

C08f 19/00



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46557

b4, 19/00

Kl. 39 ~~25/01~~

Kl. internat. C 08 f

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Karl Ziegler

Mülheim-Ruhr, Niemiecka Republika Federalna

Sposób wytwarzania wysokokrystalicznych kopolimerów winylowych

Patent trwa od dnia 5 lipca 1960 r.

Pierwszeństwo: 10 lipca 1959 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowego typu wysokokrystalicznego kopolimeru winylowego.

Wiadomo, że jeśli wprowadza się różne jednostki monomeryczne przez kopolimeryzację do łańcucha homopolimeru występują pewne nieregularności budowy, powodujące zmniejszenie krystaliczności i obniżenie temperatury topnienia homopolimeru.

W przypadku izotaktycznych krystalicznych polimerów np. propylenowych i butenowych, wprowadzenie różnych monomerycznych jednostek (np. etylenu) do łańcucha, powoduje progresywne zmniejszenie krystaliczności, której dla dostatecznie wysokich zawartości etylenu (> 30%) nie można stwierdzić za pomocą badania promieniami X. Wysokokrystaliczny homopoli-

mer o wysokim współczynniku sprężystości przekształca się w ten sposób w bezpostaciowy kopolimer, o niskim współczynniku sprężystości i o właściwościach elastomeru. W izotaktycznym polimerze, obecność stosunkowo małych nieregularności charakteru przestrzennego jest wystarczające do zniszczenia krystaliczności.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że w przeciwieństwie do tego co poprzednio wykazano, można otrzymać z niektórych grup monomerów krystaliczne izotaktyczne kopolimery, o specjalnych właściwościach.

Stwierdzono, że jeśli do izotaktycznego polistyrenu wprowadzi się przez kopolimeryzację małe ilości orto-fluoro-styrenu, para-chloro-styrenu lub para-metylostyrenu temperatura topnienia i krystaliczność nie zmniejszą się

wbrew oczekiwaniu z **praw** podanych przez Flory'ego jak to zachodzi, jeśli styren kopolimeryzuje się z etylenem lub propylenem. W przypadku kopolimerów styren-o-fluorostyren, styren-o-chlorystyren i styren-o-metylostyren, stwierdzono, że obecność jednostek monomerycznych różnych od styrenu w łańcuchach izotaktycznego polistyrenu zwiększa temperaturę topnienia.

W dziedzinie niskocząsteczkowych związków istnieje podobne zjawisko w przypadkach izomorfizmu, np. w ko-krystalizacji związków o właściwościach jonowych, w których jony posiadają w przybliżeniu taką samą wielkość, a ponadto taką samą wartość. Zjawiska izomorfizmu mają miejsce także w cząsteczkach związków niejonowych takich jak benzen i toluen, które posiadają różną budowę chemiczną, lecz są analogami co do wielkości cząsteczkowej, właściwości aromatycznych i braku specjalnego wzajemnego oddziaływania, w związku z siłami Van der Waals'a, które sprzyjają specjalnym rodzajom asocjacji.

W przypadku związków makrocząsteczkowych zjawiska tego rodzaju na ogół nie występują. Na przykład jeśli weźmie się oddzielne makrocząsteczki izotaktycznego polistyrenu i poli-p-metylostyrenu lub poli-fluorostyrenów, krystalizacja stopionych z nich mieszanin nie dostarcza dowodu tworzenia stałych roztworów ze sobą i dlatego nie zachowują się one jak cząsteczki izomorficzne, przynajmniej w takich warunkach.

Izomorfizm pomiędzy makrocząsteczkami stwierdza się przez krystalizowanie homopolimeru np. monomeru A z kopolimerem izomorficznym jednostek monomerycznych (A i B) bogatym w A lub odwrotnie, przez ko-krystalizowanie kopolimerów izomorficznych jednostek monomerycznych A i B, mających nie bardzo różny skład. W tym przypadku stałe roztwory można rozdzielić w sposób fizyczny.

