

Aus diesem Ergebnis folgt, daß man nur in Fällen mit kleinem α ($n \approx 1/2$) mit einer völlig konstanten Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (Periode 0. Ordnung in Bezug auf Monomeres) rechnen kann. Während der Polymerisation nimmt das Volumen der Latexteilchen zu, damit muß nach Gleichung (7) auch α zunehmen. Für $\alpha_0 > 10^{-2}$

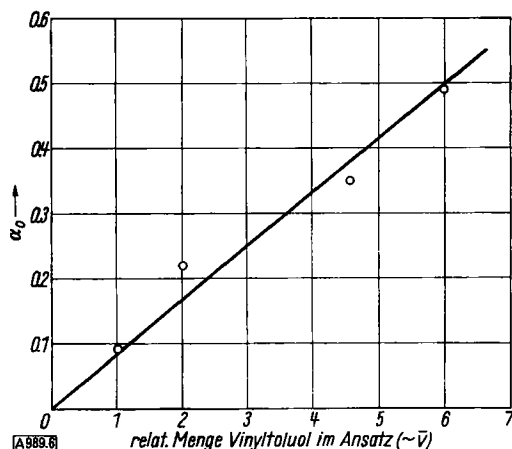


Abb. 6

Emulsionspolymerisation mit wechselnden Mengen Vinyltoluol im Ansatz. Linearer Anstieg von α mit dem Teilchenvolumen v gemäß Gleichung (7)

führt das, wie gezeigt wurde, zu einer Zunahme von n und damit von v_{Br} . Wie man sieht, deutet sich dieser Effekt im 1. Abschnitt der Dilatometerkurve in Abb. 4 bereits an. Im 2. Abschnitt, nach dem Erhöhen von c_{Kat} , dürfte er z.T. dadurch kompensiert werden, daß jetzt ein Polymeres mit niedrigerem Polymerisationsgrad gebildet wird, die Viskosität des Reaktionsmediums also abnimmt. Bei geeigneten Versuchen ohne nachträgliches Erhöhen von c_{Kat} findet man ebenfalls einen leichten Anstieg von v_{Br} im Verlauf der (scheinbaren) Periode 0. Ordnung.

Die hier angewendete Bestimmungsmethode hat übrigens im Prinzip Ähnlichkeit mit der Methode des „competitive growth“ von Vanderhoff und Bradford¹⁴⁾. Dort läßt man Teilchen mit verschiedenen Volumina v_1 und v_0 nebeneinander im gleichen Reaktionsmedium wachsen und bestimmt elektronenmikroskopisch ihre Wachstumsgeschwindigkeit.

¹⁴⁾ E. B. Bradford, J. W. Vanderhoff u. T. Alfrey, J. Coll. Sci. 11, 149 [1956]; J. W. Vanderhoff u. E. B. Bradford, TAPPI (Techn. Assoc. Pulp Paper Ind.) 39, 650 [1956].

Diskussion der Ergebnisse

Man sieht, daß die angegebene Methode eine verhältnismäßig einfache Bestimmung von n gestattet. Die Anforderungen an die Genauigkeit, mit der v_{Br} gemessen werden muß, sind allerdings recht hoch. Gute Resultate sind daher nur im Bereich von etwa $\alpha = 0,02$ bis 2,0 zu erwarten. Wichtig ist, daß jetzt auch bei Systemen, die den Idealfall $n = 1/2$ der Theorie von Smith und Ewart⁷⁾ nicht erfüllen¹⁵⁾, eine Berechnung von Wachstumskonstante k_w und Abbruchkonstante k_a möglich ist.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit berechnet van der Hoff¹⁶⁾, ebenfalls von Stockmayers Gleichungen ausgehend, mittlere Radikalkonzentration n , Abbruchkonstante k_a und Radikalausbeutefaktor f bei der Emulsionspolymerisation von Styrol. Zur Berechnung müssen Wachstumskonstante k_w , Übertragungskonstante k_{tr} , Polymerisationsgrad P und Zerfallskonstante k_i des Persulfats bekannt sein. Bei weniger untersuchten Monomeren, für die auch keine gesicherte Viskositäts-Molekulargewichts-Beziehung existiert, sind aber die ersten 3 Größen meist nicht zugänglich. Van der Hoff findet bei der Emulsionspolymerisation von Styrol Werte für die Abbruchkonstante k_a , die um zwei bis drei Größenordnungen kleiner sind, als die bei der Polymerisation in Lösung oder in Substanz gefundenen Werte. Er führt dies auf die hohe Viskosität des Reaktionsmediums, das heißt auf die Kontrolle der Abbruchreaktion durch Diffusion zurück. (Vgl. dazu Trommsdorff¹⁷⁾, Schulz¹⁸⁾, Henrici-Olivé und Olivé¹⁹⁾).

