

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

67. Jahrgang · Nr. 19/20 · Seite 541–636 · 7. Oktober 1955

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT «DIE CHEMIE»

Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren

Von Prof. Dr., Dr. e. h. KARL ZIEGLER, Dr. E. HOLZKAMP, Dr. H. BREIL und Dr. H. MARTIN*)

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Nach einem Plenarvortrag von K. Ziegler auf der GDCh-Hauptversammlung (verbunden mit einer Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“) am 14. September 1955 in München

Es wird dargelegt, wie man überhaupt im Mülheimer Institut zur Entdeckung des „Normaldruck-Polyäthylen-Verfahrens“ gekommen ist, denn diese Entdeckungsgeschichte ist für sich schon interessant und verdient es, festgehalten zu werden. Es werden weiter eine Reihe grundsätzlicher Angaben über das neue Verfahren und das neue Polyäthylen gemacht. Doch müssen eine Reihe wichtiger Probleme, die bei der technischen Herstellung des Mülheimer Polyäthylen eine Rolle spielen, unbehandelt bleiben. Dazu gehören u. a. die Fragen nach dem Wesen der Katalysatoren und ihrer Wirkungsweise. Auch entwicklungstechnische Einzelheiten zur Verarbeitung des neuen Kunststoffes werden nicht gebracht, weil diese Entwicklung in der Hand der Lizenznehmerfirmen liegt.

Athylen galt lange Zeit als im Vergleich mit anderen Vinyl-Verbindungen besonders schwer polymerisierbar. Erst als Polyvinylchlorid, Polyacrylester, Plexiglas, Polystyrol, Buna und viele andere ähnliche Produkte längst bekannt und industriell genutzt waren, gelang vor etwa 20 Jahren in den Laboratorien der I.C.I. die Umwandlung auch von Äthylen in hochmolekulares Polyäthylen von echtem Kunststoffcharakter.

I. Das I.C.I.-Hochdruck-Verfahren

Kennzeichnend für das bisherige technische Verfahren ist der hohe Druck von 1000–2000 atm, der angewandt werden muß, und die Anregung des hochkomprimierten Äthylens zur Polymerisation durch geringe, sehr genau einzustellende Sauerstoff-Spuren bei einer Arbeitstemperatur von ca. 200 °C.

Die Polymerisation läuft bis zum Verbrauch des Erregers und hört dann auf. Der Umsatz bei einmaligem Durchgang ist dementsprechend begrenzt. Es gilt der Zusammenhang: Geringer O-Gehalt — niedriger Umsatz — hohes Molgewicht der Polymeren. Höherer O-Gehalt — höherer Umsatz — niedrigeres Molgewicht. Der Sauerstoff-Gehalt läßt sich nicht über eine bestimmte Grenze (ca. 0,2%) steigern. Darüber hinaus ist die Polymerisations-Wärme nicht mehr zu bändigen, und es kommt zu explosionsartigen Selbstzersetzungen des Äthylens unter Kohlenstoff-Abscheidung. Authentische Zahlen über den Umsatz sind uns nicht bekannt. Man hört von 20% und wohl auch mehr, was ein Arbeiten mit Kreislaufäthylen nötig macht.

Das Äthylen, das nach der Reaktion Oxydationsprodukte enthält, muß jeweils vor der Rückführung in die Polymerisation gereinigt werden, wenn man es nicht vorzieht, den nicht polymerisierten Anteil für andere Zwecke zu verwenden, wie dies z. B. die Union Carbide and Carbon Corp. in USA getan hat. Das ist allerdings wegen der Kopplung der Produktion von Stoffen mit ganz verschiedenem Markt

nicht unbegrenzt möglich, so daß man bei Großproduktion auf das Kreislaufverfahren angewiesen bleibt.

Die Molekulargewichte der technischen Polyäthylen liegen etwa in den Grenzen von 10000–20000 einerseits, 50000 andererseits. Höhere Molgewichte scheinen möglich zu sein, doch sind sie nur bei so kleinem Umsatz zu erhalten, daß eine Fabrikation nach dem normalen Hochdruckverfahren unwirtschaftlich wird.

Die Polyäthylen-Erzeugung während des Krieges war gering. Das Produkt wurde wegen seiner überragenden elektrischen Eigenschaften für militärische Spezialzwecke restlos verbraucht. Nach dem Krieg stieg die Produktion an, und wenn alle zur Zeit laufenden Projekte verwirklicht sind, wird der Kunststoff voraussichtlich den Welt-Markt überschwemmen.

II. Das Mülheimer Normaldruck-Verfahren

Die Notwendigkeit des Arbeitens bei sehr hohem Druck galt lange Zeit als ein Dogma. Seit 1–1½ Jahren ist bekannt geworden, daß dieses Dogma durch Arbeiten des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung erschüttert worden ist¹⁾. Wir können heute mit großer Geschwindigkeit Äthylen von Normaldruck oder auch von Drukken oder Partialdrucken von Bruchteilen einer Atmosphäre und bei vollständigem Umsatz zu einem echten Kunststoff polymerisieren. Die Reaktion kann im offenen Reagensglas in wenigen Minuten demonstriert werden. Dabei läßt sich das Molekulargewicht zwischen etwa 10000 und etwa 3000000, also viel stärker als es bisher möglich war, variieren.

Unsere neuen Erkenntnisse haben sehr rasch Eingang in die Praxis gefunden. Verschiedene deutsche und auch amerikanische Firmen haben es in erstaunlich kurzer Zeit verstanden, den Sprung vom Laboratorium in die Technik zu verwirklichen. Das haben Ausstellungen des neuen Polyäthylen in Hannover, Frankfurt, wie auch in New York und anderen amerikanischen Städten, bewiesen.

*) Die Namen meiner Mitarbeiter sind in der Reihenfolge ihrer Mitarbeit an den Arbeiten genannt.

K. Ziegler.

¹⁾ Vgl. K. Ziegler u. Mitarbb., diese Ztschr. 67, 426 [1955].

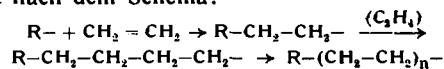
Hieraus hat sich von selbst ein Zustand entwickelt, bei dem die Erfinder in vielem, was die Anwendungstechnik berührt, schon wieder bei den Lizenznehmern lernen können, und — da dieser Beitrag nur eigenes bringen will — ergibt es sich von selbst, daß er im wesentlichen auf die mit dem neuen Polymerisations-Verfahren selbst zusammenhängenden Fragen beschränkt bleibt. Zunächst sei dargelegt, wie wir überhaupt zur Entdeckung unseres „Normaldruck-Polyäthylen-Verfahrens“ gekommen sind. Diese Entdeckungsgeschichte ist für sich schon interessant und verdient es, festgehalten zu werden.

