

Kinetik der stereospezifischen Polymerisation des Propylens zu isotaktischen Polymeren

Von Prof. Dr. G. NATTA, Dr. I. PASQUON und Dr. E. GIACHETTI

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Mailand

Um die Kenntnis des Mechanismus der stereospezifischen Polymerisationen der α -Olefine zu isotaktischen Polymeren zu vertiefen, wurde das kinetische Verhalten eines typischen Katalysatorsystems untersucht. Dieses Katalysatorsystem enthält als charakteristische feste kristalline Phase das Halogenid eines Zwischenschalenelementes in einer niedrigen, durch starke Elektropositivität gekennzeichneten Oxydationsstufe sowie ein Metallalkyl. Es wird gezeigt, daß die Polymerisationsreaktion einem echt katalytischen Prozeß heterogener Natur entspricht. Wenn stabilisierte Katalysatoren angewandt werden, ist dabei die Reaktionsgeschwindigkeit zeitkonstant. Die Reaktionsordnungen bezüglich der verschiedenen Variablen werden bestimmt und die Aktivierungsenergie ermittelt.

Problemstellung

Die Natur der neuen stereospezifischen Polymerisationsprozesse, die die Synthese von Polymeren gewisser ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit einer außerordentlichen Regelmäßigkeit¹⁾ in der sterischen Konfiguration der Polymerketten (isotaktische oder syndiotaktische Polymere von α -Olefinen sowie von Diolefinen) gestatten, ist in Vorträgen²⁾ und Symposien über makromolekulare Chemie eingehend diskutiert worden³⁾. Was den Mechanismus der stereospezifischen Katalyse betrifft, scheinen die Ansichten verschiedener Forscher nicht übereinzustimmen. Bei dem letzten der genannten Symposien wurden besondere Reaktionsmechanismen (z. B. radikalisch oder ionisch-radikalisch, ähnlich den von Morton und von Friedlander vorgeschlagenen⁴⁾), in Betracht gezogen, um diese Polymerisationsverfahren zu deuten. Die Interpretierungen werden durch die Tatsache, daß viele Experimentatoren Katalysatoren geringer Stereospezifität verwendeten, erheblich erschwert. Derartige Katalysatoren erhält man z. B., wenn man von Verbindungen von Zwischenschalenelementen in einer hohen Oxydationsstufe ausgeht, die bei der Reaktion mit Metallalkylen zu instabilen Verbindungen führen, welche eine komplexe und zeitlich veränderliche katalytische Aktivität aufweisen. Katalysatoren

solchen Typs erlauben zwar, gemäß einem Verfahren von K. Ziegler, Äthylen bei niederem Druck zu polymerisieren⁵⁾; nur wenige von ihnen gestatten jedoch auch die Polymerisation der α -Olefine⁶⁾ und dann stets mit geringer Stereospezifität⁷⁾.

In vorläufigen Mitteilungen^{8, 9)} hat einer von uns einen katalytischen Reaktionsmechanismus anionischer Natur vorgeschlagen, der es erlaubte die Regelmäßigkeit in der Struktur der Ketten der isotaktischen Polymeren zu erklären. Wir berichten hier nun über kinetische Messungen der Polymerisation des Propylens, mit Katalysatoren hoher Stereospezifität¹⁰⁾ und guter zeitlicher Stabilität. Diese Katalysatoren haben ein leichter interpretierbares, kinetisches Verhalten als die durch Reduktion von Verbindungen höherer Oxydationsstufe erhaltenen (wie z. B. aus Titan-tetrachlorid und Aluminiumtrialkyl¹¹⁾). Letztere bestehen aus einem heterogenen Gemenge verschiedenartig disperser, zeitlich instabiler Anteile, von denen nur einige eine gewisse Stereospezifität aufweisen.

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen erlauben es, einige der vorgeschlagenen Hypothesen^{8, 9)} zu bestätigen und die katalytische und heterogene Natur (in der Katalyse engster Bedeutung) des Polymerisationsprozesses zu klären.

Bei den bekannten Polymerisationsprozessen die über freie Radikale ablaufen, ist der Initiator kein echter Katalysator, da er an das entstandene Polymere gebunden bleibt. Andererseits werden die Polymerisationsprozesse mit kationischem Mechanismus häufig durch Kettenübertragung mit dem Lösungsmittel oder mit den Bestandteilen des Katalysators sehr kompliziert. Bei unseren stereospezi-

¹⁾ G. Natta, Atti Accad. naz. Lincei, Mem., Ser. VIII, 4. Sez. II, 4, 61 [1955]; J. Polymer Sci. 16, 143 [1955]; diese Ztschr. 68, 393 [1956]; Chim. e Ind. [Milano] 38, 751 [1956]. G. Natta, P. Pino u. G. Mazzanti, It. P. 535 712 (8. 6. 1954), 537 425 (27. 7. 1954), 546 101 (3. 12. 1954), It. P.-Anmeldung 16 479/54. G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti u. G. Moraglio, J. Amer. chem. Soc. 77, 1708 [1955]. G. Natta u. P. Corradini, Atti Accad. naz. Lincei, Mem., Sez. VIII, 18, 5, 73 [1955]; Rend. Accad. naz. Lincei, Sez. VIII, 19 [1955]; Makromolekulare Chem. 16, 77 [1955]. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti u. P. Corradini, Vortrag auf dem IV. Welt-erölkongreß, Sez. IV/C, Preprint 135, vgl. auch diese Ztschr. 67, 430 [1955].

²⁾ Im Programm der „Gordon Research Conferences“ (Science [Washington] 123, 357 [1956]) im Sommer 1956 über die Katalyse, die organischen Reaktionen, die Polymerisationsprozesse und über die Elastomere, waren etwa zehn Vorträge, die in Beziehung zur Polymerisation der α -Olefine und der Diolefine sowie zu den stereospezifischen Polymerisationen im allgemeinen standen, angekündigt worden.

³⁾ Symposium in Zürich am 21.–28. 7. 1955; in Notre-Dame (USA) 16. 7. 1956.

⁴⁾ A. A. Morton, J. Amer. chem. Soc. 72, 3785 [1950]; 74, 4059 [1952]; H. N. Friedlander u. Mitarbb., Fall meeting, 1956, der Amer. chem. Soc., Atlantik City, N. J.; A. V. Tobolsky, American Scientist 45, 34 [1957].

