



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44489

Kl. 39 ^{67, 1/28} ~~25/01~~

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

Mediolan, Włochy

Karl Ziegler

Mülheim-Ruhr, Niemiecka Republika Federalna

Sposób wytwarzania liniowego wysokocząsteczkowego kopolimeru olefin

Patent trwa od dnia 10 lipca 1958 r.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania liniowego wysokocząsteczkowego kopolimeru olefin zasadniczo wolnego od homopolimerów olefin.

Sposób wytwarzania liniowych, wysokocząsteczkowych kopolimerów α — olefin w mieszaninie z ich homopolimerami, przy użyciu katalizatorów otrzymywanych ze związków metaloorganicznych i związków metali bocznych grup, IV, V i VI układu periodycznego pierwiastków już było podane we włoskich opisach patentowych nr 535712 z 17 listopada 1955 r. i nr 537425 z 26 grudnia 1955 r.

Przez użycie katalizatorów zdolnych do dawań mieszanin krystalizujących (izotaktycznych) polimerów i niekrystalizujących, bezpościagowych polimerów przy stosowaniu w polimeryzacji pojedynczego olefinu, można otrzy-

mywać mieszaniny kopolimerów i homopolimerów. Mieszaniny kopolimerów i homopolimerów można również otrzymywać przez użycie niektórych katalizatorów, otrzymywanych z tych samych związków specjalną metodą, podaną we włoskim opisie patentowym nr 526101 z 14 maja 1955 r. i zawierających mniejsze lub większe ilości frakcji, z których jedne zastosowane w polimeryzacji pojedynczego olefinu prowadzą przeważnie do izotaktycznych polimerów, a inne frakcje prowadzą przeważnie do nieizotaktycznych polimerów. Użycie takich katalizatorów z mieszaniną olefin zamiast z pojedynczym olefinem, powoduje — zwłaszcza w przypadku, gdy mieszaniny zawierają etylen — wzmożenie tworzenie się niejednorodnych produktów, stanowiących mieszaniny kopolimerów i homopolimerów. W mieszaninach otrzymywanych w prak-

tyce kopolimery zawierają w przeważającej ilości jeden szczególnie typ członów monomerycznych.

Na przykład jeśli wychodzi się z mieszaniny dwóch monomerów A i B, bardzo bogatej w B, można otrzymać kopolimery obfitujące w A lub takie, które składają się zasadniczo wyłącznie z A. Wynika z tego, że różne frakcje katalizatora użyte w polimeryzacji pojedynczego olefinu wykazują różną aktywność właściwą i wskutek tego działają wybiórczo w kierunku wytwarzania izotaktycznych lub nieizotaktycznych polimerów, a w przypadku polimeryzacji mieszanin o większej liczbie olefin działają niezależnie i z różnymi szybkościami.

W przypadku polimeryzowania mieszanin olefinów, na przykład etylenu i propylenu, użycie katalizatorów takich jak opisanych w wymienionym włoskim opisie patentowym nr 535712, na przykład katalizatora otrzymanego przez reakcję czterochlorku tytanowego z trójetyloglinem, prowadzi do utworzenia mieszaniny polimerów o bardzo niejednorodnym składzie.

Jeśli na przykład mieszaninę zawierającą 67% molowych propylenu i 33% etylenu, użyje się jako materiału wyjściowego i polimeryzację prowadzi się w temperaturze 60°C, otrzymuje się surowy produkt, który ekstrahowany gorącymi rozpuszczalnikami daje następujące frakcje: frakcję olejową, dającą się wyekstrahować acetonem, odpowiadającą 11% wagowym całości, frakcję dającą się wyekstrahować eterem, odpowiadającą 63% wagowym i składającą się, jak stwierdzono badając promieniami X, z mieszaniny bezpostaciowego polimeru propylenu i bezpostaciowego polimeru propylenu i bezpostaciowego kopolimeru etylenowo - propylenowego i frakcję (10%) dającą się wyekstrahować heptanem, która jak stwierdzono badając promieniami X, posiada wysoki stopień krystaliczności z powodu obecności izotaktycznego homopolimeru propylenu. Pozostałość wymienionej ekstrakcji wykazuje w badaniu promieniami X krystaliczność czystego polipropylenu i czystego polietylenu. Jest to więc mieszanina dwóch homopolimerów.

Podobnie produkt otrzymywany przez kopolimeryzację styrenu z propylenem, jak wykazano w wymienionym włoskim opisie patentowym nr 537425, zawiera kopolimer obu olefinów, z domieszką znacznych ilości ich homopolimerów.

Dotychczas nie było możliwe wytwarzania wprost z wysokocząsteczkowych kopolimerów

etylenu z α -olefinami lub z α -olefin wiążących się między sobą, wolnych od zanieczyszczeń, stanowiących homopolimery tych samych olefin.

Wytwarzanie homopolimerów jest możliwe, jak wiadomo, przez polimeryzację niektórych monomerów, różnych od α - olefin, za pomocą procesów, w których polimeryzacja zachodzi mechanizmem rodnika przez proste użycie mieszanin monomerów, o uprzednio ustalonym składzie i prowadzenie polimeryzacji systemem ciągłym. Ten sposób nie nadaje się do zastosowania w obecnym przypadku, w którym niejednorodność produktu wzrasta nie tylko z powodu różnych szybkości polimeryzacji monomerów w mieszaninie, lecz wynika także z faktu, że katalizatory zawierają frakcje o różnej aktywności właściwej w poprzednio podanym znaczeniu.

Przebieg tego procesu można wyjaśnić bardziej szczegółowo w związku z polimeryzacją mieszaniny etylenowo-propylenowej z katalizatorem, otrzymywanym z czterochlorku tytanowego i trójetyloglinu. Ten katalizator jest niejednorodny i zawiera frakcję zdolną do polimeryzowania propylenu na polimery izotaktyczne i inną frakcję zdolną do dawania nieizotaktycznych polimerów propylenu. Obie te frakcje są zdolne do polimeryzowania etylenu, pierwsza frakcja daje ściśle liniowy polietylen, podczas gdy druga daje polietylen o niższej gęstości i niższym punkcie topnienia.

Właściwości różnych frakcji katalizatora, związane z różnicami w budowie zostały podane w wymienionych patentach, specjalnie we włoskim opisie patentowym nr 526101.

Przy użyciu czystego α -olefinu, stałe, mikrokrystaliczne części katalizatora prowadzą do wytworzenia polimerów izotaktycznych, jeśli używa się mieszaniny olefin. Stwierdzono w praktyce, że absorbcja stałych części katalizatora dla olefin jest wysoce selektywna i utworzony polimer składa się zasadniczo z jednego tylko rodzaju członów monomerycznych. Z drugiej strony wysoce rozproszone, bezpostaciowe części katalizatora nie wykazują tej wysokiej selektywności w adsorpcji i prowadzą do wytworzenia bezpostaciowych kopolimerów olefin obecnych w mieszaninie.

W rezultacie otrzymany końcowy produkt składa się z mieszaniny polimeru krystalicznego, wytworzonego zasadniczo wyłącznie z jednego tylko rodzaju członów monomerycznych

i szeregu bezpostaciowych kopolimerów, których skład zmienia się w bardzo szerokim zakresie. Inaczej niż przy kopolimeryzacji typu rodnikowego, ten rodzaj polimeryzacji nie może prowadzić do wytwarzania jednorodnych kopolimerów, nawet jeśli polimeryzacja jest prowadzona systemem ciągłym, przy utrzymywaniu dużego nadmiaru mniej aktywnego monomeru.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania liniowego wysokocząsteczkowego kopolimeru olefinu, o ogólnym wzorze $CH_2 = CHR$, w którym R oznacza grupę alkilową z jednym lub kilku innymi olefinami $CH_2 = CHR$ i (albo) z etylenem, które zasadniczo są wolne od homopolimerów użytych olefin.

Sposób według wynalazku polega na poddawaniu mieszaniny takich olefin kopolimeryzacji w obecności katalizatora, otrzymywanego przez reakcję związku metalu bocznych grup IV, V lub VI układu periodycznego pierwiastków ze związkiem alkilowym metalu z grup I, II lub III wymienionego układu. Katalizator ten prowadzi do wytwarzania przeważnie niezdolnego do krystalizacji homopolimeru, jeśli stosuje się go w polimeryzacji α — olefinu w nieobecności innych α — olefin.

Według wynalazku korzystnie jest poddawać mieszaninę tych olefin kopolimeryzacji w obecności jako katalizatora, produktu reakcji związku metalu bocznych grup IV, V lub VI układu periodycznego pierwiastków, rozpuszczalnego w mieszaninie reakcyjnej ze związkiem alkilowym metalu z grup I, II lub III wymienionego układu periodycznego.

Chociaż mieszaniny kopolimerów i homopolimerów poprzednio otrzymywane nie były praktycznie biorąc interesujące ze względu na ich mało korzystne właściwości mechaniczne, kopolimery otrzymywane sposobem według wynalazku wykazują wartościowe właściwości.

Kopolimery otrzymywane sposobem według wynalazku są jednorodnymi bezpostaciowymi produktami o składzie odpowiadającym wprost użytej mieszaninie monomerów (patrz przykład XVIII). Skład ten można więc dowolnie regulować.

Wśród produktów, które można dowolnie otrzymywać najważniejsze są produkty otrzymywane z olefin o uprzednio podanym wzorze, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1–6 atomach węgla, to jest kopolimery etylenu z propylenem, α — butenem, α — pentenem i α — heksenem, jak również

i kopolimery tych α — olefin, pomiędzy sobą. Skład kopolimerów może zmieniać się w szerokim zakresie, na przykład wychodząc z mieszaniny etylenowo-propylenowej, można otrzymywać kopolimery zawierające członów etylenowych od poniżej 5 % do więcej niż 95 %.

Produkty otrzymywane sposobem według wynalazku składają się z kopolimerów o małych cząsteczkach zawierających różne człony monomeryczne i nie zawierają mieszanin mechanicznych dwóch kopolimerów. Zostanie to wykazane później, przy podawaniu zachowania się kopolimerów w ekstrakcji rozpuszczalnikami i przy charakteryzowaniu frakcji w ten sposób otrzymywanych.

Korzystne jest, aby produkt reakcji użyty jako katalizator był wytworzony ze związku alkilowego metalu, zawierającego grupy alkilowe o co najmniej 4, korzystnie 4–16 atomów węgla, przy czym najodpowiedniejszym jest związek alkiloglinu i z ciekłego związku metalu bocznych grup IV, V lub VI i żeby katalizator był silnie rozproszony w mieszaninie reakcyjnej. Jako związku metalu bocznych grup IV, V lub VI najkorzystniej jest stosować tlenochlorek wanadowy lub tytanowy albo czterochlorek wanadowy.

Kopolimery etylenowo-propylenowe można wytwarzać sposobem według wynalazku stosując mieszaninę etylenu z propylenem w stosunku molowym od 6:1 do 8:1 i katalizator będący produktem reakcji związku alkiloglinu, zawierającego grupę alkilową o co najmniej 4 atomach węgla.

Użycie mieszanin o stosunku molowym etylenu do propylenu z poza granic wyżej podanych, razem z produktami reakcji, wymienionych związków alkiloglinu prowadzi do tworzenia się w znacznej ilości homopolimerów etylenu bądź propylenu. Tam, gdzie stosuje się do wytworzenia katalizatora związki alkilowe glinu, zawierające grupy alkilowe o co najmniej 4 atomach węgla, otrzymuje się jednorodne kopolimery, niezależnie od stosunku molowego, etylenu do propylenu.

