stali nierdzewnej autoklawu, o pojemności około 2 l., który wysuszone uprzednio całkowicie i usunięto zeń powietrze. Do autoklawu wpompowuje się następnie 190 g starannie wysuszonego propylenu i ogrzewa do temperatury 55–60°C, poruszając autoklawem. Gdy ciśnienie spadnie z około 10 do 2 atm., dodaje się następnie 160 g propylenu. Ciśnienie spada wówczas do niższego poziomu, po upływie około 20 godzin nie zauważa się dalszego opadania ciśnienia. Nieprzereagowane gazy wypuszcza się. Te ostatnie składające się głównie z propylenu (72,5 N. l.) i zawierają małą ilość etylenu (0,2 N. l.), prawdopodobnie powstałego z rozkładu katalizatora. Następnie do autoklawu wpompowuje się 95 g metanolu w celu rozłożenia katalizatora. Wywiązuje się przy tym 5,7 N. l. gazu, którego więcej aniżeli 50% stanowi propylen. Z otrzymanej masy przepojonej gazoliną i metanolem wydobywa się następnie produkt reakcji.

W celu usunięcia nieorganicznych związków, pochodzących z rozkładu katalizatora, polimer miesza się z eterem dwuizopropylowym i otrzymaną zawiesinę ogrzewa przy silnym przepuszczaniu przez nią strumienia gazowego chłorowodoru. Po czterech godzinach do zawiesiny dodaje się nieco metanolu w celu wytrącenia polimeru, który mógł się rozpuścić, a następnie odsąca się go. Otrzymany polimer po wysuszeniu w 100°C pod zmniejszonym ciśnieniem ważył 180 g i zawierał 0,22% popiołu. Stanowi on białą, gąbczastą, stałą masę, która w 140°C posiada wygląd przezroczysty, podobny do kauczuku. Topi się dopiero powyżej 155°C. Polimer może być kształtowany w 130°C na giętkie arkusze, w których podczas badania promieniami X ujawnia się obecność części bezpostaciowych i krystalicznych.

Z przesączu, po oddestylowaniu rozpuszczalnika, odzyskuje się kilka gramów bardzo lekkiego oleju.

Stały polimer otrzymuje się przez frakcjonowanie za pomocą ekstrakcji na gorąco rozpuszczalnikami w ekstraktorze typu Kumagawa, przy czym proces ekstrakcji każdym rozpuszczalnikiem prowadzi się tak długo, aż rozpuszczalnik nie będzie już zawierał dających się wykazać ilości ekstrahowanego polimeru.

Z otrzymanych frakcji usuwa się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze. Do procesu ekstrakcji stosuje się kolejno następujące rozpuszczalniki: aceton, eter dwuetylowy i n-heptan.

Ekstrakt acetonowy składał się z oleistych niskocząsteczkowych produktów i wynosił do 2,8% otrzymanego polimeru stałego.

Ekstrakt eterowy wynosił 39% polimeru stałego i składał się z kauczukowatych stałych produktów wykazujących w roztworach tetraliny w temperaturze 135°C lepkość istotną równą 1 (określoną w 100 ml/g). Ekstrakt eterowy, zbadań promieniami X okazał się bezpostaciowy.

Ekstrakt heptanowy wynosił 19,9% polimeru stałego i składał się z produktu stałego, który podczas badania promieniami X okazał się częściowo krystaliczny (do około 50%) i wykazywał w roztworach tetraliny w temperaturze 135°C istotną lepkość równą 1,2.

Pozostałość po ekstrakcji heptanem składała się z substancji w postaci stałego proszku, która miękła w temperaturze około 170°C i która badana promieniami X wykazywała całkowicie krystaliczną strukturę. Istotna lepkość tej frakcji wynosił 3,33.

Posiadała ona ciężar właściwy około 0,92, a lepkość istotną określono w roztworze czterohydronaftalenu równą 3,33 (100 ml/g). 1%-owy roztwór w tetralinie posiadał zaś lepkość właściwą równą 0,374. Wymieniona pozostałość zaczyna się nadtopiać w temperaturze 120°C, traci swoją krystaliczność w temperaturze około 150°C, a w temperaturze 170°C zostaje całkowicie przemieniona w przezroczystą bardzo lepką masę.

Przy tłoczeniu w prasie w temperaturze 140–150°C otrzymuje się z tej pozostałości płytkę, która badana promieniami X wykazuje budowę krystaliczną i rozciągłość w granicach około 700% oraz wytrzymałość na rozerwanie 350 kg/cm² w stosunku do pierwotnej powierzchni przekroju. Produkt rozciągany na gorąco a nawet na zimno, wykazuje krystaliczną strukturę i wysoką odporność na rozerwanie przy obciążeniu. Nić rozciągnięta na zimno o średnicy 0,3 mm, po rozciągnięciu wykazuje na przykład obciążenie na zerwanie 32 kg/cm² i rozciągliwość 40%.

Pozostałość po ekstrakcji eterem wykazuje pośrednią wytrzymałość na rozciąganie między tymi które wykazuje ekstrakt heptanowy, a tymi, które wykazuje pozostałość po ekstrakcji n-heptanem.

Przykład III. Polimeryzację prowadzi się podobnie jak w poprzednim przykładzie z tym, że stosuje się temperaturę około 20°C. Do autoklawu wprowadza się 167 g propylenu, uzyskując ciśnienie 3,9–3,6 atm. Polimeryzacja jest o wiele powolniejsza i mniej całkowita. Otrzymano 32 g polimeru, z którego 21 g stanowił polimer stały.

Otrzymany stały polimer rozdzielono na frakcje za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikami na gorąco. Z ekstrakcji acetonem otrzymano 7% polimeru, z ekstrakcji eterem — 40,5% i z ekstrakcji heptanem 28% oraz resztę w ilości 24% otrzymanego polimeru. Frakcje tak otrzymane posiadały właściwości podobne do opisanych w poprzednim przykładzie.

Przykład IV. Proces prowadzi się podobnie jak w przykładzie II z tą tylko różnicą, że do autoklawu ładuje się od razu 270 g propylenu. Temperaturę utrzymywano w granicach 60–70°C. Autoklaw utrzymywano w ruchu aż do zredukowania ciśnienia od 15 do 11 atm. Wypuszczone gazy zawierały 97,4 l propylenu i 0,4 l etylenu. Podczas rozkładu katalizatora, który przeprowadzono podobnie jak w przykładzie II wywiązało się później 3,5 l propylenu i 0,1 l etylenu. Otrzymano 83 g polimeru,

który oczyszczono następnie jak w przykładzie II.

Ekstrakt acetonowy wynosił 7,1% otrzymanego polimeru i składał się z produktów oleistych.

Ekstrakt eterowy wynosił 43,9% otrzymanego polimeru i składał się z bezpostaciowej stałej substancji, wykazującej w roztworze tetraliny lepkość istotną równą 1,0. Ekstrakt heptanowy wynosił 17,8% otrzymanego polimeru i składał się z częściowo krystalicznej stałej masy, posiadającej lepkość istotną 1,31.

