

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

JACEK KIJEŃSKI, WINCENTY SKUPIŃSKI

Instytut Chemii Przemysłowej
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Syndiotaktyczny polistyren, kopolimery styren/etylen i ich mieszanki z innymi polimerami

SYNDIOTACTIC POLYSTYRENE, STYRENE/ETHYLENE COPOLYMERS AND THEIR BLENDS WITH ANOTHER POLYMERS

Summary — In this review the catalysts of syndiotactic polymerization of styrene were presented in details. The roles of particular components of catalytic systems and the effects of their structures on polymerization efficiency and properties of the products were taken into account. The mechanism and conditions of the polymerization considered were discussed. A lot of attention has been paid to characterization of syndiotactic polystyrene structure. Useful properties and directions of applications of the product as well as of styrene/ethylene copolymers, obtained in the presence of syndiotactic polymerization catalysts, and their blends with various other polymers were presented. The plastics obtained from discussed syndiotactic products show advantageous unique features making possible their wide industrial application.

Key words: hemi-metallocene catalysts, mechanism of styrene syndiotactic polymerization, syndiotactic polystyrene, structure, styrene/ethylene copolymers, blends with another polymers, useful properties.

W zależności od charakteru użytego katalizatora styren (S) ulega następującym rodzajom polimeryzacji [1]:

— polimeryzacji rodnikowej wobec katalizatorów (inicjatorów) nadtlennokowych, dając jako produkt amorficzny polistyren (*a*-PS);

— polimeryzacji koordynacyjnej wobec klasycznych katalizatorów Zieglera—Natta [np. $\text{TiCl}_3/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$] lub metallocenowych [np. *i*-Pr(Ind) $_2$ ZrCl $_2$ /MAO, gdzie MAO = metyloaluminoksan], tworząc izotaktyczny polistyren (*i*-PS);

— polimeryzacji koordynacyjnej wobec katalizatorów hemimetallocenowych o budowie LTiX_3 (gdzie: L — li-

gand zawierający pierścień cyklopentadienylowy, X — atom chlorowca albo grupa alkilowa, alkoksylova, fenoksylova lub amidowa), modyfikowanych MAO, dając jako produkt syndiotaktyczny polistyren (*s*-PS). W dalszym tekście polimeryzacja koordynacyjna prowadząca do produktów syndiotaktycznych będzie skrótowo nazywana polimeryzacją syndiotaktyczną. Tabela 1 przedstawia budowę łańcucha oraz niektóre fizykochemiczne właściwości trzech wspomnianych typów PS.

Ataktyczny polistyren, w którym pierścienie fenylova są rozmieszczone statystycznie wzdłuż łańcucha polimeru, jest powszechnie stosowany w postaci spienio-

T a b e l a 1. Ogólna charakterystyka różnych typów PS (wg [2])
T a b l e 1. General characteristic of various PS types (according to [2])

Cecha	Typ PS		
	<i>a</i> -PS	<i>i</i> -PS	<i>s</i> -PS
Budowa łańcucha			
Struktura	amorficzna	krystaliczna	krystaliczna
Szybkość krystalizacji	—	mała	duża
$T_g^*)$, °C	100	100	100
$T_m^*)$, °C	—	240	270

^{*)} T_g — temperatura zeszklenia, T_m — temperatura topnienia.

nej jako materiał izolacyjny i opakowaniowy lub nie spienionej jako tworzywo do wyrobu galanterii. Izotaktyczny polistyren z pierścieniami fenyłowymi rozmieszczonymi wyłącznie po jednej stronie łańcucha polimeru ze względu na powolny proces krystalizacji nie znalazł dotychczas zastosowania. Natomiast syndiotaktyczny polistyren o pierścieniach fenyłowych rozmieszczonych przemiennie wzdłuż łańcucha polimeru charakteryzuje się wysoką temperaturą topnienia oraz szybką krystalizacją pozwalającą na jego przetwórstwo.

Ten ostatni typ PS po raz pierwszy otrzymano z odpowiednio dużą wydajnością, umożliwiającą wdrożenie jego produkcji przemysłowej, w 1985 roku w laboratoriach firmy japońskiej Idemitsu [3]. Ze względu na interesujące właściwości *s*-PS, jego synteza oraz charakterystyka fizykochemiczna i reologiczna stały się obiektem intensywnych badań. Nie mniej intensywne prace prowadzone zwłaszcza w ostatnich latach dotyczyły praktycznego wykorzystania tego polimeru.

Niniejszy artykuł ma na celu zaprezentowanie zasadniczych danych o katalizatorach syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu, roli jaką pełnią poszczególne składniki układów katalitycznych, warunkach polimeryzacji, a także o wpływie budowy składników układów katalitycznych na efektywność polimeryzacji oraz na właściwości otrzymywanych polimerów. Omówimy właściwości fizykochemiczne *s*-PS, jego istotne dla przetwórstwa i aplikacji cechy oraz główne zastosowania tworzyw zawierających *s*-PS. Przedstawimy też podstawowe dane dotyczące mieszanin syndiotaktycznego polistyrenu i kopolimerów styrenu otrzymywanych wobec katalizatorów syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu.

KATALIZATORY SYNDIOTAKTYCZNEJ POLIMERYZACJI STYRENU

Pierwszymi układami katalitycznymi syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu, charakteryzującymi się odpowiednio dużą aktywnością pozwalającą na wprowadzenie produkcji tego polimeru do przemysłu, były opisane w 1986 r. przez Ishihare [3] układy zawierające jako prekursor katalizatora monocyklopentadienylowe komp-

lekty tytanu (zwane także kompleksami hemitytanoce-nowymi) aktywowane MAO. Pod ich wpływem otrzymywano 30 kg *s*-PS/(g Ti · h), a zawartość frakcji syndiotaktycznej określana wartością wskaźnika syndiotaktyczności (*IS*) przekraczała 95 % (frakcja polimeru nierozpuszczalna we wrzącym ketonie metylowoetylowym).

Badania możliwości zastosowania w polimeryzacji S kompleksów innych metali — Zr, Hf, lantanowców, Ru, Ni, Ta, V, Cr, Mo, Fe, Co — wykazały, że tylko kompleksy niklu, neodymu i samaru prowadziły do powstawania polimerów o dużej zawartości frakcji syndiotaktycznej, lecz ich aktywność nie dorównywała aktywności układów cyklopentadienylotytanowych. W przypadku kompleksów pozostałych metali otrzymywano ataktyczny polistyren [2, 4, 5].

Badano także związki tytanu bez ligandów cyklopentadienylowych, albo z dwoma takimi ligandami. Wykazywały one wprawdzie odpowiednią selektywność w syndiotaktycznej polimeryzacji S (*IS* > 95 %), jednak ich aktywność była mała [3—5].

Tak więc badania nad nowymi katalizatorami syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu skoncentrowały się nad otrzymywaniem kompleksów tytanu zawierających jeden ligand η^5 i trzy ligandy σ , mianowicie podstawione pierścienie cyklopentadienylowe lub ligandy, w których występowało ugrupowanie cyklopentadienylowe (Cp), np. pentametylocyklopentadienyl (Cp*) lub indenyl — ligandy η^5 oraz ligandy inne niż chlor — ligandy σ . Wszystkie one wykazywały różną aktywność i selektywność w zależności od budowy zarówno liganda cyklopentadienylowego, jak i pozostałych ligandów. Taką ich ocenę w otrzymywaniu syndiotaktycznego PS opisał bardzo szczegółowo w artykule przeglądowym J. Schellenberga i N. Tomotsu [5] i wielu innych [2, 6, 7]. Tabela 2 zawiera przykłady najbardziej aktywnych i selektywnych katalizatorów należących do poszczególnych grup. Aktywność określa się konwersją S w odniesieniu do danego stosunku S:Ti. W przypadku najaktywniejszych katalizatorów wydajność sięga ok. 400 kg *s*-PS/(g Ti · h).