⁵⁾ K. Ziegler, Belg. P. 533 362 (Dtsch. Priorität 16. 11. 1953); K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin, diese Ztschr. 67, 426, 541 [1955]; K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin, Chim. e Ind. [Milano] 37, 881 [1955].

⁶⁾ K. Ziegler, It. P. 537 164 (Dtsch. Priorität, 3. 8. 1954).

⁷⁾ G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti u. P. Longi, im Druck in Gazz. chim. ital.

⁸⁾ G. Natta, Chim. e Ind. [Milano] 37, 888 [1955]; diese Ztschr. 68, 393 [1956].

⁹⁾ G. Natta, P. Pino, E. Mantica, F. Danusso, G. Mazzanti u. M. Peraldo, Chim. e Ind. [Milano] 38, 124 [1956].

¹⁰⁾ Über den Vergleich zwischen der Stereospezifität verschiedener Katalysatoren siehe G. Natta, P. Pino u. G. Mazzanti, im Druck in Gazz. chim. ital.

fischen Katalysen hingegen war es möglich, einen einfachen und reproduzierbaren echten katalytischen Ablauf zu finden, sofern man in Gegenwart stabiler Katalysatoren arbeitete. Stabile Katalysatoren besitzen während 30 oder mehr Stunden eine zeitkonstante katalytische Aktivität, die man unverändert vorfindet, auch wenn der Katalysator längere Zeit unter anderen Betriebsbedingungen, oder sogar ohne in Betrieb zu sein, gehalten und anschließend in den ursprünglichen Betriebszustand zurückgeführt wurde.

Unsere kinetischen Messungen haben bewiesen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, innerhalb eines weiten Gebietes, proportional der Menge an festem Katalysator und dem Olefin-Druck, aber unabhängig von der Konzentration der löslichen Metallalkyl-Verbindungen ist. Im untersuchten Arbeitsbereich wurde überdies die Unabhängigkeit der Stereospezifität des Katalysators von den obengenannten Faktoren bewiesen, falls man bei konstanter Temperatur arbeitete.

Im Anfangsstadium des Polymerisationsprozesses zeigen sich Anomalien, die sich in einer Verzögerung beim Einstellen einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit kundtun. Diese Anomalien kann man dem Vorliegen von Kristallen von TiCl_3 relativ großer Dimensionen (unter dem gewöhnlichen Mikroskop sichtbar) zuschreiben (Bild 1). Man kann annehmen, daß während der ersten Polymerisationsperiode unter der mechanischen Einwirkung der auf dem festen Katalysator wachsenden Polymerketten eine Zerkleinerung der kristallinen Aggregate und eine Aufspaltung der Katalysatorkristalle längs der Ebene 001 eintritt.

Diese Ergebnisse und die zugehörigen Deutungen lassen sich gut vereinbaren mit der Hypothese eines katalytischen Mechanismus anionischer Natur für den Polymerisationsprozeß. Man nimmt dann an, daß die wachsende Kette mit einer negativ polarisierten Methylen-Endgruppe an eine positiv polarisierte Gruppe, die als eines der aktiven Zentren des heterogenen Katalysators aufgefaßt werden kann, gebunden ist.

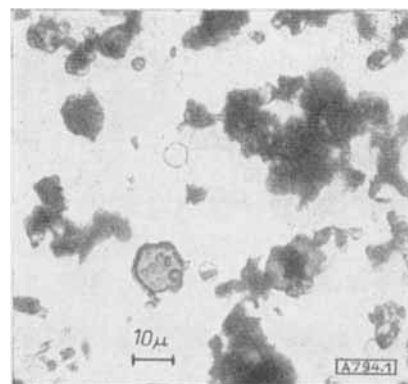
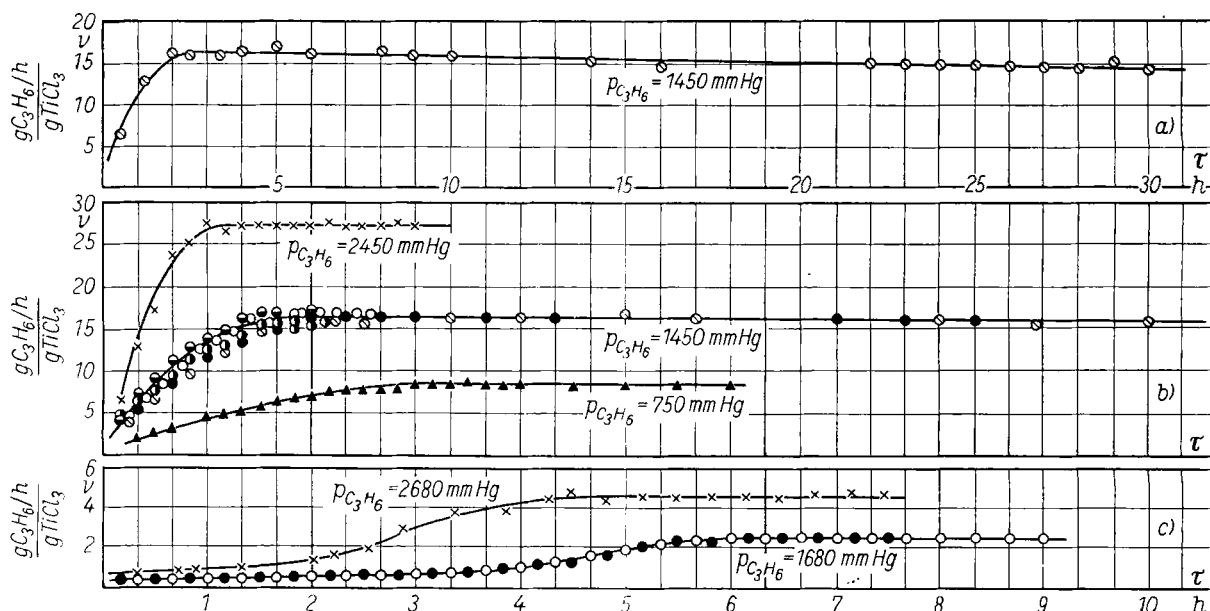


Bild 1

Mikroskopische Aufnahme eines Musters von TiCl_3 (während der Beobachtung teilweise chemisch verändert)