Pozostałość po wymienionych ekstrakcjach odpowiadała 31,2% otrzymanego polimeru i składała się głównie z wysokokrystalicznej substancji stałej, posiadającej wyraźny punkt przejścia ze stanu krystalicznego w bezpostaciowy w temperaturze około 160°C i lepkość istotną w tetralinie w temperaturze 135°C równą 3.

Przykład V. 1 g alkoholu izopropylowego dodaje się do roztworu z 5,7 g trójetyloglinu w 70 ml gazoliny. Mieszanie tak otrzymaną chłodzi się następnie do 0,5°C i dodaje do niej kroplami 1,8 g czterochlorku tytanu rozpuszczonego w 25 ml gazoliny. Roztwór rozcieńcza się następnie 100 ml gazoliny i tak przygotowany katalizator umieszcza się w autoklawie o pojemności 430 ml. Następnie do autoklawu wprowadza się 95 g propylenu a autoklaw utrzymuje w ruchu, ogrzewając go do 65–70°C. Po opadnięciu ciśnienia z 24 do 17 atm. wprowadza się dalsze 21 g propylenu. Ciśnienie podniosło się przy tym do 28 atm., a następnie opadło do 15 atm. Nieprzereagowane gazy wypuszcza się następnie, uzyskując 9 N.l. propylenu. Katalizator rozkłada się przez wprowadzenie metanolu do autoklawu a produkt reakcji, składający się z masy stałej przepojonej gazoliną i metanolem, wyładowuje się.

Polimer oczyszcza się, traktując go eterem i kwasem solnym na ciepło, a następnie koaguluje się go całkowicie dużą ilością metanolu. Po odsączeniu i wysuszeniu na ciepło w próżni, otrzymano 96 g polimeru w postaci białego stałego produktu, który rozfrakcjonowano przez ekstrakcję na gorąco rozpuszczalnikami.

Ekstrakt acetonowy wynosił 9,30% otrzymanego polimeru i składał się głównie z oleistych niskocząsteczkowych produktów.

Ekstrakt eterowy wynosił do 43,3% otrzymanego polimeru i składał się z kaucukowatej, bezpostaciowej masy stałej wykazującej w roztworach tetraliny w temperaturze 135°C lepkość istotną 0,8 (co odpowiada ciężarowi cząsteczkowemu około 23000).

Ekstrakt heptanowy odpowiadał 18,7% otrzymanego polimeru i składał się z częściowo krystalicznej masy stałej, posiadającej lepkość istotną równą 1 (co odpowiada ciężarowi cząsteczkowemu około 32000). Pozostałość po wymienionych ekstrakcjach, odpowiadająca 30,6% otrzymanego polimeru, składała się głównie ze sproszkowanej wysokokrystalicznej masy stałej i posiadała istotną lepkość 2,7 (co odpowiada ciężarowi cząsteczkowemu około 150000).

Przykład VI. Do autoklawu ze stali nierdzewnej, o zawartości 2150 ml. w którym znajduje się 600 ml rozpuszczalnika (mieszanina heptano-izooktanowa) wprowadza się 11,4 g trójetyloglinu, a następnie 325 g propylenu i mieszaninę ogrzewa się do 60° C. Następnie do autoklawu wprowadza się 3,6 g czterochloru tytanu, rozpuszczonego w 50 ml rozpuszczalnika. Temperatura wzrasta spontanicznie w ciągu kilku minut do 113° C, a następnie powoli opada. Gdy temperatura osiągnie 80° C dodaje się 1,8 g czterochloru tytanu, rozpuszczonego w 50 ml gazoliny. Obserwuje się wówczas lekki wzrost temperatury. Autoklaw utrzymuje się w ruchu wstrząsowym przez około 2 godziny. Następnie chłodzi się do 60° C i wypuszcza nieprzereagowane gazy.

Katalizator rozkłada się przez wprowadzenie do autoklawu 150 ml metanolu, a następnie po wymieszaniu w ciągu kilku minut, produkt reakcji, składający się z stałej masy przepojonej metanolem i gazoliną wyładowuje się z autoklawu. Produkt rozrabia się w eterze i traktuje kwasem solnym w celu usunięcia większości substancji nieorganicznych, a następnie koaguluje metanolem i odsacza. W ten sposób otrzymuje się 282 g białego, stałego produktu, którego temperatura mięknienia znajduje się w granicach około 130—140° C. Wydajność stałego polipropylenu w odniesieniu do wprowadzonego propylenu wynosi 87%. Wydajność w odniesieniu do reagowanego propylenu jest wyższa aniżeli 95%.

Otrzymany polimer rozfrakcjonowuje się za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikami na gorąco stosując kolejno aceton, eter dwuetylowy i n-heptan.

Ekstrakt acetonowy wynosił 40,5% otrzymanego polimeru i składał się z bezpostaciowej stałej masy kauczukowatej. Roztok w tetralinie w temperaturze 135° C wykazywał lepkość istotną równą 0,49 (odpowiada to ciężarowi cząsteczkowemu około 11000).

Ekstrakt heptanowy wynosił 24,4% otrzymanego polimeru i składał się z częściowo kry-

stalicznego produktu stałego, posiadającego lepkość istotną równą 0,64. Pozostałość po wymienionych ekstrakcjach wynosiła 27,2% otrzymanego polimeru i składała się z substancji stałej w postaci wysokokrystalicznego proszku, wykazującego pierwszorzędny punkt przejścia ze stanu krystalicznego w bezpostaciowy w temperaturze około 160° C. Roztwory w tetralinie w temperaturze 135° C wykazują lepkość istotną równą 1,77 (co odpowiada ciężarowi cząsteczkowemu około 78000).

Przykład VII. Do autoklawu wstrząsowego o pojemności 1750 l wypełnionego azotem wprowadza się dwie kule stalowe, ampulkę szklaną zawierającą 13 g czterobromku tytanu oraz roztwór 11,4 g trójetyloglinu w 500 ml n-heptanu. Autoklaw ogrzewa się, utrzymując go w bezruchu do temperatury 63° C i w tej temperaturze do autoklawu wyrowadza się 280 g propylenu. Tuż potem wprawia się w ruch wstrząsowy autoklaw, powodując w ten sposób rozbicie ampulek. Temperatura wzrasta teraz nagle w krótkim okresie czasu do 97° C i opada następnie znowu do 85° C. Autoklaw utrzymuje się w ruchu wstrząsowym w tej temperaturze przez około 10 godzin. Nieprzereagowane gazy wypuszcza się i wpompowuje do autoklawu metanol.

Polipropylen oczyszcza się następnie w zwykły sposób. Otrzymano 249 g polimeru, co równa się przemianie 89% zastosowanego monomeru.

Ekstrakt acetonowy wynosił 15,1% otrzymanego polimeru i składał się z produktów olejstych.

Ekstrakt eterowy wynosił 33% otrzymanego polimeru i składał się z bezpostaciowej masy kauczukowej o lepkości istotnej równej 0,53.

Ekstrakt heptanowy wynosił 22,1% otrzymanego polimeru i składał się z częściowo krystalicznej masy stałej, posiadającej lepkość istotną równą 0,65.

Pozostałość pozostająca po wymienionych ekstrakcjach wynosiła 30,8% otrzymanego polimeru i składała się z wysokokrystalicznej stałej substancji, wykazującej w roztworach tetraliny w temperaturze 135° C lepkość istotną równą 1,78.