Ogólną budowę kompleksów stosowanych w otrzymywaniu *s*-PS, można przedstawić jako $LTiY_nZ_{3-n}$ (I), gdzie: $n = 0-3$; L — cyklopentadienyl (Cp), indenyl (Ind), fluorenyl (Flu, także z podstawnikami alkilowymi); Y — atom chlorowca; Z — OR, OPh, $OC_6H_5-mSu_m$, NR_2 , R, przy czym $m = 1-5$, R — alkil, Ph — fenyl, Su — grupa funkcyjna (NO_2 , atom chlorowca, R, OR, OPh itd.) [3—9].

Układy katalityczne syndiotaktycznej polimeryzacji S można podzielić na wiele grup, mianowicie ze względu na rodzaj podstawników w pierścieniu liganda cyklopentadienylowego, niecyklopentadienylowych ligandów L (Ind, Flu) lub kokatalizatora.

Zwiększanie liczby podstawników metylowych w pierścieniu cyklopentadienylowym zwiększa aktywność otrzymywanych katalizatorów. Najaktywniejszymi

T a b e l a 2. Syndiotaktyczna polimeryzacja styrenu wobec różnych układów katalitycznych (prekursor tytanowy/kokatalizator Al) [2, 5]
T a b l e 2. Syndiotactic polymerization of styrene in the presence of various catalytic systems (titanic precursor/Al cocatalyst) [2, 5]

Prekursor	Temperatura, °C	Rozpuszczalnik	S/Ti	Al/Ti ^{a)}	IS, %	M _w	Wydajność, %
TiCl ₄	50	toluen	4000	800	95	—	4
CpTiCl ₃	50	toluen	4000	300—600	90	—	99
Cp*TiCl ₃	50	toluen	4000	100—900	>95	—	75
Cp ₂ TiCl ₂	50	toluen	4000	600	—	—	2
Cp*Ti(OCH ₃) ₃	50	w masie	233 333	100 ^{b)}	97	450 000	55
CpTiCl ₃	70	„Izopar [®] ” ^{e)}	6000	500	>90	101 000	28
Cp*TiCl ₃	70	„Izopar [®] ”	6000	500	>95	333 000	31
Cp*Ti(Oi-Pr) ₃ ^{c)}	70	„Izopar [®] ”	6000	500	>95	545 000	85
C ₂ H ₅ (CH ₃)CpTi(Oi-Pr) ₃	70	„Izopar [®] ”	6000	500	>95	560 000	90
2(CH ₃)IndTiCl ₃	50	toluen	17 400	4000	90	660 000	90
[656]Ti(OCH ₃) ₃ ^{d)}	50	w masie	233 333	300	—	700 000	64
Cp*Ti(CH ₃) ₃	70	toluen	666	1 ^{d)}	>95	1 210 000	80
Cp*TiF ₃	30	w masie	233 333	300	>95	1 407 000	63

^{a)} Al w MAO. ^{b)} Al w TIBA/Al w MAO = 75:25 (TIBA — triizobutyloglin). ^{c)} *i*-Pr = izopropyl. ^{d)} [656] = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-oktahydrofluorenyl.
^{e)} „Izopar[®]” — frakcja C₈ produkcji DOW Chemical.

jednak układami katalitycznymi są te, które zawierają w pierścieniu cyklopentadienylowym cztery podstawniki metylowe i jeden etylowy. Obecność w pierścieniu cyklopentadienylowym podstawników o dłuższym łańcuchu i o większych wymiarach zmniejsza aktywność katalizatora.

Aktywujący efekt podstawników metylowych wiąże się z ich elektronodonorowym oddziaływaniem indukcyjnym, które w końcowym efekcie zwiększa gęstość elektronową na jonie tytanu. Oddziaływanie to powoduje względny wzrost ilości tworzonych w układzie katalitycznym jonów Ti(III), które są aktywnymi centrami katalitycznymi, oraz inhibituje β-eliminację wodoru z łańcucha polimeru na etapie terminacji. Daje to istotne zwiększanie ciężarów cząsteczkowych otrzymywanych produktów do wartości nawet >10⁶.

Najczęściej badanymi i stosowanymi w praktyce są układy katalityczne zawierające ligand pentametylocyklopentadienylowy (Cp*). Są one prawie nieaktywne w temp. <40 °C, a maksymalną aktywność wykazują w temp. >70 °C, dając ok. 400 kg s-PS/(g Ti · h). Syndiotaktyczny polistyren otrzymywany wobec tych układów zawiera małą ilość zakłóceń syndiotaktycznej struktury polimeru, dzięki czemu wykazuje względnie dużą krystaliczność, a przez to odpowiednio wysoką temperaturę topnienia (*T_m*) dochodzącą do 270 °C [2, 4—6, 10].

Układy katalityczne zawierające kompleksy tytanu z niepodstawionymi pierścieniami cyklopentadienylowymi są aktywne już w temp. >0 °C, lecz otrzymywane pod ich wpływem polimery zawierają więcej nieregularności w syndiotaktycznym łańcuchu, zatem wykazują mniejszą krystaliczność i niższe wartości *T_m* mieszczące się w przedziale 250—260 °C; ich średnie ciężary cząsteczkowe sięgają co najwyżej kilkuset [11, 12].

Najliczniejszą grupę kompleksów tytanowych zawierających ligandy z ugrupowaniami cyklopentadienylowymi, używanych jako składniki układów katalitycznych syndiotaktycznej polimeryzacji S, stanowią in-

denylowe kompleksy tytanu oraz te, w których ligand indenylowy zawiera podstawniki alkilowe. Wśród tych ostatnich najaktywniejsze są układy z ligandami indenylowymi zawierającymi dwa podstawniki metylowe w położeniach 1,3 lub tylko jeden taki podstawnik w położeniu 2 [13].

Do tej grupy należą także katalizatory z ligandami tetrahydroindenylowymi bądź oktahydrofluorenylowymi. Najaktywniejszymi prekursorami tych katalizatorów są kompleksy: 2-(CH₃)-3-(C₆H₅)-tetrahydrobenz[e]IndTiCl₃ i 1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydrofluorenylo-(trifluorooctan)₃Ti. Są one aktywniejsze od kompleksów z niepodstawionymi ligandami indenylowymi [5].

Podobnie jak podstawniki metylowe w pierścieniu cyklopentadienylowym, również ligandy σ [Y i Z we wzorze (I)] wywierają wpływ na ilość jonów Ti(III) tworzących się w układzie katalitycznym i będących centrami aktywnymi polimeryzacji. To właśnie decyduje o aktywności danego układu katalitycznego [11, 14].

Dotychczasowe badania wskazują, że prekursorzy z fluorowymi ligandami Y są aktywniejsze niż z ligandami chlorowymi [15]. Natomiast spośród ligandów Z najbardziej aktywne oddziaływanie wykazują ligandy metylowe, a następnie izopropylowe i metoksylowe [4, 5].

Gdy hemicyklopentadienylowe kompleksy tytanu zawierają ligandy metylowe jako ligandy σ, to zamiast MAO można stosować inny kokatalizator — układ tris(pentafluorofenyloboran/triizobutyloglin). Kompleksy takie charakteryzują się bardzo dużą aktywnością i są jednocześnie bardzo czułe na zanieczyszczenia [6, 16].

ROLA KOKATALIZATORÓW

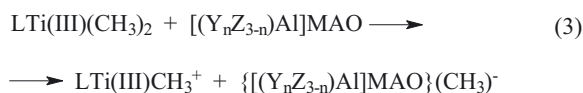
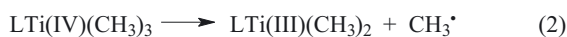
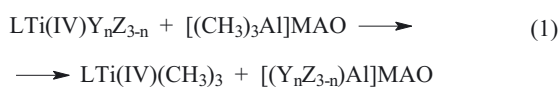
Kokatalizatorami w układach katalitycznych syndiotaktycznej polimeryzacji S są metyloaluminoksan, triizobutyloglin i związki tris(pentafluorofenylo)boranowe.