Tego rozdzielienia oczywiście nie można uzyskać, jeśli stały roztwór jest wynikiem obecności różnych izomorficznych jednostek monomerycznych w tej samej cząsteczce kopolimeru.

Tworzenie się kopolimerów o wysokiej krystaliczności i temperaturze topnienia homopolimeru stwierdzono po raz pierwszy przez operowanie aromatycznymi monomerami, które dają izotaktyczne polimery i można je uważać za specjalny przypadek izomorfizmu między jednostkami monomerycznymi. Różni się on od izomorfizmu pomiędzy związkami jonowymi lub między cząsteczkami obojętnymi (które tworzą

prawd. e stałe roztwory) na skutek tego, że występuje między częściami cząsteczek (jednostki monomeryczne) związanymi między sobą przez stałe ko-wartościowe wiązania, których nie można rozdzielić fizycznymi sposobami (np. przez rozpuszczenie lub stopienie).

Sposobem według wynalazku wytwarza się wysokokrystaliczne kopolimery dwóch lub kilku monomerów winylowych o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R_1 i R_2 są takie same lub różne i oznaczają wodór, chlorowec lub rodnik alkilowy, z których co najmniej jeden dostarcza krystalicznego izotaktycznego homopolimeru, którego jednostki monomeryczne zachowują się jak jednostki izomorficzne.

Przykładami monomerów dających kopolimery nowego typu są: styren, p-fluorostyren, p-chloro-styren, p-metylostyren, o-fluorostyren, p-bromostyren, o-metylostyren i odpowiednie m-podstawione pochodne, p-etylostyren, o-izopropylstyren i izomeryczne dwumetylostyreny.

Kopolimery tego typu można otrzymywać także z mieszanin z więcej niż dwóch monomerów, zawierających oprócz styrenu także mieszaniny izomerów mono- i dwupodstawionych styrenów, takich jak np. metylo- i chlorostyreny.

Według wynalazku, dwa lub kilka monomerów winylowych o wzorze przedstawionym na rysunku, w których R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie kopolimeryzuje się w obecności katalizatora otrzymanego przez reakcję związku metalu przejściowego VI, V lub VI grupy układu okresowego ze związkiem metalo-organicznym metalu z grupy I, II lub III tego układu.

Wśród najkorzystniejszych katalizatorów są te, które otrzymuje z $TiCl_3$, $TiCl_4$, VCl_3 lub VCl_4 i alkiloglinu, alkilobromu lub alkilocynku.

Ażby zjawisko izomorfizmu pomiędzy jednostkami monomerycznymi miało miejsce, potrzeba nie tylko żeby jednostki monomeryczne polimeryzowały lub kopolimeryzowały za pomocą takiego samego mechanizmu, lecz także, żeby ich wielkość nie różniła się między sobą tak, żeby mogły kopolimeryzować podczas utrzymywania okresu identyczności z przestrzeganiem dla łańcucha przynajmniej jednego z odpowiednich homopolimerów i mogły by być upakowane z małym odkształceniem wielkości siatki w kierunku normalnym do osi łańcucha.

Nie jest jednak konieczne, żeby dwa homopolimery miały ten sam okres identyczności

i w przypadku izotaktycznych polimerów, taką samą symetrię spirali łańcucha głównego i taką samą symetrię kryształu. W przypadku styrenu i p-fluorostyrenu np. dwa izotaktyczne homopolimery krystalizują w różnych układach krystalicznych, spirala polistyrenu ma symetrię potrójną z okresem identyczności około 6,65 Å odpowiednim dla jednostek monomerycznych, podczas gdy poli-p-fluorostyren ma wyższy okres identyczności (8,1 Å) odpowiadający 4 jednostkom monomerycznym.