Przykład VIII. Do autoklawu wstrząsowego o pojemności 2080 ml wprowadza się dwie kule stalowe, szklaną ampulkę zawierającą 17 g czterojodku tytanu i roztwór 11,4 g trójetyloglinu w 500 ml heptanu.

Autoklaw ogrzewa się do temperatury 71° C i w tej temperaturze wyrowadza się 150 g pro-

pylenu, a tuż potem autoklaw wprawia się w ruch, powodując w ten sposób rozbicie ampułki. Temperatura wznowi się gwałtownie w krótkim okresie czasu do 100°C, a następnie opada znowu do 90°C. Autoklaw utrzymuje się w ruchu przez 6 godzin, a następnie wypuszcza z niego nieprzereagowane gazy. Dalej postępuje się podobnie jak to opisano w przykładach poprzednich. 184 g otrzymanego polimeru propylenowego rozfrakcjonowuje się za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikami na ciepło.

Ekstrakt acetonowy wynosi 20,4% otrzymanego polimeru i składał się z oleistych niskocząsteczkowych produktów.

Ekstrakt eterowy wynosił 22,7% otrzymanego polimeru i składał się ze stałej bezpostaciowej substancji, wykazującej w roztworach tetraliny w 135°C lepkość istotną równą 0,43.

Ekstrakt heptanowy wynosił 22% otrzymanego polimeru i składał się z częściowo krystalicznej substancji stałej o lepkości istotnej równej 0,73.

Produkt, który pozostał po wymienionych ekstrakcjach wynosił 35% otrzymanego polimeru i składał się ze sproszkowanej wysokokrystalicznej stałej substancji, wykazującej lepkość istotną równą 2,16.

Przykład IX. W małym młynie o pojemności 150 ml, przystosowanym do pracy w atmosferze azotu lub lepiej w młynie z kulami ośrodkowymi, miele się intensywnie przez 24 godziny wyrowadzoną mieszaninę składającą się z 30 ml oleju dieslowego wolnego od powietrza, destylowanego znad sodu i całkowicie nasyconego przez uwodornienie 17,1 g trójetyloglinu i 11,7 g czterochloru cyrkonu. Powstałą gęstą, czarną zawiesinę miesza się z 1 l tego samego oleju dieslowego i wprowadza w atmosferze azotu do autoklawu z mieszałem o pojemności 5 l. Następnie do autoklawu wtłacza się w temperaturze pokojowej 590 g propylenu, uruchamia mieszało i ogrzewa do temperatury 80°C. W przeciągu 50 godzin początkowe ciśnienie 23 atm. opadło do 14,2 atm. Reakcję, która nie jest jeszcze zupełnie doprowadzona do końca, przerwywa się. Autoklaw ochładza się i nadmiar propylenu wypuszcza, odzyskując przy tym 190 g propylenu. Otrzymuje się gęstą czarną mazistą masę, która po dodaniu acetonu i odsączeniu na powietrzu staje się bezbarwna. Resztki katalizatora ekstrahuje się przez podgrzanie z alkoholowym roztworem kwasu solnego. Po przemyciu masy acetonem i wysuszeniu otrzymano 400 g białego, w postaci płatków polipro-

pylenu, dającego się dobrze ściskać na folie i przerabiać na walcu na błony.

Przykład X. Do autoklawu o pojemności 435 ml wprowadza się w atmosferze azotu dwie kule stalowe, szklaną ampułkę zawierającą 4,7 g czterochloru cyrkonu i roztwór 5,7 g trójetyloglinu w 100 ml n-heptanu. Autoklaw ogrzewa się, utrzymując go w bezruchu do temperatury 79°C. W tej temperaturze do autoklawu wtłacza się 106 g propylenu, a następnie autoklaw wprawia się w ruch. Autoklaw utrzymuje się w ruchu wstrząsowym przez 15 godzin w temperaturze 80–85°C, a następnie wpompowuje do niego metanol. Produkt reakcji wplądowuje się i oczyszcza, postępując jak to opisano w poprzednich przykładach. Uzyskuje się 22 g polipropylenu, który następnie rozfrakcjonowuje się rozpuszczalnikami na gorąco.

Ekstrakt acetonowy wynosił 60,4% otrzymanego polimeru i składał się z pozostałych niskocząsteczkowych produktów.

Ekstrakt eterowy wynosił 11,6% otrzymanego polimeru i składał się ze stałej bezpostaciowej substancji i lepkości istotnej równej 0,49.

Ekstrakt heptanowy wynosił 13,85% otrzymanego polimeru i składał się ze stałej, częściowo krystalicznej substancji, posiadającej lepkość istotną równą 0,94.

Pozostałość po wymienionych ekstrakcjach wynosiła 14,3% otrzymanego polimeru i składała się ze stałej wysokokrystalicznej substancji o lepkości istotnej równej 2.

Przykład XI. 110 ml gazoliny zawierającej 5,7 g trójetyloglinu i 97 g propylenu wprowadza się do autoklawu o pojemności 435 ml. Autoklaw ogrzewa się następnie do temperatury 62°C i dodaje 3,6 g acetylo-acetonianu chromu rozpuszczonego w 50 ml bezwodnego benzenu. Zachodzi spontaniczne lekkie podwyższenie temperatury. Dwie godziny później dodaje się dalsze 3,6 g acetylo-acetonianu chromu. Autoklaw utrzymuje się w ruchu wstrząsowym przez 10 godzin przy utrzymywaniu temperatury między 80 a 90°C. Dalej postępuje się jak w poprzednich przykładach. Otrzymuje się małą ilość stałego krystalicznego produktu.

Przykład XII. Roztwór 5,7 g trójetyloglinu w 500 ml n-heptanu wprowadza się w atmosferę azotu do autoklawu o pojemności 435 ml, uprzednio opróżnionego z powietrza. Następnie do autoklawu wyrowadza się 118 g propylenu i przy wstrząsaniu autoklawem ogrzewa się do temperatury 80°C. W tej temperaturze wtryskuje się roztwór 4,3 g czterochloru wa-

nadu w 50 ml n-heptanu pod ciśnieniem azotu. Autoklawem wstrząsa się przez 8 godzin w temperaturach między 80 a 83°C, a po wymienionym okresie czasu wpompowuje się metanol. Otrzymany polimer oczyszcza się, postępując jak to opisano w poprzednich przypadkach.

Otrzymuje się 77 g stałego polipropylenu, który następnie rozfrakcjonowuje się rozpuszczalnikami na gorąco.

Ekstrakt acetonowy wynosił 10% otrzymanego polimeru i składał się z produktów olejnych o niskim ciężarze cząsteczkowym.

Ekstrakt eterowy wynosił 45,2% otrzymanego polimeru i składał się z kauczukowatej bezpostaciowej stałej substancji, posiadającej w roztworach tetraliny w temperaturze 135°C lepkość istotną równą 0,82 (co odpowiada ciężarowi cząsteczkowemu około 24000).

Ekstrakt heptanowy wynosił 16,4% otrzymanego polimeru i składał się z częściowo krystalicznej stałej substancji, posiadającej lepkość istotną równą 1,31 (ciężar cząsteczkowy około 48000).