MAO jest produktem kontrolowanej reakcji trimetyloglinu z wodą, złożonym z oligomeru o ogólnej budowie $-(\text{CH}_3\text{AlO})_k-$ (gdzie $k = 6-20$), w którym zaokludowany jest trimetyloglin. Jego budowa krystalograficzna nie jest znana, choć udało się uzyskać kryształy izobutyloaluminoksanu — $(i\text{-BuAlO})_k-$ i określić jego budowę metodą dyfrakcji rentgenowskiej [17].

W układach katalitycznych MAO spełnia trzy podstawowe role [4, 17—19]:

- czynnika alkilującego,
- specyficznego kwasu Lewisa,
- czynnika oczyszczającego układ reakcyjny.

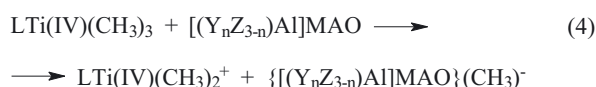
Rolę MAO jako czynnika alkilującego i jako kwasu Lewisa ilustrują reakcje (1)—(3) pokazujące drogę tworzenia centrów aktywnych syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu [11, 19]:



Specyficzne właściwości MAO pozwalają zaokludowanemu trimetyloglinowi na alkilowanie hemitytanoce nowych związków tytanu do produktów stabilnych w temperaturze pokojowej i wyższej. Powstający w reakcji (1) trimetylocyklopentadienylowy związek tytanu w warunkach polimeryzacji S rozpada się homolitycznie do pochodnej dimetylowej — reakcja (2). Pochodna ta w reakcji z „nowym” MAO tworzy parę jonową, w której występuje kation $\text{CpTi(III)(CH}_3)_2^+$, któremu przypisuje się rolę katalitycznego centrum syndiotaktycznej polimeryzacji S. Powstaje on dzięki specyficznemu kompleksowaniu anionu metylowego przez metyloaluminoksan odgrywający rolę kwasu Lewisa w reakcji (3).

Zakłada się także, że w reakcjach (2) i (3) biorą udział kompleksy tytanu nie w pełni „zmetylowane” i specyficzne działanie MAO prowadzi do odszczepienia „niemetylowych” ligandów, dając w rezultacie także kation $\text{CpTi(III)(CH}_3)_2^+$ [4].

Należy dodać, że przyjmuje się też następującą reakcję (4) tworzenia aktywnych centrów syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu:



Powstający w reakcji (4) cyklopentadienylodimetylowy kation tytanu(IV) jest centrum katalitycznym syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu [3, 4].

Tak więc trimetyloglin zaokludowany w MAO jest odpowiedzialny za przebieg reakcji (1). W handlowym

MAO występuje ok. 30 % $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$. Jest to ilość za duża, powodująca zbyt głęboką redukcję kompleksów tytanu. Optymalna zawartość trimetyloglinu w MAO to ok. 20 %. Można ją uzyskać w wyniku częściowego oddestylowania $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ z handlowego MAO [3, 4].

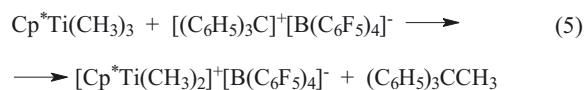
Badania polarograficzne układów $\text{LTi(IV)Y}_n\text{Z}_{3-n}/\text{MAO}$ wykazały obecność jonów tytanu(IV), tytanu(III) i tytanu(II). Zwiększeniu zawartości jonów tytanu(III) w układzie sprzyja elektronodonorowość podstawników liganda Z [11, 14] i podstawników w pierścieniu cyklopentadienylowym [10]. Występujące w tym układzie kompleksy Ti(IV) polimeryzują i kopolimeryzują olefiny oraz są odpowiedzialne za kopolimeryzację mieszanin etylen/styren [20].

Kationy metylowe związane z atomem tytanu reagują bardzo szybko z wodą, tlenem i fenyloacetylenem, a także kompleksują dimery oraz trimery styrenu. Wszystkie te procesy dezaktywują katalityczne układy syndiotaktycznej polimeryzacji S [21, 22]. Dlatego styren używany do polimeryzacji musi być oczyszczany od tych „trucizn”. Reagują one z MAO użytym w odpowiednim nadmiarze, dając produkty obojętne w stosunku do działania katalizatorów. Jest to trzecia wspomniana rola MAO (czynnik oczyszczający), którą odgrywa on w układach katalitycznych.

Sprawdzono czy inne alkilowe pochodne glinowe dodane do MAO mogą w odpowiedni sposób aktywować cyklopentadienylowe związki tytanu. Okazało się, że tylko w przypadku triizobutyloglinu (TIBA) i wówczas gdy ligandem cyklopentadienylowym był pentametylocyklopentadien albo inne sterycznie rozbudowane ligandy, np. 1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydrofluorenyl, otrzymano układy katalityczne nawet aktywniejsze od układów aktywowanych samym MAO [4, 5, 7, 23].

W tych przypadkach część MAO można zastąpić TIBA. Przypuszcza się, że TIBA spełnia wówczas rolę czynnika „czyszczącego” układ reakcyjny. Reaguje on z wodą oraz z innymi truciznami syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu. Istnieją dowody, że TIBA przyspiesza także powstawanie cyklopentadienylowych kompleksów tytanu, w których jon tytanu jest związany z ligandem wodorkowym. Kompleksy takie są także aktywnymi centrami syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu [4].

Gdy ligandy Y i Z są grupami alkilowymi, kokatalizatorami mogą być albo MAO albo tris(pentafluorofenyl)borany. W tym ostatnim przypadku powstawanie aktywnych centrów polimeryzacji biegnie wg reakcji (5):



Kokatalizatory boranowe stosuje się w postaci czwartorzędowych soli, których kationy mogą reagować z anionem metylowym tworząc połączenia stabilne. W reakcji takiej powstaje kation dimetylocyklopentadienylotytanowy stabilizowany anionem tetra(pentafluoro-

rofenylo)boranowym. Układ ten w dalszych etapach reakcji przekształca się w aktywne postaci katalizatora. W omawianych układach katalitycznych niezbędna jest obecność TIBA jako czynnika „czyszczącego” układ reakcyjny [24].

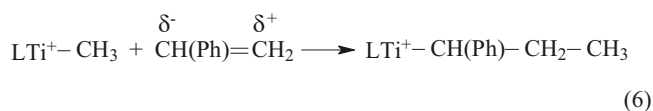
SYNDIOTAKTYCZNA POLIMERYZACJA STYRENU — MECHANIZM I WARUNKI

Mimo różnych propozycji, o których wspomniano wcześniej, kation $LTiCH_3^+$ jest nadal uważany za centrum katalityczne syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu. Występują w nim trzy miejsca koordynacyjne wykorzystywane w tej reakcji. Polimeryzacja biegnie wg insercyjno-koordynacyjnego mechanizmu polimeryzacji monomerów winylowych, według którego jedno miejsce koordynacyjne katalizatora jest zajmowane przez rosnący łańcuch, drugie — przez skompleksowany wiązaniem π monomeryczny styren, a trzecie — przez skompleksowany pierścień fenylowy.

Skompleksowanie pierścienia fenylowego wiązaniem π decyduje o stereoregularności polimeryzacji. Skompleksowanie zachodzi już na etapie inicjacji polimeryzacji, gdy cząsteczka styrenu jest koordynacyjnie wiązana przez centrum katalityczne. W tym przypadku postuluje się także tworzenie wiązania π -allilowego angażującego olefinowe atomy węgla i atom C w położeniu *orto* pierścienia fenylowego meru styrenowego [4, 5].