III. Polyäthylen durch Aluminium-organische Synthese?

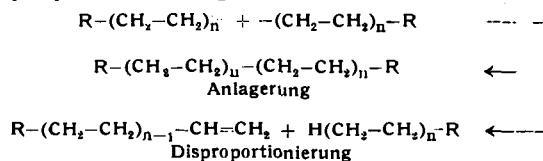
Die Aussicht, Polyäthylen anders als bis dahin üblich herstellen zu können, schien sich im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung zum ersten Male vor etwa 6 Jahren zu bieten, als K. Ziegler und H. G. Gellert³⁾ die Addition von Aluminiumalkylen an Äthylen fanden.

$C_2H_5\text{-al} + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-al} \rightarrow C_2H_5-(CH_2-CH_2)_n\text{-al}$
Diese von uns „Wachstumsreaktion“ genannte stufenweise metallorganische Synthese sollte tatsächlich, wenn es keine Komplikationen gäbe, auch bei niederen Drucken zu einem hochmolekularen Polyäthylen führen können.

Warum ist beim I.C.I.-Prozeß der hohe Äthylen-Druck notwendig? Man hat vielfach davon gesprochen, das Äthylen polymerisiere eben schwer und müsse durch eine hohe Polymerisations-Temperatur und hohen Druck „aktiviert“ werden. All das ist sicher falsch. Die Hochdruck-Polymerisation ist als eine Radikalkettenreaktion erkannt, d. h. sie verläuft nach dem Schema:



Das durchschnittliche Molekulargewicht ergibt sich aus der Konkurrenz der Wachstumsschritte und der sog. Abbruchreaktion. Bei einer Radikalkette besteht diese in der gegenseitigen Vernichtung zweier Radikale der wachsenden Kette, sei es durch Anlagerung, sei es durch Disproportionierung.



Nur durch hohe Konzentration an Äthylen läßt es sich hier erreichen, daß eine genügende Zahl von Wachstumsschritten abläuft, ehe das Molekül durch gegenseitige Vernichtung zweier aktiver Zentren abstirbt.

Bei der üblichen Polymerisationserregung durch etwas Sauerstoff muß sich zunächst aus Äthylen und Sauerstoff irgendein — unbekanntes — Peroxyd bilden, das dann beim sofort anschließenden Zerfall die Startradikale liefert. Offenbar findet diese Primärreaktion zwischen Äthylen und Sauerstoff erst bei über 150 °C schnell genug statt, was nicht verwunderlich ist, aber nichts mit einer abnorm geringen Polymerisationsfähigkeit des Äthylens zu tun hat. Die Eigenschaften des Äthylens als Gas lassen nun eine ausreichende Erhöhung der Konzentration bei 200 °C nur durch das Hilfsmittel des hohen Druckes zu. Das ist das ganze Geheimnis.

Um es nochmals zu sagen: Der hohe Druck des I.C.I.-Verfahrens wird also durch folgende zwei Momente bestimmt:

1.) Durch die Tatsache, daß sich die reaktionsfähigen Zentren gegenseitig vernichten können, daher ist die hohe Äthylen-Konzentration nötig.

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 323 [1952]; Brennstoff-Chem. 33, 193 [1952].

2.) Durch die Anregung mittels Sauerstoff, die nur bei ziemlich hoher Temperatur möglich ist. Daher kann die hohe Konzentration nur durch hohen Druck erzeugt werden.

Daß dies so ist, ersieht man sehr schön aus einem brit. Patent⁴⁾ der DuPont-Gesellschaft. In diesem wird flüssiges Äthylen unterhalb der kritischen Temperatur von +9 °C durch Radikale zur Polymerisation angeregt, die aus durch Schwermetalle aktivierten, Peroxyde enthaltenden Redoxsystemen entwickelt werden. Unter diesen Bedingungen ist die Polymerisation bei einer Temperatur um 0 °C und bei Drucken unter 100 atm ohne weiteres möglich. Auch die Möglichkeit der Erregung der Polymerisation durch labile Azo-Verbindungen⁴⁾ zwischen ca. 20 und 80 °C in gelöstem Äthylen bei einigen 100 atm beweist die Richtigkeit der Vorstellung.

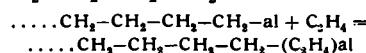
Bei dem „metallorganischen“ Mechanismus unserer 1949 gefundenen „Wachstumsreaktion“ ist eine Desaktivierung durch gegenseitige Reaktion von



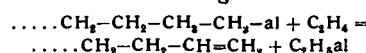
ausgeschlossen. Es sollte daher das aktive Molekülende beliebig lange am Leben bleiben. Es hat dann Zeit, zu warten, bis ein Äthylen nach dem anderen herangekommen ist. Das wird zwar bei niedrigem Druck wegen der verringerten Konzentration länger dauern als bei höherem. Das Molekulargewicht sollte schließlich aber allein durch das Verhältnis der Mole von Äthylen und Aluminiumalkyl bedingt sein. Hier sollte also vom Wachstumsmechanismus her die Polymerisation schon bei relativ niedrigen Drucken gehen.

Ließe man auf 1 $C_2H_5\text{-al}$ in dieser Weise 1000 Moleküle Äthylen einwirken und zersetze dann mit Wasser, so müßte man ein langkettiges Paraffin vom Molgewicht 28000, d. h. ein echtes „Polyäthylen“ erhalten.

Diese einfache Überlegung hat sich nicht verwirklichen lassen: Wenn auch die reaktionsfähigen Aluminium-organischen Enden der wachsenden Kette nicht in der Lage sind, sich gegenseitig zu inaktivieren, so können sie doch, wie sich zeigte, und was viel schlimmer ist, durch eine Nebenreaktion mit dem Äthylen selbst inaktiv werden: $\dots \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-al}$ kann nicht nur gemäß:



wachsen, sondern es kann auch gemäß:



sein al einfach verlieren, wobei neben einem langkettigen Olefin Aluminiumäthyl zurückgebildet wird. Diese sog. „Verdrängungsreaktion“ ist für die Reaktion zwischen Aluminiumalkylen und Äthylen bei hohen Temperaturen — bis 200 °C — charakteristisch und führt hier zur katalytischen Bildung von Olefinen. Aber auch bei 100 °C kommt auf etwa 100 Wachstumsschritte eine Verdrängung, d. h. statt eines Moleküls $C_2H_5(C_2H_4)_{1000}\text{-al}$ bekommen wir 10 Mole $C_2H_5-(C_2H_4)_{99}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2 + 1 \text{ Mol } C_2H_5\text{-al}$ und das Molekulargewicht bleibt bei etwa 2500—3000 stecken. Es handelt sich um den dem Polymerisationschemiker wohlbekannten Fall der Polymerisation bei gleichzeitiger Übertragungsreaktion („chain transfer“). Bei einer geringen Zahl addierter Äthylene merkt man hiervon nicht viel. Es erscheinen dann einfach wenige Prozente Olefin dem Aluminiumalkyl beigemischt.