Offensichtlich kann man genauere Einzelheiten über diese aktiven Zentren allein durch kinetische Messungen nicht ermitteln, da diese nicht aussagen, an welches Metallatom die wachsende Kette gebunden ist. Dessen ungeachtet neigen wir, auf Grund einiger Betrachtungen über den Einfluß der Konzentration der Aluminiumalkyl-Verbindungen auf das Molekulargewicht des erhaltenen Polymeren, über die wir in einer späteren Mitteilung berichten werden, zu der Ansicht, daß das aktive Zentrum wahrscheinlich aus einer Oberflächen-Komplex-Verbindung eines Aluminiumalkyls mit einer Titan-Verbindung besteht, und daß daher an der polarisierten metallorganischen Bindung, die den Wachstumsprozeß der Polymerketten bestimmt, eine negativierte Methylen-Endgruppe und ein positives Aluminium-Atom beteiligt sind. Zu analogen Schlüssen, was den Wachstumsprozeß betrifft, gelangte man kürzlich bei Anwendung löslicher Polymerisationskatalysatoren, die durch Verwendung von Cyclopentadienyl-Verbindungen des Titans hergestellt werden, jedoch nur Äthylen zu polymerisieren vermögen¹¹⁾.

¹¹⁾ G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, E. Mantica u. M. Peraldo, *Chim. e Ind. [Milano]* 39, 19 [1957].



A 794.2

Bild 2. Polymerisationsgeschwindigkeit des Propylens in Abhängigkeit von der Zeit bei konstantem Druck

a)	TiCl_3 g/l	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mol/l	Al/Ti mol	$\frac{[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]}{[\text{C}_3\text{H}_6]}$				
●	1,64	$5,90 \cdot 10^{-2}$	5,50	0,095				
▲	3,60	$5,90 \cdot 10^{-2}$	2,50	1,185				
×	3,60	$5,90 \cdot 10^{-2}$	2,50	0,056				
○	0,80	$4,45 \cdot 10^{-2}$	8,50	0,072	$t = 70^\circ\text{C}$			
b)	TiCl_3 g/l	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mol/l	Al/Ti mol	$\frac{[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]}{[\text{C}_3\text{H}_6]}$				
○	3,80	$2,95 \cdot 10^{-2}$	1,18	0,048				
●	4,36	$8,65 \cdot 10^{-2}$	3,10	0,143	$t = 70^\circ\text{C}$			
●	3,80	$11,80 \cdot 10^{-2}$	4,80	0,190				
c)	TiCl_3 g/l	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mol/l	Al/Ti mol	$\frac{[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]}{[\text{C}_3\text{H}_6]}$				
●	12,10	$7,36 \cdot 10^{-2}$	0,91	0,052	$t = 32^\circ\text{C}$			
○	12,16	17,70	2,20	0,124				
●	22,10	$7,40 \cdot 10^{-2}$	0,51	0,052				

Untersuchungsübersicht

Das kinetische Verhalten der aus grob kristallinem TiCl_3 hergestellten Katalysatoren ist durch zwei zeitlich getrennte Perioden gekennzeichnet: die erste, die wir als „Einstellungsperiode“ bezeichnen, und in der man einen ansteigenden Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit vorfindet, besitzt, entsprechend den angewandten Reaktionsbedingungen, eine veränderliche Zeitdauer in der Größenordnung von Stunden. Hieran schließt sich die zweite Periode, bei der man schließlich eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit erreicht (Bild 2). Während der letzteren Periode ist der Katalysator stabil und behält eine zeitkonstante Aktivität bei, sofern man mit sehr reinen Reagentien und unter Bedingungen arbeitet, bei denen das Polymere im Reaktionssystem genügend dispergiert ist.

Bei unseren Untersuchungen wurde zunächst durch eine Reihe von Proben, die wir hier der Kürze halber nicht wiedergeben, die Unabhängigkeit der erhaltenen Ergebnisse, unter unseren Versuchsbedingungen, von folgenden Faktoren nachgewiesen:

1.) Faktoren physikalischer Natur: Masse- und Wärmetransport (bei Anwendung eines bestimmten Lösungsmittels).

2.) Faktoren chemischer Natur: Art und Reihenfolge, mit der man die Reaktionsteilnehmer — TiCl_3 , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und Olefin — auch zu verschiedenen Zeiten und Temperaturen — reagieren läßt.

Hierauf wurde das Studium der verschiedenen Faktoren, die die kinetischen Prozesse in den beiden unterschiedenen Perioden

A. Einstellungsperiode

B. Periode konstanter Aktivität

beeinflussen, vertieft, indem ihr Einfluß, innerhalb der folgenden Variationsbereiche getrennt untersucht wurde:

Konzentration des $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: $2 \cdot 10^{-2}$ bis $18 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Heptan
 Molverhältnis $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_3$: 1 bis 9 bei 70°C ; 0,5 bis 3 bei 32°C
 Molverhältnis $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{C}_3\text{H}_6$: 0,04 bis 1,2
 Menge an TiCl_3 : 0,80 bis 4,35 g/l bei 70°C ; 12 bis 22 g/l bei 32°C
 Partialdruck des Propylens: 450 bis 2450 Torr
 Reaktionstemperatur: 30 bis 70°C
 Reaktionsdauer: 2 bis 30 h

Katalysatoren

Die kinetischen Messungen wurden mit einem, durch Behandeln von kristallinem TiCl_3 mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ erhaltenen Katalysator ausgeführt.

Titantrichlorid

Das durch Reduktion von Titantrichlorid mit Wasserstoff bei 650°C hergestellte Titantrichlorid wurde, zur Entfernung eventuell vorhandener Titantrichlorid-Reste, wiederholt mit n-Heptan (durch längeres Kochen unter Rückfluß über metallischem Natrium getrocknet) in einem mit Rührer versehenen Kolben gewaschen.

Die analytischen Daten des so hergestellten Produktes sind: in Methanol unlöslicher Rückstand 1%; Atomverhältnis $\text{Ti}/\text{Cl} = 1:2,96$.