Przyjmuje się także, że skompleksowanie pierścienia fenylowego przy atomie węgla w położeniu α wzrastającego łańcucha polimeru decyduje o stereoregularności reakcji. Także w tym przypadku postuluje się tworzenie wiązania π -allilowego, przy czym w takim kompleksie przejściowym zarówno pierścień fenylowy skompleksowanego monomeru, jak i pierścień fenylowy rosnącego łańcucha polimeru są skompleksowane z jodem tytanu [4, 5, 25].

Cząstkowy ładunek ujemny na olefinowym atomie węgla w położeniu α w styrenie decyduje o następującym przebiegu insercji tego monomeru do kationowego centrum reakcji [4, 5, 7]:

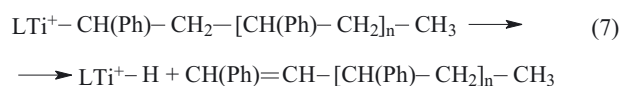


Obecność dużego objętościowo podstawnika fenylowego przy α atomie C stanowi zawadę przestrzenną, która wobec hemitytanocenowych katalizatorów syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu pozwala wyłącznie na homopolimeryzację S oraz na jego kopolimeryzację z etylenem. Reakcje kopolimeryzacji styrenu z podstawionymi etylenami w tym przypadku nie będą [7].

Dalsze insercje kolejnych cząsteczek styrenu następują na tym centrum według mechanizmu Cossee—Alrmana [5, 26], zgodnie z którym łańcuch polimeru migru-

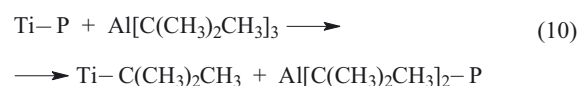
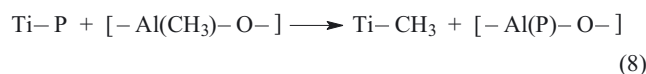
je wokół centrum polimeryzacji i przyłącza się w położeniu *cis* do skompleksowanego monomeru, dając polimer typu „głowa do ogona”. W końcowym rezultacie łańcuch otrzymywanego *s*-PS jest zakończony grupą fenylową.

Etap terminacji zachodzi na ogół poprzez β -eliminację atomu wodoru z łańcucha polimeru z utworzeniem winylowej grupy końcowej:



W reakcji tej powstaje wodorkowy kompleks tytanu, który, jak już wspomniano wcześniej, jest też aktywnym centrum syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu [7, 11].

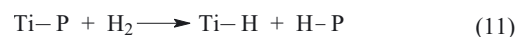
Gdy stosuje się duży nadmiar MAO, a zwłaszcza TIBA, to terminacja łańcucha biegnie poprzez jego przeniesienie na atom Al [27]:



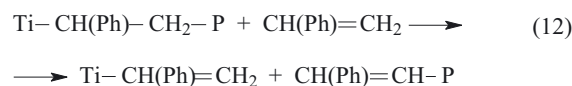
gdzie: Ti — aktywne centrum polimeryzacji, P — łańcuch polimeru.

Powstające wiązanie $Ti-C(CH_3)_2CH_3$ jest nieaktywne w polimeryzacji S i aby proces ten mógł iść dalej musi rozpaść się do wiązania $Ti-H$ z wydzielaniem izobutenu.

Podobną rolę w terminacji odgrywa wodór — reakcja (11):



Reakcja terminacji może także przebiegać przez metatezę wiązania σ :



Stosowanie nadmiaru TIBA ($TIBA/MAO > 4$) i wodoru w reakcji polimeryzacji S prowadzi do polimerów o stosunkowo małych ciężarach cząsteczkowych. Wynika to ze zwiększenia szybkości terminacji łańcucha, co zwiększa częstotliwość odtwarzania się centrów aktywnych. W efekcie końcowym powoduje to zwiększenie wydajności *s*-PS otrzymywanego po określonym czasie [4, 5, 23].

Procesy syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu prowadzi się w rozpuszczalnikach zarówno w fazie homogenicznej [28], jak i w suspensji. Możliwe jest też prowadzenie polimeryzacji metodą perełkową [6].

Stosując reaktory z mieszadłami ślimakowymi, można polimeryzować S w masie [29], a także w układach pseudofluidalnych [30], wykorzystując katalizatory heterogenizowane, w których nośnikami kompleksów tytanowych są polimery — zazwyczaj sam *s*-PS [30] — a także nośniki nieorganiczne [31].

W zależności od stopnia oczyszczenia styrenu i układów reakcyjnych, po to aby uzyskać ok. 70 % konwersji S i selektywności *s*-PS > 95 % w ciągu 2,5 h trwania reakcji stosuje się następujące składy mieszanin reakcyjnych i warunki procesu:

— styren/Al/Ti = 6000/500—2000/1: metody rozpuszczalnikowe — metoda Schlenka [8, 26, 27];

— styren/Al/Ti = 350 000/100—300/1: polimeryzacja w masie — technika „dry-box” [22];

— styren/Al/Ti = 75 000/100/1: metoda pseudofluidalna — warunki przemysłowe [30].

Dane dotyczące metod polimeryzacji w masie i pseudofluidalnej odnoszą się do układu katalitycznego Cp*Ti(OCH₃)₃/MAO/TIBA (od 25/75 do 75/25).

Przemysłowe *s*-PS mają średnie ciężary cząsteczkowe mieszczące się w przedziale (100—400) · 10⁵, a niekiedy i większe, zawierają >95 % frakcji syndiotaktycznej, a ich *T_m* wynosi ok. 270 °C.

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE SYNDIOTAKTYCZNEGO POLISTYRENU

Struktura

W syndiotaktycznym polistyrenie, którego budowę przedstawiliśmy już we wstępie, przemiennie rozmieszczone pierścienie fenyłowe powodują powstawanie stereosekwencji racemo — *rrrrr*. W widmie ¹³C NMR struktura ta daje identyfikacyjne sygnały atomów węgla w ugrupowaniach fenyłowych i metylowych odpowiednio przy 145,3 i 44,9 ppm [2, 32].

Najbardziej selektywne katalizatory pozwalają na uzyskanie *s*-PS o udziale ok. 99,6 % pentad *rrrrr*. Polimery o takim stopniu stereoregularności można też wyodrębnić z syndiotaktycznych polistyrenów zawierających frakcje ataktycznego polistyrenu (otrzymywanych wobec mniej selektywnych katalizatorów) w wyniku ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi, np. ketonem metyloctoetylowym, acetonem lub chlorowcowęglowodorami [30].

Syndiotaktyczny polistyren występuje w czterech postaciach krystalicznych, które dzielą się na dwie grupy [33].

Pierwsza grupa obejmuje konformacje o budowie *trans-trans* „zygzakowatej” — TT — o okresie identyczności = 5,1 Å [2, 33]. Jej komórka elementarna składa się z 18 łańcuchów [2, 34]. Pierwszą odmianą tej grupy stanowi heksagonalna odmiana α *s*-PS otrzymywana podczas izotermicznej krystalizacji stopionego polimeru w przedziale temp. 200—250 °C. Gęstość właściwa tej odmiany wynosi 1,033 g · cm³. Wolne

przestrzenie we wnętrzu postaci heksagonalnej pozwalają na przepuszczanie małych cząsteczek, takich jak O₂ bądź CO₂ [35].

Drugą odmianą polimorficzną tej grupy jest odmiana β, krystalizująca w postaci ortorombowej. Jej komórka elementarna zawiera cztery łańcuchy. Gęstość właściwa tej odmiany wynosi 1,08 g/cm³ [2]; jest ona bardziej termostabilna niż odmiana α. Gęste upakowanie łańcuchów odmiany β *s*-PS powoduje, że polimer staje się nieprzepuszczalny dla małych cząsteczek gazu [32, 36]. Otrzymuje się ją podczas krystalizacji w wysokowrzących rozpuszczalnikach węglowodorowych w temp. od 150 °C do 210 °C w obecności templatów, np. NaCl [37]. Obie te odmiany dają charakterystyczne pasma w widmach IR w zakresie 1222 cm⁻¹ i 770—779 cm⁻¹ [38].