Bei der Emulsionspolymerisation verläuft ja die Reaktion von vornherein in einem Medium mit hoher Polymerkonzentration (40–50% Polymeres), Diffusionskontrolle kann also schon bei ganz niedrigen Umsätzen auftreten. Der Vergleich der in dieser Arbeit gefundenen Werte für Wachstums- und Abbruchkonstante des Vinyltoluols mit denen des Styrols läßt einen derartigen Effekt auch für das Vinyltoluol wahrscheinlich werden.

Prof. Dr. E. Bartholomé und Dr. M. Klier danke ich herzlich für wertvolle Diskussion und Kritik. Dr. K. Schäfer sei für die Anfertigung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen herzlich gedankt. Eingegangen am 2. September 1959 [A 989]

¹⁵⁾ M. Morton, P. P. Salatiello u. H. Landfield, J. Polymer Sci. 8, 111 [1952]; M. Morton, J. A. Cala u. M. W. Altier, ebenda 19, 547 [1956].

¹⁶⁾ B. M. E. van der Hoff, ebenda 33, 487 [1958].

¹⁷⁾ E. Trommsdorff, H. Köhle u. P. Lagally, Makromol. Chem. 1, 169 [1947].

¹⁸⁾ G. V. Schulz, Z. physikal. Chem. (N.F.) 8, 284, 190 [1956].

¹⁹⁾ G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Kunststoffe, Plastics 5, 315 [1958].

Vernetzung von Polyäthylen mit UV-Licht

Von Dr. H. WILSKI

Farbwerke Hoechst AG. vormals Meister Lucius und Brüning Frankfurt/Main-Höchst

Es war beabsichtigt, Polyäthylen mit Ultraviolett-Strahlen unter Zuhilfenahme geeigneter Sensibilisatoren zu vernetzen. Der Vernetzungsgrad wurde mit einem neuartigen Verfahren, das auf der plastischen Veränderung des bestrahlten Materials bei erhöhter Temperatur unter Druck beruht, gemessen. Mit UV-Licht und geeigneten Sensibilisatoren lassen sich leicht 100 bis 200 Vernetzungen pro 10^5 C-Atome erreichen. So vernetztes Polyäthylen besitzt hervorragende Beständigkeit gegen heiße Lösungsmittel und gute Druckfestigkeit bei erhöhter Temperatur. Die beobachteten Erscheinungen lassen sich in fast allen Punkten theoretisch verstehen.

Einleitung

Während sich viele Arbeiten mit der Vernetzung (und dem Abbau) von Polyäthylen durch Elektronen-, Neutronen- und γ -Strahlen befassen¹⁾, liegen bisher kaum Arbeiten über Versuche vor, Polyäthylen mit Ultraviolett-

Strahlen zu vernetzen und dadurch anwendungstechnisch zu verbessern. Ein Grund hierfür mag die Tatsache sein, daß Polyäthylen bei lang anhaltender Bestrahlung mit Ultraviolettlampen (100–500 h) oder im Sonnenlicht (100–200 Tage) abgebaut²⁾ und in eine spröde, leicht

¹⁾ Vgl. z. B. F. A. Bovey: The Effects of Ionising Radiation on Natural and Synthetic High Polymers, New York 1958.

²⁾ Sofern nicht besondere Lichtstabilisatoren wie z. B. Ruß zugesetzt worden sind.

brüchige Masse verwandelt wird. Der Gedanke, Polyäthylen durch Ultraviolett-Bestrahlung zu vernetzen und damit zu verbessern, erschien daher zunächst abwegig.