Die mikroskopische Untersuchung dieses Katalysators hat gezeigt, daß dieser aus einem Gemenge von hexagonalen Prismen und kristallinen Aggregaten recht heterogener Dimensionen zusammengesetzt ist (Bild 1). Da das Titan bereits kristallin und in einer niedrigeren Oxydationsstufe als der maximalen vorliegt, beobachtet man während der Be-

handlung mit Aluminiumalkylen, auch wenn sie längere Zeit (24 h) bei 70°C fortgesetzt wird, augenscheinlich keinerlei weitere Reduktion des TiCl_3 , das auch seine anfängliche Farbe fast unverändert beibehält. Lediglich bei Katalysatoren, die durch längeres Mahlen in Gegenwart von Aluminiumalkylen hergestellt wurden, findet man eine geringe Vertiefung der Farbe und eine leichte Verminderung des Atomverhältnisses $\text{Cl}:\text{Ti}$ (um etwa 2–5%), die durch eine Oberflächenalkylierung oder durch eine partielle Reduktion der Titan-Verbindung hervorgerufen sein könnten.

Es ist interessant, daß das TiCl_3 , analog dem TiCl_2 , das eine ähnliche Kristallstruktur aufweist^{12, 13}, ein Schichtgitter besitzt, das aus Ebenen von Chlor-Atomen besteht, die in einer kompakten hexagonalen Raumpackung angeordnet sind. Zwei Ebenen von Chlor-Atomen sind dabei zwischen zwei Ebenen von Titan-Atomen mehr oder weniger dichter Packung, je nach Wertigkeit des Titans, angeordnet (vgl. Bilder 3 und 4).

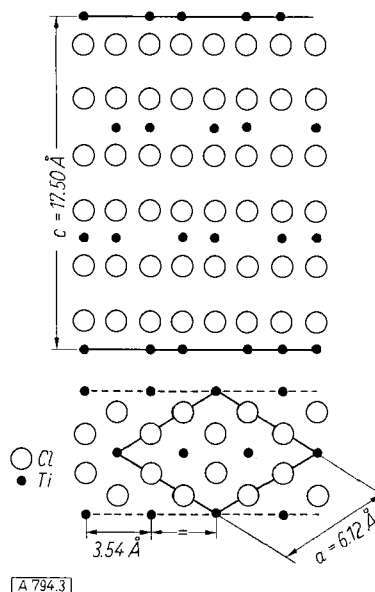


Bild 3. Gitter des TiCl_3

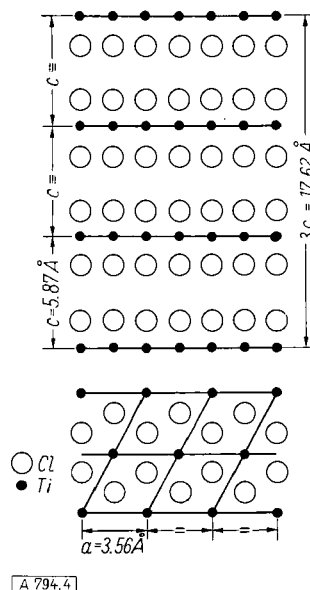


Bild 4. Gitter des TiCl_2

¹²⁾ N. Baenziger u. R. E. Rundle, Acta. crystallogr. [London] 1, 274 [1948].

¹³⁾ W. Klemm u. E. Krose, Z. anorg. Chem. 253, 218 [1947].

Ein solches Gitter ist, infolge des geringen Zusammenhalts der sich gegenüberstehenden Ebenen von Chlor-Atomen längs der Ebene 001 leicht spaltbar. Die Kristalle, die die Ebene 001 gut entwickelt enthalten, besitzen deshalb an den Oberflächen Ebenen, die nur aus Chlor-Atomen bestehen. Wir haben allerdings nicht genügende Anhaltspunkte, um feststellen zu können, ob der Chemisorptionsprozeß des Aluminiumalkyls auf einer solchen Oberfläche oder an ihren Fehlstellen stattfindet und ob er von einer Oberflächenreaktion begleitet ist, die zu einer Reduktion oder zu einer Alkylierung der Verbindung des Zwischenschalenelementes führt. Die schichtförmige Konstitution des Katalysators erklärt jedoch, wie wir im folgenden sehen werden, gewisse Phänomene scheinbarer Induktion, die zu Beginn der Polymerisation auftreten.

Aluminiumtriäthyl

Das von uns verwandte Aluminiumtriäthyl wurde nach der Methode von *Grosse* und *Mavity*¹⁴⁾ dargestellt. Das halogen-freie Produkt wurde zur Verminderung des Alkoholat-Gehaltes rektifiziert, wobei die zwischen 66–68 °C bei 2 Torr übergehende Fraktion aufgefangen wurde. Das so erhaltene Aluminiumtriäthyl wurde analysiert durch: Bestimmung des Gehaltes an Aluminium; gasvolumetrisch durch Messung des beim Behandeln mit 2-Äthyl-hexanol entwickelten Gases; Titration mit einer benzolischen Lösung von Isochinolin¹⁵⁾. Das von uns verwandte Aluminiumtriäthyl zeigte folgende Zusammensetzung: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: 92–93%; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$: 7–8%; $\text{AlH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: abwesend.

Apparatur und Arbeitsmethodik der kinetischen Messungen

Gemessen wurde während der gesamten Dauer der einzelnen Versuche bei konstanter Temperatur und konstantem Druck.

Die Menge des bei der Reaktion verbrauchten Olefins wurde aus dem Druckabfall im Vorratsbehälter als Funktion der Zeit bestimmt. Der von uns verwandte, thermokonstante Reaktionsautoklav wurde durch eine Schüttelvorrichtung mit konstanter Frequenz in Bewegung gehalten.