Krystalizacja *s*-PS z roztworu rozpuszczalników organicznych w nieobecności templatów prowadzi do powstania zaliczanej do drugiej grupy konformacyjnej postaci δ *s*-PS o strukturze helikalnej — TTGG: *trans*, *trans/gauche*, *gauche* — i o okresie identyczności 7,5 Å. Zawiera ona w sobie cząsteczki rozpuszczalnika, które stanowią kompleks z łańcuchem polimeru [32, 39].

Rozpuszczalnik można usunąć z tej struktury bez jej zmiany w wyniku ekstrakcji wrzącym acetonem lub CO₂ w stanie nadkrytycznym; otrzymuje się wówczas puste kanały o zdefiniowanych wymiarach w granulach polimeru, czyli polimerowy zeolit [40, 41].

Gdy proces ten prowadzi się w temp. >100 °C, następuje przemiana struktury δ w strukturę γ również o budowie helikalnej (TTGG); jednoskośnej i o gęstości teoretycznej 1,11 g/cm³, zmierzonej zaś 1,05 g/cm³ [2, 32]. Dalsze podnoszenie temperatury prowadzi do przemiany γ → α [32].

Odmiany γ i δ dają charakterystyczne pasmo IR leżące w obszarze 796—802 cm⁻¹ [36].

Syndiotaktyczny polistyren topi się w zakresie temperatury od 250 °C do 270 °C, w zależności od ilości zakłóceń w strukturze *rrrrr*. Błędy takie, jak już wspomniano, występują częściej gdy katalizatorami są cyklopentadienylowe kompleksy tytanu, rzadziej zaś gdy ligandami tych katalizatorów są pierścienie pentametylocyklopentadienylowe, indenylowe lub inne rozbudowane sterycznie ligandy [5, 11, 32].

Właściwości użytkowe

Wysoki stopień krystaliczności *s*-PS zapewnia mu bardzo dużą odporność chemiczną — jedynie węglowodory aromatyczne powodują jego pęcznienie. Jak inne rodzaje PS, jest on świetnym izolatorem ciepła i elektryczności. Jego ciężar właściwy jest stosunkowo mały [2, 32]. Ma właściwości hydrofobowe. Wykazuje dużą szybkość krystalizacji i małą lepkość w stanie ciekłym, co pozwala na szybkie usuwanie kształtek z form oraz na świetne odwzorowanie faktury ścian formy i jej kształtów — napisy, wgłębienia, profile itp.

Omawiany polimer charakteryzuje się minimalnymi różnicami między skurczem frakcji amorficznej i krystalicznej, co w efekcie daje stabilność wymiarową produkowanych kształtek [2, 32, 42, 43]. Obecność grup fenylo- wych rozprasza promieniowanie jonizujące i sprawia, że *s*-PS jest odporny na działanie np. promieniowania γ [44].

Jednak jako przedstawiciel polistyrenów *s*-PS jest łamliwy, a jako polimer o wysokim stopniu krystaliczności — kruchy. Te wady eliminuje się dodaniem przed przetwórstwem napelnaczy, takich jak włókno szklane (nawet do 40 %), mikrosfery szklane, kreda, talk, sadza, krzemionka, tlenek tytanu [42, 45]. Powszechnie stosuje się też w związku tym mieszanki *s*-PS, zwłaszcza z kauczukami, takimi jak polibutadien lub blokowy kopolimer styren/butadien [46], oraz z innymi polimerami, np. z poliestrami, polieterami (polioksyfenylenem), poliamidami (PA6), poliwęglanami, ataktycznym i izotaktycznym polistyrenem, poli(octanem winylu), polietyle-

nem dużej gęstości (PE-HD) albo kopolimerem etylen/propylen (EPR) [47]. Prowadzi się także szczepienie łańcucha *s*-PS bezwodnikiem maleinowym [48].

Syndiotaktyczny polistyren modyfikuje się również mormorylonitami pokrytymi aktywnymi monowarstwami organicznymi [49]. Modyfikacje te powodują w wielu przypadkach pożądane obniżenie temperatury przetwórstwa, gdyż wysoka temperatura topnienia *s*-PS (270 °C) ogranicza temperaturę jego przetwórstwa do wąskiego przedziału 270—330 °C.

Modyfikowane gatunki *s*-PS przerabia się metodami wtryskiwania i wytłaczania — również na folie (w tym dwukierunkowo orientowane).

Porównanie właściwości fizykochemicznych, mechanicznych i reologicznych niemodyfikowanych i modyfikowanych polistyrenów oraz innych termostabilnych tworzyw konstrukcyjnych (również w postaci folii) przedstawiają tabele 3—5 [2].

T a b e l a 3. Właściwości polistyrenów i innych termoplastów konstrukcyjnych [2]^{*)}
T a b l e 3. Properties of polystyrene and other structural thermoplastics [2]^{*)}

Właściwość	Materiał						
	<i>s</i> -PS	<i>a</i> -PS	PBT	PA6	PA66	PPS	<i>s</i> -PS15
Gęstość właściwa, kg/m ³	1040	1040	1310	1140	1140	1340	1100
Temperatura topnienia, °C	270	—	224	224	260	285	—
Przejście szkliste, °C	100	100	30	45	70	92	—
Naprężenie zginające, MPa	75	65	80	100	110	95	123
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	3000	2900	2400	2600	2800	3800	4600
Udarność z karbem wg Izoda, kJ/m ²	2,0	2,2	4,4	4,4	5,4	2,5	10,0
HDT, A (1,82 MPa ^{**)} , °C	96	89	60	64	80	138	—
Temperatura mięknięcia wg Vicata, °C	254	104	215	215	250	270	—
Stała dielektryczna (23 °C, 1 MHz)	2,6	2,6	3,2	3,5	3,4	3,1	2,8

^{*)} PBT — poli(tereftalan butylenu), PA — poliamid, PPS — poli(sulfid fenylenu), *s*-PS15 — *s*-PS + 15 % włókna szklanego.

^{**)} Temperatura ugięcia pod obciążeniem 1,8 MPa.

T a b e l a 4. Właściwości tworzyw konstrukcyjnych wzmocnionych włóknem szklanym [2]

T a b l e 4. Properties of structural plastics reinforced with glass fiber [2]

Właściwość	Materiał					
	<i>s</i> -PS	<i>s</i> -PS	PBT	PET ^{*)}	PA66	PPS
Zawartość wł. szklanego, % mas.	15	30	30	30	30	30
Gęstość właściwa, kg/m ³	1110	1250	1530	1550	1370	1670
Absorpcja wody, %	0,05	0,05	0,06	0,10	0,60	0,02
Skurcz przetwórczy wzdłużny i poprzeczny, %	0,50	0,35	0,35	0,30	0,35	0,25
Naprężenie zrywające, MPa	75	118	138	152	177	147
Wydlużenie względne przy zerwaniu, %	3,0	2,5	3,1	2,5	3,5	1,5
Naprężenie zginające, MPa	123	185	215	196	255	206
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	4600	9000	9500	9800	8300	13 700
Udarność wg Izoda z karbem, kJ/m ²	10	11	9	8	10	9
HDT, A (1,82 MPa), °C	220	251	210	245	250	>260
HDT, B (0,45 MPa ^{**)} , °C	266	269	225	250	265	>260
Współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej ($\cdot 10^5$), °C ⁻¹	—	2,5	4,5	3,0	3,3	2,2
Stała dielektryczna (23 °C, 1 MHz)	2,8	2,9	3,6	3,5	3,3	3,9
Współczynnik stratności dielektrycznej ($\cdot 10^3$, 1 MHz)	<1	<1	3	7	9	111
Wytrzymałość dielektryczna, kV/mm	47	48	21	26	20	16

^{*)} PET — poli(tereftalan etylenu). ^{**)} Temperatura ugięcia pod obciążeniem 0,45 MPa.