Pozostałość po wymienionych ekstrakcjach wynosiła 28% otrzymanego polimeru i składała się z wysokokrystalicznej stałej substancji, wykazującej lepkość istotną równą 1,88. (ciężar cząsteczkowy około 85000).

Przykład XIII. Do autoklawu o pojemności 2150 ml wprowadza się w atmosferze azotu 10 g mieszaniny składającej się z jednakowych ilości tróchlorku molibdenu i pięciochloru molibdenu oraz roztwór 11,4 g trójetyloglinu w 500 ml n-heptanu.

Następnie do autoklawu wprowadza się 365 g propylenu, autoklaw ogrzewa się do 100°C, utrzymując go w tej temperaturze i mieszając przez około 20 godzin. Nieprzereagowany propylen wypuszcza się, a produkt reakcji wydobywa się z autoklawu i oczyszcza, traktując go metanolem i chlorowodorem.

Po odparowaniu rozpuszczalników uzyskano 115,3 g polipropylenu, które rozfrakcjonowano za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikami na gorąco. Ekstrakt acetonowy wynosił więcej niż 90% całego produktu i był utworzony z olejnych niskocząsteczkowych produktów.

Około połowę po ekstrakcji acetonem stanowił polipropylen, który nie dawał się krystalizować, a który dawał się ekstrahować eterem, podczas gdy resztę stanowił polipropylen, który badany promieniami X wykazywał krystaliczną strukturę.

Przykład XIV. 530 ml gazoliny zawierającej 15,6 g trójpropyloglinu i 275 g propylenu

wprowadza się do autoklawu o pojemności 2150 ml, który ogrzewa się następnie do 70°C. Następnie do autoklawu wprowadza się 3,6 g czterochloru tytanu rozpuszczonego w gazolinie. Temperatura nagle wzrasta do 95°C a potem opada znów do 80°C, dostaje się wówczas 1,8 g czterochloru tytanu. Autoklaw wstrząsa się następnie nieprzerwanie przez 4 godziny przy utrzymywaniu temperatury 80°C. Postępując dalej jak w przykładzie VI, otrzymuje się 209 g stałego polimeru. Oczyszczony, niefrakcjonowany polimer zaczyna mięknąć w temperaturze 140°C. Wydajność wynosiła 76% w stosunku do wprowadzonego propylenu i jest wyższa niż 95% w stosunku do przemienionego propylenu.

Ekstrakt acetonowy wynosił 7,1% otrzymanego polimeru i składał się z olejnych niskocząsteczkowych produktów.

Ekstrakt eterowy wynosił 32,4% otrzymanego polimeru i składał się z kauczukowatej bezpostaciowej stałej substancji, posiadającej lepkość istotną 0,9.

Ekstrakt heptonowy wynosił 19,1% otrzymanego polimeru i składał się częściowo z krystalicznej stałej substancji, wykazującej lepkość istotną równą 0,95.

Pozostałość po wymienionych ekstrakcjach wynosiła 41,4% otrzymanego polimeru i składała się ze sproszkowanego stałego produktu, który przy badaniu promieniami X okazał się wysokokrystalicznym i wykazywał lepkość istotną równą 4,6, a temperaturę mięknienia około 180°C.

Mechaniczne własności próbek otrzymanych z takich produktów są lepsze niż 90% próbek otrzymanych w postępowaniu opisanym w przykładzie VI.

Przykład XV. 500 ml gazoliny zawierającej 12 g chloru dwuetyloglinu i 310 g propylenu wprowadza się do autoklawu o pojemności 2150 ml, który ogrzewa się następnie do temperatury 60°C. Z kolei do autoklawu wprowadza się dwie porcje czterochloru tytanu po 3,6 i 1,8 każda, rozpuszczone w gazolinie. Reakcja zachodzi, jak to opisano w poprzednich przykładach. Produkty reakcji zawierają 248 g stałego białego polipropylenu. Wydajność wynosiła 80% wprowadzonego polipropylenu i około 95% polipropylenu przereagowanego.

Ekstrakt acetonowy składający się głównie z olejnych produktów wynosił 15% otrzymanego polimeru.

Ekstrakt eterowy składający się z kauczukowatej bezpostaciowej substancji wynosił 44%

otrzymanego polimeru i wykazywał lepkość istotną równą 0,4.

Ekstrakt heptanowy wynosił 16,4% otrzymanego polimeru i składał się z częściowo krystalicznej stałej substancji o lepkości istotnej równej 0,78.

Pozostałość po wymienionych ekstrakcjach wynosiła 14,4% otrzymanego produktu i wykazywała lepkość istotną równą 1,53, przy czym okazała się wysokokrystaliczna, gdy poddana była badaniu promieniami X.

Przykład XVI. Roztwór 8,2 g dwuetylo cynku w 100 ml n-heptanu wprowadza się w atmosferze azotu do autoklawu o pojemności 435 ml. Następnie wprowadza się 115 g propyleny i całość ogrzewa się przy równoczesnym wstrząsaniu do 62°C. W tej temperaturze wstrzykuje się do autoklawu roztwór 3,8 g czterochloru tytanu w 20 ml n-heptanu.

Autoklaw utrzymuje się następnie przy stałym wstrząsaniu przez około 10 godzin w temperaturach między 60 a 70°C. Po wymienionym okresie czasu nieprzereagowane gazy wypuszcza się, wpompowuje się do autoklawu metanol i produkt reakcji wyładowuje się. Oczyszczenie produktu przeprowadza się w podobny sposób, jak już opisano, przez traktowanie eterem i kwasem solnym na ciepło, a następnie metanolem w celu całkowitej koagulacji polimeru.

Po przesączeniu i oczyszczeniu w próżni na ciepło, otrzymano 16 g polipropylenu, który poddano następnie ekstrakcji na gorąco za pomocą rozpuszczalników.

Ekstrakt acetonowy zawierający głównie oleiste niskocząsteczkowe produkty wynosił 41% otrzymanego polimeru.

Ekstrakt eterowy wynosił 20% otrzymanego polimeru i składał się z bezpostaciowego produktu o lepkości istotnej równej 0,23.

Ekstrakt heptanowy wynosił 20% otrzymanego polimeru i składał się z częściowo krystalicznej stałej substancji o lepkości istotnej równej 0,41.

Pozostałość po wymienionych ekstrakcjach wynosiła 19,45% otrzymanego polimeru i składała się z wysokokrystalicznej stałej substancji o lepkości istotnej równej 1,22.

Przykład XVII. 17,5 g związku trójetyloboru z wodorkiem sodowym w 200 ml toluenu (otrzymanego przez ogrzewanie wodorku sodu z trójetyloborem w toluenie aż do rozpuszczenia się wodorku sodu) i 7,5 g czterochloru tytanu miesza się w atmosferze azotu w autoklawie z mieszałem. Następnie wtłacza się 500 g

propyleny, ogrzewa do temperatury 70–80°C i miesza. Ciśnienie spada w ciągu 30 godzin z 20 atm. na 11 atm. Następnie postępuje się jak w przykładzie IX, otrzymując podobny wynik.