W tym przypadku obserwuje się zjawisko analogiczne do izomorfizmu, znane w przypadku związków o właściwościach jonowych jako izodwumorfizm. Jak wiadomo tworzenie stałego roztworu np. z A w B i B w A, kiedy A i B w stanie czystym nie są polimorficzne, uważa się, że jest spowodowane przez izodwumorfizm. Stałe roztwory związków izodwumorficznych mają na ogół budowę, która jest bardziej trwała dla związku znajdującego się w większej ilości. W przypadku kopolimerów jednostek monomerycznych, które można nazwać izodwumorficznymi, otrzymana budowa krystaliczna jest na ogół trwała dla homopolimeru monomeru znajdującego się w większej ilości.

Jeśli tylko jeden z dwóch monomerów np. A jest zdolny do wytwarzania krystalicznej fazy polimerycznej trwałej w warunkach badanych, obserwuje się tylko jedną krystaliczną fazę kopolimeryczną dla kompozycji odpowiadających głównie takim, w których występuje przeważająca ilość jednostek monomerycznych typu A, podczas gdy kopolimery bogate w B nie krystalizują lub krystalizują z większą trudnością.

Występuje to w przypadku kopolimerów styrenowo-p-metylostyrenowych.

W ogólności stwierdzono, że różne monomery dają izomorficzne jednostki monomeryczne i krystaliczne kopolimery jeśli polimeryzacja następuje za pomocą tego samego koordynującego katalicznego mechanizmu z tworzeniem co najmniej dla jednej z nich trwałego krystalicznego homopolimeru, jeśli w przypadku, w którym jednostki monomeryczne mogą następować po sobie wzdłuż łańcucha z różnymi konfiguracjami przestrzennymi, homopolimery otrzymane z pojedynczych monomerów za pomocą takiego samego układu katalicznego mają ten sam typ konfiguracji przestrzennej (np. izotaktyczną lub syndiotaktyczną) oraz jeśli dwie monomeryczne jednostki typu $\text{CH}_2 = \text{CHAr}$ i $\text{CH}_2 = \text{CHAr}'$ (w których Ar i Ar' oznaczają aromatyczne rodniki podstawione lub

niepodstawione) różnią się tylko nieco wielkościami grup rodnikowych związanych z grupą winylową, przy czym wielkości te powinny być takie, żeby pozwalały na podstawienie Ar krystalicznego homopolimeru przez Ar', powodując tylko lekkie odkształcenie (w większości przypadków mniejsze od około 10%) w kierunku normalnym od osi łańcucha, jeśli przypuści się, że łańcuchy są upakowane uwzględniając odległości Van der Waalsa.

Krystaliczne kopolimery izomorficznych lub izodwumorficznych jednostek monomerycznych mają bardzo interesujące właściwości.

Kopolimery mające temperaturę topnienia wyższą od temperatury topnienia jednego z dwóch odpowiednich homopolimerów można wytwarzać tak jak w przypadku kopolimerów styrenowo-o-fluorostyrenowego, styrenowo-p-fluorostyrenowego i styrenowo-o-metylostyrenowego, które mają temperaturę topnienia wyższą od temperatury topnienia izotaktycznego polistyrenu. Temperaturę topnienia można zmieniać w razie życzenia w zakresie temperatur mieszczącym się między temperaturami topnienia dwóch homopolimerów, w zależności od składu. Przeciwnie w przypadku kopolimerów styrenowo-p-metylostyrenowych, temperaturę topnienia (230–240°C dla czystego polistyrenu) można obniżyć do około 200°C bez nadmiernego zmniejszenia krystaliczności.

Zależności te przedstawione są w tablicach 1 i 2, w których temperatury topnienia kopolimerów styrenowo-p-fluorostyrenowego i styrenowo-p-metylostyrenowego są podane jako funkcje składu.