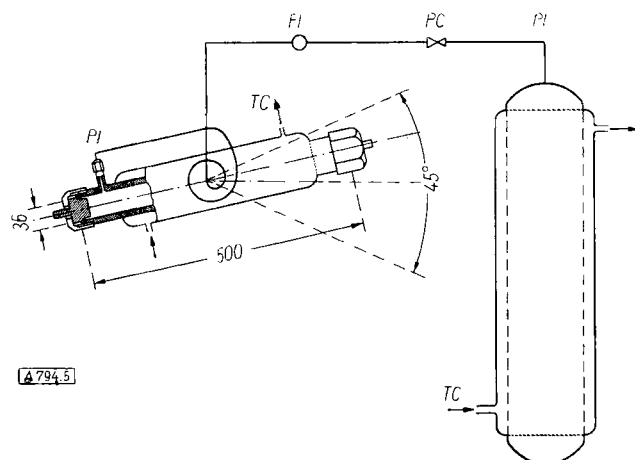


Bild 5

Apparatur zur kinetischen Messung (Anzahl von 45 °-Schwingungen des Reaktionsgefäßes = 45/min)

PI = Druckanzeiger
TC = Temperaturregler
FI = Störungsregler
PC = Druckregler

¹⁴⁾ A. V. Grosse u. I. M. Mavity, J. org. Chemistry 5, 106 [1940].
¹⁵⁾ Die Methode von Bonitz (Chem. Ber. 88, 742 [1955]) wurde in unserem Institut von M. Farina für die potentiometrische Analyse vervollkommen. (Die Arbeit wird in Ann. Chimica veröffentlicht.)

ten. Die Temperaturregulierung wurde durch einen starken Umlauf von Paraffinöl gewährleistet; die Druckkonstanz wurde mit Hilfe eines, zwischen dem Reaktionsautoklaven und dem Vorratsbehälter, indem sich das Olefin in flüssigem Zustand befand, angebrachten Feinregulierventils aufrecht erhalten (Bild 5). Der größte Teil unserer Versuche wurde mit der gleichen Menge Lösungsmittel (250 cm³) ausgeführt, wodurch ein anfänglicher Füllungskoeffizient des Autoklaven (Kapazität 500 cm³) von 0,5 erreicht wurde.

Monomeres und Lösungsmittel

Das Propylen wurde durch Dehydratisierung von Isopropanol über aktivem Aluminiumoxyd bei 360 °C dargestellt. Das so erhaltene Gas wurde nach Abkühlung und nacheinanderfolgendem Durchleiten durch Wasser, Äthylenglykol und Kalilauge in einer Chlorcalcium-Säule getrocknet und schließlich in einen Vorratsbehälter geleitet, aus dem es, nach Bedarf, in kleine Behälter komprimiert wurde. Eine weitere Reinigung wurde durch Trocknen des flüssigen Propylens über metallischem Natrium und Destillation in einen $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ enthaltenden Behälter erzielt. Das auf diese Weise erhaltene Propylen zeigte bei der massenspektrographischen Analyse folgende Verunreinigungen: Äthylen: 0,275%; Äthan: 0%; Propan: 0,158%; Butylen: 0,430%; Butan: 0,083%.

Das Lösungsmittel, n-Heptan, wurde durch längeres Kochen über metallischem Natrium getrocknet, von gelöster Luft befreit und über Natrium unter Stickstoff aufbewahrt.

Ergebnisse

A. Einstellungsperiode

In dem untersuchten Gebiet, ist die Dauer der Einstellungsperiode praktisch unabhängig von der Konzentration an Aluminiumtriäthyl, vom Verhältnis Aluminiumtriäthyl/Titantrichlorid bzw. Aluminiumtriäthyl/Propylen sowie von der Menge an Titantrichlorid und von der Art, mit der die Reaktionsteilnehmer während der Herstellung des Katalysators nacheinander in Reaktion gebracht werden.

Die einzig bestimmenden Faktoren sind: der Partialdruck des Olefins und die Temperatur, bei der die Polymerisation abläuft.

Wir wollen nun einzeln den Einfluß der verschiedenen Faktoren untersuchen:

1.) Verhältnis Aluminiumtriäthyl/Titantrichlorid und Aluminiumtriäthyl/Propylen; Konzentration an Aluminiumtriäthyl

In Bild 2 sind einige Ergebnisse der Messungen bei 70 °C und 32 °C, bei verschiedenen Partialdrücken des Propylens, mit verschiedenen Mengenverhältnissen Aluminiumtriäthyl/Titantrichlorid bzw. Aluminiumtriäthyl/Propylen und mit verschiedenen Konzentrationen an Aluminiumtriäthyl wiedergegeben. Die Versuchsergebnisse sind unabhängig von den genannten Faktoren.

2.) Partialdruck des Propylens

Der Partialdruck des Olefins beeinflusst direkt die Dauer der Einstellungsperiode (Bild 2).

Wir haben als Kennzeichen der Dauer der Einstellungsperiode die Zeit $\tau_{3/4}$ gewählt, d. h. die Zeit, die nötig ist, damit die Reaktionsgeschwindigkeit $3/4$ ihres endgültigen Wertes (v_e) erreicht, den man nach der Einstellungsperiode

erhält. Aus Bild 6 kann man eine befriedigende lineare Abhängigkeit des Wertes $\tau_{3/4}$ vom reziproken Wert des Partialdruckes des Propylens, unabhängig von der Menge an Titantrichlorid und Aluminiumtriäthyl, beobachten.

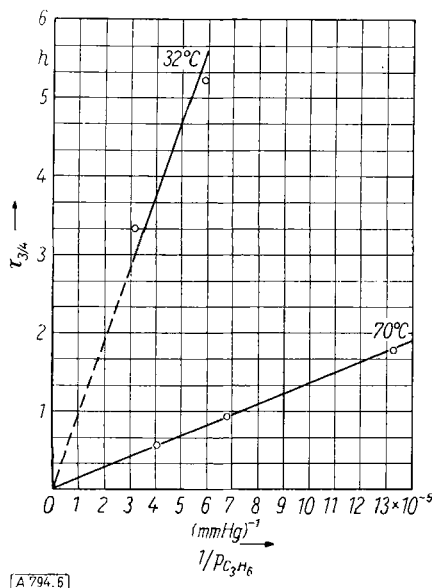


Bild 6

Einfluß des Partialdruckes des Propylens auf die Zeit ($\tau_{3/4}$), die nötig ist, um $3/4$ des Wertes der endgültigen Geschwindigkeit (v_e) zu erreichen

3.) Polymerisationstemperatur

Bild 7 zeigt einige Kurven, die den charakteristischen Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen bei Konstanthaltung der Titantrichlorid-Menge und des Propylen-Partialdruckes, darstellen. Aus Bild 7 haben wir für jede Temperatur den Zeitindex $\tau_{3/4}$, der Reaktionsgeschwindigkeit $v = 3/4 v_e$ entsprechend, festgestellt. Es ergibt sich, daß $\log \tau_{3/4}$ eine fast lineare Funktion von $1/T$ ist, und, wenn man $\tau_{3/4} = A \cdot e^{E/RT}$ setzt, erhält man $E \cong 10500 \text{ kcal/kmol}$ (Bild 8).