Przykład XVIII. Analogicznie do przykładu IX miele się intensywnie w ciągu 36 godzin 23 g stopu magnezowo-glinowego o składzie Mg_3Al_2 (rozbitego w grube ziarna) w 100 ml heksanu z 8,8 g czterochloru tytanu. Otrzymaną zawiesinę katalizatora o kolorze szaro-czarnym traktuje się dalej jak w przykładzie IX propylenem. Z 790 g propyleny otrzymano obok 130 g nieprzereagowanego propyleny, 660 g polipropylenu, który podobny był do polimerów otrzymywanych według przykładów I lub IX.

Przykład XIX. Roztwór 11,4 g trójetylo glinu w 500 ml gazoliny i 320 g mieszaniny propyleny z propanem (zawierającej 15% propanu) wprowadza się do autoklawu o pojemności 2150 ml. Mieszaninę ogrzewa się następnie do temperatury 71°C i dodaje do niej 3,6 g czterochloru tytanu rozpuszczonego w 50 ml gazoliny. Temperatura podnosi się spontanicznie do 180°C, po czym stopniowo znowu opada. Po upływie jednej godziny dodaje się dalsze 1,8 g czterochloru tytanu rozpuszczonego w gazolinie, przy czym temperatura wzrasta nieznacznie. Po upływie około trzech godzin po pierwszym dodaniu czterochloru tytanu wprowadza się do autoklawu metanol, a nieprzereagowane gazy wypuszcza się. Produkt reakcji oczyszczony jak w przykładzie VI, składał się z 200 g stałego białego polimeru. Wydajności wynosiły 73% wprowadzonego propyleny, a 93% w stosunku do propyleny przereagowanego.

Otrzymany polipropylen wykazuje właściwości, które praktycznie są identyczne z właściwościami polimeru otrzymanego z czystego propyleny.

Przykład XX. Małe ilości etyleny zawartego w propylenie nie przeszkadzają polimeryzacji. Stwierdzono jednakże, że etylen polimeryzuje się prędzej od propyleny. Przy zastosowaniu w przykładach III, IV i V propyleny zawierającego 5% etyleny stwierdzono, że gazy pozostałe po polimeryzacji stają się uboższe w etylen. Cechy charakterystyczne końcowego produktu są w nieznacznym stopniu nieco zmienione. Produkt badany promieniami X wykazuje typową strukturę polipropylenu, nawet gdy towarzyszy mu pewna ilość substancji bezpostaciowych, większa aniżeli w polimerach otrzymanych z propyleny bez dodatku etyleny.

Przykład XXIII. Postępuje się z początku według przykładu I, jednakże utrzymuje się ciśnienie w autoklawie ciśnienie parcyjne etylenu w granicach 1-2 atm. przez połączenie autoklawu z zasobnikiem etylenu pod ciśnieniem i przez ostrożne regulowanie zaworu. Skład fazy ciekłej oraz gazu sprawdza się przez pobranie małych próbek i analizę gazów. W cieczy winno się znajdować etylen w ilości najkorzystniejszej wynoszącej kilka procent, ponieważ etylen, przedsiępolimeryzując się, aniżeli propylen. Również w tej próbie otrzymuje się stały polimer, który daje się prasować na folię i którego właściwości znajdują się między właściwościami polietylenu i polipropylenu.

Przykład XXII. Mieszaninę, służącą jako katalizator, składającą się z 50 ml. oleju dieslowego, 3,5 g chloroku dwuetyloglinowego i 0,44 g czterochloroku tytanu rozpuszcza się w obecności azotu w 2,5 l. oleju dieslowego. Następnie do reaktora wprowadza się dobrze wysuszoną i wypełnioną pod ciśnieniem mieszaninę, składającą się z 12% objętościowych propylenu i 88% objętościowych etylenu w postaci gazowej pod ciśnieniem atmosferycznym. Całość ogrzewa się do około 70°C i stopniowo podnosi się temperaturę do 80°C w przeciągu 8 godzin. Wydziela się nierozpuszczalny polimer w postaci drobno proszku, masa reakcyjna stopniowo gęstnieje. Po 8 godzinach reakcję przerywa się i otrzymany produkt odsacza się. Otrzymuje się 168 g stałego, bezbarwnego sztucznego tworzywa, które wykazało właściwości polietylenu, jednakże jak to stwierdzono na podstawie widma w podczerwini zawiera również wpolimeryzowany propylen. Na załączonej fig. 2 odznaczono obok siebie krzywą absorpcji otrzymanego w ten sposób polimeru z etylenu i krzywą polimeru mieszanego według tego przykładu w zakresie 1362 cm⁻¹. W miejscu oznaczonym gwiazdką polimer mieszański posiada pasmo absorpcyjne charakterystyczne dla rozgałęzienia metylowego. To pasmo absorpcyjne znajduje się również w polietylenie otrzymywanym pod wysokim ciśnieniem, które jak udowodniono wykazuje pewien stopień rozgałęzienia. Można to samo wywnioskować z dokładnego bilansu materiałowego, gdy bdyzyskuje się przez silne ochłodzenie gazy opuszczające naczynie reakcyjne, że w obecności polietylenu tworzy się polimer mieszański. Stwierdza się wówczas łatwo, że w polimerze około 10% propylenu musiało zostać wpolimeryzowanego.

Przykład XXIII. Roztwór 114 g trojetyloglinu w 500 ml gazoliny wprowadza się do

autoklawu o pojemności 2150 ml. Następnie do autoklawu wprowadza się 267 g propylenu i ogrzewa do temperatury 88°C, 50°C zgromadzić autoklawu wprowadza się roztwór 114 g trojetyloglinu w 100 ml gazoliny. Zaraz potem dodaje się 3,6 g czterochloroku tytanu w 50 ml gazoliny. Temperatura warzeń około 110°C. Następnie nie dodaje się tej samej ilości czterochloroku tytanu. Po 8 godzinach od rozpoczęcia się reakcji katalizator rozkłada się i 100 g metanolu w postaci gazy wypuszcza się z autoklawu. Otrzymany polimer oczyszcza się jakowo przykładzie IV. Otrzymuje się 225 g stałego, stałego produktu, który stanowi około 82% całkowitej ilości olefinowej. Produkt absorbuje trochę podług niższą krzywą niż w autoklawie, polimeryzowany w tych warunkach czystego propylenu w 500 ml.

Przykład XXIV. Postępuje się według przykładu I, z tą różnicą, że zamiast propylenu stosuje się to samo, ilość, a butylenu lub heptanu w autoklawie, frakcje węglowodorowa z czterech atomów węgla w cząsteczce. Otrzymany polimer butylen jest zewnętrznie podobny do polipropylenu, jednakże od tego ostatniego jest bardziej miękki.

Przykład XXV. 160 ml gazoliny zawierającej 5,7 g trojetyloglinu i 80 g butylenu wprowadza się do autoklawu o pojemności 2150 ml.

Autoklaw ogrzewa się do 81°C po czym do autoklawu wprowadza się 1,8 g czterochloroku tytanu rozpuszczonego w 10 ml gazoliny. Zaraz po wprowadzeniu katalizatora następuje podniesienie się temperatury o kilka stopni.