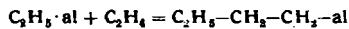
Als wir dies erkannt hatten, schien das „Polyäthylen-Problem“ für uns erledigt, denn wir sahen keinerlei Möglichkeiten, wie wir diese grundsätzliche Schwierigkeit vielleicht würden überwinden können.

³⁾ E. P. 682420. ⁴⁾ U.S.P. 2471959. (Erf. M. Hunt). — K. Ziegler, Brennstoff-Chem. 30, 181 [1949].

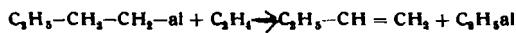
IV. Eine rätselhafte Spurenkatalyse: Butylen aus Äthylen

Da machte um die Jahreswende 1952 auf 1953 Herr Holzkamp im Rahmen seiner Dr.-Arbeit eine sehr auffällige Beobachtung. Aus einer Problemstellung heraus, die hier nicht interessiert, wiederholte er einen Versuch, den wir in den Jahren vorher dutzende Male mit stets gleichem Ergebnis ausgeführt hatten, und den wir genau zu kennen glaubten: Den Aufbau von Aluminiumhexyl, -octyl und dergl. durch Erhitzen von Aluminiumtriäthyl mit Äthylen von etwa 100 atm im Autoklaven auf 100 °C. Er bekam plötzlich keine höheren Aluminiumalkyle mehr, sondern quantitativ Butylen-(I) neben unverändertem Aluminiumtriäthyl. Das heißt das Aluminiumtriäthyl hatte bei 100 °C als reiner Dimerisationskatalysator für Äthylen gewirkt, was wir sonst, aber weit weniger vollkommen, erst bei 70 °C höheren Temperaturen beobachtet und bei 100 °C für völlig unmöglich gehalten hatten.

Was geschehen war, ließ sich im Prinzip leicht verstehen. Offenbar hatte sich zunächst noch ganz normal der Vorgang:



abgespielt. Dann aber hatte sich das gebildete Aluminiumbutyl quantitativ mit Äthylen im Sinne der Ihnen oben schon vorgestellten „Verdrängungsreaktion“ gemäß



umgesetzt. Der überraschende, neue Effekt kam dann offenbar dadurch zustande, daß sich — was wir bis dahin nicht gewußt hatten — die Verdrängungsreaktion ungemein stark katalytisch beschleunigen läßt, und daß in das fragile Experiment ein uns unbekannter, aber offenbar äußerst wirksamer Spurenkatalysator der Verdrängung hineingeraten war.

Hiermit schienen sich im Sinne des Satzes: „Les extrèmes se touchent“ Lösungen für die Probleme der Polymerisation zum kleinstmöglichen Polymeren, dem Butylen, als auch zum größtmöglichen Polymeren, dem echten „Polyäthylen“, aus einer neuen Erkenntnis heraus anzubahnen. Wenn es nämlich gelang, die Natur des neuen Spurenkatalysators aufzuklären und den Effekt zu beherrschen, so könnten wir offenbar Äthylen unter milden Bedingungen glatt in Buten verwandeln, und nach einer solchen Möglichkeit suchten wir damals auch sehr. Wir mußten es andererseits aber auch für möglich halten, daß Spurenkatalysatoren für die Verdrängungsreaktion schon bei unseren ersten Versuchen zur Herstellung eines Polyäthylen ein Unwesen getrieben hatten. Gelang es, sie auszuschalten, so würde vielleicht die störende Kettenübertragung ausbleiben und wirklich ein Verhältnis 1:1000 von al: C_4H_9 im Polymeren selbst zu erzielen sein.

Der Grundsatz: „Les extrèmes se touchent“ hat sich in der Tat bewahrheitet. Die Holzkampsche Beobachtung führte zur einwandfreien Lösung des Problems „Butylen“ aus Äthylen und sie brachte wirklich auch die Wende für das Polyäthylen, dies allerdings in einem ganz anderen Sinn, als oben dargelegt.

V. Die Aufklärung: Entdeckung des „Nickeleffektes“

Es folgte eine etwas aufregende Suche nach dem Kokatalysator, deren Einzelheiten hier übergegangen werden können. Die Lösung war sehr einfach: Es handelt sich um eine winzige Spur von kolloidalem Nickel. In dem Autoklaven war früher hydriert worden, in Haarrissen war Nickel zurückgeblieben. Beim Reinigen mit HNO_3 und anschließend einem Phosphat-haltigen Waschmittel hatte sich etwas schwer lösliches Nickelphosphat gebildet, und dieses war dann durch Aluminiumtriäthyl reduziert worden. Dérart aktivierte Aluminiumalkyle hatten nur eine ganz leichte, häufig kaum wahrnehmbare Gelbfärbung, führten aber bereits quantitativ zu Buten statt zu höheren Aluminiumalkylen — ein Zeichen für die ungeheure Aktivität der

Metallspur. Bei dieser Sachlage mag es verzeihlich erscheinen, daß wir Wochen brauchten, bis wir hinter das Geheimnis kamen.

Die Auswirkung dieser Entdeckung auf die gelenkte Polymerisation des Äthylen zu Buten und höheren α -Olefinen ist bereits bekannt gegeben⁶⁾. Dabei sind die Möglichkeiten der absichtlichen Zugabe von Nickel ausgenutzt worden.

Für das Polyäthylen erhofften wir umgekehrt von der Ausschaltung einer jeden Spur eines derartigen Kokatalysators den entscheidenden Erfolg. In dem Zusammenhang mußte eine systematische Untersuchung Interesse bieten, welche Stoffe überhaupt ähnlich dem Nickel wirkten und als Spuren-Kokatalysatoren für die Verdrängung in Betracht kamen. Bei dieser Untersuchung machten wir dann Beobachtungen, welche sehr rasch den eben entwickelten Plan, Polyäthylen zu erzeugen, gegenstandslos werden ließen.