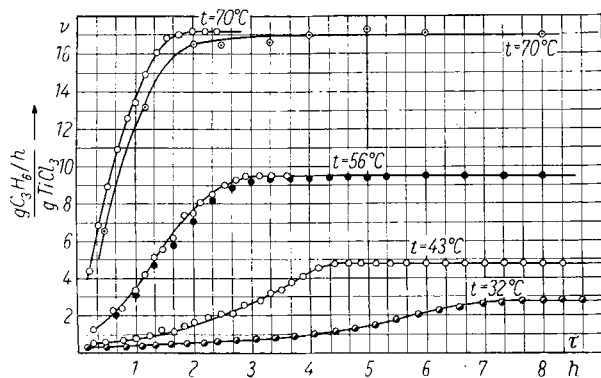


Bild 7

Polymerisationsgeschwindigkeit des Propylens bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit. Die Werte sind auf einen Partialdruck des Propylens von 1500 mm Hg reduziert

TiCl_3	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Al/Ti
g/l	mol/l	mol
○ 3,80	$2,95 \cdot 10^{-2}$	1,18
◐ 0,80	$4,45 \cdot 10^{-2}$	8,50
● 1,60	$5,90 \cdot 10^{-2}$	5,60
◑ 12,10	$7,36 \cdot 10^{-2}$	0,91

Wie wir später beschreiben werden, ist dieser Wert etwa gleich der Aktivierungswärme, gemessen aus der endgültigen Reaktionsgeschwindigkeit. Dieses Ergebnis bedeutet, zusammen mit der Abhängigkeit der Dauer der

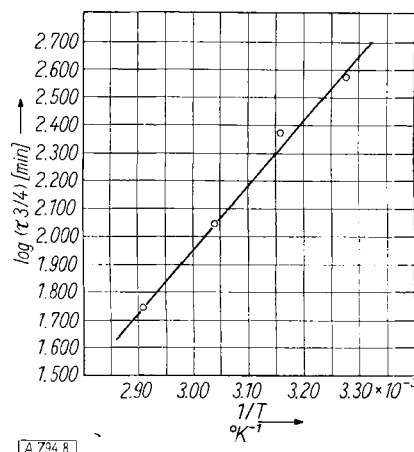


Bild 8

Temperaturfunktion der Zeit ($\tau_{3/4}$), die nötig ist, um $3/4$ des Wertes der endgültigen Geschwindigkeit (v_e), bei konstantem Partialdruck des Propylens gleich 1500 mm Hg, zu erreichen

Einstellungsperiode vom Partialdruck des Propylens, daß die Größe $\tau_{3/4}$ eine fast lineare Funktion des reziproken Wertes der endgültigen Geschwindigkeit (bezogen auf die Gewichtseinheit an TiCl_3) ist, erhalten bei jeder Temperatur und bei jedem Druck mit einer beliebigen Menge Titantrichlorid.

B. Endgültige Reaktionsgeschwindigkeit

Die einzigen Faktoren, die die endgültige Reaktionsgeschwindigkeit direkt beeinflussen, sind:

- Die Menge an Titantrichlorid.
- Der Partialdruck des Propylens.
- Die Reaktionstemperatur.

Die Mengenverhältnisse Aluminiumtriäthyl/Titantrichlorid und Aluminiumtriäthyl/Propylen sowie die Konzentration an Aluminiumtriäthyl sind in dem von uns untersuchten Experimentalbereich ohne bestimmenden Einfluß (Bild 2). Das gleiche gilt für die verschiedenen Arten der Herstellung der Mischung der Katalysatorbestandteile. Für jede Polymerisationstemperatur existiert eine eindeutige endgültige Reaktionsgeschwindigkeit, unabhängig von den eventuellen Veränderungen oder Unterbrechungen, die während der Polymerisation selbst eintreten können.

1.) Einfluß der Herstellungstemperatur des Katalysators aus Aluminiumtriäthyl und Titantrichlorid

Um die Untersuchung über das Wesen der Einstellungsperiode fortzusetzen und um festzustellen, ob durch Temperatureinfluß bleibende Änderungen in der Konstitution des Katalysators eintreten, haben wir einige Polymerisationsversuche bei 32°C ausgeführt, nachdem Titantrichlorid und Aluminiumtriäthyl 3 h bei 70°C in n-Heptan unter Vakuum miteinander in Kontakt gestanden hatten (Molverhältnis Aluminiumtriäthyl/Titantrichlorid = 1). Der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit zeigte bei gleicher Temperatur keinen merklichen Unterschied gegenüber Versuchen ohne Vorbehandlung bei einer tieferen Temperatur.

2.) *Einfluß der Vorgeschichte des Katalysators auf den Polymerisationsablauf*

Nachdem die endgültige Geschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen bestimmt worden war, variierten wir die Arbeitsbedingungen während der Polymerisation. Die Art und Weise der Versuche und die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Wie Tabelle 1 zeigt, wurde bei jeder Temperatur nur ein einziger Wert für die endgültige Geschwindigkeit erhalten, unabhängig von der Vorgeschichte des Katalysators; in keinem Falle wurde nach einer Unterbrechung der Reaktion eine neue Einstellungsperiode beobachtet.

3.) *Einfluß der Menge an Titantrichlorid*

Bei Prüfung der in Bild 2 wiedergegebenen Ergebnisse kann man beobachten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Menge an Titantrichlorid ist. Die gleiche Proportionalität stellt man auch während der Einstellungsperiode fest (Bild 2).

4.) *Einfluß des Partialdruckes des Propylens*

In Bild 9 sind die Werte für das Verhältnis endgültige Geschwindigkeit/Titantrichlorid-Menge, die aus Bild 2 entnommen wurden, für zwei Temperaturen wiedergegeben. Es wurde eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruck des Propylens beobachtet.