Po około jednej godzinie dostaje się taką samą ilość czterochloroku tytanu rozpuszczonego w gazolinie. Zachodzi natychmiastowy wzrost temperatury o około 10°C. Autoklaw utrzymuje się w ruchu wstrząsowym w ciągu kilku godzin w temperaturze 90-95°C.

Postępując jak w poprzednich przykładach, uzyskuje się 70 g stałego krystalicznego produktu, który wiecznie w temperaturze 110°C wykazuje krystaliczną strukturę pod mikroskopem X. Pozostałość po ekstrakcji eterem wynosiła 16% otrzymanego polimeru i wykazywała lepkość istotną, obliczoną z pomiarów potężnych jak opisano w przykładzie VI oraz 1,44 ml/g.

Przykład XXVI. 100 ml gazoliny zawierającej 11,4 g trojetyloglinu i 200 g mieszaniny butenu-2 i butenu-1 (z zawartością 70% butenu-1) wprowadza się do autoklawu o pojemności 2150 ml. Autoklaw ogrzewa się następnie

do 71°C i wprowadza do niego 3,6 g czterochloru tytanu rozpuszczonego w gazolinie. Temperatura wzrasta do 77°C. Po godzinach ponownie wprowadza się 3,6 g czterochloru tytanu. Autoklaw utrzymuje się w ruchu wstrząsowym przez kilka godzin w zakresie temperatur 80–85°C. Postępując następnie jak w poprzednich przykładach, otrzymano 86 g białego, stałego produktu. Wymieniony produkt wykazuje podobne właściwości do opisanych w przykładzie XXV i mięknie w 120°C. Z produktu tego otrzymuje się łatwo włókna przez wytłaczanie z dyszy przędzalniczej pod ciśnieniem azotu w temperaturach bliskich temperatury mięknięcia. Otrzymane z niego włókna wykazują wytrzymałość mechaniczną tego samego rzędu co włókna otrzymane z polipropylenu oraz wyższą od tego ostatniego elastyczność.

Otrzymany surowy polimer rozfrakcjonowano przez ekstrakcję na gorąco za pomocą rozpuszczalników. Ekstrakt acetonowy wynosił 14% otrzymanego polimeru i składał się z produktów olejnych o niskim ciężarze cząsteczkowym.

Ekstrakt eterowy wynosił 35,5% otrzymanego polimeru i składał się z kauczukowatej bezpostaciowej stałej substancji o lepkości istotnej równej 0,35 (co odpowiada ciężarowi cząsteczkowemu około 7000).

Pozostałość z ekstrakcji eterowej daje się wyekstrahować całkowicie n-heptanem na ciepło. Składa się ona z silnie krystalicznej stałej substancji o temperaturze topnienia 125°C i lepkości istotnej 1,02 (odpowiada ciężarowi cząsteczkowemu 33000).

Przykład XXVII. 250 ml oleju dieslowego, 17,1 g trójetyloglinu i 4,75 g czterochloru tytanu wraz z 1390 g izobutyleny wprowadza się w atmosferze azotu do wypełnionego azotem autoklawu z mieszadłem o pojemności 5 l. Zawartość autoklawu ogrzewa się do temperatury 40°C, przy czym ciśnienie w autoklawie wynoszące 5 atm. zwiększa się dodatkowo o 4 atm. przez wprowadzenie etylenu. Absorpcja etylenu następuje natychmiast przy spontanicznym wzroście temperatury do 55°C. Parcialne ciśnienie etylenu utrzymuje się na poziomie 4 atm. Po 6 godzinach trwania procesu pobrano 143 g etylenu. Zawór zasobnika etylenu zamyka się i dalej miesza, przy czym obserwuje się spadek ciśnienia do 5 atm. Następnie autoklaw chłodzi się i usuwa nadmiar izobutyleny. W autoklawie pozostaje czarno zabarwiona maź, którą traktuje się acetonem, odsącza i gruntownie przepływa. Dalszą przeróbkę otrzy-

manego produktu prowadzi się według przykładu IX. Otrzymano ostatecznie 216 g polimeru, w który zostało wpolimeryzowane około 60 g izobutyleny. Porównując odpowiednie widma w podczerwieni mieszanego polimeru i czystego polietyleny, stwierdza się znaczne różnice między nimi.

Przykład XXVIII. 45 g pentenu-1 i roztwór 5,7 g trójetyloglinu w 250 ml heptanu wprowadza się w atmosferze azotu do butli o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz i chłodnicę zwrotną. mechaniczne etain hsdlu dloc-r cmfwyp myw

Całość ogrzewa się do 50°C i w tej temperaturze do butli wkrapla się roztwór 3,8 g czterochloru tytanu w 20 ml n-heptanu. Obserwuje się spontaniczny wzrost temperatury do 70°C. Masę utrzymuje się w stałym ruchu przez 3 godziny w tej temperaturze, a następnie obecne związki metalorganiczne rozkłada się metanolem.

Otrzymany polimer oczyszcza się, jak to opisano w poprzednich przykładach. Otrzymuje się w ten sposób 16,5 g polimeru, który ekstrahowano rozpuszczalnikami na gorąco.

Ekstrakt acetonowy wynosił 47,8% otrzymanego polimeru i składał się z produktów olejnych.

Ekstrakt uzyskany z octanem etylu wynosi 44,3% otrzymanego polimeru i składał się z kauczukowatego bezpostaciowego stałego produktu.

Ekstrakt eterowy wynosił 7,9% otrzymanego polimeru i składał się ze stałego polipentenu, który poddany badaniu promieniami X okazał się wysokokrystaliczny.

Przykład XXIX. 25 g heksenu-1 rozpuszczonego w 29 g heksanu zawierającego 5,7 g trójetyloglinu, ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w butli o pojemności 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło, w atmosferze azotu. Następnie dodaje się 1,8 g czterochloru tytanu rozpuszczonego w heksanie i mieszaninę utrzymuje się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 5 godzin. Następnie otrzymany roztwór po chłodzeniu traktuje się metanolem, później rozcieńczonym kwasem solnym, a ostatecznie odparowuje się go do suchości. Otrzymuje się polimer w ilości odpowiadającej przemianie użytego heksanu większej aniżeli 50%. Polimer ten jest rozpuszczalny w gazolinie i eterze oraz bardzo mało rozpuszczalny w metanolu. Część rozpuszczalna w metanolu wykazuje te same właściwości pod względem lepkości i elastyczności co niewulkanizowany elastomer.

Przykład XXX. Roztwór 11,4 g trójetyloglinu w 400 ml n-heptanu i 250 g styrenu wprowadza się w atmosferze azotu do autoklawu o pojemności 2150 ml. Autoklaw ogrzewa się do temperatury 68°C i w tej temperaturze włącza się do autoklawu w atmosferze azotu roztwór czterochloru tytanu w 50 ml heptanu. Po trzech godzinach, w którym to okresie czasu utrzymywano temperaturę między 68–70°C, wtryskuje się do autoklawu roztwór 3,8 g czterochloru tytanu w 50 ml heptanu.

W sześciu godzinach po pierwszym dodatku czterochloru tytanu wpompowuje się do autoklawu 100 ml metanolu, a następnie wyładowuje z niego produkt reakcji, stanowiący lepką ciecz, zawierającą zawiesinę drobnego proszku.