Optymalne wyniki otrzymuje się stosując produkt reakcji trójheksyloglinu z tlenochlorem wanadowym. W polimeryzacji pojedynczego α — olefinu te katalizatory zwykle wytwarzają produkty zawierające znaczne ilości polimerów o niskim przeciętnym ciężarze cząsteczkowym i stosunkowo małej ilości zdolnych do krystalizacji izotaktycznych polimerów, Je-

śli jednakże są one zastosowane do kopolimeryzowania mieszanin olefin, stwierdzono szczególnie w przypadku mieszanin etylenu α - olefin, że nie tylko otrzymuje się wyżej częstotliwościowe polimery (jak to wynika z niższej ilości olejowych frakcji ekstrahujących się acetonem), lecz także zapobiega się zupełnie tworzeniu polimerów krystalicznych. Dowodzi tego zupełny brak pozostałości po ekstrakcji rozpuszczalnikami, w których krystaliczne homopolimery nie rozpuszczają się, jak na przykład we wrzącym n - heptanie w przypadku kopolimerów etylenowo-propylenowych.

Następujące przykłady, w których wszystkie podane części, są częściami wagowymi z wyjątkiem tych, gdzie zaznaczono inaczej, bliżej wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Do autoklawu o pojemności 2000 cm³ wprowadza się w atmosferze azotu 0,025 mola trójheksylogliu w 300 cm³ n-heptanu. Następnie dodaje się 185 g mieszaniny propylenowo-propanowej, zawierającej 88,5% propyleny, oraz 12 g etyleny. Stosunek molowy propyleny do etyleny wynosi więc 9,05. Mieszaninę ogrzewa się mieszając do temperatury 45°C i w tej temperaturze wtryskuje się do autoklawu roztwór 0,08 mola VOCl_3 w 50 cm³ heptanu. Po paru minutach obserwuje się samorzutny wzrost temperatury z 45°C do 65°C, podczas gdy ciśnienie spada z 28 do 23 atmosfer. Następnie wtryskuje się do autoklawu 150 cm³ metanolu w celu rozłożenia krystalizatora i w ten sposób zakończy się reakcję. Produkt polimeryzacji wyładowuje się i oczyszcza przez działanie rozpuszczalnikami zakwaszonymi kwasem solnym, po czym wytrąca się go całkowicie metanolem.

W ten sposób otrzymuje się 43 g produktu co odpowiada przemianie 24,4% użytych monomerów.

Następnie otrzymany kopolimer frakcjonuje się przez ekstrakcję gorącymi rozpuszczalnikami. Wyciąg acetonowy odpowiada 14% całości produktu i składa się z niskocząsteczkowych kopolimerów o oleistym wyglądzie. W widmie podczerwieni tej frakcji zarówno pasma, wywołane obecnością grup metylowych jak pasma, wynikające z ciągów grup metylenowych są bardzo wyraźnie widoczne. Wyciąg eterowy odpowiada 66,4% całości i stanowi stały produkt o wyglądzie niewulkanizowanego elastomeru. Ta frakcja wykazuje lepkość właściwą 0,89 (odpowiadającą ciężarowi cząsteczkowemu

około 27.000) i w badaniu promieniami X ma wygląd bezpostaciowy. Z maksimum widma zdecydowanie przesuniętym względem widma bezpostaciowego polipropylenu. Tę frakcję również poddaje się badaniu w podczerwieni. Z widma podczerwieni widać, że są obecne ciągi grup metylenowych wytwarzające pasma między 13,4—13,8 mikrona i na tej podstawie można obliczyć zawartość propyleny, wynoszącą około 85%.

Wyciąg heptanowy, odpowiadający 19,6% całości jest stały o lepkości właściwej 2,44. Widmo podczerwieni X nie wykazuje krystaliczności lecz maksimum odpowiadające bezpostaciowemu produktowi jest zdecydowanie przesunięte względem maksimum widma bezpostaciowych polimerów propyleny. Z widma podczerwieni tej frakcji można obliczyć zawartość propyleny 48%. Po ekstrakcji heptanem nie ma pozostałości. To dowodzi, że nie został utworzony czysty polimer etylenowy.

Przykład II. Do autoklawu o pojemności 2000 cm³ wprowadza się w atmosferze azotu roztwór 0,02 mola trójheksylogliu w 300 cm³ heptanu, 210 g mieszaniny propylenowo-propanowej zawierającej 88,5% propyleny i 40 g etyleny. Początkowy stosunek molowy propyleny do etyleny wynosi 3,1. Autoklaw ogrzewa się do temperatury 45°C i w tej temperaturze dodaje się roztwór 0,008 mola VOCl_3 w 50 cm³ heptanu. Temperatura podnosi się gwałtownie o około 20°C, przy czym obserwuje się gwałtowny spadek ciśnienia. Następnie dodaje się 200 cm³ metanolu w celu zatrzymania reakcji i wyładowuje produkt polimeryzacji. Po oczyszczeniu i wysuszeniu ilość jego wynosi 74 g. Próbkę miesza się z obojętnym nośnikiem i frakcjonuje przez ekstrakcję gorącymi rozpuszczalnikami. Badanie spektograficzne w podczerwieni wykazuje, że wyciąg acetonowy (18% całości produktu) zawiera kopolimery etylenowo-propylenowe. Wyciąg eterowy (37,3%) stanowi stały produkt, którego wygląd jest taki sam jak niewulkanizowanego elastomeru. Badania promieni wykazały, że frakcja ta jest zupełnie bezpostaciowa i daje widmo, którego maksimum jest zdecydowanie przesunięte względem maksimum widma bezpostaciowego polipropylenu. Na podstawie tego przesunięcia wylicza się zawartość 43% propyleny. Widmo w podczerwieni wskazuje na obecność ciągów grup etylenowych, a z nasilenia grup metylenowych wylicza się zawartość 45% propyleny. Frakcja ta posiada

w roztworze czterowodoronaftalenu w temperaturze 135°C lepkość właściwą 0,78, odpowiadającą ciężarowi cząsteczkowemu około 22 000.

Wyciąg heptanowy (44,7%) posiada lepkość właściwą 2,55. Frakcja ta badana promieniami X ma wygląd zupełnie bezpostaciowy a z położenia maksimum bezpostaciowego produktu wylicza się zawartość około 20% wagowych propylenu. Na podstawie badania w podczerwieni wylicza się zawartość 22% wagowych propylenu.

Po ekstrakcji heptanem nie stwierdzono pozostałości. Z tego można wnioskować, że otrzymany produkt składa się z kopolimerów etylenowo-propylenowych i jest wolny od obu homopolimerów (polietylenu i polipropylenu).

Przykład III. Do autoklawu pojemności około 2000 cm³, uprzednio opróżnionego z powietrza, wprowadza się roztwór 0,02 mola trójheksyloglinu w 300 cm³ heptanu, 169 g mieszaniny propylenowo-propanowej zawierającej 152 g propylenu i 34 g etylenu. Początkowy stosunek molowy propylenu do etylenu wynosi więc 3:1.

Mieszaninę ogrzewa się mieszając, do temperatury 90°C, i w tej temperaturze wtryskuje się do autoklawu roztwór 0,008 mola VOCl_3 w 60 cm³ heptanu. Temperatura wzrasta samorzutnie w ciągu paru minut do 115°C, podczas gdy ciśnienie spada z 40 do 25 atmosfer. W parę minut po dodaniu VOCl_3 wprowadza się do autoklawu 150 cm³ metanolu, w celu rozłożenia katalizatora i zatrzymania reakcji. Następnie odciąga się pozostałe gazy, o łącznej objętości 85 Nl, zawierające 75,9% propylenu i 5,1% etylenu.

Z ilości zużytych monomerów, wynoszącej 59,5 g wyliczono, że przereagowało 0,75 mola propylenu i 1 mol etylenu. Otrzymany produkt oczyszcza się zwykłym sposobem i wyosobnia 58 g białego stałego produktu o wyglądzie kauczuku. Następnie ten produkt frakcjonuje się przez ekstrakcję gorącymi rozpuszczalnikami.

Wyciąg acetonowy odpowiadający 26% całości składa się z kopolimerów etylenowo-propylenowych, w których zawartość propylenu na podstawie widma w podczerwieni wynosi 35% wagowych.

Wyciąg eterowy, odpowiadający 60,5% całości stanowi stały produkt o wyglądzie kauczuku, który w badaniu promieniami X ma wygląd bezpostaciowy i wykazuje maksimum dy-

frakcyjnego natężenia, wyraźnie przesunięte względem maksimum wykazywanego przez bezpostaciowy polipropylen. Na podstawie tego przesunięcia obliczono zawartość propylenu około 45%. Z widma w podczerwieni obliczono zawartość propylenu 35%. Frakcja ekstrahowana eterem wykazuje gęstość 0,852 i w roztworze tetraliny w temperaturze 135°C lepkość właściwa wynosi 0,62, co odpowiada ciężarowi cząsteczkowemu około 13 000.

Wyciąg heptanowy (13,4%) wykazuje lepkość właściwą 2,70 odpowiadającą ciężarowi cząsteczkowemu około 150 000. W badaniu promieniami X stwierdzono, że ta frakcja w około 90% jest bezpostaciowa. Nieznaczna krystaliczność (około 10%) wskazuje obecność maksimum, które jednak są przesunięte względem maksimum występujących przy czystym polietylenie. Z widma w podczerwieni kopolimeru ekstrahującego się heptanem można wyliczyć zawartość 17% propylenu.

Przykład IV. Do autoklawu o pojemności około 2000 cm³ wprowadza się w trakcie mieszania w atmosferze azotu roztwór 5,65 g trójheksyloglinu (0,02 mola) w 350 cm³ heptanu, dodaje się 29 g propylenu i 9 g etylenu (stosunek molowy propylenu do etylenu 2.16) i ogrzewa autoklaw kontynuując mieszanie do temperatury 45°C. W tej temperaturze wtryskuje się do autoklawu roztwór 1,39 g (0,008 mola) VOCl_3 w 50 cm³ heptanu. W ciągu 5 minut można zaobserwować, że temperatura samorzutnie wzrasta o około 5°C, podczas gdy ciśnienie spada z 5 do 2 atmosfer. Wówczas wprowadza się do autoklawu 53 g mieszaniny propylenowo-etylowej, zawierającej dwa monomery w stosunku molowym propylenu do etylenu równym 2.1. Ciśnienie podnosi się do 16 atmosfer. W 10 minut po dodaniu temperatura w autoklawie osiąga 61°C, podczas gdy ciśnienie spada z 16 do 7 atmosfer. Dwukrotnie dodaje się monomery w ciągu 1 godziny licząc od początku doświadczenia, tak że w całości wprowadza się 157 g propylenu i 49 g etylenu, co odpowiada stosunkowi molowemu między monomerami równemu 2,19. Następnie wpompowuje się do autoklawu metanol, w celu rozłożenia katalizatora i zatrzymania reakcji. Otrzymany produkt wyładowuje się i oczyszcza od nieorganicznych produktów przez działanie rozpuszczalnikami zakwaszonymi kwasem solnym. Następnie wytrąca się całkowicie produkt nad-

miarem metanolu. Otrzymuje się w ten sposób 95,3 g kopolimeru, odpowiadającego 46,3%-owej przemianie w stosunku do całej ilości monomerów wprowadzonych do autoklawu.

Sproszkowaną próbkę otrzymanego produktu miesza się starannie z obojętnym materiałem, użytym jako nośnik, na przykład z małymi pierścieniami Raschiga i frakcjonuje przed ekstrakcją gorącymi rozpuszczalnikami w ekstraktorze Kumagawy.

Wyciąg acetonowy odpowiada 10,8% całości otrzymanego produktu i badania widma w podczerwieni wskazuje, że składa się on z kopolimeru, zawierającego 71% wagowych propylenu. Poza tym pasma odpowiadające ciągom grup metylenowych są wyraźnie widoczne.