Tablica 1

Kopolimer styrenowo-p-fluorostyrenowy	
p-fluorostyren w kopolimerze % wagowy	Temperatura topnienia °C
0	234 — 5
7	235 — 6
16,5	237
23,4	238 — 9
35	240 — 2
44,4	246
53,7	248
64,5	251
73,5	253
85,2	255
100	263

Tabela 2

Kopolimer styrenowo-p-metylostyrenowy	
p-metylostyren w kopolimerze % wagowy	Temperatura topnienia °C
0	235
11	223
25	222
38,8	221
45,4	213
54,5	210

Interesujące zjawisko obserwuje się, gdy jeden z dwóch homopolimerów krystalizuje bardzo powoli, a drugi szybciej. W tych przypadkach jeśli homopolimer o wolniejszej krystalizacji ma także niższą temperaturę topnienia, zwiększenie temperatury topnienia wskutek kopolimeryzacji może umożliwić zachodzenie krystalizacji w wyższej temperaturze, to znaczy w takich warunkach, w których elastyczność łańcucha jest wyższa (gdy przeszkody przestrzenne dla obrotu wiązań C—C w głównym łańcuchu zmniejszą się) tak, że szybkość krystalizacji zwiększa się w porównaniu do homopolimeru.

W innych przypadkach obecność różnych jednostek monomerycznych może działać jako czynnik smarowności i może sprzyjać uporządkowaniu łańcucha w siatce krystalicznej, zwiększając szybkość krystalizacji.

Kopolimery izotaktyczne o danym składzie (izomorficznych jednostek monomerycznych) można łatwo wytwarzać znanymi metodami kopolimeryzacji, jeśli utrzymuje się stały stosunek pomiędzy stężeniem dwóch monomerów w fazie ciekłej zawierającej katalizator w zawiesinie.

Ponieważ stałe wielkości siatki przestrzennej kopolimerów zmieniają się w zależności od ich składu, rentgenowskie widma dyfrakcyjne kopolimerów mogą przedstawiać ostre odbicia tylko wtedy, gdy skład wszystkich makrocząsteczek kopolimeru jest taki sam.

Gdy monomery mające taką samą lub znacznie różną szybkość polimeryzacji poddaje się kopolimeryzacji, dość jednolite kopolimery można także otrzymywać nawet jeśli proces kopolimeryzacji nie jest ciągły. Jednakże, gdy różnice zdolności do reakcji pojedynczych monomerów są nie bardzo duże, uzyskuje się zmianę składu kopolimerów w kopolimeryzacji nie — ciągłej, chyba że polimeryzacja jest ogra-

niczona do małej ilości monomerów (np. z powodu krótkiego czasu), aby istniała mała różnica stosunku pomiędzy stężeniem tych dwóch monomerów. W innych przypadkach otrzymuje się mieszaninę kopolimerów, której skład zmienia się w czasie. W tych przypadkach otrzymuje się produkty początkowo bogatsze w jednostki monomeryczne odpowiadające bardziej zdolnemu do reakcji monomerowi, stopniowo wzbogacające się w inny monomer. Ponieważ te łańcuchy są izomorficzne mogą one krystalizować, lecz kryształy mają skład zmieniający się przez zwiększenie przemiany monomeru w polimer. Zmiany stałej siatki odpowiadają tym zmianom w składzie.

Dlatego kopolimery mają raczej zwiększoną dyfrakcję w promieniach X. Podobne zjawisko występuje przy stałych roztworach związków niskocząsteczkowych. Jednakże, podczas gdy w tym ostatnim przypadku pierwsze utworzone stałe roztwory mogą reagować z roztworem i po pewnym czasie mogą być przekształcone w jednolity produkt, nie zachodzi to w przypadku kopolimerów izomorficznych jednostek monomerycznych, gdy te ostatnie są związane w kopolimer za pomocą wiązań chemicznych.

W przypadku kopolimerów można otrzymać bardziej jednolite produkty, które dają małej powiększone dyfrakcje w promieniach X, jeśli podczas procesu kopolimeryzacji skład mieszaniny monomerów (lub przynajmniej stosunek pomiędzy ich stężeniem) pozostaje stały, niż w przypadku gdy skład mieszaniny monomerów zmienia się podczas kopolimeryzacji. Osiąga się to łatwo, jeśli kopolimeryzację prowadzi się w sposób ciągły.