Masę reakcyjną traktuje się następnie kwasem solnym w celu przeprowadzenia do roztworu obecnych produktów nieorganicznych. Przez dodanie dużych ilości metanolu, polimer koaguluje się. Polimer ten odsącza się i traktuje acetonem. W ten sposób bezpostaciowy polistyren i zanieczyszczenia nieorganiczne, które ewentualnie są obecne, przeprowadza się do roztworu.

Pozostałość po traktowaniu acetonem suszy się w próżni na ciepło. Otrzymuje się 30 g polistyrenu składającego się z białego proszku, który poddany badaniu promieniami X okazał się wysokokrystaliczny.

Krystaliczny polistyren posiada ciężar cząsteczkowy około 280000 (jak to wyliczono z pomiarów lepkości w benzenie w temperaturze 25°C), ciężar właściwy 1,8 i wyraźny punkt przejścia ze stanu krystalicznego w bezpostaciowy przewyższający temperaturę 210°C.

Rozpuszczalniki stosowane do oczyszczania polimeru i polimeryzacji zagęszcza się w próżni na ciepło do małej objętości i ostatecznie traktuje metanolem. W ten sposób wytrąca się bezpostaciowy polimer. Polimer ten wydziela się przez sączenie i suszy w próżni na ciepło. W ten sposób otrzymuje się 50 g stałego bezpostaciowego polimeru, posiadającego ciężar cząsteczkowy około 10000.

Przykład XXXI. 91 g styrenu i 11,4 g trójetyloglinu rozpuszczonych w 500 ml n-heptanu wprowadza się do autoklawu o pojemności 2150 ml, następnie dodaje się 282 g propylenu i autoklaw ogrzewa się do temperatury 62°C. W tej temperaturze wtryskuje się do autoklawu pod ciśnieniem azotu 3,8 g czterochloru tytanu, rozpuszczonego w 40 ml heptanu. Temperatura wzrasta spontanicznie do 100°C i następnie

opada powoli do 72°C. W temperaturze tej do autoklawu wprowadza się drugą porcję 3,8 g czterochloru tytanu w 40 ml heptanu. Po około 6 godzinach od rozpoczęcia przebiegu reakcji, nieprzereagowane gazy wypuszcza się i odzyskuje się 24 Nl propylenu.

Metanol przepompowuje się następnie do autoklawu, a uzyskany polimer oczyszcza się w zwykły sposób.

Uzyskuje się 299 g stałego białego polimeru, który ekstrahuje się kolejno za pomocą wrzącego acetonu, eteru etylowego i n-heptanu. Ekstrakt acetonowy wynosił 14,6% otrzymanego polimeru i składał się z produktów oleistych o niskim ciężarze cząsteczkowym. Ekstrakt eterowy wynosił 32,8% otrzymanego polimeru i stanowił stały bezpostaciowy produkt o wyglądzie podobnym do gumy.

Ekstrakt n-heptanowy wynoszący 19,8% całości jest stały i staje się plastyczny w temperaturze 90°C. Pozostałość po ekstrakcji stanowiąca 32,8% otrzymanego polimeru posiadała postać proszku. Analiza za pomocą promieni X wykazała pewną zawartość krystalicznego polipropylenu.

Widma w nadfiolecie roztworów n-heptanowych otrzymanych w frakcji za pomocą ekstrakcji eterem i n-heptanem wskazują na obecność pierścieni aromatycznych. Ekstrakty eterowe i n-heptanowe zawierają zatem kopolimer propylenowo-styrenowy.

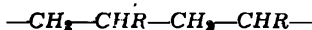
Przykład XXXII. Z początku postępuje się jak podano w przykładzie XXII zadając mieszaninę oleju dieslowego i katalizatora 250 ml 1-winylocykloheksenu-(4) (produkt termicznej dimeryzacji butadienu). Następnie do reaktora wprowadza się czysty etylen. Proces przebiega zewnętrznie podobnie jak otrzymanie polietyleny, jednakże pobranie etylenu zachodzi znacznie wolniej. Po 9 godzinach trwania procesu utworzyło się 120 g polimeru, który zewnętrznie wyglądał jak polietylen. W wyniku analizy promieniami podczerwonymi stwierdzono w nim wpolimeryzowany winylocykloheksen nie dający się określić procentowo. Folia wytłoczona z polimeru o grubości warstwy 120–140 μ wykazywała pasmo absorpcyjne w podczerwieni przy 658 cm^{-1} , którego nie znajduje się już w odpowiednim widmie polimeru otrzymanego w podobny sposób z czystego etylenu.

Paśmo to jest charakterystyczne dla wiązania podwójnego w pierścieniu cykloheksenu. Ze w tej absorpcji podczerwieni nie chodziło o oddziaływanie pozostałości rozpuszczonego

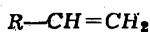
winylocykloheksenu, dało się to wywnioskować przez to, że zdjęcie w podczerwieni polimeru nie wykazywało bardzo charakterystycznych pasm grup winylowych. Okazuje się zatem, że jest to prawdziwy polimer mieszany składający się prawdopodobnie z wielu cząsteczek etylenu, a mało cząsteczek winylocykloheksenu. Polimer mieszany wykazuje względem czystego, analogicznie otrzymanego, polietylenu wyraźnie większą wytrzymałość i wyższą temperaturę mięknięcia. Prawdopodobnie jest on w małym stopniu usieciowany poprzez mostki, powiązane poprzez nienasycone boczne łańcuchy cykloheksenowe.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania olefinowych polimerów liniowych o ogólnym wzorze:

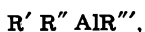


o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym większym aniżeli 10000 z olefinow o co najmniej trzech atomach węgla, zwłaszcza α -olefinow o ogólnym wzorze:



w którym R oznacza alkil, cykloalkil lub aryl, jak propylen, n-buten-1, n-penten-1, n-heksen-1 i styren oraz ich mieszanin i (lub) z etylenem, znamieny tym, że olefiny polimeryzuje się w obecności katalizatorów, które otrzymuje się przez reakcję związków metali podgrup 4—6 grupy układu okresowego łącznie z torem i uranem z metalami, stopami, wodorokami metali lub związkami metaloorganicznymi 1—3 grupy układu okresowego pierwiastków.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako związki metali bocznych grup 4—6 grupy układu okresowego stosuje się związki tytanu, cyrkonu, chromu, wanadu lub molibdenu.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że jako związki metali 1—3 grupy układu okresowego stosuje się związki o wzorze ogólnym



w którym R' i R'' oznaczają reszty węglowodorowe zwłaszcza alkile, a R''' resztę węglowodorową jak wodór, chlorowec lub alkoksygrupę.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że jako związki metali 1—3 grupy układu okresowego stosuje się związki o wzorze ogólnym