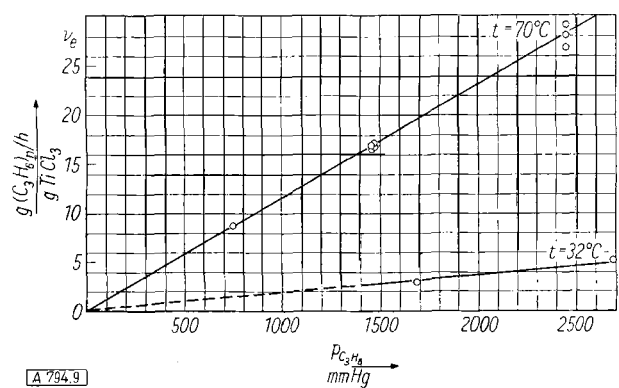


Bild 9
Endgültige Reaktionsgeschwindigkeit (v_e) als Funktion des Propylen-Partialdruckes

5.) *Einfluß der Temperatur und die Aktivierungswärme*)*

Aus den Bildern 2 und 7 und aus anderen eigenen Versuchen stellten wir die Gleichgewichtsgeschwindigkeit bei Gleichheit des Propylen-Partialdruckes und pro g TiCl_3 fest;

*) Bei Berechnung der aus der endgültigen Geschwindigkeit abgeleiteten, scheinbaren Aktivierungswärme bezogen wir uns auf den Partialdruck des Propylens statt auf dessen Flüchtigkeit, da die Variation des Flüchtigkeitskoeffizienten des Propylens in dem von uns untersuchten Temperatur- und Druckbereich äußerst klein ist ($\sim 0,97$ bei 32°C und 2680 Torr; $\sim 0,99$ bei 70°C und 450 Torr).

hieraus ergab sich das Diagramm $\log v_e = f(1/T)$ des Bild 10. Die aus Bild 10 berechenbare Aktivierungswärme

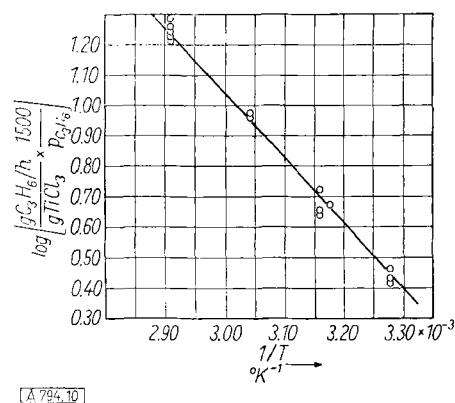


Bild 10
Logarithmus der endgültigen Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur ($p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 1500 \text{ mm Hg}$)

ergibt sich zu circa 10000 kcal/kmol. Um die Aktivierungswärme für das Olefin im flüssigen statt im gasförmigen Zustand zu erhalten, genügt es, zu der bereits berechneten Aktivierungswärme die Lösungswärme des Propylens in n-Heptan, die gemäß unserer Berechnung etwa 4000 kcal/kmol beträgt, zu addieren. Infolgedessen ergibt sich, daß die bei der endgültigen Geschwindigkeit gemessene Aktivierungswärme, bezogen auf das Olefin in der flüssigen Phase, gleich 14000 kcal/kmol ist.

Interpretierung der Einstellungsperiode

Aus der Analyse der erhaltenen Ergebnisse kamen wir zu dem Schluß, daß für den Typ von grob kristallinem TiCl_3 den wir verwandten, um stereospezifische Katalysatoren herzustellen, die Einstellungsperiode charakteristisch ist. Diese tritt bei andersartig hergestellten, z. B. fein verteilten TiCl_3 -Proben nicht auf. Ihr Wesen ist ganz verschieden von dem der Aktivierungsperiode, die z. B. Fontana¹⁶⁾ bei der kationischen Polymerisation des Propylens bei tiefer Temperatur in Anwesenheit von AlBr_3 und HBr beobachtete.

Die zu Anfang unseres Polymerisationsprozesses auftretende Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit könnte durch eine progressive Zunahme der aktiven Oberfläche, bis zu einem Grenzwert, bedingt sein, wobei diese aktive Oberfläche der Zahl der aktiven Zentren des TiCl_3 , die unmittelbar an der Polymerisation teilnehmen, entspräche. Man könnte z. B. annehmen, daß das Polymer während seines Wachstums eine mechanische Wirkung auf das TiCl_3 ausübt, wobei nicht nur eine fortschreitende Zerkleinerung der aus mehreren Kristallen bestehenden

¹⁶⁾ G. M. Fontana u. G. A. Kidder, J. Amer. chem. Soc. 70, 3745 [1948].

1. Polymerisationsperiode					Unterbrechungsperiode			2. Polymerisationsperiode				
t °C	p C ₃ H ₆ Torr	Einstellungsperiode τ _{3/4} min	Dauer h	v _e g C ₃ H ₆ g TiCl ₃ ·h	t °C	p C ₃ H ₆ Torr	Dauer h	t °C	p C ₃ H ₆ Torr	Einstellungsperiode τ _{3/4} min	Dauer h	v _e g C ₃ H ₆ g TiCl ₃ ·h
70	1450	60	2	16,8	70	0	14	70	1450	0	1	17,0
70	1450	55	2	16,7	20	0	10	70	1450	0	1	16,9
70	1450	60	2	16,8	20	500→0	10	70	1450	0	1	17,1
70	1450	60	2	16,8	20	0	5	43	1600	0	1	5,4
43	1600	200	5	5,1	20	0	2	70	1450	0	1	17,2

Tabelle 1. Variation der Bedingungen während der Polymerisation

Aggregate, sondern auch eine Spaltung der einzelnen Kristalle eintreten könnte. Diese Spaltung scheint zwischen den mit Chlor-Atomen besetzten Ebenen, die der Ebene 001 parallel liegen, relativ leicht möglich zu sein. Sie verursacht dabei eine Zunahme der Oberfläche des kristallinen TiCl_3 , unter gleichzeitiger Ausbildung frischer, reinerer Oberflächen.

Zugunsten dieser Hypothese sprechen folgende experimentelle Daten:

1.) Die fast lineare Abhängigkeit der Dauer der Einstellungsperiode vom reziproken Wert der endgültigen Geschwindigkeit (ausgedrückt in g/h an polymerisiertem Propylen/g TiCl_3).

2.) Bei unterbrochenen und darauf bei einer beliebigen Temperatur fortgesetzten Versuchen tritt keine neue Aktivierungsperiode auf.