VI. Durchmusterung des Perioden-Systems: Entdeckung der metallorganischen Mischkatalysatoren für die Polymerisation

Das hochaktive kolloidale Nickel stellt man im Aluminiumtriäthyl sehr einfach durch Zugabe eines Nickelsalzes zum Aluminiumalkyl her. Wir formulieren die Umsetzung, die am Beispiel der entsprechenden Reaktionen von Grignard-Verbindungen durch Schlenk und Weichsfelder schon vor 30 Jahren bekannt geworden ist, für Nickelchlorid, obwohl sie am besten mit Nickel-acetylacetonat geht:



Wir begannen hiernach, systematisch kleine Mengen, d. h. Promille, verschiedener Schwermetallsalze dem Aluminiumtriäthyl zuzusetzen und zu prüfen, ob solche Mischungen aus Äthylen bei 100 °C schon Butylen machen oder nicht. Die ersten derartigen Versuche hat noch Herr Holzkamp unternommen. Sie wurden als — wie wir glaubten — reine Routinearbeit von Herrn Breil im Rahmen einer Diplomarbeit fortgesetzt. Herr Holzkamp wurde an das wichtiger erscheinende Problem angesetzt, den „Nickel-Effekt“ zur Verwirklichung der gelenkten Polymerisation des Äthylen zu Hexen, Octen etc. auszunutzen. Er hat das dann auch mit bestem Erfolg getan⁶⁾.

Aber noch während der letzten Versuche, die Herr Holzkamp selbst ausführte, erhielten wir eine kleine Vorwarnung, daß wir wiederum vor einer neuen Erkenntnis standen: In einem ersten Experiment mit einer Spur Chromacetylacetonat stellte Herr Holzkamp eine schwache, dem Nickel analoge Wirkung fest, was nicht sehr interessant war. Bei Wiederholung des Versuchs dagegen befanden sich in dem sonst flüssigen Reaktionsprodukt gewisse Mengen eines festen weißen Niederschlags, unzweifelhaft ein Polyäthylen. Wäre dies schon im ersten Versuch beobachtet worden, so hätte der Arbeitsleiter vermutlich aufgemerkt und Herrn Holzkamp unter Zurückstellung der anderen Pläne dieser Erscheinung nachgehen lassen. So aber schien es im vorgerückten Stadium der Doktor-Arbeit Herrn Holzkamp nicht gut zumutbar, zum zweiten Male einem Widerspruch zwischen den Resultaten zweier gleichartiger Experimente nachzugehen. Hierbei standen wir auch unter dem Eindruck der allgemeinen Erfahrung, daß wir häufig im Zuge unserer Arbeiten an den Wänden der Autoklaven etwas Polyäthylen beobachtet hatten, ohne zu wissen, wie es entstanden war.

In dieser Situation begann Herr Breil mit der systematischen Durchmusterung des Periodensystems, die nach

⁶⁾ Vgl. Brennstoff-Chem. 35, 321 [1954].

einem Anfang ohne besondere Ereignisse ganz plötzlich im Laufe weniger dramatischer Tage, ja fast Stunden, zur Entdeckung des neuen Polyäthylen-Prozesses führte.

Herr Breil versetzte Aluminiumtriäthyl mit etwa 1 Pro-mille Schwermetallverbindung, füllte die Mischung in einen Autoklaven, preßte 100–150 atm Äthylen auf, schüttelte und erwärme auf 100–110 °C und stellte nach Abfall des Druckes fest, ob und wieviel Buten-(1) entstanden war. Er fand, daß eine wirklich beachtenswerte „Kokatalyse“ der Verdrängung außer bei Nickel nur noch beim Kobalt und Platin auftrat. Eisen und die übrigen Metalle der 8. Gruppe waren praktisch wirkungslos, ebenso Kupfer, Silber und Gold. Dann machte Herr Breil einen Versuch mit Zirkon-acetylacetonat als Zusatz und erhielt einen völlig anderen Reaktionsverlauf: Beim Öffnen erwies sich der Autoklav als völlig mit einer festen weißen Masse von Polyäthylen angefüllt. Es bedurfte dann keiner großen Mühe mehr, um zu zeigen, daß ähnliches mit Kombinationen von Aluminiumalkylen und Verbindungen aller Übergangselemente der 4., 5. und 6. Gruppe einschließlich Thorium und Uran möglich ist, und es zeigte sich später, daß unter bestimmten Bedingungen auch mit einer Reihe anderer Metalle, insbesondere auch Eisen, polymerisationsaktive Katalysatoren gewonnen werden konnten. Die wirksamsten Katalysatoren waren auf Basis von Titan-Verbindungen aufzubauen. Dabei kamen wir sehr bald zu folgender Erkenntnis:

Polymerisationsaktive Katalysatoren entstehen in der Regel nicht, wenn die Reaktion von Schwermetall-Verbindung und Aluminiumalkyl, wie etwa bei NiCl_2 oder FeCl_3 oder AgCl usw., zum freien, meistens kolloidal verteilten Metall selbst führt. Derartige Metalle können die Verdrängung katalysieren, also Kokatalysatoren der Bildung von Butylen aus Äthylen (Ni, Co, Pt) oder ganz inaktiv sein.

Im Falle der Bildung der Polymerisationskatalysatoren führt die Reaktion jedenfalls nicht zu den Metallen. Dieser im negativen Sinne sicheren Aussage sei hier keine entsprechende im positiven Sinne sichere entgegengesetzt, was wirklich passiert. Wir kommen darauf noch zurück.

Die kokatalytische Wirkung der freien Metalle, von der wir ausgingen, ist schon bei Bruchteilen von Promille in voller Stärke zu beobachten. Daher sind auch unsere ersten polymerisationsaktiven Kombinationen zunächst mit sehr wenig Metall-Verbindung hergestellt worden. Unter diesen Bedingungen tritt der Effekt häufig nicht unbedingt sicher auf: Der Widerspruch bei den Holzkampschen Versuchen mit Chrom erklärte sich daraus zwangslös. Bei den polymerisationsaktiven Kombinationen muß man zur Sicherstellung der vollen Wirkung wesentlich mehr Schwermetallverbindung im Verhältnis zum Aluminiumalkyl nehmen. Dafür kann man die absolute Menge des Aluminiumalkyls ganz erheblich herabsetzen. Unsere aktivsten Katalysatoren dürften heute alles in allem maximal 1% der zu erzeugenden Polyäthylen-Menge ausmachen. Natürlich hängt das auch von der besonderen Kombination ab.

VII. Die Entwicklung des Normaldruck-Verfahrens

Von den Versuchen mit konzentrierten, aber durch Zusätze modifizierten Aluminiumalkylen, wie sie für die Überprüfung der Kokatalyse der Verdrängungsreaktion zweckmäßig war, kamen wir sehr bald zum Arbeiten bei Gegenwart von Lösungsmitteln. In diesen fällt das Polyäthylen in Pulverform, aber gut filtrierbar aus und kann sehr leicht isoliert werden.

In Anbetracht der offenbar möglichen großen Bedeutung unserer Beobachtungen erschien es nicht angängig, die Untersuchung ausschließlich im Rahmen einer einzelnen Diplomarbeit weiterzubearbeiten⁶⁾.