Otrzymane sposobem według wynalazku kopolimery styrenu ze styrenami podstawowymi w roztworze grupami o małej wielkości mogą być formowane za pomocą zwykłych sposobów dla produktów termoplastycznych (odlewanie, wytłoczenie, odlewanie wtryskowe) i dają arkusze, błony, przędzę i inne wyroby, które dzięki swym doskonałym właściwościom mogą być stosowane w różnych dziedzinach takich, jak np. w dziedzinie izolacji elektrycznej i jako termoplasty o wysokiej temperaturze topnienia.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek:

Przykład I. 85 g styrenu i 17 g p-metylostyrenu wprowadza się w naczynie suchego azotu do szklanej kolby na 250 cm³, zaopatrzonej w mieszadło i wkręplac, zamkniętej w termostatycznej łaźni o temperaturze 70°C. Następnie przy ciągłym mieszaniu dodaje się

0,23 cm³ benzenu, a następnie 0,20 g subtelnie rozdrobnionego TiCl₃ (fioletowe kryształy) zawieszono w 20 cm³ benzenu. Mieszanie przerywa się po około 20 minutach, to znaczy gdy układ osiąga gęstość wystarczającą do zapobieżenia osadzeniu się katalizatora.

Następnie reakcję prowadzi się dalej w temperaturze 70°C w ciągu 15 minut. Na końcu tego okresu traktuje się masę reakcyjną nadmiarem metanolu w celu rozłożenia katalizatora i skoagulowania utworzonego kopolimeru, który rozdrabnia się i oczyszcza przez wylugowanie metanolem zawierającym kwas solny.

Przez przesączenie oddziela się go od alkoholu zawierającego pozostałe monomery, przemycwa acetonem i suszy w próżni w temperaturze 100°C aż do stałej wagi. Otrzymuje się 31 g produktu, nie zawierającego niskocząsteczkowych frakcji, rozpuszczalnych w acetonie.

Polimer ma lepkość istotną, oznaczoną w czterohydronaftaleniu w temperaturze 100°C 4,5 (100 cm³/g) i zawiera 34% wagowych p-metylostyrenu. Frakcje kopolimeru, które otrzymuje się przez dalsze ogrzewanie do wrzenia z metylo-etyloketonem lub benzenem, posiadają praktycznie ten sam układ. Cały produkt reakcji, a także różne frakcje oddzielające się przez ekstrakcję różnymi rozpuszczalnikami, po krótkim ogrzewaniu w temperaturze 180–180°C, mają dobry stopień krystalizacji w badaniu promieniami X.

Jak to wynika z pasm dyfrakcyjnych w promieniach X kopolimer krystalizuje w heksagonalnej siatce symetrycznej, charakterystycznej dla kryształu polistyrenu, utrzymując niezmienną w stosunku do tego ostatniego wielkość komórki wzdłuż osi c (6,65 Å), lecz z odkształceniem osi a i b (od 21,90 do 23,0 Å).

Widmo absorpcyjne w podczerwieni, oznaczone na błonie z kopolimeru po przedłużonym termicznym traktowaniu przez ogrzewanie, wykazuje nieobecność pasm przy 12,74, 11,10, 10,84, 9,50, 9,24, 8,42, 7,92 i 7,60 mikrona w związku ze statystycznym rozmieszczeniem różnych jednostek monomerycznych wzdłuż skreślonych spiralnie łańcuchów. Temperatura w której następuje całkowite zniknięcie krystaliczności, oznaczona w mikroskopie polaryzacyjnym wynosi około 220–225°C.

Przykład II. W takich samych warunkach jak w poprzednim przykładzie kopolimeryzuje się 35 g styrenu z 17 g mieszaniny składającej się z 1/2 p-metylostyrenu i 1/2 o-metylostyrenu.