Ekstrakt eterowy (43,3%) zawiera stały produkt, o wyglądzie niewulkanizowanego elastomeru, posiadający gęstość 0,855 i widmo promieni X wykazujące maksimum produktu bezpostaciowego zdecydowanie przesunięte względem maksimum widma czystego bezpostaciowego polipropylenu. Ta frakcja wykazuje w roztworach tetraliny w temperaturze 135° lepkość właściwą 1,26 odpowiadającą ciężarowi cząsteczkowemu około 45 000.

Widmo w podczerwieni tej frakcji wskazuje na obecność ciągów grup metylenowych i wykazuje zawartość 80% propylenu.

Roztwór heptanowy odpowiada 42% całości i wykazuje lepkość właściwą 3,0 odpowiadającą ciężarowi cząsteczkowemu około 170 000. Badanie promieniami X wykazuje obecność w tej frakcji bezpostaciowego kopolimeru etylenowo-propylenowego, a na nieznaczną krystaliczność (poniżej 10%) wskazuje maksimum widma, nieznacznie jednak przesuniętego względem maksimum widma czystego, liniowego polietylenu. Tę krystaliczność można przypisywać obecności w tej frakcji małych ilości cząsteczek, zawierających wysoką zawartość etylenu, jaka wynika z istnienia długich ciągów grup metylenowych.

Na podstawie badania spektrograficznego podczerwieni obliczono zawartość 15% propylenu. Kształtki wytworzone z wyciągu heptanowego w temperaturze 120°C dają wykres naprężenia — wydłużenia, pokazany na fig. 4 rysunku.

Pozostałość po wymienionych ekstrakcjach odpowiada 39% całości i zawiera krystaliczny produkt bogaty w etylen.

Przykład V. Do autoklawu o pojemności 2080 cm³ wprowadza się w atmosferze azo-

tu roztwór 0,025 mola trójheksyloglinu w 310 cm³ heptanu, 120 g mieszaniny propylenowo-propanowej zawierającej 88,5% propylenu i 15 g etylenu. Początkowy stosunek molowy propylenu do etylenu wynosi więc 3,98. Autoklaw ogrzewa się do temperatury 65°C, następnie dodaje 0,008 mola VOCl_3 w 50 cm³ heptanu. W ciągu paru minut temperatura wzrasta do 80°C podczas gdy ciśnienie spada z 22 do 16 atmosfer.

Następnie wpompowuje się do autoklawu metanol i prowadzi proces zwykłym sposobem otrzymując 38,5 g stałego produktu, który frakcjonuje się jak już opisano. Wyciąg acetonowy odpowiada 18,3% całości i składa się z olejowych, niskocząsteczkowych produktów. W widmie w podczerwieni tej frakcji, zarówno pasmo odpowiadające grupom metylenowym jak i pasma wynikające z ciągów grup metylenowych są wyraźnie widoczne.

Wyciąg eterowy odpowiada 60% całości i stanowi stały produkt o wyglądzie kauczuku, posiadający lepkość właściwą 0,82 odpowiadającą ciężarowi cząsteczkowemu około 24 000. Badanie promieniami X wykazuje, że ta frakcja składa się z kopolimeru etylenowo-propylenowego zawierającego około 69% wagowych propylenu. Z widma w podczerwieni obliczono zawartość 70% propylenu. Wyciąg heptanowy odpowiada 24,6% całości i ma lepkość właściwą 2,60 odpowiadającą ciężarowi cząsteczkowemu około 140 000.

Badanie promieniami X wykazuje krystaliczność w około 15%, wynikającą z obecności makrocząsteczek o wysokiej zawartości etylenu i obecność bezpostaciowego kopolimeru etylenowo-propylenowego o zawartości 26% propylenu.

Nie stwierdzono pozostałości po wymienionej ekstrakcji. To dowodzi, że nie zostały wytworzone ani czysty polietylen, ani krystaliczny polipropylen.

Przykład VI. Do szklanej kolby o pojemności 250 cm³ zaopatrzonej w mechaniczne mieszadło, chłodnicę zwrotną i wkraplacz z licznikiem kropel, wprowadza się w atmosferze azotu roztwór 0,02 mola trójheksyloglinu w 50 cm³ heptanu. W temperaturze 85°C mieszając dodaje się kroplami w ciągu 10 minut roztwór 0,008 mola VOCl_3 w 20 cm³ heptanu. Po dodaniu VOCl_3 mieszaninę miesza się dalej przez 10 minut, a następnie wtryskuje ją do autoklawu — wstrząsarki o pojemności 2000 cm³ uprzednio napełnionego 250 cm³ hep-

tanu, 139 g mieszaniny propylenowo-propanowej, zawierającej 126 g propylenu i 39 g etylenu. Początkowy stosunek propylenu do etylenu wynosi więc 2:4.

Po wprowadzeniu VOCl_3 obserwuje się, że temperatura gwałtownie wzrasta z 50°C do 80°C , podczas gdy ciśnienie zmniejsza się. Po paru minutach wtryskuje się do autoklawu 20 cm^3 etanolu w celu zatrzymania reakcji. Sposobem opisanym w poprzednich przykładach wyosabnia się 39 g produktu, odpowiadającego 23,6% przemiany użytego monomeru. Przez ekstrakcję gorącymi rozpuszczalnikami otrzymuje się następujące frakcje:

Wyciąg acetonowy odpowiadający 5% otrzymanego produktu, składający się z niskocząsteczkowych kopolimerów, wyciąg eterowy, odpowiadający 13,3%, zawierający stały produkt o wyglądzie podobnym do niewulkanizowanego elastomeru, o gęstości 0,857 i lepkości właściwej 1,05 odpowiadającej ciężarowi cząsteczkowemu 35 000.

Ta frakcja ma wygląd bezpostaciowy i w badaniu promieniami X i z położenia maksimum bezpostaciowego produktu, można wnioskować, że składa się z kopolimeru etylenowo-propylenowego, o zawartości propylenu około 35% wagowych. Zawartość propylenu obliczona z widma w podczerwieni wynosi 40%. Wyciąg heptanowy odpowiadający 80% otrzymanego produktu stanowi stały produkt o gęstości 0,89 i lepkości właściwej (w roztworze czterowodoronaftalenu, w temperaturze 135°C), 5,7 odpowiadającemu ciężarowi cząsteczkowemu około 460 000. W badaniu promieniami X stwierdzono, że frakcja ta składa się z około 85% bezpostaciowego kopolimeru, chociaż wykazuje pewną krystaliczność (około 15%), wynikającą z obecności fazy krystalicznej, posiadającej komórkę sieciową zmierzoną w porównaniu z komórką czystego polimetylenu. Tę frakcję krystaliczną przypisuje się obecności kopolimeru szczególnie bogatego w etylen.

Z widma w podczerwieni tej frakcji obliczono, zawartość propylenu 18%.

Fig. 5 rysunku przedstawia krzywą naprężenia — wydłużenia, oznaczoną na próbkach przygotowanych według American Society for Testing Materials (ASTM) próba D 412 - 51 I.

Pozostałość po wymienionej ekstrakcji wynosi 2,2% i składa się z krystalicznego produktu jeszcze bogatszego w etylen.

Przykład VII. W autoklawie — wstrząsarce o pojemności 1100 cm^3 wytwarza się mieszaninę monomerów przez wprowadzenie 104 g mieszaniny propylenu i propanu, zawierającej 88,5% propylenu i 15 g etylenu.

Autoklaw wstrząsając ogrzewa się do temperatury 180°C , tak, że otrzymuje się mieszaninę gazową, zawierającą dwa monomery w stosunku molowym propylenu do etylenu 4,1:1.

Następnie autoklaw łączy się z drugim autoklawem o pojemności 2080 cm^3 , który uprzednio napełniono roztworem 0,02 mola trójheksyloglinu w 350 cm^3 heptanu.

Do tego drugiego autoklawu puszczonego w ruch w temperaturze pokojowej wypompowuje się mieszaninę gazową dwóch monomerów do ciśnienia 35 atmosfer.

Następnie wtryskuje się do autoklawu polimeryzacyjnego roztwór 0,002 mola VOCl_2 w 50 cm^3 heptanu, autoklaw wprawia w ruch i wprowadza sposobem ciągłym mieszaninę dwóch monomerów, osiągając w ciągu około 5 minut ciśnienie 10 atmosfer.

Wreszcie wprowadza się do autoklawu 200 cm^3 metanolu, w celu zatrzymania reakcji. Z autoklawu — zbiornika odzyskuje się 17 g mieszaniny.

Po oczyszczeniu i wypuszczeniu otrzymuje się 19,5 g produktów odpowiadających 21,5% przemiany monomeru wprowadzonych do autoklawu do polimeryzacji.

Produkt frakcjonuje się przez ekstrakcję rozpuszczalnikami w ekstraktorze Kumagawy po wymieszaniu go z obojętnym materiałem.

Ekstrakt acetonowy, odpowiadający 7,1% całości produktu składa się z kopolimeru niskocząsteczkowego.

Widmo w podczerwieni tej frakcji wykazuje wyraźne pasma przypisywane ciągowi grup metylenowych i pasmo grupy metylowej.

Wyciąg eterowy odpowiadający 39,5% całości zawiera stały produkt o wyglądzie podobnym do wyglądu niewulkanizowanego elastomeru i posiada lepkość właściwą 1,60 odpowiadającą ciężarowi cząsteczkowemu 66 000.

Ta frakcja w badaniu promieniami X ma wygląd zupełnie bezpostaciowy i maksimum widma bezpostaciowego polimeru jest wyraźnie przesunięte względem maksimum czystego bezpostaciowego polipropylenu.

Z tego przesunięcia można wyliczyć zawartość propylenu w przybliżeniu na 50% wagowych.

Widma w podczerwieni wyraźnie wskazują na obecność pasm między 13,4 i 13,8 μ .

Z intensywności pasm odpowiadających grupom metylenowym zawartość propylenu wylicza się w przybliżeniu 60% wagowych.

Wyciąg eterowy stanowiący 53,5% całości, ma lepkość właściwą 4,05, odpowiadającą w przybliżeniu ciężarowi cząsteczkowemu 274000.

Fig. 6 rysunku podaje wykres naprężenia-wydłużenia, otrzymany z próbek przygotowanych w tej frakcji, zgodnie z metodami A.S.T.M. Ta frakcja w badaniu promieniami X ma wygląd zupełnie bezpostaciowy i z położenia maksimum widma bezpostaciowego polimeru można wyliczyć zawartość propylenu 40%.

Z widma z podczerwieni wynika, że ta frakcja składa się z kopolimeru etylenowo-propylenowego o zawartości 31% propylenu.

Przykład VIII. Do autoklawu — wstrząsarki, o pojemności 1100 cm³ zastosowanego jako zbiornik wprowadza się 179 g mieszaniny propylenowo-propanowej, zawierającej 88,5% propylenu i 14 g etylenu.

Stosunek molowy propylenu do etylenu wynosi 7,52. Autoklaw — zbiornik ogrzewa się, wstrząsając do temperatury 200°C. Właściwym aparatem do polimeryzacji jest autoklaw o pojemności 2080 cm³, którego głowica zaopatrzona jest w dwa kurki. Jeden z nich jest połączony z rurą dosięgającą dna autoklawu, przez którą gaz przechodzi jak przez bełkotkę.

Do autoklawu do polimeryzacji (opróżnionego uprzednio z powietrza) doprowadza się roztwór 0,02 mola trójheksyloglinu w 450 cm³ heptanu. Następnie do autoklawu polimeryzacyjnego wprowadza się z autoklawu zbiornika mieszaninę gazową obu monomerów, do ciśnienia 2 atmosfer.