Die Arbeit wurde zunächst so geteilt, daß Herr Breil mehr die wissenschaftliche Seite der Sache weiter verfolgte, während Herr Dr. Martin, der als nächster hinzukam, die Bearbeitung der mehr technisch interessierenden Fragen übernahm. Seine Versuche führten wenige Tage nach ihrem Beginn zu der Erkenntnis, daß bei bestimmten hochaktiven Katalysatortypen, insbesondere den Titanhaltigen, die Polymerisation schon bei ungewöhnlich niedrigem Druck möglich ist. Schon als wir erstmals mit 10–20 atm arbeiteten, erschien uns das als ein großer Erfolg, und als wir — mehr aus Pflichtbewußtsein, denn in sicherem Glauben an ein gutes Gelingen — schließlich begannen, bei Normaldruck zu polymerisieren, wollten wir zunächst unseren Augen nicht trauen, als wir sahen, daß das tatsächlich auch ging! Wir haben dann später häufig unsere Freude gehabt bei der Beobachtung der Gesichter von Besuchern, wenn wir ihnen unsere Normaldruckpolymerisation vorführten, denn unsere Versuche sahen bald wie folgt aus (vgl. Bild 1).

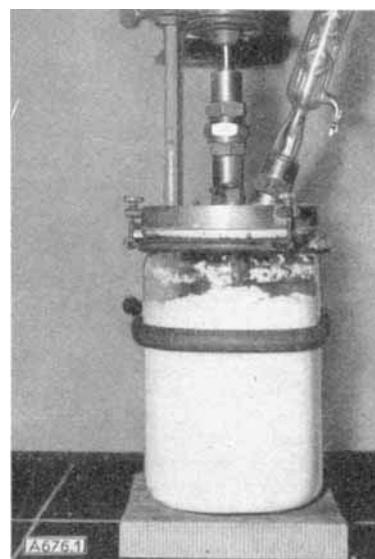


Bild 1
Normaldruckpolymerisation von Äthylen. Endzustand nach Oxydation des Katalysators und Zusatz eines Alkohols

In einem großen 5-l-Weckglas röhren wir 2 l einer Lösung bzw. Suspension unseres Katalysators in einem geeigneten Medium, vorzüglich Aliphatin (*Fischer-Tropsch-Dieselöl*) und leiten Äthylen bei Zimmertemperatur ein. Sofort steigt die Temperatur an, und wenige Minuten nach Beginn kann man schon die gebildeten Flocken von Polyäthylen sehen. Hat die Temperatur 70 °C erreicht, so kühlen wir durch Aufblasen von Luft. Die Absorptionsgeschwindigkeit erreicht leicht 200 l Äthylen pro Stunde

⁶⁾ Die notwendige Teilung des Gebiets und Abtrennung gewisser Entwicklungen ist für Herrn Breil, aus dessen Beobachtungen uns zuerst eine Ahnung vom vollen Umfang des Neulands offenbar wurde, sicher ebenso schmerlich gewesen wie für Herrn Holzkamp die Erkenntnis, daß die vollste und reifste Frucht seiner „Erschließung des Gebiets der „metallorganischen Mischkatalysatoren“ ihm durch die vorhin geschilderte Entscheidung nicht mehr unmittelbar selbst zugefallen war. Beide Herren haben sich dem Gebot der Stunde nicht verschlossen und in mustergültiger Disziplin und unter Zurückstellung eigener verständlicher Wünsche sich in den Dienst einer kameradschaftlichen Gruppenarbeit gestellt, die zwingend notwendig wurde. Ich möchte die vorbildliche Haltung der beiden Herren wie auch aller anderen, die damit hinzukamen, hier nochmals besonders herausstellen und damit freudig einer Dankspflicht genügen. K. Ziegler.

und Liter Lösung, in unserem Falle also etwa 400 l/h. Alles wird absorbiert, es tritt praktisch nichts aus. Das Gemisch wird dicker und dicker, nach $1-1\frac{1}{2}$ h ist es nicht mehr umrührbar. Die jetzt je nach dem besonderen Katalysatortyp grau bis braun gefärbte breiige Suspension wird bei Luftzutritt schneeweiss. Sie wird zweckmäßig mit einem trockenen Alkohol behandelt und verliert dann praktisch die gesamten anorganischen Bestandteile. Offenbar bilden sich dabei Aluminiumalkoholate und Titansäureester, die beide gut löslich sind. Aschengehalte des schließlich abfiltrierten und getrockneten Polyäthylen von 0,01% sind ohne Schwierigkeit erhältlich.

Der eben beschriebene Versuch liefert rd. 400 g Polyäthylen und läßt sich ohne weiteres ins Große übertragen. Der erste technische Ansatz der Ruhrchemie mit dem Vergrößerungsfaktor 1000 lief sofort richtig analog dem Laboratoriumsversuch. Mühe macht bei solchen Großansätzen manchmal die Wärmeabfuhr. Es kann sich deshalb empfehlen, bei Drucken oder Partialdrucken von weit unter 1 atm Äthylen zu arbeiten.

VIII. Das neue Polyäthylen

Die Entdeckung des neuen Polyäthylen-Prozesses geschah in einem Institut, das über keinerlei Einrichtungen zur Untersuchung und Prüfung von Kunststoffen verfügte. Auch heute hat sich das noch nicht geändert, da wir mit typischen Kunststoff- und anderen anwendungstechnischen Versuchen doch stets gegenüber den vielfältigen Erfahrungen unserer Lizenznehmer ins Hintertreffen geraten würden. Aber schon die ersten noch ganz primitiven eigenen Versuche zeigten, daß wir ein Material von ganz besonderen Eigenschaften in Händen hatten. Zum Herstellen der ersten Folien aus unserem Pulver benutzten wir zwei mit freier Flamme heiß gemachte Stahlplatten in einer alten hydraulischen Presse. Massive Formkörper stellten wir durch Zusammendrücken unseres Pulvers in einem erhitzten Stahlrohr mit einem heißen Stahlstempel in einer ähnlichen Presse her. Schon hierbei fiel uns die notwendige hohe Verarbeitungstemperatur bis zu 170 °C auf. Den so erhaltenen massiven Zylinder bohrten wir zum Rohr aus und stellten einen Drucktest an. Das Resultat gibt Bild 2 wieder. Das Rohr mit einer Wandstärke von 5 mm