T a b e l a 5. Właściwości dwuosioowo orientowanej folii (25 μm) *s*-PS, PET i PPS [2]

T a b l e 5. Properties of biaxially oriented films (25 μm) of *s*-PS, PET and PPS [2]

Właściwość	Materiał		
	<i>s</i> -PS	PET	PPS
Gęstość właściwa, kg/m^3	1040	1400	1340
Temperatura topnienia, $^{\circ}\text{C}$	270	260	285
Przejście szkliste, $^{\circ}\text{C}$	100	70	90
Moduł zrywania przy rozerwaniu, MPa	4000	4000	4000
Napężenie zrywające, MPa	150	250	220
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	40	120	55
Wytrzymałość na rozdzieranie, g/mm	200	800	200
Skurcz termiczny (200 $^{\circ}\text{C}$), %	2	2	1,5
Wydłużenie termiczne ($\cdot 10^5$), $^{\circ}\text{C}^{-1}$	2	2	2
Wydłużenie wilgotnościowe ($\cdot 10^5$), % RH ⁻¹	0,05	1	0,15
Absorpcja pary wodnej, %	0,04	0,50	0,05
Stała dielektryczna:			
23 $^{\circ}\text{C}$, 1 KHz	2,6	3,3	3,0
23 $^{\circ}\text{C}$, 1 MHz	2,6	3,2	3,0
150 $^{\circ}\text{C}$, 1 KHz	2,6	3,4	3,1
Współczynnik stratności dielektrycznej:			
23 $^{\circ}\text{C}$, 1 KHz	0,0002	0,004	0,001
23 $^{\circ}\text{C}$, 1 MHz	0,0002	0,01	0,002
150 $^{\circ}\text{C}$, 1 KHz	0,0002	0,004	0,006
Wytrzymałość dielektryczna, kV/mm	300	300	240
Przezroczystość, %	93	90	85

Zatem *s*-PS wzmocniony włóknem szklanym pod względem wytrzymałości mechanicznej wykazuje podobne właściwości jak PBT, PA66 i PPS [poli(sulfid fenylenu)], natomiast przewyższa je pod względem właściwości izolacyjnych (cieplnych i elektrycznych). Ponadto charakteryzuje się lepszą odpornością na wodę, zwłaszcza na przegrzaną parę wodną.

Do istotnych zalet *s*-PS z punktu widzenia opłacalności jego zastosowania należy zaliczyć większą liczbę produkowanych kształtek w jednostce czasu (ze względu na dużą szybkość krystalizacji, co umożliwia szybsze usuwanie kształtek z formy), a także mniejsze zużycie surowca, gdyż w przypadku tego polimeru wyroby mogą mieć zredukowaną grubość ścianek i grubość przekrojów poprzecznych wlewków.

Ze względu na mniejszy ciężar właściwy *s*-PS w porównaniu z wymienionymi innymi termoodpornymi konstrukcyjnymi polimerami, wyroby z *s*-PS o takiej samej objętości mają mniejszy ciężar. Hydrofobowość *s*-PS umożliwia rezygnację z kosztownego długotrwałego suszenia przed przetwarzaniem.

Syndiotaktyczny polistyren jest odporny chemicznie. Jego odporność na działanie typowych chemikaliów, mierzona zachowaniem pierwotnej wytrzymałości na rozciąganie, przedstawia się następująco: 35-proc. (mas.) HCl — 95 %; 28-proc. $\text{NH}_{3\text{aq}}$ — 100 %; 10-proc. NaOH_{aq} — 100 %; metanol — 100 %; glikol etylenowy — 100 %; aceton — 93 %; octan etylu — 68 %, benzen — 53 % [2, 42—46].

Te zalety powodują, że tworzywa na podstawie *s*-PS konkurują przede wszystkim z PBT, ale także, poza już wymienionymi termoplastami konstrukcyjnymi, z polieteroamidami, polisulfonami, poliwęglanami a nawet z polimerami ciekłokrystalicznymi [42].

PRZETWÓRSTWO I ZASTOSOWANIE *s*-PS

Tworzywa zawierające *s*-PS można przetwarzać metodami wytłaczania i wtryskiwania w szerokim przedziale warunków [44, 45, 50]. Zakres temperatury przetwórstwa w obydwu tych metodach mieści się w przedziale 270—330 $^{\circ}\text{C}$, temperatura formy wynosi 70—150 $^{\circ}\text{C}$, ciśnienie wtryskiwania 70—100 MPa, ciśnienie docisku 35—70 MPa. Optymalne warunki formowania gotowych wyrobów zależą od typu maszyny oraz charakteru i konstrukcji formy. Tworzywa wstępnie suszy się w ciągu 2 h w temp. 80 $^{\circ}\text{C}$ (końcowa zawartość wilgoci 0,02 %).

Wymienione już zalety *s*-PS wykorzystano do produkcji następujących wyrobów: błon fotograficznych, błon magnetycznych typu „*high density*”, folii izolacyjnych w wyrobach elektrycznych i elektronicznych, naczyń żaroodpornych (zwłaszcza do kuchenek mikrofalowych), części samochodowych narażonych na działanie chemikaliów i wysoką temperaturę, części maszyn pracujących w wysokiej temperaturze w kontakcie z parą wodną, folii opakowaniowych żywności, materiałów konstrukcyjnych maszyn, obudów maszyn i komputerów, rur do przesyłania większości cieczy i gazów (poza związkami aromatycznymi) w temp. >100 $^{\circ}\text{C}$ (w przypadku pary wodnej — zwykle 140 $^{\circ}\text{C}$) oraz urządzeń i galanterii odpornej na sterylizację przegrzaną parą wodną, tlenkiem etylenu, promieniowaniem UV lub promieniowaniem γ [2, 42—45]. W związku z tym obecny rynek zastosowań *s*-PS obejmuje przede wszystkim następujące dziedziny:

— Przemysł elektroniczny i elektryczny: cewki, szpule nawojowe, złącza elektryczne, złącza zatraskowe, kondensatory, przełączniki, obudowy PC i klawiatury, kieszenie baterii i bezpieczników, urządzenia przekazujące prąd o dużym napięciu, oprawki żarówek, kontakty włączeniowo-wyłączeniowe, gniazdko kontaktowe, skrzynki rozdzielcze.

— Przemysł drobnego sprzętu domowego: mikrofalówki i naczynia do mikrofalówek, odkurzacze.

— Przemysł samochodowy: chłodnice, zbiorniki na płyny chłodzące (glikol etylenowy) oraz płyny myjące, króćce wylotowe do i z chłodnic, złącza przewodów elektrycznych, części pomp płynów chłodzących, obudowy bezpieczników, lustrzanki reflektorów (*s*-PS bardzo łatwo ulega metalizacji). Części te są montowane w samochodach np. firm Chrysler, Ford lub Nissan [51].

— Przemysł chemiczny: materiały filtracyjne do sączenia na gorąco, orurowanie pracujące w wysokiej temperaturze, części pomp i wymienników ciepła, membrany, w tym do ultrafiltracji.

— Przemysł tworzyw sztucznych: stoły montażowe w procesie wytwarzania folii do drukowania, aktywowanych UV lub innym rodzajem promieniowania jonizującego, lub do produkcji wyrobów poprzez utwardzanie promieniowaniem jonizującym [52].

— Przemysł zaplecza medycznego: sterylizowane narzędzia chirurgiczne i dentystyczne oraz galanteria medyczna i dentystyczna wielokrotnego użycia (sterylizowana), obudowy, a także części poddawanych sterylizacji aparatów, sond, narzędzi o cienkich ściankach i skomplikowanym kształcie oraz mających połączenia polimer/metal. Połączenia takie, w odróżnieniu od połączeń metalu z poliestrami, polisulfonami bądź poliwęglanami, nie ulegają hydrolizie i nie korodują z czasem [44, 53].

KOPOLIMERY STYREN/ETYLEN OTRZYMYWANE WOBEC KATALIZATORÓW POLIMERYZACJI SYNDIOTAKTYCZNEJ I MIESZANKI TAKICH KOPOLIMERÓW Z INNYMI POLIMERAMI

Styren można kopolimeryzować wobec katalizatorów syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu z podstawionymi w pierścieniu fenyłowymi pochodnymi styrenu otrzymując produkty o strukturze syndiotaktycznej. Podstawnikami w pierścieniach fenyłowych mogą być atomy chlorowca, grupy alkilowe, alkoksylowe, a także rodniki alkilowe z grupami funkcyjnymi nie reagującymi ze związkami metaloorganicznymi [7, 54]. Daje to możliwość dalszej chemicznej modyfikacji tak otrzymanych syndiotaktycznych polistyrenów na drodze wprowadzenia do pierścieni fenyłowych reaktywnych podstawników, takich jak grupy OH, winylowe lub boranowe [55].

Otrzymywane kopolimery mają duży stopień krystaliczności i temperaturę topnienia >240 °C [7].

Pod wpływem katalizatorów syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu przebiega też kopolimeryzacja styrenu z dienami: butadienem i izoprenem; powstają kopolimery o różnym udziale obydwu merów. W zależności od warunków tego procesu otrzymuje się kopolimery blokowe lub statystyczne [56].

Kopolimeryzacja styrenu z olefinami wobec katalizatorów syndiotaktycznej polimeryzacji styrenu biegnie z zadawalającą efektywnością jedynie w przypadku etylenu [57—59]. Możliwe jest otrzymywanie kopolimerów statystycznych o różnej zawartości poszczególnych merów, różniących się też stopniem krystaliczności oraz temperaturą zeszklenia; T_g wzrasta od -20 °C do $+30$ °C wraz ze zwiększaniem zawartości merów styrenowych w kopolimerze. Wartość T_g pozostaje jednak na tyle niska, że w temperaturze pokojowej tworzywa te nie wykazują kruchości i zachowują elastyczność. Sekwencje styrenowe w omawianych kopolimerach nie wykazują budowy syndiotaktycznej. Kopolimery z dużą zawartością merów etylenowych są częściowo krystalicznymi elastomerami, zaś z dużym udziałem merów styrenowych — amorficznymi szklistymi ciałami stałymi.

Wprowadzenie merów etylenowych do łańcucha PS dzięki wyeliminowaniu krystaliczności powoduje zwiększenie elastyczności otrzymywanych kopolimerów o dużej zawartości styrenu.

Kopolimery styren/etylen są bardzo cennymi tworzywami oraz składnikami mieszanek o bardzo dobrych cechach użytkowych. Ich właściwości fizykochemiczne i przetwórcze oraz, w celu porównania, odpowiednie właściwości wybranych syndiotaktycznych polistyrenów zawiera tabela 6 [60].

Tabela 6. Właściwości użytkowe różniących się składem kopolimerów styren/etylen [60]

T a b l e 6. Useful properties of styrene/ethylene copolymers differing in compositions [60]

Właściwość	Materiał ^{*)}		
	„Index™ S”	„Index™ E”	s-PS/30GR
Wskaźnik szybkości płynięcia, 10 g/min	0,5—10	0,5—10	0,5—10
Napężenie zrywające, MPa	7,2—14,2	8,6—28,6	118
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	200—500	500—1100	2,5
Moduł ścinania (2 %), MPa	7,2—214	3,6—71,6	—
Twardość, A wg Shore’a	75—96	60—100	—
Temperatura zeszklenia, °C	10—30	-25—-10	100
Kompatybilność z poliolefinami	dobra	bardzo dobra	—
Kompatybilność z tw. styrenowymi	bardzo dobra	dobra	—

^{*)} „Index™ S” (firmy Dow Chemical) charakteryzuje się dużą zawartością merów styrenowych, kopolimer „Index™ E” (tej samej firmy) zawiera w przewodzie mery etylenowe, a kopolimer s-PS/30GR jest napełniony włóknem szklanym (30 %).

Powyższe handlowe kopolimery styren/etylen charakteryzują następujące właściwości:

— „Index™ E”: duża odporność na ścieranie, sprężystość, odporność na pełzanie, elastyczność, podatność na malowanie, duża zawartość napełniaczy;

— „Index™ S”: możliwość trwałego sfałdowania, odporność na zarysowanie, relaksacja naprężeń, duża zawartość napełniaczy, podatność na malowanie.

Inne wspólne cenne właściwości tych produktów to bardzo korzystna charakterystyka powierzchniowa, dobre wypełnianie form w stanie stopionym oraz kompatybilność z większością napełniaczy (zmniejszenie ceny wyrobów). Ich przetwórstwo odbywa się typowymi metodami wtryskiwania i wytłaczania (w tym wytłaczania folii i wytłaczania z rozdmuchiowaniem). Omawiane kopolimery wykorzystuje się do produkcji opakowań, pianek, zabawek, obuwia, wyrobów sportowych, części samochodów, kabli, miękkich uchwytów, podkładek i uszczelek, a także asfaltów dobrej jakości [60].

Kompatybilność kopolimerów styren/etylen z wieloma polimerami pozwala na wytwarzanie różnorodnych mieszanek, co w efekcie daje tworzywa o lepszych właściwościach użytkowych niż wyjściowe składniki. Przykłady ulepszeń uzyskiwanych w przypadku mieszanek, w których główny składnik stanowi kopolimer styren/etylen, są przedstawione w tabeli 7 [59, 60].

T a b e l a 7. Mieszanki na podstawie kopolimerów styren/etylen [59, 60]

T a b l e 7. Blends based on styrene/ethylene copolymers [59, 60]

Główny składnik	Składnik dodatkowy ^{*)}	Polepszenie właściwości
„Index™ E/S”	PP, PS, PE	moduły, zakres temp. przetwórstwa
„Index™ S”	PPOX	moduły, zakres temp. przetwórstwa
„Index™ E/S”	SEBS, SBS, SIS	zakres temp. przetwórstwa, elastyczność
„Index™ E/S”	EVAC, PUR	polarność, zgrzewalność

^{*)} PPOX — polioksyfenylen, SEBS, SBS — kopolimery butadien/styren, SIS — kopolimer styren/izopren, EVAC — kopolimer etylen/octan winylu, PUR — poliuretan.

Również wprowadzenie kopolimerów styren/etylen jako składników dodatkowych do innych polimerów powoduje istotną poprawę użytkowych właściwości otrzymywanych mieszanek; świadczą o tym informacje zawarte w tabeli 8.

T a b e l a 8. Mieszanki różnych polimerów z kopolimerami styren/etylen [59, 60]

T a b l e 8. Blends of various polymers with addition of styrene/ethylene copolymer [59, 60]

Składnik główny	Składnik dodatkowy	Polepszenie właściwości
PP	„Index™ E”	kruchosc, malowanie
PE	„Index™ E”	malowanie
PS	„Index™ S”	sprężystosc, odpornosc na zarysowanie, moduły
PPOX	„Index™ S”	sprężystosc, przetwórstwo
PC	„Index™ S”	kruchosc, przetwórstwo, barwienie
PVC	„Index™ E/S”	T_g , moduły, uplastycznienie
s-PS	„Index™ S”	sprężystosc, ciągliwosc
Żywice epoksydowe	„Index™ S”	kurczliwość

PODSUMOWANIE

Dane przedstawione w niniejszym artykule wskazują, że styren — jako monomer lub komonomer — pod wpływem katalizatorów hemitytanocenowych, bierze udział w wytworzeniu nowych polimerów i kopolimerów, które budzą zainteresowanie w zakresie badań za-

równy podstawowych, jak i aplikacyjnych. Otrzymywane na podstawie tych syndiotaktycznych produktów tworzywa polimerowe wykazują nowe charakterystyczne właściwości i dzięki temu umożliwiają wytwarzanie wyrobów o unikatowych i bardzo cennych cechach użytkowych. Mimo, że tworzywa te są dopiero wprowadzane na rynek, znajdują już na nim coraz szersze miejsce i można przewidywać tendencję ich silnego rozwoju.

Autorzy dziękują dr inż. Reginie Jeziórskiej z Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie za dyskusję pomocną w przygotowaniu artykułu.

LITERATURA

- [1] Scheirs J.: „Modern Styrenic Polymers” (red. Scheirs J., Priddy D.), rozdz. 1., Wiley & Sons Ltd., Chichester 2003. [2] Kuramoto M.: „Polymer Materials Encyclopedia” (red. Salomon J. C.), CRS Press, Nowy Jork 1996, str. 6828. [3] Ishihara N., Seimiya T., Kuramoto M., Uoi M.: *Macromolecules* 1986, **19**, 2464. [4] Tomotsu N., Malanga M., Schellenberg J.: w [1], rozdz. 17. [5] Schellenberg J., Tomotsu N.: *Prog. Polym. Sci.* 2002, **27**, 1925. [6] Po R., Cardi N.: *Prog. Polym. Sci.* 1996, **21**, 47. [7] Tomotsu N., Ishihara N., Newman T. H., Malanga M. T.: *J. Mol. Catal. A. Chem.* 1998, **128**, 167. [8] Woźniewski T., Wasilewski A., Bazarnik A., Jodłowski M., Skupiński W.: *ICRI Ann. Rep.*, Warszawa 1999, str. 39. [9] Skupiński W., Niciński K.: *Appl. Organometal. Chem.* 2001, **15**, 1. [10] Zemanek J., Frochlichowa L., Sindelar P., Stepnicka P., Cisarova I., Varga W., Horacek M., Mach K.: *Coll. Czech. Chem. Comm.* 2001, **66**, nr 9, 1359. [11] Skupiński W., Niciński K., Maksimowski P., Wassek M.: *J. Mol. Catal. A. Chem.* 2002, **178**, 73. [12] Lee D. H., Noh S. K., Yoon K. B., Lee E. H., Koo S. Y.: *Polymer (Korea)* 1996, **20**, nr 3, 470. [13] Ready T. E., Chien J. C. W., Rausch M. D.: *J. Organometal. Chem.* 1999, **583**, 11. [14] Chien J. C. W., Salajka Z., Dong S.: *Macromolecules* 1992, **25**, 3199. [15] Kaminsky W.: *Macromol. Chem. Phys.* 1996, **197**, 3907. [16] *Pat. europ.* 421 659 (1990). [17] Pasynkiewicz S.: *Polyhedron* 1990, **9**, 429. [18] Grassi A., Zambelli A., Laschi E.: *Organometallics* 1996, **15**, 480. [19] Ikai S., Yamashita J., Kai Y., Murakami M., Yano T., Qian Y., Huang J.: *J. Mol. Catal. A. Chem.* 1999, **140**, 115. [20] Munoz-Escalona A., Cruz V., Mena N., Martinez S., Martinez-Salazar J.: *Polymer* 2002, **43**, 7017. [21] *Pat. europ.* 535 582 (1992). [22] Schellenberg J., Knoll S., Nord G., Leukefeld W.: *Eur. Polym. J.* 2003, **39**, 2351. [23] Pó R., Cardi N., Abis L.: *Polymer* 1998, **39**, 959. [24] Pellicchia C., Longo P., Proto A., Zambelli A.: *Macromol. Chem. Rapid Commun.* 1992, **13**, 265. [25] Pellicchia C., Grassi A.: *Top. Catal.* 1999, **7**, 125. [26] Ewen J. A.: *J. Mol. Catal. A. Chem.* 1998, **128**, 103. [27] Chien J. C. W., Salajka Z.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1991, **29**, 1253. [28] *Pat. USA* 5 045 517 (1991). [29] *Pat. europ.* 389 939 (1990). [30] *Pat. europ.* 535 585 (1992).

- [31] Jamanek D., Woyda A., Skupiński W.: *Appl. Organometal. Chem.* 2002, **18**, nr 10, 575. [32] Yamasaki K., Tomotsu N., Malanga M.: w [1], rozdz. 18. [33] Corradini P., Guerra G.: *Adv. Polym. Sci.* 1992, **100**, 183. [34] Sun Z., Miller R. L.: *Polymer* 1993, **34**, 1963. [35] Harida Y. P., Zhang Z., Nawaby V., Tan J.: *Cellul. Polym.* 2001, **20**, nr 4, 241. [36] Kobayashi M., Nakoaki T., Ishihara N.: *Macromolecules* 1989, **22**, 4377. [37] Tosaka M., Tsuji M., Kohjiya S.: *ICR Ann. Rep.* 1996, **3**, 8. [38] Ishihara N., Seimiya T., Kuramoto M., Uoi M.: *Macromolecules* 1986, **19**, 2464. [39] Doherty D. C., Hopfinger A. J.: *Macromolecules* 1989, **22**, 2472. [40] Van Hooy-Corstjens C. S. J., Magusin P. C. M. M., Rastogi S., Lemstra P. J.: *Macromolecules* 2002, **35**, 6630.
- [41] Tsutsiu K., Tsuita Y., Yoshimizu H., Kinoshita T.: *Polymer* 1998, **39**, 5177. [42] Internet: <http://www.dow.com/engineeringplastics/prod/na/que/html> [43] „Questra™” — DOW — Dow Plastics — Katalog 2001. [44] Hermanson N. J., Wessel T. E.: *Med. Plast. Biomat.* July 1998, 23. [45] „Edgetek™ sPS” — M. A. Hanna Company — Katalog 2000. [46] McKee G. E., Ramsteiner F., Heckman W.: w [1], rozdz. 19. [47] Abis L., Braglia R., Giannotta G., Pó R.: w [1], rozdz. 20. [48] Gaylord G., Elayaperumal P.: *Angew. Macromol. Chem.* 1983, **117**, 195. [49] Park C., Kim M. H., Park O. O.: *Polymer* 2002, **45**, 1267. [50] Internet: <http://www.rtpco/cfg-bin/processing.cfg?PC081>
- [51] Internet: <http://www.haltermann.com/automotive/materials/products/questra/product.htm> [52] *Pat. USA* 6 667 363 (2003). [53] Internet: <http://www.rtpcompany.com/info/guide/descriptions/4600.htm> [54] Monoi T., Nakatani H., Soga K.: *Polym. Prepr. Jpn.* 1989, **38**, 1726. [55] Dong J. Y., Manias E., Chung T. C.: *Macromolecules* 2002, **35**, 3439. [56] Zambelli A., Proto A., Longo P., Oliva P.: *Macromol. Chem. Phys.* 1994, **195**, 2623. [57] *Pat. europ.* 416 815 (1991). [58] Pellechia C., Olivia L.: *Rubber Chem. Technol.* 1999, **72**, 553. [59] Cheung Y. W., Guest M. J.: w [1], rozdz. 26. [60] Internet: <http://www.dow.com/index/what/what1b.htm>

Otrzymano 20 VIII 2004 r.

W kolejnym zeszytcie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- Współczesne technologie i urządzenia do wytłaczania folii metodą wytłaczania z rozdmuchiowaniem. Cz. I. Wytłaczanie z rozdmuchiowaniem folii z tworzyw polimerowych
- Polihydroksyeteroestry z kwasów żywiczych (*j. ang.*)
- Wpływ naprężeń i środowiska biologicznego na trwałość implantów polimerowych
- Właściwości wysokoudarowego polistyrenu uniepalnionego przy użyciu wodorotlenku magnezu i modyfikowanego trójblokowym kopolimerem styren/butadien/styren
- Analiza termiczna spęcznionych siarkowych wulkanizatów kauczuku butadienowo-akrylonitrowego
- Skurcz przetwórczy wyprasek a warunki wtryskiwania
- Metodyka oceny biodegradowalności polimerów w badaniu ich przydatności do odzysku organicznego w wyniku kompostowania