Z kolei wtryskuje się w trakcie mieszania roztwór 0,002 mola VOCl_3 w 50 cm³ heptanu. Autoklaw polimeryzacyjny umieszcza się w pozycji pionowej i doprowadza monomery sposobem ciągłym przez kurek połączony z bełkotką podczas gdy nadmiar gazu wypuszcza się sposobem ciągłym, utrzymując stałe ciśnienie 5,5 atmosfer.

Po około 5 minutach zbiera się 57 litrów gazu z autoklawu, zatrzymuje się zasilanie gazem i wpompowuje do autoklawu polimeryzacyjnego metanol.

Przez cały czas prowadzenia tego procesu utrzymuje się temperaturę 25°C. Produkt oczysz-

cza się traktując go kwasem solnym i następnie wytrącając całkowicie metanolem.

Po dalszym przemywaniu metanolem i wysuszeniu w próżni na gorąco, otrzymuje się 15,5 g stałego produktu o wyglądzie niewulkanizowanego elastomeru.

Następnie przeprowadza się frakcjonowanie przez ekstrakcję gorącymi rozpuszczalnikami. Wyciąg acetonowy odpowiadający 3,7% otrzymanego polimeru zawiera niskocząsteczkowy oleisty produkt.

W widmie w podczerwieni frakcja ta wykazuje pasma przypisywane ciągom grup metylenowych i pasma grup metylowych.

Wyciąg eterowy, odpowiadający 65% całości zawiera stały produkt, o wyglądzie podobnym do kauczuku i o lepkości właściwej 2,45 odpowiadającej ciężarowi cząsteczkowemu około 126 000.

Widmo w podczerwieni tej frakcji wykazuje pasma odpowiadające ciągom grup metylenowych. Z natężenia pasma odpowiadającego grupom metylenowym można wyliczyć zawartość propylenu, wynoszącą w przybliżeniu 55%.

Badanie promieniami X potwierdza, że ta frakcja składa się z bezpostaciowego kopolimeru z zawartością około 53% propylenu.

Wyciąg heptanowy odpowiada 30,8% całości i zawiera stały produkt o lepkości właściwej 4,28 odpowiadającej ciężarowi cząsteczkowemu około 300 000.

Z widma w podczerwieni można wyliczyć, że zawartość propylenu wynosi 36%.

Z widma promieni X frakcja ta wygląda na kopolimer bezpostaciowy o zawartości 33% propylenu. Ekstrahowanie heptanem nie pozostawia pozostałości.

Produkt otrzymany w tym przykładzie jest zatem kopolimerem etylenowo-propylenowym wolnym od makrocząstek, w przeważającej ilości tworzonych przez polimer pojedynczego olefinu.

Przykład IX. Używa się aparatu opisanego w poprzednim przykładzie, stosując 207 g mieszaniny propylenowo-propanowej o 88,5% propylenu i 29 g etylenu, a więc zachowując stosunek propylenu do etylenu 4,35.

Zbiornik mieszając ogrzewa się do temperatury 200°C.

0,02 g trójheksyloglinu, rozpuszczonych w 450 cm³ heptanu wprowadza się do autoklawu polimeryzacyjnego po czym wprowadza się gazo-

we monomery do ciśnienia 2 atmosfer. Następnie wtryskuje się roztwór 0,002 mola VOCl_2 w 50 cm³ heptanu i po paru minutach autoklaw umieszcza się w położeniu pionowym i zaczyna się wprowadzanie i odprowadzanie gazów sposobem ciągłym, utrzymując stałe ciśnienie 6 atmosfer i temperaturę 20 — 25°C.

Po około 10 minutach zbiera się 100 litrów gazu uchodzącego z autoklawu i reakcję zatrzymuje się przez wtryskiwanie metanolu. Postępując jak opisano w poprzednim przykładzie, wyosobnia się 26,3 g kopolimeru, stanowiącego stały produkt o wyglądzie niewulkanizowanego elastomeru.

Fracjonowanie przeprowadza się przez ekstrakcję gorącymi rozpuszczalnikami. Wyciąg acetonowy, odpowiadający 7% całości, zawiera oleisty produkt, o niskim ciężarze cząstkowym.

Widmo w podczerwieni wykazuje, że frakcja ta składa się z kopolimerów etylenowo-propylenowych.

Wyciąg eterowy, odpowiadający 54% całości zawiera stały elastyczny produkt o lepkości właściwej 2,0 odpowiadającej ciężarowi cząsteczkowemu 94 000.

Frakcja ta pod promieniami X ma wygląd zupełnie bezpostaciowy.

Z przesunięcia maksimum widma bezpostaciowego produktu, można wyliczyć zawartość propylenu, wynoszącą około 50%. Widmo w podczerwieni wykazuje, że ta frakcja jest kopolimerem o zawartości 64% propylenu.

Wyciąg heptanowy, odpowiadający 39,0% całości ma lepkość właściwą 4,74, odpowiadającą ciężarowi cząsteczkowemu około 348 000.

Wyciąg heptanowy, badany promieniami X wykazuje więcej niż 95% bezpostaciowego kopolimeru, zawierającego w przybliżeniu 33% propylenu.

Nieznaczna krystaliczność jest wykrywalna i przypisuje się ją obecności makrocząstek kopolimerów bogatych w etylen.

Widmo w podczerwieni tej frakcji wykazuje, że zawiera ona 33% propylenu.

Fig. 7 rysunku przedstawia krzywą naprężenia - wydłużenia oznaczoną na próbkach otrzymywanych zwykłym sposobem z wyciągu heptanowego.

Ekstrakcja heptanem nie pozostawia pozostałości.

Przykład X. Roztwór 0,03 mola trójheksylopinu w 350 cm³ heptanu, 62 g propylenu

i 11 g etylenu wprowadza się do dwulitrowego autoklawu uprzednio napełnionego azotem.

Stosunek molowy propylenu do etylenu wynosi zatem 3,72, utrzymując autoklaw w ruchu wtryskuje się roztwór 0,003 mola VOCl_2 w 50 cm³ heptanu.

Temperatura po paru minutach podnosi się do 30°C, podczas gdy ciśnienie spada z 8,5 do 7 atmosfer.

Następnie wtryskuje się 200 cm³ metanolu i po paru minutach wstrząsania autoklaw opróżnia się. Po oczyszczeniu i wysuszeniu zwykłym sposobem wyosobnia się 25 g produktu (odpowiadającego 33% przemiany), który frakcjonuje się przez ekstrakcję gorącymi rozpuszczalnikami.

Wyciąg acetonowy, odpowiadający 7,4% całości zawiera olejowe niskocząsteczkowe produkty, które w widmie w podczerwieni wskazują, że składają się z etylenowo-propylenowych kopolimerów.

Wyciąg eterowy, odpowiadający 38% całości, zawiera stały produkt o lepkości właściwej 1,16 odpowiadającej ciężarowi cząsteczkowemu około 39 800. Ma on wygląd niewulkanizowanego elastomeru.

Badanie promieniami X pokazuje, że frakcja ta jest bezpostaciowym kopolimerem. Maksimum natężenia dyfrakcji jest wyraźnie przesunięte względem maksimum odpowiadającego bezpostaciowemu polipropylenowi.

Z tego przesunięcia można obliczyć zawartość około 50% propylenu.

Widmo w podczerwieni wykazuje pasma odpowiadające różnej długości ciągom grup metylenowych i zawartość propylenu w przybliżeniu 67%.

Wyciąg heptanowy, odpowiadający 52,5% całości, zawiera produkt stały o lepkości właściwej 3,90, odpowiadającej ciężarowi cząsteczkowemu 260 000.

Pod promieniami X wyciąg ma wygląd produktu utworzonego w przybliżeniu w 92%-ach z bezpostaciowego kopolimeru, zawierającego około 15% propylenu.

Obecność niektórych pasm wskazuje na nieznaczną krystaliczność (w przybliżeniu 8%), te pasma są jednakże przesunięte względem pasm czystego krystalicznego polietylenu.

Widmo w podczerwieni wyciągu heptanowego wykazuje zawartość 20% propylenu.

Ekstrakcja heptanem nie daje pozostałości.

Przykład XI. Używa się urządzenia już używanego w przykładach VIII i IX przy prowadzeniu procesu ciągłego i wprowadza się do autoklawu - zbiornika 197 g mieszaniny propylenowo-propanowej, zawierającej 174 g propylenu i 17 g etylenu. Stosunek molowy propylenu do etylenu wynosi zatem 6,86. Zbiornik ogrzewa się mieszając do temperatury 200°C.

Do autoklawu polimeryzacyjnego wprowadza się w atmosferze azotu roztwór 0,2 mola trójheksyloglinu w 450 cm³ heptanu, po czym wprowadza się oba monomery w stanie gazowym z autoklawu - zbiornika aż do osiągnięcia ciśnienia 3 atmosfer. Do puszczanego w ruch autoklawu polimeryzacyjnego wprowadza się roztwór 0,004 mola czterochloru tytanowego w 50 cm³ heptanu. Autoklaw umieszcza się z powrotem w pozycji pionowej i zaczyna się wprowadzać sposobem ciągłym gazową mieszaninę monomerów. Podczas polimeryzacji gazy usuwa się sposobem ciągłym, tak aby utrzymać ciśnienie 6 atmosfer. Po około 10 minutach, w czasie których temperatura pozostaje między 20 i 25°C zbiera się 83 Nl gazu uchodzącego z otworu wylotowego reaktora. Do autoklawu dodaje się metanolu i zwykłym sposobem wyosabia się 26 g stałego produktu, który frakcjonuje się gorącymi rozpuszczalnikami.

Wyciąg acetonowy odpowiada 4,6% całości produktu i zawiera olejowe substancje, które w spektrogramie w podczerwieni okazują się niskocząsteczkowymi kopolimerami.

Wyciąg eterowy (56,5%) zawiera stały produkt o lepkości właściwej 1,08 (ciężar cząsteczkowy 36 000). Spektrogram w podczerwieni tej frakcji wykazuje pasma odpowiadające ciągom grup metylenowych i pasmo odpowiadające grupom metylowym. Zawartość propylenu oblicza się na 40%. Widmo promieni X, pokazuje, że produkt składa się z bezpostaciowego etylenowo-propylenowego kopolimeru, a z położenia maksimum widma oblicza się, że zawartość propylenu wynosi około 40%.

Wyciąg heptanowy wynosi 35,5% całości i zawiera stały produkt o lepkości właściwej 3,71, odpowiadającej ciężarowi cząsteczkowemu 238 000. W badaniu promieniami X stwierdzono, że frakcja ta składa się z około 90% bezpostaciowego kopolimeru, zawierającego około 24% propylenu. Poza tym znajduje się około 10% substancji krystalicznej, jak można wnioskować z maksimum, które jest jednakże przesunięte wobec maksimum widma czystego krystaliczne-

go polietylenu. To wskazuje, że obecne są makrocząsteczki kopolimerów bardzo bogatych w etylen.

Spektrografia w podczerwieni tej frakcji wykazuje zawartość 19% propylenu. Prócz tego pasma odpowiadające ciągom grup metylenowych są wyraźnie widoczne.

Pozostałość wymienionego wyciągu wynosi 8,4% i składa się z makrocząsteczek obfitujących w etylen.

Przykład XII. Do autoklawu o pojemności 2080 cm³ wprowadza się roztwór 0,02 mola trójheksyloglinu w 300 cm³ n-heptanu, 130 g czystego butenu - 1 i 36 g etylenu. Stosunek molowy butenu do etylenu obecnych na początku w autoklawie wynosi przeto 1,8.

Autoklaw ogrzewa się podczas wstrząsania do temperatury 90°C i w tej temperaturze wprowadza się roztwór 0,008 mola VOCl_3 w 50 cm³ heptanu. Temperatura podnosi się w ciągu paru minut do 110°C i jednocześnie następuje spadek ciśnienia. Następnie wpompowuje się do autoklawu metanol i wyładowuje produkt reakcji. Po oczyszczeniu i wytrąceniu metanolem otrzymuje się 34,5 g stałego produktu.

Przez odparowanie w próżni rozpuszczalników, użytych przy polimeryzacji i po oczyszczeniu, wyosabia się 7 g oleistych, niskocząsteczkowych produktów.

Stały produkt frakcjonuje się przez ekstrakcję w ekstraktorze Kumagawy w temperaturze wrzenia użytego rozpuszczalnika.

Stosuje się kolejno następujące rozpuszczalniki: aceton, eter, heptan.

Wyciąg acetonowy odpowiada 22,5% stałego produktu i zawiera oleiste niskocząsteczkowe polimery.

Wyciąg eterowy odpowiada 34,3 stałego produktu i zawiera substancje o lepkości właściwej 0,47. Na podstawie widma promieni X i widma w podczerwieni, stwierdzono, że wyciąg ten jest kopolimerem. Widmo promieni X jest podobne do widma bezpostaciowego polibutenu, lecz maksimum jest przesunięte względem maksimum widma czystego polibutenu. W widmie w podczerwieni obok pasm odpowiadających ugrupowaniom - $(\text{CH}_2)_n$, jest widoczne pasmo odpowiadające grupom etylowym.

Wyciąg heptanowy stanowi 43% stałego produktu i wykazuje lepkość właściwą 2,52. Badając widmo promieni X tej frakcji stwierdzono obecność w wysokim procencie bezpostaciowej

substancji, stanowiącej kopolimer, jak i pasmo wynikające z obecności substancji krystalicznej, przy czym pasmo to jest przesunięte względem pasma wynikającego z obecności czystego, krystalicznego polietylenu i może być przypisywane długim ciągom grup metylenowych.

Widmo w podczerwieni jest takie same jak widmo polietylenu, jakkolwiek wykazuje ono różne odchylenia względem widma czystego polietylenu. Szczególnie dowodzi tego fakt, że pasmo grup etylowych jest wyraźnie widoczne.

Fig. 8 rysunku przedstawia wykres naprężenia - wydłużenia próbek, otrzymanych z frakcji heptanowej. Kształt krzywej jest dalszym dowodem, że ta frakcja rzeczywiście składa się z kopolimeru.

Po ekstrakcji heptanem nie ma pozostałości.

Przykład XIII. Do autoklawu o pojemności 2000 cm³ wprowadza się w atmosferze azotu roztwór 0,02 mola trójheksyloglinu w 350 cm³ heptanu i 1 mol czystego pentenu-1. Następnie dodaje się 2 mole etylenu i autoklaw ogrzewa się mieszając do temperatury 90°C. Z kolei wtryskuje się do autoklawu roztwór 0,008 mola VOCl_3 w 50 cm³ heptanu. W autoklawie utrzymuje się mieszając przez około 1 1/2 godziny temperaturę 90°C. W ciągu tego czasu obserwuje się powolny, regularny spadek ciśnienia. Reakcję zatrzymuje się przez dodanie metanolu i doświadczenie prowadzi się w sposób już opisany otrzymując 20 g produktu, który następnie frakcjonuje się przez ekstrakcję gorącymi rozpuszczalnikami.

Wyciąg acetonowy odpowiada 30% całości produktu i zawiera niskocząsteczkowe kopolimery. W widmie w podczerwieni tej frakcji są obecne pasma odpowiadające ciągom grup metylenowych i pasmo wynikające z obecności grup propylenowych. Wyciąg eterowy stanowi 10,1% całości i zawiera stały produkt o lepkości właściwej 0,615 (oznaczonej w roztworze tetraliny w temperaturze 135°C). W badaniu promieniami X ta frakcja ma wygląd zupełnie bezpostaciowy i widmo wykazuje maksimum przesunięte względem maksimum widma czystego bezpostaciowego polipentenu.

Wyciąg heptanowy odpowiada 55,1% całości i posiada lepkość właściwą 3,5 a gęstość 0,909, podczas gdy gęstość analogicznych frakcji otrzymanych z czystego polipentenu wynosi 0,870. Widmo w podczerwieni tej frakcji wykazuje zarówno pasma odpowiadające ciągom grup

metylenowych jak i pasmo wynikające z obecności grup propylowych.

Fig. 9 rysunku przedstawia wykres naprężenie - wydłużenie próbek otrzymanych z tej frakcji.

Pozostałość wymienionych wyciągów wynosi 5% i składa się z polietylenu o ciężarze cząsteczkowym 335 000.

Przykład XIV. Do autoklawu o pojemności 2000 cm³ wprowadza się roztwór 0,02 mola trójheksyloglinu w 300 cm³ heptanu, 1 mol pentenu-1 i 6 g etylenu. Mieszaninę miesza się i w temperaturze 20°C wtryskuje się do autoklawu roztwór 0,008 mola VOCl_3 w 50 cm³ heptanu. Temperatura wzrasta powoli od 20°C do 25°C, przy czym obserwuje się wolny spadek ciśnienia. Następnie dodaje się kilka razy etylenu, przy czym cała ilość etylenu wynosi 0,5 mola.

Z kolei wtryskuje się do autoklawu metanol i produkt reakcji oczyszcza zwykłym sposobem. Po całkowitym wytrąceniu i osuszeniu przez ogrzewanie pod próżnią otrzymuje się 28 g produktu. Przez ekstrakcję gorącymi rozpuszczalnikami otrzymuje się następujące frakcje:

wyciąg acetonowy, odpowiada 21,4% całości i zawiera niskocząsteczkowe kopolimery;

wyciąg eterowy odpowiada 37,6% całości i zawiera bezpostaciowy stały produkt, którego widmo w podczerwieni wykazuje obecność grup propylowych i ciągów grup metylenowych;

wyciąg heptanowy odpowiada 37,9% całości i zawiera stały produkt, który jak stwierdzono badaniem promieniami X, składa się z około 80% bezpostaciowego kopolimeru. Ta frakcja wykazuje też około 20% krystaliczności wynikającej z obecności makrocząsteczek bardzo bogatych w etylen. Także w widmie w podczerwieni tej frakcji są wyraźnie widoczne pasma odpowiadające grupom propylenowym i ciągom grup metylenowych.

Pozostałość wymienionej ekstrakcji wynosi 3% i składa się z polietylenu.

Przykład XV. Do autoklawu o pojemności 2000 cm³ wprowadza się 0,02 mola trójheksyloglinu w 200 cm³ heptanu, 107 g mieszaniny propyleny z propanem, zawierającej 94,6 g propyleny i 70 g pentenu. Stosunek początkowy propyleny do pentenu w autoklawie wynosi więc 2,25.

Autoklaw ogrzewa się do temperatury 55°C i w tej temperaturze wprowadza się roztwór

0,005 mola VOCl_3 w 50 cm^3 heptanu. Temperatura podnosi się do 60°C , podczas gdy ciśnienie wolno zmniejsza się. W dwadzieścia minut po dodaniu VOCl_3 reakcję zatrzymuje się i wyjmuje produkt reakcji.

Po oczyszczeniu i wysuszeniu ilość produktu reakcji wynosi 23,5 g, czyli przemianie uległo 14,2 g zastosowanych monomerów.

Próbkę frakcjonuje się przez ekstrakcję gorącymi rozpuszczalnikami.

Wyciąg acetonowy zawiera oleiste niskocząsteczkowe produkty i odpowiada 27,5% całego produktu. Wyciąg eterowy (51%) o lepkości właściwej 0,91 zawiera produkt stały o wyglądzie niewulkanizowanego elastomeru. W badaniu promieniami X frakcja ta ma wygląd całkowicie bezpostaciowy i daje widmo wykazujące powiększone maksimum, przesunięte względem maksimum widma czystego bezpostaciowego polipropylenu.

Wyciąg heptanowy (20,1%) o lepkości właściwej 2,56 zawiera produkt stały, który jak stwierdzono badaniem promieniami X składa się prawie wyłącznie z bezpostaciowego kopolimeru.

Próbki otrzymane z frakcji heptanowej dają, przy stosowaniu metod już opisanych, krzywą naprężenia - wydłużenia, pokazaną na fig. 10. Z tej krzywej jest widoczne, że kopolimer, będący przedmiotem rozważania, jak i inne kopolimery przedstawionego wynalazku posiadają niski moduł początkowy i bardzo wybitne odwracalne sprężyste wydłużenie.

W widmie w podczerwieni wszystkich wymienionych frakcji widoczne są pasma odpowiadające grupom metylowym i propylowym. Po wymienionej ekstrakcji nie stwierdzono pozostałości.

Przykład XVI. Do pionowego autoklawu o pojemności 2 litrów i średnicy wewnętrznej 55 mm, wypełnionego azotem wprowadza się roztwór 0,02 mola trójkęsyloglinu w 300 ml n-heptanu. Następnie nasycza się roztwór pod ciśnieniem 6 atmosfer mieszaniną etylenowo-propylenową, zawierającą 84% objętościowych propylenu i 16% etylenu.

Po wtrysnięciu do autoklawu roztworu tlenochlorku wanadowego w 50 ml n-heptanu, wprowadza się mieszaninę propylenowo-etylenową przepuszczając w postaci pęcherzyków przez zawieszoną katalizatora z szybkością 250 l/godz., przy czym utrzymuje się stałe ciśnienie 6 atmosfer i temperaturę $25-35^\circ\text{C}$.

Po około 15 minutach wyładowuje się produkt reakcji i oczyszcza go jak opisano w poprzednich przykładach.

Przy stosowaniu w różnych przebiegach reakcji różnych ilości VOCl_3 , tak żeby mieć różne stosunki między związkiem glinu i wanadu w katalizatorze, stwierdzono, że ciężar cząsteczkowy otrzymanego kopolimeru wzrasta ze wzrostem wymienionego stosunku, jak wykazuje to następująca tablica.

$\text{Al/C}_6\text{H}_{13/3}$	kopolimer	
VOCl_3	lepkość właściwa (w czterowodoro- naftalenie, w tem- peraturze 135°C)	ciężar cząstecz- kowy
2,5	1,98	91 000
5,0	2,65	143 000
10,0	3,35	204 000
40,0	4,30	300 000

Przykład XVII. Do autoklawu z przykładu VIII wprowadza się w atmosferze azotu roztwór 0,02 mola związku alkilowego glinu w 450 ml heptanu i nasycza go mieszaniną etylenowo-propylenową pod ciśnieniem 6 atmosfer.

Następnie wprowadza się roztwór 0,0025 mola VOCl_3 w 50 ml heptanu i przepuszcza w postaci pęcherzyków mieszaninę gazową z szybkością 250 l/godz. pod ciśnieniem 6 atmosfer, w temperaturze $25-35^\circ\text{C}$.

Po około 30 minutach wyładowuje się produkt reakcji, oczyszcza go i frakcjonuje przez ekstrakcję gorącymi rozpuszczalnikami. Wyniki uzyskane przy użyciu różnych związków alkilowych glinu do polimeryzacji mieszanin etyleno-propylenowych o różnym składzie podane są na następującej tablicy.

związek alkilowy glinu	stosunek molekularny ety- lenu do pro- pylenu we wprowadzo- nej miesza- ninie	Frakcjonowanie otrzy- anego kopolimeru				
		Wyciąg aceto- nowy %	Wyciąg etero- wy %	Wyciąg hepta- nowy %	Pozosta- łość po ekstrak- cji	
$\text{Al/C}_2\text{H}_5/3$	6,0	3,56	71	1,57	23,6	4,0 1,7
$\text{Al/C}_6\text{H}_{13/3}$	6,5	5,0	75	1,97	29,5	4,34 0,5
$\text{Al/C}_2\text{H}_5/3$	3,09	6	61	1,37	25	3,5 8
$\text{Al/C}_6\text{H}_{13/3}$	2,95	4,5	50,5	2,07	44,2	3,9 0,8
$\text{Al/C}_2\text{H}_5/3$	1	3,5	27,5	1,5	54	4,7 15
$\text{Al/C}_6\text{H}_{13/3}$	0,99	7,7	23	1,27	67,8	5,2 1,4

Jest oczywiste z tej tablicy, że przy stosowaniu stosunków molowych propylenu do etylenu około 6, nie pozostaje praktycznie żadna pozostałość po ekstrakcji i nie ma znaczenia czy stosuje się do wytwarzania katalizatorów trójetyloglin czy trójheksyloglin.

Gdy wychodzi się z mieszanin monomerów zawierających więcej etylenu, produkt otrzymany za pomocą katalizatorów o podstawie trójetyloglinu, zawiera znaczne ilości substancji nierozpuszczalnej w n-heptanie, która utworzona jest głównie z polietylenu. Z drugiej strony praktycznie nie uzyskuje się nierozpuszczalnej pozostałości, gdy stosuje się katalizatory o podstawie trójheksyloglinu.

Przykład XVIII. Roztwór 0,02 mola trójheksyloglinu w 450 ml n-heptanu wprowadza się w atmosferze azotu z przykładu VIII i nasycza mieszaniną propylenowo-etylenową pod ciśnieniem 6 atmosfer.

Następnie wprowadza się roztwór 0,0025 mola VOCl_3 w 50 ml n-heptanu i przepuszcza się pęcherzyki mieszaniny propylenu z etylenem z szybkością 250 l/godz., pod ciśnieniem 6 atmosfer w temperaturze 20–30°C, w ciągu około 20 minut.

Produkt reakcji wydławuje się, oczyszcza i frakcjonuje, jak opisano i otrzymane frakcje poddaje się badaniu promieniami X; w podczerwieni okazuje się, że produkty są prawdziwymi kopolimerami.

Następująca tablica przedstawia wyniki ekstrakcji rozpuszczalnikami i skład frakcji oznaczony spektrografią w podczerwieni produktów otrzymanych z wyjściowych mieszanin gazów o różnych stosunkach propylenu do etylenu, w mieszaninie.

Stosunek molowy propylenu do etylenu w mieszaninie	Wyciąg acetonowy		Wyciąg eterowy				Wyciąg heptanowy				Pozostałość	
			% lepkość właściwa		% wagowy propylenu		% lepkość właściwa		% wagowy propylenu			
9,27	1,3	78	1,50	80	20,1	3,1	46	0				
2,95	4,5	50	2,07	75	45,4	3,9	40	0				
0,99	7,7	23	1,27	58	67,8	5,2	33	1,4				
0,50	4	34,6	1,80	58	58,0	5,35	22	3,3				

Przykład XIX. Mieszaninę propylenowo-etylenową otrzymuje się wychodząc z 99,6%-owego propylenu, otrzymanego z alkoholu izopropylowego i 98%-owego etylenu ze znaczącym atomem węgla C^{14} i wytworzonego przez uwo-

dornianie acetyleny ze znaczącym atomem węgla C^{14} , otrzymanego z węgla barowego ze znaczącym atomem węgla C^{14} . Aktywność właściwa etylenu, mierzona na próbie polietylenu za pomocą licznika Geigera-Müllera z okienkiem 1,8 mg/cm² z miki wynosi 1766 na jedną minutę. Analizę mieszaniny etylenowo-propylenowej przeprowadza się mierząc aktywność właściwą węglanu barowego, otrzymanego przez adsorbowanie w roztworze wodorotlenku barowego dwutlenku węgla, otrzymanego przez całkowite spalanie mieszaniny w piecu z tlenkiem miedzi, w temperaturze 850–900°C.

Urządzenie do polimeryzacji składa się z cylindrycznego, szklanego naczynia o pojemności 1000 ml i średnicy 65 mm, zaopatrzonego w mieszadło łopatkowe, deflegmator, zanurzoną rurę wlotową z obtopionym szklanym końcem i wylot do gazu. Do naczynia wprowadza się 300 ml n-heptanu i nasycza go strumieniem dwóch monomerów. Katalizator przygotowuje się oddzielnie w szklanej kolbie o pojemności 100 ml w atmosferze azotu, w temperaturze 20°C, mieszając wkrapla się roztwór 0,003 mola VOCl_3 w 20 ml n-heptanu, do roztworu 0,009 mola trójetyloglinu w 30 ml n-heptanu. Po 30 minutach mieszaninę przenosi się do naczynia polimeryzacyjnego.

Mieszaninę dwóch monomerów, zawierającą 30% objętościowych propylenu i 20% etylenu wprowadza się w ciągu 10 minut z szybkością 80 litrów na godzinę przy utrzymywaniu temperatury 25–30°C. Po tym czasie reakcję zatrzymuje się przez dodanie metanolu.

Produkt reakcji oczyszcza się przez traktowanie kwasem solnym, rozdzielenie dwóch warstw, przemycie wodą i całkowite wytrącenie mieszaniną metanolu z acetonem.

Po odsączeniu i wysuszeniu w próżni, otrzymuje się 4,7 g stałego, białego elastycznego produktu.

Z aktywności właściwej, mierzonej jak podano wyżej za pomocą licznika Geigera-Müllera na płytce przygotowanej z polimeru oblicza się zawartość 31,9% wagowych etylenu stosując wzór:

$$\frac{\text{aktywność właściwa etylenu}}{\text{aktywność właściwa kopolimeru}} = \frac{a + b}{a}$$

w którym a oznacza procent etylenu, a b oznacza procent propylenu w kopolimerze.

47,75% kopolimeru daje się wyekstrahować wrzącym eterem i zawiera 24% etylenu. Wy-

ciąg n-heptanowy zawiera 38,7% etylenu. Po ekstrakcji wrzącym n-heptanem nie ma pozostałości.

Przykład XX. Etylen i mieszaninę propylenowo-propanową, zawierającą 93% propylen, doprowadza się sposobem ciągłym ze zbiorników 1 i 2, urządzenia przedstawionego na fig. 11, pod ciśnieniem 5 atmosfer, przy czym szybkość przepływu tak się reguluje, żeby stosunek molowy propylen do etylenu w tulei wtryskowej wynosił 3,8:1. Gazy mieszają się w naczyniu 3, po czym doprowadza się je do reaktora 4, który stanowi pionowy autoklaw o pojemności 3500 ml i wewnętrznej średnicy 100 mm, zaopatrzony w łopatkowe mieszadło i płaszcz olejowy. Reaktor zasila się równocześnie w sposób ciągły za pomocą pompy 2 litrami na godzinę, zawiesiny benzenowej katalizatora, przygotowanej przez zmieszanie 2,5%-owego (wagowo) roztworu trójizobutyloglinu w benzenie z 0,5%-owym roztworem tlenochlorku wanadowego, również w benzenie.

Te roztwory przechowuje się oddzielnie w atmosferze azotu w zbiornikach 6 i 7 i miesza się je w pompie.

Roztwór w ten sposób otrzymanego kopolimeru przenosi się sposobem ciągłym do naczynia 5 przez przelew, znajdujący się blisko wierzchołka autoklawu.

Szybkość przepływu gazu przy wylocie utrzymuje się około 500 l/godz. Temperatura w autoklawie waha się około 40°C.

Kopolimer oczyszcza się traktując kilkakrotnie jego roztwór benzenowy 10%-owym kwasem azotowym, przemywa się kilkakrotnie wodą, oddziela dwie warstwy i w końcu usuwa rozpuszczalnik przez destylację z parą wodną. Po 10 godzinach prowadzenie procesu w podanych wyżej warunkach otrzymuje się 1200 g kopolimeru propylenowo-etylenowego o zawartości popiołu 0,06% i ciężarze cząsteczkowym około 160 000. Widmo w podczerwieni wykazuje zawartość 59% wagowych propylen i obecność ciągów grup metylenowych. Kopolimer można częściowo (40%) ekstrahować wrzącym eterem, podczas gdy ekstrakcja wrzącym n-heptanem nie zostawia pozostałości.

Badanie promieniami X wykazuje, że otrzymany produkt jest bezpostaciowym kopolimerem etylenowo-propylenowym.

Przykład XXI. Roztwór 0,06 mola trójizobutyloglinu w 40 ml n-heptanu wprowadza

się do autoklawu o pojemności 3000 ml zaopatrzonego w mieszadło i napełnionego azotem. Bezpośrednio po tym dodaje się 1 105 g mieszaniny butenów, zawierającej 72,2% butenu-1 i autoklaw ogrzewa się do temperatury 70°C. Roztwór n-heptanowy 0,015 mola VOCl_3 wtryskuje się za pomocą etylenu pod ciśnieniem, po czym doprowadza się etylen do ciśnienia 9,4 atm. Stosunek molowy butenu-1 do etylenu wynosi wówczas w autoklawie w przybliżeniu 45:1. Gdy ciśnienie wykazuje skłonność do spadania dodaje się więcej etylenu, żeby utrzymać stałe ciśnienie 9,4 atmosfer. Podczas reakcji trwającej 5 godzin 50 minut utrzymuje się temperaturę 70°C i miesza się zawartość autoklawu. Na końcu tego okresu czasu dodaje się 100 ml metanolu, w celu zatrzymania reakcji. Stosunek molowy butenu-1 do etylenu przy końcu reakcji wynosi w przybliżeniu 44:1. Z mieszaniny reakcyjnej, po oczyszczeniu zwykłym sposobem, otrzymuje się 66 g produktu, o lepkości właściwej 3,58, odpowiadającej w przybliżeniu ciężarowi cząsteczkowemu 230 000.

Produkt ten frakcjonuje się w ekstraktorze Kumagawy wrzącymi rozpuszczalnikami i otrzymuje się następujące frakcje:

a) wyciąg acetonowy (7% całości) zawierający niskocząsteczkowy kopolimer,

b) wyciąg eterowy (43%), całkowicie bezpostaciowy w badaniu promieniami X, o lepkości właściwej 2,42, odpowiadającej ciężarowi cząsteczkowemu około 125 000,

c) wyciąg n-heptanowy (47%), wykazujący w promieniach X słabą krystaliczność i posiadający lepkość właściwą 3,96, odpowiadającą ciężarowi cząsteczkowemu około 266 000,

d) małą ilość pozostałości (3%) po ekstrakcji n-heptanowej, składającej się z polimerów bogatych w etylen i wykazującej częściową krystaliczność, wynikającą z części łańcucha posiadającej budowę polietyleny.

Następujące tablice 1, 2 i 3 mają na celu wykazanie sprawności katalizatora wytworzonego z tlenochlorku wanadowego i trójheksyloglinu w produkcji wysokocząsteczkowych kopolimerów, przy równoczesnym zapobieganiu tworzenia się krystalicznych polimerów.

W tablicach tych porównuje się:

1. Frakcjonowanie czystych etylenowych i propylenowych polimerów z frakcjonowaniem niektórych propylenowo-etylenowych kopolimerów, przy czym wszystkie polimery i kopolimery wy-

tworzono przez użycie produktu reakcji tlenochlorunku wanadowego i trójhksyloglinu jako katalizatora.