Otrzymuje się 29 g kopolimeru zawierające-

go 81% wagowych styrenu, który ma wygląd krystaliczny w badaniu promieniami X i temperaturę topnienia 230°C.

Przykład III. W tych samych warunkach jak w poprzednim przykładzie z mieszaniny składającej się z 25 g styrenu i 28 g p-metylostyrenu otrzymuje się 32 g kopolimeru zawierającego 54% wagowych p-metylostyrenu. Polimer ma lepkość istotną 4,6 (100 cm³/g) i jest zdolny do krystalizacji po krótkim ogrzewaniu.

Temperatura topnienia porcji krystalicznej wynosi około 210°C. Widmo dyfrakcyjne w promieniach X wykazuje, że w sieci krystalicznej polistyrenu osłabła komórka krystalicznej w kierunku normalnym do osi makrocząstek przedstawia odkształcenie od 21,9 do 23,54 Å. W widmie absorpcyjnym w podczerwieni pasma krystaliczności nie występują.

Przykład IV. 0,24 g TiCl₄ rozpuszczonego w 20 cm³ benzenu wprowadza się do urządzenia podobnego do opisanego w przykładzie I i roztwór 0,50 g Al(C₂H₅)₃ w 20 cm³ benzenu dodaje się kroplami podczas energicznego mieszania.

Po tej operacji, którą prowadzi się w temperaturze 70°C mieszaninę składającą się z 7,0 g styrenu i 8,2 g o-fluorostyrenu wprowadza się do kolby reakcyjnej. Układ reakcyjny gwałtownie oziębia się do temperatury 40°C i w tej temperaturze prowadzi się dalej polimeryzację w ciągu 20 godzin. Po tym okresie utworzony kopolimer koaguluje się przez dodanie nadmiaru metanolu. Następnie kopolimer przemycwa się przez wylugowanie metanolem i kwasem solnym i w końcu suszy do stałej wagi.

Otrzymuje się 3,65 g produktu, nierozpuszczalnego w acetonie i metyloetyloketonie i posiadającego lepkość istotną 2,65, oznaczoną w czterohydronaftaleniu, w temperaturze 100°C.

Produkt zawiera 18,7% wagowych o-fluorostyrenu.

Produkt poddawany ogrzewaniu w temperaturze 180°C w ciągu 1 godziny wykazuje w badaniu promieniami X wysoką krystaliczność. Budowa siatki krystalicznej i wielkość elementarnej komórki są praktycznie takie same jak w kryształach polistyrenu. Temperatura topnienia około 265°C. W widmie absorpcyjnym w podczerwieni otrzymanym na błonie z kopolimeru, obserwuje się prawie zupełny brak krystaliczności właśnie po przedłużonym ogrzewaniu, wskutek obecności jednostek o-fluorostyrenu i styrenu statystycznie rozmieszczonych w pojedynczych łańcuchach.

Przykład V. Mieszaninę zawierającą 4,5 g

styrenu 5,3 g p-fluorostyrenu polimeryzuje się w warunkach z poprzednich przykładów. Po 16 godzinach reakcji w temperaturze 40°C, wyosabia się 3,1 g produktu (pozostałość z ekstrakcji wrzącym acetonem) za pomocą sposobów już opisanych. Polimer zawiera 55,6% wagowych styrenu i wykazuje wysoką krystaliczność w badaniu promieniami X. Widmo dyfrakcyjne w promieniach X wykazuje, że produkt krystalizuje w postaci siatki o heksagonalnej symetrii, charakterystycznej dla krystalicznego polistyrenu, utrzymując praktycznie niezmienny rozmiar komórki krystalicznej w kierunku osi makrocząsteczek, lecz z odkształceniem w kierunkach osi a i b. 0,86 Å. Temperatura topnienia 245°C.