Zum Beweis unterwarfen wir das bei unseren kinetischen Messungen verwandte TiCl_3 einer mechanischen Behandlung mit Stahlkugeln in einem Gefäß aus rostfreiem Stahl, das während 70 h in rotierender Bewegung gehalten wurde. Das so behandelte TiCl_3 zeigt in der Tat keine Einstellungsperiode mehr, oder diese tritt nur in äußerst geringem Um-

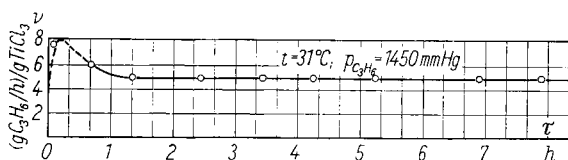


Bild 11

Polymerisationsgeschwindigkeit des Propylens in Abhängigkeit von der Zeit, erhalten unter Verwendung von TiCl_3 , das vor Beginn der Polymerisation in einer Kugelmühle zermahlen wurde

TiCl_3	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Al/Ti	$[\text{C}_3\text{H}_6]$
g/l	mol/l	mol	mol/l
1,08	$2,06 \cdot 10^{-2}$	3,00	1,15

fang auf (Bild 11); die Reaktionsgeschwindigkeit ist von Anfang an hoch. Außerdem ist bei diesem TiCl_3 die scheinbare Aktivierungswärme um etwa 2000 kcal/kmol niedriger als die des nicht zermahlenden TiCl_3 , und zwar deshalb, weil es bei niedrigeren Temperaturen relativ höhere Reaktionsgeschwindigkeiten gibt.

Folgerungen zur Polymerisationskinetik

Die wiedergegebenen kinetischen Daten beweisen, daß unter den angewandten Arbeitsbedingungen, bei denen der Einfluß von Masse- und Wärmetransport vernachlässigbar ist, folgende Schlüsse berechtigt sind:

1.) Die endgültige Reaktionsgeschwindigkeit ist eine lineare Funktion der TiCl_3 -Menge, d. h. des kristallinen Bestandteiles des Katalysators.

2.) Die endgültige Reaktionsgeschwindigkeit bleibt bei genügend niedriger Konzentration des Katalysators während langer Zeit (mehr als 30 Stunden) konstant.

3.) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine lineare Funktion des Propylen-Partialdruckes.

4.) Die Aktivierungsenergie des Gesamtprozesses liegt bei 12000–14000 kcal/kmol, einem Wert, der niedriger ist als der meisten durch Radikale aktivierten Polymerisationsprozesse.

5.) Die Zahl der durch die Wechselwirkung von Aluminiumtriäthyl und Titantrichlorid-Oberfläche hervorgerufenen aktiven Zentren variiert nicht merklich mit der Zeit, falls der Katalysator den endgültigen Zustand erreicht hat.

6.) Infolgedessen ist die (von uns vorgeschlagene) echte katalytische und heterogene Natur der hochgradig stereospezifischen Polymerisationsprozesse, die kristallisiertes TiCl_3 und Aluminiumtrialkyle als Katalysatoren anwenden, bestätigt.

Eingegangen am 8. Februar 1957 [A 794]

Wirkung feinteiliger fester Stoffe auf Kautschuk und kautschukartige Polymere

Von Dr.-Ing. F. ENDTER und Dr.-Ing. H. WESTLINNING*)

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a. M.

Füllstoffe, Ruße wie auch anorganische Füllstoffe, üben auf den Vulkanisationsvorgang und die technischen Eigenschaften des Kautschuks einen Einfluß aus, der nicht nur von der chemischen Natur des Füllstoffs, sondern auch von dessen Oberflächenstruktur abhängt. Die Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung wird beschrieben und als Polarisationserscheinung gedeutet.

Bisherige Erklärungsversuche der Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung

Bei der Herstellung von Vulkanisaten aus Naturkautschuk oder synthetisch gewonnenen kautschukähnlichen Polymeren werden in den Rohmischungen feinteilige feste Stoffe dispergiert, die durch Wechselwirkung mit den Molekeln der polymeren Phase die physikalischen Eigenschaften des fertigen Vulkanisates erheblich bestimmen. Diese Zuschläge sollten zunächst lediglich den Kautschukanteil verringern und so den Preis der Gummiprodukte erniedrigen. Sie wurden deshalb „Füll“-stoffe genannt. Da aber bestimmte Pigmente die technischen Eigenschaften der Endprodukte verbessern, sprach man später von einer „Verstärkung“ des

Kautschuks durch „aktive“ Füllstoffe. Die Bezeichnungen „Verstärkung“, „verstärkender Füllstoff“, „Füllstoff-Aktivität“ und ähnliche wurden aus der Erfahrung des Kautschuktechnikers gebildet. Sie kennzeichnen komplexe, nicht einheitliche Erscheinungen und haben infolgedessen immer wieder zu Verwirrungen geführt. So kann etwa vom Standpunkt des Kautschuktechnikers die „Verstärkung“ eines Vulkanisates je nach der beabsichtigten technischen Anwendung in einer Erhöhung der Zerreißfestigkeit, des Moduls, der Weiterreißfestigkeit, des Abriebwiderstandes oder auch nur der Härte gesehen werden. Die Vorgänge, die bei der Einarbeitung von feinteiligen festen Stoffen in Mischungen mit natürlichem oder synthetischem Kautschuk und während deren weiterer Verarbeitung ablaufen, sollen deshalb hier lediglich als „Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung“ bezeichnet werden.

Als Füllstoffe wurden fast ausschließlich Rußsorten verwendet. In den letzten zwei Dezennien traten eine Anzahl anorganischer Substanzen, vielfach kurz als „weiße Füllstoffe“¹⁾ bezeichnet, hinzu.

*) Die Grundgedanken dieser Abhandlung wurden von F. Endter während des Kolloquiums „Fortschritte auf dem Gebiet der Kautschuktechnologie“ 1953 in Delft, und in erweiterter Form von H. Westlinning auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ 1956 in Bad Nauheim sowie vor der „Gordon Research Conference on Elastomers of the American Association for the Advancement of Science“, 1956 in New London, N. H., USA, vorgetragen. — S. a. F. Endter, Degussa-Festschrift „Aus Forschung und Produktion“, 1953, S. 274. An der Entwicklung der hier wiedergegebenen Anschauungen waren zeitweise auch Dr. A. Boettcher und Dr.-Ing. W. Schuler beteiligt.

¹⁾ S. a. F. Endter u. H. Westlinning, Kautschuk u. Gummi 9, WT 130, 132 u. 134 [1956].