2. Frakcjonowanie polibutenu-1 i kopolimeru etylenowo-butenowego-1, otrzymanych jak podano wyżej.

3. Frakcjonowanie poliptyenu-1 i kopolimeru etylenowo-pentenowego-1, otrzymanych jak podano wyżej.

Lepkości podane w tablicach, są lepkościami właściwymi, mierzonymi w roztworze czterowodoronaftalenu w temperaturze 135°C.

T a b l i c a 1

Porównanie zachowania się przy ekstrakcji gorącymi rozpuszczalnikami czystych polimerów etylenu i propylenu z zachowaniem się niektórych kopolimerów etylenowo-propylenowych otrzymanych w takich samych warunkach przy użyciu katalizatorów wytworzonych w $VOCl_3$ i $Al(C_6H_{13})_3$

Produkt	Ace- ton	E t e r				H e p t a n				Pozostałość po ekstrakcji			
	wagowy wyciągu %	wagowy wyciągu %	lepkość właści- wa	ciężar cząstecz- kowy	% wago- wy pro- pyłenu	wagowy wyciągu %	lepkość właści- wa	ciężar cząstecz- kowy	% wago- wy pro- pyłenu	wagowy %	lepkość właści- wa	ciężar cząstecz- kowy	
Polietylen	0	0	—	—	0	2	—	—	0	98	3,55	250000	
Polipropylen	38,95	37,1	0,785	22000	100	10,2	1,18	40900	100	13,75	2,53	133000	
kopolimer etyleno- wo-propylenowy (przykład I)	14	66,4	0,89	27000	85	19,6	2,44	126000	48	0	—	—	
kopolimer etyleno- wo-propylenowy (przykład II)	18	37,3	0,78	22000	45	44,7	2,55	135000	22	0	—	—	
kopolimer etyleno- wo-propylenowy (przykład V)	18	60	0,80	24000	70	22,6	2,60	140000	26	0	—	—	
kopolimer etyleno- wo-propylenowy przykład VII)	7,1	39,5	1,60	65000	60	53	4,05	274000	31	0	—	—	
kopolimer etyleno- wo-propylenowy (przykład VIII)	3,7	65,5	2,45	126000	55	30,8	4,28	300000	33	0	—	—	
kopolimer etyleno- wo-propylenowy (przykład IX)	7	54,0	2,0	94000	64	39,2	4,75	348000	33	0	—	—	

T a b l i c a 2

Porównanie zachowania się polibutenu-1 i kopolimeru etylenowo-butenowego otrzymanych w takich samych warunkach przy użyciu katalizatorów wytworzonych z $VOCl_3$ i trójhksyloglinu przy ekstrakcji gorącymi rozpuszczalnikami.

Produkt	% wagowy oleistych frakcji ekstrahu- jących się gorącym acetonem	E t e r				Pozostałość po ekstrakcji eterowej (rozpuszczalna w heptanie)	
		% wago- wy wyciągu	lepkość właści- wa	ciężar cząstecz- kowy	% wago- wy	Lepkość właści- wa	ciężar cząstecz- kowy
Polibuten - 1	75,3	15,9	0,40	8000	8,7	1,88	84000
kopolimer etylenowo- butenowy (przykłady XII)	35,5	28,5	0,47	10000	36,0	2,52	132000
kopolimer etylenowo- butenowy (przykład XXI)	7,0	43,0	2,47	125000	47,0	3,96	206000

T a b l i c a 3

Porównanie zachowania się polipentenu i kopolimeru etylenowo-pentenowego otrzymanych w takich samych warunkach, przy użyciu katalizatorów wytworzonych z VOCl_3 i trójheksylo-
glinu, przy ekstrakcji gorącymi rozpuszczalnikami.

Produkt	% wagowy frakcji ekstrahujących się gorącymi acetonem	e t e r		h e p t a n		% wagowy pozostałości po ekstrakcji
		wagowy wyciągu	lepkość właściwa	wagowy wyciągu	lepkość właściwa	
Polipenten-1 kopolimer etylenowo-pentenowy (przykład XIII)	68,6	31,4	0,40	0	—	0
	30	10,1	0,61	55,1	3,50	5

Wyżej podane tablice 1–3 wykazują między innymi, że jest możliwe wytworzenie przedstawionym sposobem bezpostaciowych, linowych kopolimerów α — olefin i etylenu o wyższym ciężarze cząsteczkowym od bezpostaciowych homopolimerów czystych α — olefin poprzednio otrzymywanych. Ten nieoczekiwany wynik stanowi przeciwieństwo do wyników otrzymywanych przy stosowaniu katalizatorów zdolnych do dawania izotaktycznych polimerów. Istotnie polimery otrzymywane za pomocą tych katalizatorów z α — olefin przez polimeryzację w obecności drugiego olefinu, mają na ogół niższy ciężar cząsteczkowy od polimerów otrzymywanych z czystego α — olefinu.

Sposób według wynalazku może być prowadzony periodycznie przez wprowadzenie mieszaniny monomerów do reaktora w jednym początkowym ładunku. Jednakże jeżeli kopomerylizacja zachodzi tak szybko, że wywołuje samorzutny gwałtowny wzrost temperatury, jest konieczne ograniczenie czasu reakcji do kilku minut, ażeby uniknąć zbyt daleko idącej przemiany.

Ponieważ obydwa monomery reagują z różną szybkością, ciągle wzbogacanie niespolimeryzowanej mieszaniny w mniej aktywny monomer i związana z tym ciągła zmiana składu produktu odbywa się w miarę postępu polimeryzacji.

Gdy polimeryzacja jest prowadzona periodycznie, tę trudność można opanować przez ograniczenie stopnia przemiany monomeru, na przykład do 30%. Można to osiągnąć na przykład przez dodawanie po upływie określonego czasu czynnika, na przykład alkoholu, który rozkłada

katalizator i w ten sposób zapobiega dalszej reakcji. Inną bardziej korzystną jest metoda doprowadzenia olefin do reakcji sposobem ciągłym i w zasadniczo stałym stosunku w miarę przebiegu kopolimeryzacji. Jeśli postępuje się według tej metody, można utrzymywać stałe lub w przybliżeniu stałe ciśnienie przy usuwaniu sposobem ciągłym mieszaniny monomerów, co osiąga się łatwo w praktyce przez przepuszczanie obu monomerów w sposób ciągły przy użyciu bełkotki, przez zawiesinę katalizatora w rozpuszczalniku olefin, lecz można również doprowadzać oba monomery sposobem ciągłym bez ciągłego usuwania. Najkorzystniejszym sposobem jest przepuszczanie olefin za pomocą bełkotki, przez katalizator rozproszony w węglowodorowym rozpuszczalniku olefin, w temperaturze nie przewyższającej 100°C.

Im bardziej jest stały skład omawianej mieszaniny monomerów tym bardziej jednorodne kopolimery otrzymuje się. Doprowadzanie mieszaniny monomerów sposobem ciągłym powoduje wytworzenie niższego procentu oleistych produktów (patrz przykłady VIII, IX, XVIII, XX, XXI) i daje bardziej jednorodny produkt, o na ogół wyższym ciężarze cząsteczkowym. Jak wynika z wyżej podanych przykładów szybkość polimeryzacji etylenu jest wyższa od szybkości polimeryzacji α — olefin. Szybkość polimeryzacji różnych olefin o określonym stężeniu na ogół ma dążność do zmniejszania się w miarę jak ciężar cząsteczkowy monomeru wzrasta. Skład kopolimeru można regulować przez regulowanie składu mieszaniny monomerów, na przykład przez użycie nadmiaru monomeru wolniej polimeryzującego. Najlepsze wyniki pod względem jednorodności kopolimerów otrzymuje się przez utrzymywanie stałego składu mieszaniny monomerów, wybranej do wytworzenia kopolimeru o żądanym składzie i przez doprowadzenie jej sposobem ciągłym.

Jeszcze lepsze wyniki można otrzymać jeśli oprócz doprowadzania mieszaniny monomerów sposobem ciągłym, składniki wytwarzające katalizator, również doprowadza się sposobem ciągłym np. przez doprowadzenie ich powoli w postaci roztworu (patrz przykład XX).

Proces kopolimeryzacji można prowadzić pod zwiększonym ciśnieniem, albo pod normalnym ciśnieniem atmosferycznym (patrz przykład XIX).

Korzystne jest, gdy mieszanina reakcyjna zawiera rozpuszczalnik taki jak heptan lub ben-

zen lub gdy jeden lub kilka monomerów może występować jako rozpuszczalnik, w szczególności w przypadku wysokocząsteczkowych olefin takich, jak penten lub heksen, które są ciekłe w zwykłych warunkach polimeryzacji.

Ciężar cząsteczkowy kopolimeru, przy zachowaniu jednakowych wszystkich innych czynników ma dążność do zmniejszania się, gdy temperatura wzrasta. Dogodnie jest prowadzić polimeryzację w temperaturze pokojowej lub w każdym razie w temperaturze niższej od temperatury 100°C, a jeszcze lepiej w temperaturze niższej niż 50°C, ponieważ wówczas procentowa zawartość oleistych, niskocząsteczkowych produktów na ogół zmniejsza się.

Ciężar cząsteczkowy produktu można także regulować przez zmianę stosunku molowego reagentów używanych do wytwarzania katalizatora. Fakt, że wzrost przeciętnego ciężaru cząsteczkowego można uzyskać przez zwiększenie tego stosunku wykazuje następująca tablica:

Tablica 4

Zasilanie	$\frac{\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3}{\text{VOCl}_3}$ = stosunek Surowy	molowy polimer	ciężar cząsteczkowy
Propylen-etylen			
Stosunek molowy 5,2:1	2,5		90 000
" "	5		145 000
" "	10		205 000
" "	10		300 000

patrz przykład XV

W niektórych przypadkach można zmniejszyć ilość oleistych niskocząsteczkowych produktów przez użycie katalizatora, otrzymanego przez reakcję alkiloglinu ze związkiem metalu, w nieobecności monomeru mającego ulec polimeryzacji i wprowadzenie następnie już wytworzonego katalizatora do reaktora (patrz przykład VI). Jak podano w przykładach otrzymane produkty poddaje się przed zidentyfikowaniem frakcjonowaniu przez ekstrakcję rozpuszczalnikami w ekstraktorze Kumagawy. Na ogół stosuje się szereg rozpuszczalników jak aceton, eter, n-heptan.

Jeśli porównuje się zachowanie wyciągów polimeru czystego etylenu (patrz tablica 1) z zachowaniem wyciągów produktów otrzymywanych przez polimeryzację etylenu z różnymi olefinami używając zawsze katalizatora otrzy-

mywanego, z tlenochlorku wanadowego i trójsheksyloglinu, jest wyraźnie widoczne, że polimeryzacja tych mieszanin daje prawdziwe kopolimery. Polimer otrzymany z czystego etylenu jest nierozpuszczalny w dwóch pierwszych rozpuszczalnikach i ekstrahuje się n-heptanem tylko w małej ilości (2%). Polimer otrzymywany z czystego propylenu również wykazuje pewną pozostałość po ekstrakcji heptanem. Natomiast przez ekstrahowanie produktów otrzymywanych przez polimeryzację mieszanin etylenowo-propylenowych po ekstrakcji heptanem nie ma pozostałości nawet w przypadku znacznej przemiany użytego etylenu, co dowodzi, że etylen został spolimeryzowany razem z wyższymi α -olefinami na polimery, dające się ekstrahować n-heptanem.