Przykład VI. Tak jak w poprzednim przykładzie mieszaninę zawierającą 12 g styrenu i 3,5 g p-fluorostyrenu poddaje się stereospecyficznego polimeryzacji. Otrzymany krystaliczny polimer (4,7 g) zawiera 17% wagowych p-fluorostyrenu i posiada temperaturę topnienia 236–237°C, podczas gdy krystaliczny polistyren wytworzony w tych samych warunkach topnienia w temperaturze 233–235°C. Siatka krystaliczna produktu otrzymanego przez polimeryzację mieszaniny styrenu i p-fluorostyrenu odpowiada siatce polistyrenu z odkształceniem w kierunku normalnym do osi łańcucha 0,36 Å.

Przykład VII. 0,37 g $TiCl_4$ rozpuszczonego w 20 cm³ benzenu, 110 g. Al (izo- C_4H_9)₃ rozpuszczonego w 20 cm³ benzenu i 100 g mieszaniny monomerów, składającej się z 90% molarowych styrenu i 10% molarowych p-chlorostyrenu wprowadza się w wymienionym porządku do urządzenia opisanego w przykładzie I, w atmosferze azotu, w temperaturze 40°C.

Polimeryzację kontynuuje się w ciągu 2 godzin, po czym wyosabia się 12,3 g kopolimeru, o zawartości 8,8% wagowych p-chlorostyrenu, przez wprowadzenie nadmiaru metanolu.

Produkt ma lepkość istotną 3,8 (100 cm³/g) oznaczoną w czterohydronaftalenie, w temperaturze 100°C i nie zawiera niskocząsteczkowych frakcji ekstrahujących się wrzącym acetonem. Po ogrzewaniu w temperaturze 180°C w ciągu 1 godziny, kopolimer wykazuje dobrą krystaliczność w badaniu promieniami X.

Badanie pasm dyfrakcyjnych wykazuje, że produkt krystalizuje w postaci siatki krystalicznej polistyrenu, z odkształceniem osi i elementarnej komórki, normalnym do kierunku łańcuchów makrocząsteczkowych o 0,3 Å. Tem-

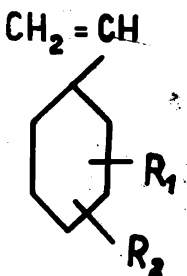
peratura, w której znika krystaliczność całkowicie wynosi 246°C.

Przykład VIII. W tych samych warunkach reakcji, jak opisano w przykładzie VII, reaguje 100 g mieszaniny styrenu i o-metylostyrenu w stosunku molowym 1:1.

Po 2 godzinach w temperaturze 40°C, wyosabia się 7,5 g kopolimeru zawierającego 13,3% wagowych o-metylostyrenu (jest to pozostałość z ekstrakcji wrzącym metyloetyloketonem), posiadającego lepkość istotną 3,5 (100 cm³/g) oznaczoną w czterohydronaftalenie w temperaturze 100°C, w sposób już opisany. Po krótkiej termicznej obróbce w temperaturze 180°C produkt wykazuje wysoką krystaliczność w badaniu promieniami X. Wielkość komórki elementarnej izotaktycznego polistyrenu przedstawia zmianę o 0,29 Å, w kierunkach normalnych do osi makrocząsteczek. Temperatura topnienia wynosi 247–248°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wysokokrystalicznych kopolimerów winylowych, znamienny tym, że dwa lub kilka monomerów winylowych, o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R_1 i R_2 są takie same lub różne i oznaczają wodór, chlorowec lub rodnik alkilowy kopolimeryzuje się w obecności katalizatora otrzymanego przez reakcję związku metalu przejściowego VIa, Va lub VIa grupy układu okresowego ze związkiem metaloorganicznym metalu z grupy I, II lub III tegoż układu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako związek metalu przejściowego stosuje się haloidek trój- lub czterowartościowego tytanu.
3. Sposób według zastrz. 1–2, znamienny tym, że stosuje się mieszaninę $TiCl_4$ i VCl_4 .
4. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że jako związek metaloorganiczny stosuje się trójalkiloglin.



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

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy