

Дж.Л. Уайт, Д.Д. Чой

ПОЛИЭТИЛЕН, ПОЛИПРОПИЛЕН И ДРУГИЕ ПОЛИОЛЕФИНЫ

*Перевод с англ. яз. под редакцией
д-ра техн. наук, проф. Е.С. Цобкалло*

Санкт-Петербург

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ПРОФЕССИЯ

2006

УДК 678.01;53
ББК 35.71Англ
У13

У13 **Дж.Л. Уайт, Д.Д. Чой**

Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / пер. с англ. яз.
под. ред. Е.С. Цобкалло — СПб.: Профессия, 2006. — 256 стр., ил.

ISBN 5-93913-105-0
ISBN 3-446-22962-0 (англ.)

В издании представлена история, организация производства, характеристики и кристаллография основных промышленных термопластов — полиолефинов и полистиролов.

Рассматривается превращение расплавленных полимерных материалов в волокно или пленку, процесс литья под давлением и экструзия с точки зрения корреляции между структурным порядком и технологическими параметрами переработки. Установлены особенности взаимосвязи структуры и свойств различных полиолефинов и полистиролов.

Книга адресована химикам, технологам и инженерам, работающим с полимерными материалами.

УДК 678.01:53
ББК 35.71Англ

*All right reserved. Carl Hanser Verlag, Munich/FRG.
Authorized translation from the original English language edition published by
Carl Hanser Verlag, Munich/FRG*

Все права защищены.

Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена
в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

ISBN 5-93913-105-0
ISBN 3-446-22962-0 (англ.)

© *Carl Hanser Verlag, Munich*, 2004
© Чмель А.Е., перевод, 2005
© Изд-во «Профессия», 2006

Содержание

Предисловие.....	11
1. Открытие полиолефинов	12
1.1. Введение и предыстория	12
1.2. Полиэтилен	13
1.2.1. Полиэтилен низкой плотности	13
1.2.2. Карл Циглер и полиэтилен высокой плотности	14
1.2.3. <i>Standard Oil of Indiana</i>	16
1.2.4. <i>Phillips Petroleum</i> и полиэтилен высокой плотности	17
1.2.5. Линейный полиэтилен низкой плотности	17
1.3. Изотактический полипропилен	18
1.3.1. Джулио Натта, Миланский политехнический институт и компания <i>Montecatini</i>	18
1.3.2. <i>Standard Oil of Indiana</i> и <i>Phillips Petroleum</i>	20
1.4. Изотактический полибутен-1	20
1.5. Изотактические полимеры высших олефинов и поли-4-метилпентен-1	21
1.6. Этиленпропиленовый каучук	23
1.7. Металлоценовая полимеризация	23
1.8. Стереорегулярные полистиролы	25
1.8.1. Изотактический полистирол	25
1.8.2. Синдиотактический полистирол	25
1.9. Синдиотактический полипропилен	25
1.10. Циклоолефины	26
1.11. Новые металлоценовые полиолефиновые сополимеры	27
1.12. Текущий уровень производства	28
1.13. Свойства блочных полимеров и их химическая стабильность	29
Литература	31
2. Характеристики полиолефинов и методы их оценки	34
2.1. Введение	34
2.2. Асимметричные атомы углерода и тактичность	34
2.2.1. Низкомолекулярные соединения	34
2.2.2. Полиолефины [5]	35
2.2.3. Степень тактичности	37

2.3. Кристалличность	38
2.4. Кристаллическое строение [16, 17]	39
2.5. Конформации цепи в кристалле	43
2.6. Молекулярно-массовое распределение [7, 34, 35]	45
2.7. Ориентация	48
2.7.1. Одноосная ориентация	48
2.7.2. Двухосная ориентация	51
2.8. Надмолекулярная структура	53
Литература	55
3. Кристаллография полиолефинов	58
3.1. Введение	58
3.2. Первые исследования низкомолекулярных парафиновых соединений	58
3.3. Полиэтилен	63
3.4. Изотактический полипропилен	66
3.5. Синдиотактический полипропилен	69
3.6. Изотактический полибутен-1	71
3.7. Синдиотактический полибутен-1	71
3.8. Изотактический поли-4-метилпентен-1	72
3.9. Изотактические полимеры других α -олефинов	73
3.10. Изотактический полистирол	74
3.11. Синдиотактический полистирол	75
3.12. Заключение и общие закономерности	76
Литература	77
4. Монокристаллы: иерархия структур и морфология	81
4.1. Введение	81
4.2. Полиэтилен	82
4.2.1. Монокристаллы	82
4.2.2. Структуры, образованные при течении раствора	83
4.2.3. Объемная структура	85
4.3. Изотактический полипропилен	86
4.3.1. Монокристаллы	86
4.3.2. Структуры, образованные при течении раствора	87
4.3.3. Объемная структура	87
4.4. Синдиотактический полипропилен	88
4.5. Изотактический полибутен-1	89
4.5.1. Монокристаллы	89
4.5.2. Объемная структура	90
4.6. Изотактический поли-4-метилпентен-1	90
4.6.1. Монокристаллы	90
4.6.2. Структуры, образованные при течении раствора	91
4.6.3. Объемные структуры	91
4.7. Изотактический полистирол	92
4.7.1. Монокристаллы	92
4.7.2. Структуры, образованные при течении раствора	92
4.7.3. Объемные структуры	92
4.8. Синдиотактический полистирол	93
4.8.1. Монокристаллы	93
4.8.2. Объемные структуры	93
4.9. Заключение	94
Литература	94

5. Сферолиты и кристаллизация в состоянии покоя	97
5.1. Введение	97
5.2. Сферолиты	97
5.2.1. Полимеры, закристаллизованные в состоянии покоя	97
5.2.2. Полиэтилен	98
5.2.3. Изотактический полипропилен	99
5.2.4. Синдиотактический полипропилен	100
5.2.5. Изотактический полибутен-1	101
5.2.6. Изотактический поли-4-метилпентен-1	101
5.2.7. Изотактический полистирол	102
5.2.8. Синдиотактический полистирол	102
5.3. Кинетика кристаллизации в состоянии покоя	102
5.3.1. Общие положения	102
5.3.2. Полиэтилен	104
5.3.3. Изотактический полипропилен	105
5.3.4. Синдиотактический полипропилен	106
5.3.5. Изотактический полибутен-1	107
5.3.6. Изотактический полистирол	107
5.3.7. Синдиотактический полистирол	107
5.4. Температурно-временная трансформация и графики трансформации при непрерывном охлаждении	108
5.5. Заключение и выводы	109
Литература	110
6. Сополимеры и смеси на основе полиолефинов	112
6.1. Введение	112
6.2. Стереоблок-сополимеры [1, 2]	113
6.3. Сополимеры полиэтилена	114
6.3.1. Общие сведения	114
6.3.2. Этиленпропиленовые сополимеры (ЭПС)	115
6.3.3. Сополимеры этилен-бутен-1/гексен-1	116
6.3.4. Этиленоктенные сополимеры	117
6.3.5. Этиленстирольные сополимеры	119
6.3.6. Сополимеры этиленциклопентен/норборнен	119
6.4. Сополимеры полиэтилена	120
6.4.1. Изотактический полипропилен с этиленом [53]	120
6.4.2. Изотактический полипропилен с другими мономерами	121
6.4.3. Синдиотактический полипропилен с бутеном-1	121
6.5. Смеси	121
6.5.1. Смешиваемость полиолефиновых гомополимеров	121
6.5.2. Смеси полипропилен-этиленовых сополимеров	122
6.5.3. Динамические вулканизаты полипропилена [68]	122
6.6. Перспективы	123
Литература	123
7. Технология полимерных расплавов. Реологические свойства и ориента- ционные процессы в текущих полимерных расплавах	126
7.1. Введение	126
7.2. Технология работы с расплавами полимеров	126
7.2.1. Одношнековые экструдеры [1, 2]	126
7.2.2. Двухшнековые экструдеры и модификация/прививка полиоле- финов [2-4]	127

7.2.3. Экструзионные головки [11]	129
7.3. Реологические свойства полимерных расплавов	131
7.4. Влияние добавок	137
7.5. Первые наблюдения двулучепреломления потока	138
7.6. Двулучепреломление и напряжение в потоке	138
7.7. Коэффициенты оптической чувствительности по напряжениям и молекулярная структура	140
7.8. Факторы ориентации и напряжения в расплавах	142
7.9. Поток в головке экструдера	143
7.9.1. Рисунок потока и двулучепреломление потока	143
7.9.2. Нестабильный поток	144
7.9.3. Структурирование потоков полиолефинов	145
7.10. Заключение	146
Литература	146
8. Формование волокон из расплавов	150
8.1. Введение	150
8.2. Процесс формования волокна	150
8.2.1. Общие сведения	150
8.2.2. Непрерывные волокна (нити)	152
8.2.3. Объемная пряжа из непрерывного волокна	152
8.2.4. Штапельные волокна	152
8.2.5. Нетканые материалы из расплава [14, 18–21]	153
8.2.6. Ткани, полученные раздуванием расплава [14]	154
8.3. Динамика, перенос тепла и моделирование при формовании расплава	154
8.3.1. Динамика и тепловой баланс	154
8.3.2. Моделирование формования волокон из расплава	156
8.4. Виды неустойчивости течения расплава	156
8.4.1. Течение через головку (см. также раздел 7.9.2)	156
8.4.2. Нарушения формования. Нестабильности	157
8.5. Формование из расплавов стеклующихся полиуглеводородов	158
8.5.1. Атактический полистирол	158
8.5.2. Циклополиолефины	159
8.5.3. Другие стеклующиеся термопласты	160
8.5.4. Моделирование двулучепреломления в процессе ориентации расплавов полимеров	161
8.6. Полиэтилен	161
8.6.1. Полиэтилен высокой плотности	161
8.6.2. Сверхвысокомодульные полиэтиленовые волокна	166
8.6.3. Сополимеры полиэтилена	166
8.6.4. Полиэтиленполистирольные смеси	167
8.7. Изотактический полипропилен	168
8.7.1. Высокотактические полимеры	168
8.7.2. Низкотактические полимеры	174
8.7.3. Изотактический полипропилен с включенными частицами	176
8.7.4. Смеси изотактического полипропилена	176
8.7.5. Термопластичные динамические вулканизаты из изотактического полипропилена	178
8.8. Синдиотактический полипропилен	178
8.9. Изотактический полибутен-1	180
8.10. Изотактический поли-4-метилпентен-1	181

8.11. Синдиотактический полистирол	183
8.12. Тенденции и выводы	183
Литература	185
9. Производство пленок и экструзия профильных изделий	188
9.1. Введение	188
9.2. Процесс экструзии пленки	189
9.2.1. Экструзия пленки с отливкой	189
9.2.2. Экструзия пленки с раздувом рукава	190
9.2.3. Ширительная рама для производства двухосноориентированных пленок [12]	190
9.2.4. Процесс производства двухосноориентированной пленки с двойным раздувом рукава [13]	191
9.3. Динамика, теплопроводность и моделирование	193
9.3.1. Экструзия пленки с отливкой [16–18]	193
9.3.2. Экструзия рукавной пленки с раздувом	194
9.4. Нестабильность течения и затвердевания расплава	195
9.4.1. Мутность и неровность поверхности	195
9.4.2. Неоднородности экструдата, связанные с течением в экструзионной головке	197
9.4.3. Нестабильность отливаемой пленки	198
9.4.4. Нестабильность пузыря при раздуве рукавной пленки	198
9.5. Экструзия профильных изделий	199
9.6. Пленки из атактического полистирола	200
9.6.1. Рукавные пленки	200
9.6.2. Двухоснорастянутая пленка	201
9.7. Пленка из полиэтилена	202
9.8. Пленка из изотактического полипропилена	205
9.8.1. Пленка, полученная поливом	205
9.8.2. Пленки, полученные экструзией с раздувом рукава	206
9.8.3. Двухосноориентированная пленка	207
9.9. Пленка из синдиотактического полипропилена	208
9.10. Пленка из изотактического полибутена-1	209
9.11. Пленка из изотактического поли-4-метилпентена-1	209
9.12. Пленка из синдиотактического полистирола	210
9.13. Заключение и выводы	210
Литература	211
10. Формование изделий	214
10.1. Введение	214
10.2. Технологии формования изделий	215
10.2.1. Компрессионное литье	215
10.2.2. Литье под давлением	215
10.2.2.1. Общие сведения	215
10.2.2.2. Литье под давлением с газом [9, 10]	217
10.2.2.3. Литье под давлением со вспениванием [8]	217
10.2.2.4. Двухкомпонентное (сэндвич) литье под давлением	218
10.2.2.5. Литьевые формы с подвижными деталями	219
10.2.2.6. Конструкция литьевой формы	219
10.2.3. Раздувное формование	220
10.2.3.1. Общие сведения	220
10.2.3.2. Двухосная ориентация в процессе раздувного формования	221

10.2.4. Термоформование [31]	222
10.2.5. Безотходное формование [32]	222
10.2.6. Ротационное формование [33]	222
10.3. Динамика, теплоперенос и моделирование	223
10.3.1. Литье под давлением	223
10.3.2. Раздувное формование	226
10.4. Атактический полистирол и стеклующиеся полиолефины	227
10.4.1. Литье под давлением	227
10.4.2. Раздувное формование	228
10.4.3. Моделирование развития ориентации/двулучепреломления	228
10.5. Полиэтилен	230
10.5.1. Литье под давлением	230
10.5.2. Раздувное формование	230
10.5.3. Ротационное формование	233
10.6. Изотактический полипропилен	233
10.7. Синдиотактический полипропилен	234
10.8. Изотактический поли-4-метилпентен-1	235
10.9. Изотактический полистирол	236
10.10. Синдиотактический полистирол	236
10.11. Тенденции и выводы	237
Литература	237
11. Механические свойства полиолефинов	241
11.1. Введение	241
11.2. Напряжения и упругость при малых деформациях	241
11.3. Влияние молекулярной массы	243
11.4. Влияние температуры	244
11.5. Влияние кристалличности и сравнение с другими материалами	244
11.6. Поведение при сильной одноосной деформации [3, 4]	245
11.7. Механические свойства сформованных из расплава/вытянутых волокон	245
11.8. Высокомодульные волокна из полиолефинов	248
11.9. Механические свойства пленок	248
11.10. Модификация механических свойств при сополимеризации и составлении смесей	249
Литература	249

Предисловие

Полиолефины, то есть полимеры, синтезированные из олефиновых мономеров, являются основными промышленными термопластами. Они также являются важными компонентами основных термопластичных эластомеров. Два термопласта — полиэтилен и полипропилен — занимают первое место по объему производства; из них производят волокна, пленки и литые изделия.

В книге представлена история, организация производства, характеристики и кристаллография различных промышленных полиолефинов и полистиролов, а также описание структурных превращений в процессе производства различных изделий из этих полимеров. Последнее обстоятельство делает эту книгу уникальной. Ни в одной другой монографии не рассматривается превращение расплавленных полиолефинов в волокно или пленку и процесс литья с точки зрения корреляции между структурным порядком (строением кристаллографической ячейки, полиморфными эффектами, ориентацией) и технологическими параметрами.

Мы включили в эту книгу полистирол, хотя он не относится к полиолефинам, а скорее является ароматическим виниловым полимером. Строение и свойства его изотактической и синдиотактической форм подобны таковым у соответствующих полиолефинов и сопоставление этих материалов помогает сделать некоторые заключения. Атактический полистирол превращается в стекло (твердый расплав), что дает нам возможность получить информацию об основах структурных превращений в полимерах до их кристаллизации в ходе технологических процессов производства.

По всему тексту книги мы устанавливаем особенности взаимосвязи структуры и свойств полиэтилена, изотактического и синдиотактического полипропиленов, изотактического полибутена-1, изотактического поли-4-метилпентена-1, а также различных полистиролов. Книга рассчитана на инженеров, химиков и технологов, работающих с полиолефинами.

Книга написана в период совместной работы обоих авторов в Департаменте и Институте прикладных проблем полимеров Университета Акрона.

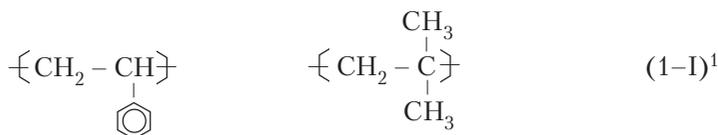
*Джеймс Л. Уайт
Дэвид Донгман Чой*

1. Открытие полиолефинов

1.1. Введение и предыстория

В этой главе описывается изобретение и коммерческое развитие нескольких основных полиолефинов, в частности, кристаллизующихся полиолефиновых термопластов. Мы рассмотрим развитие производства полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) начиная с 1930-х гг., затем полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и изотактических полиолефинов начиная с 1950-х гг.; кратко рассмотрим этиленпропиленовый каучук. Мы также остановимся на описании новых металлоценовых синдиотактических полиолефинов и циклополиолефинов, разработанных в 1980–90-х гг. Предполагается, что читатель в основном знаком с различными особенностями строения полиолефинов, включая тактичность и ветвление. Подробно эти особенности будут рассмотрены в главе 2.

Представляется полезным начать изложение с ретроспективного анализа. Лишь в 1920-х гг. усилиями Г. Штаудингера [1, 2] была раскрыта структура полимеров как материалов, построенных из длинных цепных молекул. Важность освоения синтеза этих материалов и их коммерческие возможности были осознаны во всем мире. Ведущей компанией в этой связи была упомянутая в книге Штаудингера [2] *I. G. Farbenindustrie* (синдикат, включавший *Farbenfabriken Bayer, BASF* и *Farbwerke Hoechst*, созданный в 1925 г.). В последующие годы ей принадлежат разработки атактического полистирола, поливинилхлорида, бутадиенакрилонитрилового каучука и бутадиенстирольного каучука. Также было организовано в относительно небольших объемах производство полиолефинового эластомера – полиизобутилена. Двумя первыми углеводородными полимерами, произведенными *I. G. Farbenindustrie*, были:



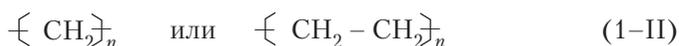
Эти полимеры впервые были произведены на старой фабрике *BASF* в Людвигсхафене. Последующая деятельность компаний *I. G. Farbenindustrie* и американской *E. I. du Pont de Nemours* стала намного более агрессивной, чем вначале, при появлении полиэтилена, с которого мы и начнем изложение. 1950-е гг. были решающим периодом развития полиолефинов.

1.2. Полиэтилен

1.2.1. Полиэтилен низкой плотности

Разработка технологии производства промышленного полиэтилена была осуществлена крупной английской химической компанией *Imperial Chemical Industries (ICI)* [3, 4] в 1920–30-е гг., когда создавалась химия высоких давлений на основе работ профессора А. Михельса. Исследование проводилось в Отделении красителей *ICI* в Виннингтоне (Англия), где был установлен аппарат высокого давления, позволивший в 1931 г. начать работу. Ведущими исследователями в этой области были Е. В. Фосетт и Р. О. Гибсон. В 1934 г. в опубликованной статье этих ученых [5] рассматривались перспективы проводимых ими исследований.

В некоторых экспериментах, поставленных этими авторами, этилен нагревался под давлением от 1000 до 2000 атм. Несмотря на то что в результате экспериментов были обнаружены следы белого порошка, в них не был распознан полиэтилен. Впоследствии Фосетт и Гибсон предприняли попытку осуществить реакцию этилена и бензальдегида при 170 °С под давлением 1960 атм. Было получено парафинообразное вещество, анализ которого позволил выявить его химическую формулу, то есть



Эксперимент оказался плохо воспроизводимым, и последующие исследования в этом направлении были прекращены в марте 1933 г.

Позже работа началась на новом аппарате, имеющем улучшенные технические характеристики в части безопасности. В новой серии экспериментов

¹ Здесь и далее в некоторых химических формулах полимеров указано только строение мономерного звена. Для представления химической формулы полимеров принято ставить после скобок индекс *n*, указывающий на многократные повторения этого звена в полимерной цепи. — *Примеч. науч. ред.*

участвовали М. В. Перрин и Дж. Г. Патон. Перрин, как и Гибсон, работал с Михельсом в Амстердаме. Перрин и Патон приступили к своим опытам в декабре 1935 г. и вскоре, используя условия, подобные тем, которые применяли Фосетт и Гибсон, получили полиэтилен с высокой молекулярной массой. Более высокая молекулярная масса достигалась при более высоких значениях давления (3000 атм). Далее возникла идея, что для инициации полимеризации необходимо присутствие некоторого количества кислорода. Компания *ICI* подала заявку на получение полиэтилена, имеющего плотность $0,91 \text{ г/см}^3$, патент на имя Фосетта, Гибсона, Перрина, Патона и Уильямса в феврале 1936 г. [6].

Вскоре *ICI* решила увеличить производство полиэтилена и начать его промышленный выпуск. С этой целью были заказаны компрессоры для непрерывной подачи этилена под давлением 3000 атм. Эти установки были разработаны Михельсом, а экспериментальный завод был построен в Виннингтоне, который проработал с перерывами до марта 1938 г. Коммерческое производство началось в мае 1938 г. В этом же году была произведена 1 т полиэтилена, в 1939 г. — 10,5 т, в 1940 г. — 106 т и 576 т в 1942 г.

В работе 1940 г. Фокс и Мартин [7] продемонстрировали с помощью инфракрасной спектроскопии, что в производимых *ICI* полиэтиленах высокого давления количество метильных групп превышает число концов цепей. Это привело к пониманию того, что производимые полиэтилены имеют значительную разветвленность.

Компания *DuPont* получила от *ICI* лицензию на производство полиэтилена. Во время Второй мировой войны в *I. G. Farbenindustrie* в Германии и в *Union Carbide* в США были разработаны альтернативные технологии получения свободнорадикального полиэтилена.

В те времена полиэтилен низкой плотности использовался, в первую очередь, для производства упаковочной пленки.

1.2.2. Карл Циглер и полиэтилен высокой плотности

Карл Циглер, который был аспирантом Карла фон Ауверса в Университете Марбурга, является пионером органометаллической полимеризации. Было известно, что такие металлы, как натрий, способны полимеризовать бутадиен и другие подобные мономеры. Во время Первой мировой войны в компании *BASF* в Людвигсхафене осуществили подобную полимеризацию. Попытки Циглера синтезировать органометаллические соединения и полимеризовать новые полимеры относятся к началу 1920-х гг. Он заинтересовался алкильными соединениями калия и натрия [8]. В 1927 г. Циглер получил должность в Гейдельбергском Университете. Вскоре после этого Циглер и Бар [9] опубликовали результаты исследований, в которых было показано, что с помощью алкилов щелочных металлов можно производить олигомеры и полимеры бутадиена и стирола.

В 1930 г. Циглер и Колониус [10] синтезировали алкиллитиевые соединения, включая бутиллитий. В последующие годы Циглер с сотр. [11–13] полимеризовали различные углеводороды с органолитием, -натрием и -калием в качестве инициаторов. В этот период Циглером с сотр. [13] было открыто явление «живой полимеризации» с алкиллитиевыми инициаторами. Возможно, что на Циглера оказали влияние работы по производству синтетического каучука, проводимые компанией *I. G. Farbenindustrie (BASF)* в соседнем Людвигсхафене. В 1950-х гг. алкиллитиевый инициатор Циглера стал широко использоваться в промышленности по производству искусственных каучуков при синтезе полибутадиенов, полиизопренов и бутадиенстирольных сополимеров с управляемой микроструктурой. Техника живой полимеризации была впоследствии использована для получения блок-сополимеров.

В 1937 г. Циглер перешел из Гейдельбергского Университета в Университет Хаале [14]. В 1943 г. он стал директором Института угольной промышленности в Мюльгейме около Эссена и Кельна. Здесь перед ним была поставлена задача по распространению опытов по полимеризации с бутадиена на этилен. Не удивительно, что он начал свои исследования, применяя этиллитий для полимеризации высших линейно-цепных алкилов и соответствующих спиртов и кислот [8, 15]. Однако, в отличие от полимеризации бутадиена, здесь возникли ограничения по возможно достижимой молекулярной массе. Циглер и Геллерт [8, 15], применив в качестве инициатора LiAlH_4 , обнаружили возможность получения полимеров с более высокими молекулярными массами.

Начиная с конца 40-х гг., Циглер с сотр. перенесли свое внимание на синтезирование алкилов алюминия [8, 16] и использование их как катализаторов для полиэтилена. Циглер был настроен достаточно оптимистично и еще в 1950-х гг. (в Германии) подал вместе с Геллертом заявку на патент [17] по полимеризации этилена с триалкилами алюминия, а также алкилами бериллия, галлия и индия.

Полученные Циглером результаты привлекли внимание итальянской фирмы *Montecatini* и Джулио Натты и сотрудников Миланского политехнического института. Компания *Montecatini* приобрела лицензию на патент Циглера и Геллерта как и *Farbwerke Hoechst* из Франкфурта-на-Майне и американская *Hercules Powder Company* [18]. По соглашению с *Montecatini* Натта получил возможность направить стажеров-исследователей в лабораторию Циглера в Мюльгейме.

Однако разработки Циглера–Геллерта приводили к противоречивым результатам, причиной которых явились примеси в системе реактора, таким, например, как никель. Тогда Циглер и его коллеги стали искать сокатализаторы для использования его с алкилами алюминия и обнаружили, что в качестве сокатализатора наиболее эффективен титан. Циглер с сотр. [19, 20] сообщили о разработке технологии «Циглер–Мюльхейм» в статьях, опубликованных в 1954 и 1955 г.

Полиэтилен Циглера отличался от материала *ICI* более высокой плотностью и повышенной температурой плавления, существенно более высокими значениями модуля жесткости при растяжении и прочности на разрыв. Циглер с сотр. предположили, что был получен линейный полиэтилен. В ноябре 1953 г. Циглер, Х. Брейл, Е. Хольцкамп и Х. Мартин начали подавать заявки на патент по всему миру. Патенты приписывались Циглеру. Первая заявка была подана в Германии, затем в других странах и, наконец, годом позже в США [21]. Патенты Циглера с сотр. заявляли о приоритете использования катализатора из триалкилалюминия с солями, оксидами или гидроксидами металлов групп IV-B, V-B и III-B периодической таблицы. Патент США Циглера с сотр. включал катализаторы:

- триалкилалюминий-тетрахлорид титана, триалкилалюминий-ацетилацетонат циркония;
- триалкилалюминий-ацетилацетонат тория;
- триалкилалюминий-тетрахлорид урана;
- триалкилалюминий-ацетилацетонат ванадия, триалкилалюминий-ацетилацетонат хрома;
- триалкилалюминий-гексахлорид вольфрама;
- триалкилалюминий-ацетилацетонат молибдена;
- триалкилалюминий-тетрабромид циркония;
- триалкилалюминий- K_2TiF_6 ;
- триалкилалюминий-тетрабутилат циркония.

За *I. G. Farbenindustrie* последовали *Farbwerke Hoechst* (впоследствии *Hoechst AG*, а еще позже *Celanese AG/Ticona*), *BASFAG*, *Farbenfabriken Bayer AG* и *Chemische Werke Huls*. Как упоминалось выше, компания *Farbwerke Hoechst* уже была в контакте с Карлом Циглером. Все эти фирмы получили лицензию в августе 1954 г. и стали первыми производителями линейного полиэтилена высокой плотности Циглера. Большой завод, производящий 250 т в месяц вступил в строй в конце 1955 г. [22].

Другие лицензии поступили в *Chemische Werke Hiils* (позднее часть компании *Degussa*) и *Ruhrchemie* в Германии, *Montecatini* в Италии, *Dow Chemical*, *Du Pont*, *Esso* (позднее *Exxon*, а затем *Exxon Mobil*), *Hercules*, *Koppers* и др. — в США. *Koppers* запустила экспериментальное производство в 1956 г., а *Hercules* — полномасштабное производство в 1957 г.

1.2.3. *Standard Oil of Indiana*

В то время различные промышленные компании предпринимали попытки полимеризовать этилен. Злетц [23] из компании *Standard Oil of Indiana* (позже *Amoco*, а затем *BP Amoco*) в апреле 1951 г. описал в заявке на патент полимеризацию полиэтилена с катализаторами на основе оксида молибдена и оксида

алюминия. Предпринимались пробные попытки применить молибдат кобальта. Были произведены продукты от масел до плотных полимеров; сведений о структуре полимеров в патенте мало или они совсем отсутствуют. Можно предположить, что был получен линейный полиэтилен.

1.2.4. *Phillips Petroleum* и полиэтилен высокой плотности

В 1940-х гг. Бэйли и Рейд [24] из *Phillips Petroleum* (позднее *Conoco Phillips*) в Бартлсвиле, Оклахома, США, обнаружили, что из этилена могут быть синтезированы жидкие полимеры. Впоследствии Хоган и Бэнкс [25], основываясь на этой работе, полимеризовали этилен в твердые полимеры с помощью катализаторов из оксида хрома/оксида кремния/оксида алюминия. Также обсуждалось использование оксида хрома с оксидом циркония и оксидом тория. Было подтверждено, что продуктом полимеризации является линейный полиэтилен высокой плотности [25, 26]. Фирма *Phillips* подала заявку на патент 24 января 1953 г. [25]. В более поздних патентах Хогана и Бэнкса [27, 28] описаны катализаторы на основе оксида хрома и оксида стронция [27], а также оксида хрома с различными добавками [28].

Изучение возможностей применения и перспектив развития рынка полиэтилена начались в 1955 г. Цех производительностью 0,5 т в день был запущен в Бартлсвиле [29]. В апреле 1955 г. компания *Phillips Petroleum* утвердила план строительства завода по производству полиэтилена в Пасадине, Техас [29]. *Phillips Petroleum* начала промышленное производство полиэтилена высокой плотности в 1956 г. [29].

В 1955–1956 гг. девяти компаниям в семи странах были выданы лицензии на производство полиэтилена высокой плотности по технологии *Phillips*.

В 1956 г. в статье Джонса и Бойка [30] описан новый полиэтилен *Phillips Marlex*® 50 с плотностью 0,96 г/см³ вместо 0,92 г/см³, характерной для обычного разветвленного полиэтилена высокой плотности, и температурой плавления 135 °С вместо 110 °С.

Именно в этот период более старые полиэтилены типа *ICI* стали называть полиэтиленами низкой плотности (ПЭНП), а новые материалы, полученные компанией *Phillips* на основе катализаторов Циглера, стали называться полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП).

1.2.5. Линейный полиэтилен низкой плотности

По-видимому, компания *Phillips Petroleum* начала исследования по сополимерам этилена весьма рано, так как подобные исследования упоминаются в патенте Хогана и Бэнкса [25]. В 1958 г. компания *Phillips* производила в промышленном масштабе этиленбутеновые сополимеры средней и высокой плотности.

Еще в 1957 г. исследователи фирмы *Du Pont* запатентовали [31, 32] получение с помощью катализатора Циглера сополимеров этилена с различным содержанием 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-октена и таких высших α -полиолефинов, как 1-децен и 1-октадецен. Значения плотности этих новых полимеров были близки к плотностям ПЭНП *ICI* (0,92 г/см³). Наилучшие механические и оптические свойства среди этих сополимеров были обнаружены у высших олефиновых сомономеров, в том числе 1-октена, 1-децена и высших α -олефинов. Специалисты фирмы *Du Pont* изучали также тройной полимер из этилена и двух дополнительных мономеров, одним из которых был высший олефин, например, октен, а другим — низшие олефины, например, пропилен.

Эти новые полиолефины получили название линейных полиэтиленов низкой плотности (ЛПЭНП), чтобы отличать их от ПЭНП. Следует отметить, что сополимеризация приводит к снижению кристалличности.

В 1968 г. *Phillips Petroleum* начала производить этиленгексеновые сополимеры, имеющие плотность 0,92 г/см³. Коммерческое использование линейного полиэтилена низкой плотности началось в 70-х гг. в значительной степени благодаря технологическому процессу, разработанному компанией *Union Carbide*.

ЛПЭНД постепенно заместил ПЭНП, аналогичный производимому *ICI*.

1.3. Изотактический полипропилен

1.3.1. Джулио Натта, Миланский политехнический институт и компания *Montecatini*

Натта получил широкую известность благодаря своим схемам полимеризации [18]. Он был осведомлен о том, что Циглер пытался полимеризовать пропилен, но считал его решения неудачными. В 1953–54 гг. Циглер продавал свой катализатор различным промышленным фирмам. Среди тех, кто получил катализатор, была компания *Montecatini*, Милан, Италия. *Montecatini* договорилась с профессором Джулио Наттой и его сотрудниками о применении этих катализаторов для полимеризации широкого круга мономеров. Натта, получив катализаторы, немедленно обратил свое внимание на полипропилен.

В работе с полипропиленом Натта с сотр. достигли быстрого прогресса.



В то время полипропилен, имеющий асимметрично расположенный атом углерода (C*), считался каучуко-парафиновым некристаллическим материалом.

Новые открытия были совершенно неожиданны. Штаудингер [2] в монографии 1932 г. отмечал наличие большого числа стереоизомерических групп в полимерах с асимметричным расположением атомов углерода, как, например, в полистироле и других виниловых полимерах. В 1942 г. Бунн [33] из *ICI* предложил модель стереорегулярных виниловых цепей и пытался предсказать их расположение в кристаллах. Первые полипропилены, полученные Натта, были резино- и парафиноподобными, но содержали твердый белый материал [18], который оказался кристаллизующимся. Первый кристаллизующийся полипропилен был синтезирован Наттой с сотр. в марте 1954 г. Впоследствии результаты исследований методом рентгеновского рассеяния и модель, построенная Наттой и Коррадини, показали, что все асимметричные атомы углерода обладают одинаковой симметрией. Новый полипропилен был назван «изотактическим» (то есть имеющим регулярное молекулярное строение) по предложению супруги Натты (см. раздел 2.2.2). Структура цепи изотактического полипропилена была именно такой, как предположил Бунн [33].

Натта совместно с П. Пино и Г. Мацанти в июне 1954 г. начали оформление патентов [34]. Они претендовали на приоритет в получении стереорегулярного кристаллизующегося полипропилена, полимеризованного в присутствии каталитических систем циглеровского типа. Образцы включали следующие каталитические системы:

- триалкилалюминий-тетрахлорид титана;
- триалкилалюминий-тетрабромид титана;
- триалкилалюминий-тетрахлорид ванадия;
- триалкилалюминий-тетрахлорид циркония;
- триалкилалюминий-ацетилацетонат хрома.

Патент США, который не публиковался до 1973 г., был выдан *Montecatini Edison*, наследнице компании *Montecatini*.

Интересно, что Циглер вскоре синтезировал кристаллизующийся полипропилен с использованием разработанного им катализатора. Однако, когда он обнаружил патент Натты–Пино–Мацанти, он отозвал свою заявку и поддержал Натту.

В 1954–55 гг. Натта и сотр. [35–37] опубликовали серию статей, в которых объявили о синтезе нового кристаллизующегося полипропилена плотностью $0,91 \text{ г/см}^3$ при температуре плавления около $165 \text{ }^\circ\text{C}$.

Производство изотактического полипропилена было начато *Montecatini* в Бриндизи, Италия, в 1957 г. *Farbwerke Hoechst* и *Hercules* в 1957 г. и 1958 г. приступили к выпуску изотактического полипропилена по лицензии *Montecatini*. С тех пор изотактический полипропилен стал по объему производства вторым в мире

термопластом, уступая только полиэтилену. Позже *Hercules* и *Montecatini* объединили свои действия, создав компанию *Himont*. Эта фирма, в свою очередь, объединилась с *Shell* и было создано предприятие *Montell*, к которому позднее присоединилась *BASF*, и образовалась компания *Basell*.

Это был долгий период разработки катализаторов и усовершенствования технологий для получения изотактического полипропилена. Проблема заключалась в том, чтобы достичь высокого выхода и высокой тактичности полипропилена [38, 39]. Было испробовано несколько поколений того, что мы называем катализаторами Циглера–Натты.

1.3.2. *Standard Oil of Indiana* и *Phillips Petroleum*

Исследователи компании *Standard Oil of Indiana* (ныне *BP Amoco*) и *Phillips Petroleum* (ныне *Conoco Phillips*) также решали задачи по синтезу полипропилена, что привело к длинным и сложным судебным разбирательствам. Пино и Моретти [40] указывали, что Д. Р. Кармоди в *Standard Oil*, возможно, синтезировал изотактический полипропилен еще в 1950 г., но только охарактеризовал его структуру с помощью метода инфракрасной спектроскопии. Однако разработки метода инфракрасной спектроскопии и знания в этой области в то время были не достаточны, чтобы описать тактичность полимеров.

Phillips Petroleum также пыталась охарактеризовать мономер полипропилена. Согласно Пино и Моретти [40], Е. Фрэнсис мог получить изотактический полипропилен еще в 1951 г. Подобно компании *Standard Oil of Indiana*, *Phillips Petroleum* только охарактеризовала новый полипропилен методом инфракрасной спектроскопии, но пояснения по его структуре не были представлены. Первое описание полипропилена представлено в патенте Хогана и Бэнкса в январе 1953 г. [25], в котором мало говорится о характеристиках полипропилена и вообще не анализируется стереорегулярность.

1.4. Изотактический полибутен-1

Одновременно со своими исследованиями по полипропилену Натта с сотр. [35–37] изучали полимеризацию 1-бутена. В 1954 г. им удалось получить изотактический полибутен-1, то есть соединение