Dalszy dowód, że produkty otrzymywane sposobem według wynalazku rzeczywiście składają się z kopolimerów dają wyniki badania promieniami X, badania widma w podczerwieni i oznaczenie mechanicznych właściwości różnych frakcji otrzymanych kopolimerów. W przypadku na przykład kopolimerów etylenowo-propylenowych można zaobserwować wyraźne pasma odpowiadające ciągom grup metylenowych i charakterystyczne pasmo grup metylowych w widmie w podczerwieni niskocząsteczkowych frakcji dających się ekstrahować acetonem. Widma w podczerwieni frakcji otrzymywanych przez ekstrakcję eterem, wykazują pewne różnice z widmem bezpostaciowego polipropylenu. W szczególności w zakresie 13,4—13,8 mikronów, można wyraźnie wykryć pasma odpowiadające ciągom grup metylenowych o różnej długości.

Ściślej mówiąc można wykryć pasma odpowiadające ugrupowaniom $-(\text{CH}_2)_n-$, w których n może być wyższe lub równe 2 i niższe od 6 i pasmo odpowiadające wartościom n wyższym od 6.

Prócz tego na podstawie widma w podczerwieni można oznaczać z dostateczną dokładnością procentową zawartość propylenu obecnego w kopolimerze, przez pomiar intensywności pasma wytworzonego przez grupy metylowe. Zawartość propylenu można określić bardziej dokładnie w przypadku frakcji otrzymywanych przez ekstrakcję eterem przez pomiar intensywności pasma o 7,25 μ w roztworze czterochlorku węgla, stosując współczynnik absorpcji otrzymany z pomiarów przeprowadzonych na czystym polipropylenie w warunkach porów-

nywalnych. W przypadku kopolimerów etylenowo-propylenowych jeśli frakcje otrzymane przez ekstrakcję eterem bada się promieniami X, stwierdza się, że są one zawsze bezpostaciowe, lecz widmo wykazuje maksimum wyraźnie przesunięte względem maksimum widma czystego bezpostaciowego polipropylenu. Na podstawie tego przesunięcia można obliczyć szybko, aczkolwiek mniej dokładnie, skład kopolimeru.

Frakcje otrzymywane z kopolimerów propylenowo-etylenowych dają w badaniu promieniami X widma odmienne od widma danego przez frakcję czystych polimerów propylenowych wyekstrahowaną heptanem. W pierwszych zupełnie nie ma krystalicznego polipropylenu i można wykryć kopolimer etylenowo-propylenowy. W niektórych przypadkach (gdy polimeryzację prowadzi się sposobem periodycznym przy wysokich początkowych stężeniach etylen w roztworze do polimeryzacji (stwierdza się nieznaczną krystaliczność (zazwyczaj niższą od 15%) w wyciągu heptanowym, jak na to wskazuje obecność niektórych maksimum w intensywności dyfrakcyjnej, przesuniętych względem maksimum czystego polietyleny. Tę krystaliczność można przypisywać obecności małej ilości kopolimerów, składających się z makrocząsteczek, zawierających tak wysoką zawartość procentową etyleny, na jaką pozwala istnienie długich szeregów grup metylenowych. Widma w podczerwieni tych frakcji wskazują także na to, że są obecne ciągi o ograniczonej liczbie grup metylenowych. Dla frakcji heptanowych procentowe ilości etyleny i propylenu obecne w kopolimerze można również oznaczać z widma w podczerwieni próbek w postaci stałych płytek, mierząc intensywność pasma o $8,60 \mu$. Wartość współczynnika absorpcji można wyliczyć z pomiarów kopolimerów, których skład ustala się na zasadzie analizy radiochemicznej. Skład kopolimerów można oznaczać ze szczególną dokładnością, gdy jeden z monomerów jest znakowany C^{14} przez mierzenie aktywności właściwej produktu, za pomocą licznika Geigera (patrz przykład XIX).

Trzeba dalej zaznaczyć, że kopolimery różnią się też zasadniczo w swoich mechanicznych właściwościach od mechanicznych mieszanin homopolimerów o takim samym składzie empirycznym.

Fig. 1—7 załączonego rysunku wskazują w postaci wykresów, wyniki mechanicznych prób

przeprowadzanych na mechanicznych mieszaninach homopolimerów i na kopolimerach propylenowo-etylenowych. Mechaniczne próby przeprowadzono według ASTM próba D 412—51—T na próbkach przygotowanych przez kształtowanie w temperaturze 150°C . Szybkość rozsuwania uchwytów wynosiła 25 mm/min. Wykresy opierają się na zachowaniu się próbek podczas pierwszego cyklu odkształcania.

Zachowanie się mieszanin mechanicznych otrzymywanych przez wspólne wytrącenie polietyleny i bezpostaciowego polipropylenu o stosunku polietyleny do polipropylenu 3:1 (fig. 1) i 1:1 (fig. 2) wskazuje, że te dwie zmieszane substancje nie są dobrze ze sobą połączone. Przy kształtowaniu w temperaturze 150°C otrzymana płytka jest niejednorodna, próbki z niej otrzymane podczas próby na rozciąganie dają krzywe naprężenia — wydłużenia, fig. 1 i 2, które są charakterystyczne dla mechanicznych mieszanin dwóch polimerów. Krzywe naprężenia — wydłużenia mieszanin wykazują punkt odkształcania, którego nie widzi się na fig. 4, 5, 6 i 7, odnoszących się do kopolimerów oraz wysoki początkowy współczynnik, którego w przeciwieństwie brak w kopolimerach rozpuszczalnych w heptanie i małe wydłużenie przy zerwaniu, jako wynik niejednorodności produktu, składającego się z części znacznie różniących się lepkością i elastycznością. Analiza wyników prób mechanicznych przeprowadzonych na kopolimerach wskazuje przeciwnie, że te ostatnie mają wysokie elastyczne wydłużenia, charakterystyczne dla bezpostaciowych, liniowych związków wysokocząsteczkowych i niską temperaturę przemiany drugiego rzędu.

Mechaniczne właściwości kopolimerów, otrzymywanych sposobem według wynalazku są znacznie bardziej interesujące od właściwości produktów otrzymywanych przez prowadzenie polimeryzacji w warunkach, wskazanych we wcześniejszych patentach odnoszących się do tego przedmiotu.

Na przykład surowy produkt polimeryzacji otrzymany przez polimeryzowanie mieszanin etylenowo-propylenowych z katalizatorem, utrzymanym z czterochlorku tytanowego i trójetyloglinu, jak podano wyżej, wykazuje niskie wydłużenie elastyczne i wysoki początkowy współczynnik, podczas gdy frakcja tego polimeru ekstrahująca się n-heptanem daje wyniki z próby na rozciąganie, przedstawione na fig.

3, które różnią się znacznie od danych, przedstawionych na fig. 4, 5, 6 i 7.

Krzywa, pokazana na fig. 3 była otrzymana przy użyciu próbek kształtowanych w temperaturze 185 C. Nachylenie tej krzywej pokazuje, że właściwości kopolimerów zawartych w tej frakcji różnią się bardzo od właściwości kopolimerów według wynalazku, prawdopodobnie zależy to od faktu, że pierwsze są niejednorodne i zawierają frakcje o wysokiej zawartości procentowej członów jednego z dwóch monomerów. Wskazuje na to istotnie niski współczynnik wyjściowy i dobrze określony punkt odkształcenia jak na fig. 1 i 2.

Odwracalne wydłużenie elastyczne rozciągającego produktu jest tego samego rzędu co elastyczne wydłużenie homopolimerów propylenowych i w konsekwencji jest wyraźnie niższe od wydłużenia wykazywanego przez odpowiednie frakcje kopolimerów według wynalazku, jak widać z fig. 4, 5, 6 i 7.

Takie same rozważania dotyczą kopolimerów otrzymywanych z etylenu i wyższych α -olefin, innych niż propylen, jak to widać z wyżej podanych przykładów odnoszących się do wytwarzania kopolimerów etylenowo-pentenowych i etylenowo-butenowych.

Kopolimery otrzymywane sposobem według wynalazku nadają się w szczególności do tych wszystkich zastosowań, w których wymagany jest bezpostaciowy, liniowy produkt wysokocząsteczkowy o niskiej temperaturze przemiany drugiego rzędu. Na ogół ponieważ surowy produkt jest praktycznie zupełnie bezpostaciowy, można go używać w zwykłej postaci, bez przeprowadzania kłopotliwych procesów frakcjonowania.

Kopolimery, otrzymywane sposobem według wynalazku, nadają się szczególnie jako elastomery i jako półprodukty do wytwarzania elastomerów. Kopolimery zawierające wysoką procentową zawartość etylenu (40–80%) są bezpostaciowe, wykazują krzywe naprężenia — wydłużenia o wyraźnym punkcie załamania, pomimo niskiego współczynnika dla małych lub pośrednich odkształceń, stosunkowo wysoką graniczną wytrzymałość na rozciąganie i wysokie elastyczne wydłużenie.

To zachowanie można przypisywać obecności długich ciągów grup metylenowych, niedostatecznie jednak długich, żeby wywołać krystaliczność produktu w stanie nierozciągniętym,

lecz dostatecznie długich, żeby pozwolić na tworzenie krystalicznych zespolów w produkcie rozciągany.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania liniowego, wysokocząsteczkowego kopolimeru olefin, o wzorze $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową, zasadniczo wolnego od homopolimerów olefin, znamienny tym, że mieszaninę tych olefin poddaje się kopolimeryzacji w obecności katalizatora, otrzymanego przez reakcję związku metalu bocznej grupy IV, V lub VI układu periodycznego ze związkiem alkilowym metalu, należącym do grupy I, II lub III układu periodycznego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że mieszaninę olefin poddaje się kopolimeryzacji w obecności jako katalizatora, produktu reakcji związku metalu bocznej grupy IV, V lub VI układu periodycznego, rozpuszczalnego w mieszaninie reakcyjnej, ze związkiem alkilowym metalu z grupy I, II lub III wymienionego układu.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że związek alkilowy metalu zawiera grupy alkilowe, składające się z 4–16 atomów węgla, a związek metalu bocznych grup IV, V lub VI jest ciekłym, przy czym produkt reakcji rozprasza się drobno w mieszaninie reakcyjnej.
4. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że jako związek metalu bocznych grup IV, V lub VI stosuje się tlenochlorek wanadowy.
5. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że jako związek metalu bocznych grup IV, V lub VI stosuje się czterochlorek tytanowy lub wanadowy.
6. Sposób według zastrz. 1, 2 i 4, znamienny tym, że jako związek alkilowy metalu stosuje się alkilowy związek glinu, zawierający grupy alkilowe, posiadające mniej niż 4 atomy węgla.
7. Sposób według zastrz. 1–5, znamienny tym, że stosuje się olefiny o podanym wzorze, w którym R oznacza grupę alkilową zawierającą 1–6 atomów węgla.
8. Sposób według zastrz. 1–6, znamienny tym, że olefiny doprowadza się do miesza-

niny reakcyjnej systemem ciągłym, w zasadniczo stałym stosunku.

9. Sposób według zastrz. 8, znamieny tym, że olefiny przepuszcza się w postaci baniek przez zawiesinę katalizatora w rozpuszczalniku węglowodorowym olefin, w temperaturze nie przekraczającej 100°C.
10. Sposób według zastrz. 8, znamieny tym, że olefiny doprowadza się zmieszane i pod ciśnieniem do zawiesiny katalizatora w rozpuszczalniku węglowodorowym, w temperaturze nie przekraczającej 100°C.
11. Sposób według zastrz. 8—10, znamieny tym, że związki metalu bocznych grup IV,

V i VI i związek alkilowy metalu doprowadza się do mieszaniny reakcyjnej systemem ciągłym.

12. Sposób według zastrz. 1—11, znamieny tym, że kopolimeryzację przeprowadza się w temperaturze niższej od 80°C.

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

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy.