w których A oznacza metal alkaliczny, M oznacza glin lub bor, R' i R'' reszty węglowodorowe, zwłaszcza alkile, a X i Y — reszty węglowodorowe lub wodór.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że jako związki metali 1—3 grupy układu okresowego stosuje się związki organiczne magnezu lub cynku.
6. Sposób według zastrz. 1—5, znamieny tym, że na 1 ml związku metalu podgrupy 4—6 grupy układu okresowego łącznie z torem i uranem, stosuje się związek metaloorganiczny w ilości 1—12 moli.
7. Sposób według zastrz. 1—3 i 6, znamieny tym, że jako katalizatory stosuje się produkty reakcji alkiloglinu, zwłaszcza trójetylglin ze związkami tytanu, zwłaszcza z czterochlorkiem tytanu.
8. Sposób według zastrz. 1—7, znamieny tym, że stosuje się alkilometale z resztami alkilowymi, zawierającymi więcej aniżeli dwa atomy węgla, najkorzystniej tyle atomów węgla, ile zawiera ich polimeryzowany olefin.
9. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że polimeryzację prowadzi się w temperaturach między 20°C i 150°C, najkorzystniej między 50°C a 80°C.
10. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że reakcję prowadzi się pod ciśnieniem do 30 atm.
11. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że proces prowadzi się w fazie ciekłej, przy czym stosuje się katalizatory w obecności rozpuszczalnika, najkorzystniej w samym ciekłym olefinie lub jego roztworze w rozpuszczalniku obojętnym.
12. Sposób według zastrz. 3 i 7, znamieny tym, że do alkiloglinu dodaje się alkoholu izopropylowego, najkorzystniej w stosunku 1 mol alkoholu na 1 mol alkiloglinu.
13. Sposób według zastrz. 11, znamieny tym, że jako katalizator stosuje się silnie rozdrobnioną mieszaninę lub roztwór związku metalu podgrupy 4—6 grupy układu okresowego łącznie z torem i uranem w rozpuszczalniku zawierającym silnie rozdrobnioną mieszaninę lub roztwór związku metalu 1—3 grupy układu okresowego.

14. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że katalizatory otrzymuje się w obecności olefinu, zwłaszcza w dużym stężeniu, najkorzystniej olefinu poddawanego polimeryzacji.
 15. Sposób według zastrz. 14, znamienny tym, że utrzymuje się temperaturę, w której zachodzi zwiększenie łańcucha związku metaloalkilowego ze znacznie większą szybkością aniżeli jego rozszczepienie np. temperaturę 50—100° C.
 16. Sposób według zastrz. 11 i 14, znamienny tym, że mieszaninę albo roztwór związku metalu podgrupy 4—6 grupy układu okresowego w rozpuszczalniku obojętnym lub w poddawany polimeryzacji olefinie wprowadza się podczas polimeryzacji stopniowo najkorzystniej w sposób ciągły, do roztworu związku metaloorganicznego.
 17. Sposób według zastrz. 1 i 14, znamienny tym, że mieszaninę albo roztwór związku metalu podgrupy 4—6 grupy układu okresowego jak i roztwór związku metaloorganicznego wprowadza się podczas polimeryzacji stopniowo, najkorzystniej w sposób ciągły.
 18. Sposób według zastrz. 1—17, znamienny tym, że otrzymane mieszaniny polimerów po rozłożeniu związków metaloorganicznych na przykład wodą lub alkoholem i ewentualnym następnym przemyciu kwasami, rozdziela się za pomocą rozpuszczalników na frakcje, które z jednej strony składają się głównie ze stałych polimerów olefinowych o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym większym aniżeli 20000 stanowiących makrocząsteczki o prawidłowym uszeregowaniu grup CH_2 — i grup CHR — na długie i proste łańcuchy i odpowiadających ogólnemu wzorowi strukturalnemu
- $$\begin{array}{ccccccc}
 \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \\
 | & | & & | & | & & | & | \\
 -\text{C} & -\text{C}^* & - & \text{C} & -\text{C}^* & - & \text{C} & -\text{C}^* \\
 | & | & & | & | & & | & | \\
 \text{H} & \text{R} & & \text{H} & \text{R} & & \text{H} & \text{R}
 \end{array}$$
19. Sposób według zastrz. 1—18, znamienny tym, że otrzymane mieszaniny polipropylenowe rozdziela się za pomocą ekstrakcji w pierw wrzącym eterem, a następnie wrzącym n-heptanem na trzy frakcje o rozmaitym stopniu krystaliczności i rozmaitych właściwościach.
 20. Sposób według zastrz. 1—19, znamienny tym, że bezpostaciowe części produktu oddziela się rozpuszczalnikami, jak eterem etylowym, eterem izopropylowym i czterohydrofuranem, bez powodowania w większej mierze spęczenia wyżej cząsteczkowych części krystalicznych.
 21. Sposób według zastrz. 18—20, znamienny tym, że do rozdziału na frakcje stosuje się rozpuszczalniki, które nie spęniają polimerów wysokokrystalicznych i posiadają temperatury wrzenia poniżej 150° C, najlepiej alifatyczne etery, węglowodory parafinowe, np. n-heptan, izooktan, lekką benzynę typu niearomatycznego lub chlorowcowęglowodory, np. czterochlorek węgla.
 22. Sposób według zastrz. 20, znamienny tym, że ekstrakcję części bezpostaciowych przeprowadza się za pomocą rozpuszczalników, jak eter etylowy, działając na utworzone gotowe już ukształtowane produkty polimeryzacji.

Montecatini Società Generale
per l'Industria
Mineraria e Chimica Anonima
Karl Ziegler

Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy

w których asymetryczne atomy węgla (C^*) łańcucha głównego posiadają dla długich

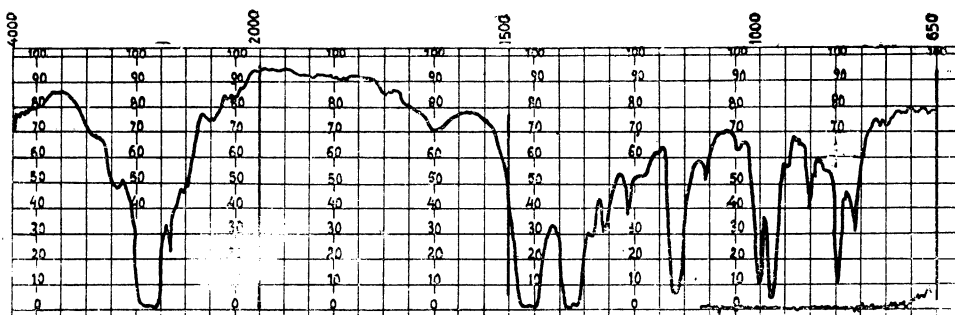


Fig. 1

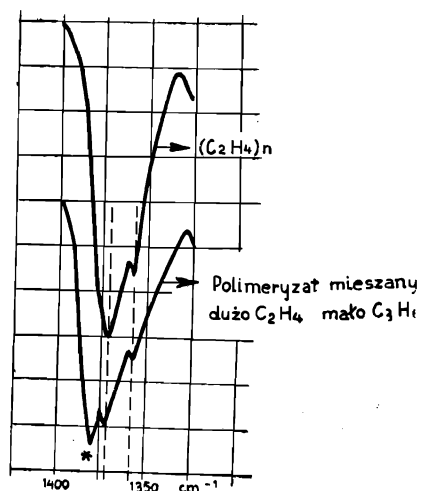


Fig. 2