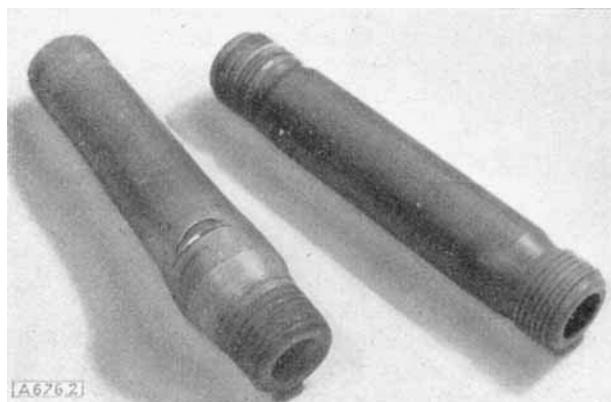


Bild 2

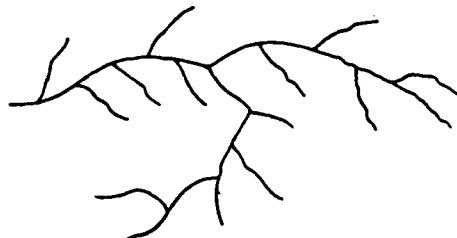
Erste Proberöhren aus Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen. 13 mm Ø licht, 5 mm Wand. Das linke Rohr zeigte Bruch bei 180 atm.

bei 13 mm lichter Weite hielt 180 atm aus, ehe es barst — eine Festigkeit, ungewöhnlich für ein Kunststoffrohr. Die Eigenschaften erinnerten stark an die der Superpolyamide, auch das Aussehen. Dem entsprach auch das Verhalten des Stoffes bei Reißversuchen. Schnitten wir aus

unseren runden Folien, die wir bis etwa 10 cm Durchmesser herstellen konnten, diametral 5 mm breite Streifen aus, so ließen sich diese genau wie ein Nylon- oder Perlon-Band auf die 4–5fache Länge strecken. Das so hergestellte erste gereckte Band aus den ersten 10 Tagen der ganzen Entwicklung hat bisher freihändig noch niemand zerreißen können. Die Reißfestigkeit des gereckten Materials lag bei 25 kg/mm² und erreichte damit schon 40% hochwertiger Superpolyamid-Fasern: Vom Polyäthylen war bis dahin etwas entfernt Vergleichbares u. W. nicht bekannt.

Wir kamen dann aber auch bald dahinter, worauf die Unterschiede zwischen dem herkömmlichen und unserem Polyäthylen beruhen.

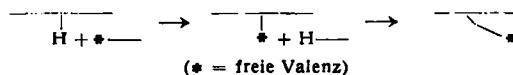
Hochdruck-Polyäthylen hat eine Art Feder- oder Zweigförmige Struktur:



A 676.3

Bild 3
Hochdruck-Polyäthylen. Schema des Aufbaues

Es hängt damit zusammen, daß freie Radikale aus der Umgebung Wasserstoffatome an sich reißen können. Dadurch stirbt die wachsende Kette ab, aber da, wo das H-Atom abgeschlagen wurde, ist dann ein neues Radikal entstanden, das eine neue Kette herauswachsen läßt, bis auch dieses wieder abstirbt.



Hierdurch wird die Zahl der vorhandenen Methyl-Gruppen sehr viel größer als in einer ausschließlich geraden Kette gleicher C-Zahl. Diese Methyl-Gruppen kann man im Infrarot-Spektrum erkennen. Sie geben Anlaß zur Ausbildung einer sehr charakteristischen Absorptionsbande. Betrachtet man das Infrarot-Spektrum⁷⁾ unseres Polyäthylen, so erscheint es auf den ersten Blick dem des Hochdruck-Polyäthylen sehr ähnlich (vgl. Bild 4), bis auf eine kleine Abweichung zwischen 1325 und 1400 cm⁻¹ (7,15 u. 7,55 μ). Die hier auftretende (in Bild 5 nochmals vergrößert wiedergegebene) Bande hat nicht drei, sondern nur zwei Spitzen. Die dritte, die Methyl-Spitze, fehlt! Das heißt, unser Polyäthylen ist ein unverzweigtes, praktisch ausschließlich geradliniges Makromolekül. Die besonderen Eigenschaften müssen mit der besonderen Länge dieses Moleküls zusammenhängen.

Wir kommen damit zur Frage des Molekulargewichts. Als wir unseren neuen Stoff entdeckten, konnten wir noch nicht einmal eine Viscosität bei hohen Temperaturen bestimmen. Wir tappten bezüglich des Molekulargewichts im Dunkeln, wenn wir auch sicher waren, weit außerhalb des Bereichs des Hochdruck-Polyäthylen zu sein. Später haben wir Viscositätsmessungen gemacht, und wir wissen heute, daß unsere ersten Produkte Molekulargewichte von ca. 300000 gehabt haben mögen. Der Wahrheitsgehalt solcher Aussagen ist beschränkt: Wir bezogen uns auf die

⁷⁾ Die Infrarot-Aufnahmen verdanken wir Dr. Ernst Hoffmann, M. P. I. für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr.

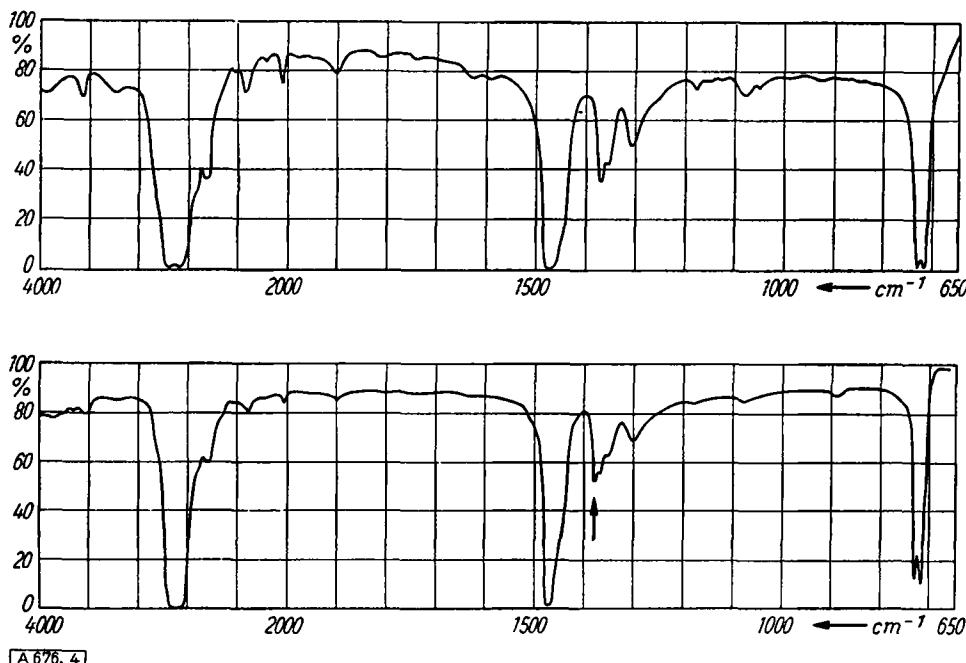


Bild 4. Infrarotabsorption von Polyäthylenen. Oben: Normaldruck-Polyäthylen, unten: I. C. I.-Hochdruck-Polyäthylen

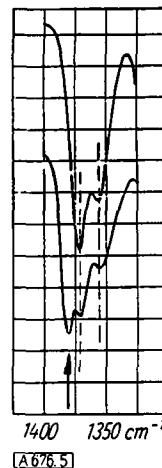


Bild 5

Infrarotabsorption von Polyäthylenen. Bereich zwischen 1400 und 1350 cm⁻¹ aus Bild 4 vergrößert.

Oben: Normaldruck-Polyäthylen,
unten: I. C. I.-Hochdruck-Polyäthylen

Viscosität eines Standard-Hochdruck-Polyäthylens. Benutzt man in der üblichen auf Staudinger zurückgehenden und von anderen modifizierten Formel die für Hochdruck-Polyäthylen gültige Konstante und rechnet rein konventionell, so ergeben sich die Werte, mit denen wir operieren. Ein solches Verfahren ist bei der offensichtlichen Verschiedenheit im Bau angreifbar.

Zudem ist, wie wir heute wissen, die Verteilung der verschiedenen Molgrößen meist nicht sehr scharf. Lichtstreuungsmessungen, die von unserem Polyäthylen kürzlich in USA ausgeführt worden sind, haben gezeigt, daß unsere Größenordnungen ungefähr stimmen, aber eine Multiplikation unserer Zahlen mit etwa 2 wahrscheinlich nötig ist.

Die Ähnlichkeit eines sehr langen Polyäthylen-Moleküls (bei $M = 300000$) mit einem Superpolyamid-Molekül von durchschnittlich $1/10 - 1/20$ der Länge beruht offenbar darauf, daß eine sehr große Zahl schwacher (*van der Waalscher*) zwischenmolekularer Kräfte (zwischen den CH_2 -Gruppen verschiedener Polyäthylen-Ketten) ähnlich wirken wie eine beschränkte Zahl wesentlich stärkerer $-\text{C}=\text{O} \dots \text{NH}$ -Bindungen.

IX. Die Variation des Molekulargewichts

Die geschilderten Versuche hatten uns zwar gezeigt, daß wir ein interessantes neuartiges Material in Händen hatten. Sie riefen aber bei den Kunststoff-Sachverständigen bald Bedenken hervor, weil sich unsere Produkte auf den normalen Maschinen nicht ohne weiteres verarbeiten ließen. Daher wurde die Frage der Beeinflussung des Molekulargewichts durch Variation der Polymerisationsbedingungen für einige Zeit zum Problem Nr. 1. Herr Dr. Martin hat sich dieser Sache angenommen und nach einer gewissen Zeit auch eine sehr einfache Lösung gefunden⁸⁾.

⁸⁾ Herr Dr. Martin verdankt seinen Erfolg einer sehr sorgfältigen Studie mit vielen Einzelversuchen, und aus dieser Zeit stammt der lustige, auf einer Institutsfeier Herrn Dr. Martin gewidmete Vers:

„Sein idealer Lebenszweck
ist Polythen im Glase Weck“.

Die I.C.I. möge es verzeihen, daß ihr geschütztes Warenzeichen hier auf Mülheimer Polyäthylen bezogen wird, aber anders hätte es keinen richtigen Vers gegeben! Es soll nicht wieder vorkommen.

Kleine Modifikationen im Kontakt bringen das Kunststück fertig. Der Prozeß ist stets derselbe, auch Raum-Zeit-Ausbeute und Umwandlungsgrad des Äthylens (100%) bleiben unbeeinflußt.

Heute beherrschen wir die Einstellung der Mol-Gewichte bis herunter auf etwa 10000 und herauf bis zu 2–3 Millionen. Nach den erwähnten ersten Lichtstreuungsversuchen ist das eher noch zu erhöhen. Die Technik, die sich inzwischen, wie bekannt, unserer Dinge angenommen hat, bevorzugt fast ohne Ausnahme das Gebiet zwischen 50000 und 100000. Ein Lizenznehmer hat sich das dankenswerte Ziel gesetzt, gerade die höchstmolekularen Sorten zuerst zu entwickeln. Die 50–100000-Typen lassen sich auf den normalen Maschinen verarbeiten, übertreffen aber bereits in vielen technisch wichtigen Eigenschaften, wie Festigkeit, Erweichungspunkt, Beständigkeit gegen Lösungsmittel u. ä. das Hochdruck-Polyäthylen beträchtlich.

Die Prospekte der Firmen, die das Mülheimer Polyäthylen herausbringen oder herausbringen werden, geben über all diese umfassende Auskunft (vgl. auch den nachfolgenden Aufsatz von E. Grams und E. Gaube).

X. Ein Weniges zur Theorie der neuen Polymerisation

Manche interessante Fragen wie diejenigen nach der Natur der Katalysatoren und nach dem Mechanismus der Polymerisation konnten diesmal noch nicht behandelt werden, nur zweierlei sei kurz angedeutet.

Bei den durch eine Spur Nickel modifizierten Aluminiumtriäthyl-Katalysatoren, von denen wir ausgingen, die ausschließlich zu α -Butylen führen, ist die dominierende Wirkung diejenige des Aluminiumtriäthyls selbst. Die Versuchsbedingungen – etwa 100 °C, 50–100 atm – sind jene, bei denen Aluminiumtriäthyl ohne Nickel sich mit Äthylen zu höheren Aluminiumalkylen aufbaut. Mit einer atm Druck und bei 50–70 °C würde mit diesem Katalysator erst in Wochen oder Monaten aus Äthylen etwas Butylen werden.

Die Kombination Aluminiumtriäthyl-Titanetetrachlorid macht bei einem Äthylen-Druck von 1 atm mit einer um viele Zehnerpotenzen höheren Geschwindigkeit Polyäthylen.

Diäthylaluminiumchlorid — $(C_2H_5)_2AlCl$ — addiert Äthylen bei 100 °C und 100 atm überhaupt nicht. In Kombination mit Titanetrachlorid bekommt man einen hochaktiven Katalysator für die Normaldruck-Polymerisation des Äthylen.

Aus beiden Beobachtungen folgt, daß bei der Polymerisations-Katalyse ein völlig neuer Effekt vorliegen muß, der unmittelbar mit unserer alten „Aufbaureaktion“ nichts zu tun zu haben scheint. Allerdings ist es nicht ausgeschlossen, daß eine katalytische Beschleunigung der Aufbaureaktion durch die Titan- oder überhaupt Fremdmetall-Verbindung vorliegt. Wir haben Kombinationen schwer löslicher Fremdmetall-Verbindungen mit löslichen Aluminium-organischen Stoffen, bei denen man klar zeigen kann, daß weder der Niederschlag für sich noch die Lösung für sich polymerisieren, wohl aber beide zusammen.

XI. Einige mit der neuen Polymerisation verwandte ältere Beobachtungen

Auf der anderen Seite ist es unzweifelhaft, daß es Polymerisations-Katalysatoren gibt, die ausschließlich durch partielle Reduktion von Verbindungen der Metalle der fraglichen Gruppen des Periodensystems hergestellt wurden. So sind im Oktober 1954 fünf US-Patente der Standard Oil of Indiana⁹⁾ herausgekommen, denen Anmeldungen aus den Jahren 1951 und 1952 zugrunde liegen, und die sich im wesentlichen auf partiell reduziertes Molybdäntrioxyd auf verschiedenen Trägern beziehen. Polymerisiert wird in Lösungsmitteln bei 100–250 °C und mit immerhin noch beträchtlichen Drucken von ~50 atm. Von ähnlicher Art scheint auch das neue amerikanische Phillips-Verfahren¹⁰⁾ zu sein, das vielleicht Katalysatoren aus Chromoxyd verwendet und bei etwa 30–35 atm arbeitet.

Daß man insbesondere Titanetrachlorid auch mit ganz andersartigen Reduktionsmitteln ohne Verwendung von Aluminium- bzw. natürlich auch anderen Metall-alkylen in polymerisationsaktive Stoffe umwandeln kann, hat Herr Breil im Anschluß an seine ersten Versuche in seiner Diplom- und Dr.-Arbeit gezeigt. Zu der Zeit waren die Patente der Standard Oil of Indiana noch gar nicht erschienen.

Einwandfrei lange vor unserer Erfindung ist jedoch schon 1943 die folgende ganz interessante Einzelbeobachtung von Max Fischer¹¹⁾ in der BASF gemacht worden. Ganz offensichtlich ausgehend von den bekannten Versuchen, Äthylen mit Aluminiumchlorid in Schmieröle zu verwandeln, hat der Erfinder die Wirkung des Aluminiumchlorids durch Zugabe von $TiCl_4$ zu modifizieren versucht. Er hat dann noch, wie er genau beschreibt, „zur Bindung etwa entstehender Chlorwasserstoffsäure“ eine kleine Menge Aluminiumpulver zugesetzt und mit 50–80 atm Äthylen bei 150–180 °C polymerisiert. Das Reaktionsprodukt bestand dann etwa hälftig aus Schmieröl und einer festen weißen pulverigen Masse.

⁹⁾ U. S. P. 2691647; 2692257; 2692258; 2692259; 2692261.

¹⁰⁾ Chem. Engng. 62, Nr. 6, 107 [1955]. Chemical Week 14. Mai 1955, 101. Chem. Engng. News 33, 2377 [1955].

¹¹⁾ D.B.P. 874215

Schließlich, um die Aufzählung vollständiger zu machen, sei noch folgendes erwähnt. In einem schon 1938 angemeldeten DuPont-Patent, Erfinder L. M. Ellis¹²⁾, wird mit Lithiumalkylen und einem Hydrierkontakt, z. B. Nickel oder NiO auf Kieselgur polymerisiert. Weiterhin wird in dem schon erwähnten britischen DuPont-Patent³⁾, dessen wesentliche erforderliche Idee die Polymerisationserregung in flüssigem Äthylen bei tiefer Temperatur ist, neben der durch zahlreiche Beispiele erläuterten Metall-katalysierten Redox-Anregung auch der Vorschlag gemacht, organische Verbindungen der Metalle Li, Na, K, Mg, Zn — Aluminium ist ausdrücklich nicht genannt — mit Verbindungen der Metalle der 8. Gruppe und der 1. Nebengruppe zu kombinieren. Die zwei spärlichen Beispiele beziehen sich auf Nickel und Kupfer. Man hat den Eindruck, daß die DuPont-Erfinder hier das eben genannte Ellis-Patent etwas weiter ausgebaut und „sicherheitshalber“ diese etwas sonderbare Methode der Polymerisationserregung in ihr Patent für die Polymerisation in flüssigem Äthylen noch mit aufgenommen haben.

Kurios ist nun, daß diese Patentschrift auch alle die Schwermetalle, wie Ti, Cr, V, nennt, deren Verbindungen in Kombination mit den gleichen Alkyl-Verbindungen der Alkalimetalle, des Magnesiums oder Zinks ohne weiteres recht gute Katalysatoren gemäß unseren Ergebnissen liefern. Nur, die Metalle werden an der falschen Stelle als optimal empfohlen, nämlich bei der Aktivierung der Redoxsysteme! Die Sache hat uns, als wir auf sie aufmerksam wurden, zunächst einen kleinen Schrecken eingejagt, da man bei flüchtiger Lektüre dies nicht sofort erkennt.

Man kann somit abschließend sagen: Sicher haben einzelne Erfinder vor uns die „terra incognita“ der neuen Polymerisations-Katalysatoren am Rande berührt, aber allem Anschein nach blieb die erste Erkenntnis von Umfang und Tragweite dieses Neulands uns in Mülheim vorbehalten.

Es ist mit großer Sicherheit anzunehmen, daß an vielen Stellen versucht werden wird, in diese Dinge, wie es im Labor-Jargon so schön heißt, „einzusteigen“. Beim Auffinden einer grundsätzlich neuen Methode muß man damit rechnen. Der Leiter der vorliegenden Arbeit hat es zweimal — bei den organischen Lithium-Verbindungen und beim Bromsuccinimid — erlebt, daß seine Beobachtungen zur Grundlage der Entwicklung neuer Gebiete der organischen Chemie wurden. Viele haben weit über die ursprüngliche Leistung hinaus dazu beigetragen. Wir vermuten, daß auch die hier beschriebenen neuen Erkenntnisse den Anstoß zu fremden Arbeiten geben werden.

Bei der Äthylen-Polymerisation kommt es jedoch heute schon nicht mehr so sehr darauf an, irgendwie unter erträglichen Bedingungen des Drucks und der Temperatur zu polymerisieren, sondern das Problem ist, besonders aktive und dabei leicht herstellbare Katalysatoren zu besitzen und auch die Einstellung der Molekulargewichte in der Hand zu haben. Wir glauben, daß unsere Normaldruck-Katalysatoren in dieser Richtung schon einen recht guten Stand der Entwicklung erreicht haben, zumal durch die Entdeckung der Synthese der Aluminiumalkyle durch unmittelbare Addition von Olefinen, Aluminium und Wasserstoff¹³⁾ die Aluminiumalkyle die am leichtesten zugänglichen metallorganischen Verbindungen geworden sind, mit deren Selbstentzündlichkeit man durch geeignete Maßnahmen, wie Verdünnen oder Wahl größerer Alkylreste ohne weiteres auch fertig werden kann.

Eingeg. am 30. August 1955 [A 676]

¹²⁾ U.S.P. 2212155

¹³⁾ Diese Ztschr. 67, 424 [1955].