Da „ideal“ gebautes, chemisch reines Polyäthylen überdies erst bei Wellenlängen $\lambda < 200$ nm absorbiert, wäre eine photochemische Reaktion bei Bestrahlung in Luft, die alle Strahlen dieser Wellenlänge absorbiert, eigentlich nicht zu erwarten. Die technischen Polyäthylene enthalten je nach Herstellungsart einige Doppelbindungen, chemisch gebundenen Sauerstoff sowie vom Herstellungsprozeß herührende Verunreinigungen. Praktisch ist daher die Absorption von technischem Polyäthylen bei Wellenlängen

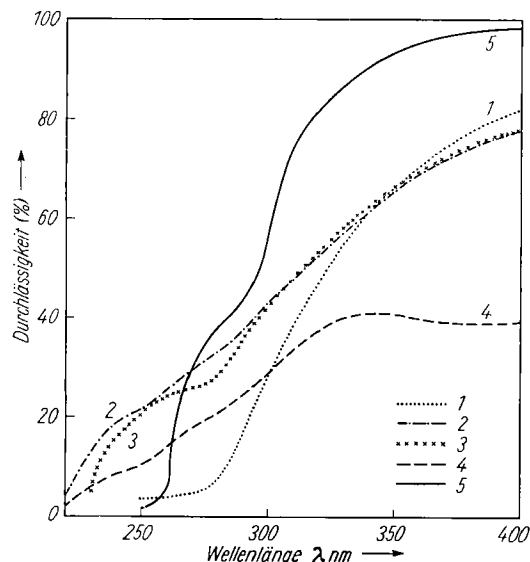


Abb. 1

Lichtdurchlässigkeit von 0,3 mm-Hostalen-Folien (Niederdruckpolyäthylen) bei 140 °C. 1: Ausgangsmaterial gem. Tabelle 1; 2: Nach 30 min Kochen in Heptan; 3: Nach 30 min Kochen in 1,2-Dichloräthylen; 4: Hostalen Typ GC; 5: Hostalen-Folie V 56 von Kalle & Co.

oberhalb 200 nm schon ganz erheblich. In Abb. 1 sind die Durchlässigkeiten für 0,3 mm starke Hostalen®-Folien (Niederdruckpolyäthylen der Farbwerke Hoechst AG.) dargestellt³⁾. Das technische Produkt ist in Wellenlängenbereichen undurchlässig, in denen die Luft noch nicht absorbiert. Die Erfahrung zeigt, daß die Spurenverunreinigungen, die die Lichtabsorption erhöhen, das UV-Licht nicht im Sinne einer Vernetzungsreaktion, sondern nur (bei Langzeitbestrahlung) für eine photochemische Oxydation wirksam machen; denn darum handelt es sich im wesentlichen bei der Lichtversprödung. Um eine Vernetzungsreaktion zu erreichen, müssen dem Polyäthylen geeignete Sensibilisatoren zugesetzt werden, und das Ziel dieser Arbeit war es, wirksame und in der Praxis brauchbare Sensibilisatoren und ein geeignetes einfaches Bestrahlungsverfahren zu finden.

Es sei vorweggenommen, daß es gelungen ist, Sensibilisatoren zu finden, mit denen man bei 30 sec UV-Bestrahlung den gleichen Vernetzungsgrad erreicht wie mit 10 Mrad Elektronen- oder γ -Strahlen, und die sich nach oder schon während der Bestrahlung wieder restlos aus dem Material entfernen lassen. Nach der Bestrahlung liegt also ein vernetztes und damit temperaturfestes und unlösliches Material vor, das aber z. B. die gleichen vorzüglichen dielektrischen und hygienischen Eigenschaften aufweist wie das Ausgangsmaterial.

³⁾ Die Spektren wurden mit dem registrierenden Spektralphotometer von Beckman mit einer Heizküvette aufgenommen. Dr. F. Gläser bin ich für die Untersuchung zu großem Dank verpflichtet.

Experimentelle Angaben

Für den größten Teil der Untersuchungen dienten 1- bzw. 0,3 mm-Preßplatten aus einem Hostalen, dessen Eigenschaften in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Die Platten wurden aus dem Pulver bei 170 °C und 100 atm in der Presse hergestellt. Soweit andere Polyäthylene verwendet wurden, sind diese besonders im Text gekennzeichnet.

Eigenschaft	Prüfung	Zahlenwert
Reduz. spezif. Viskosität (dl/g)	0,1 g/dl bei 135 °C in Dekalin	2,50
Molekulargewicht (Gewichtsmittel)	Aus $[\eta]$ in Tetralin berechnet ⁴⁾	100 000
Schmelzindex i_5 (g/10 min)	Abgeänderte Methode ASTM 1238-52 T mit 5 kg Belastung	1,20
Dichte der 1 mm-Preßplatte bei 25 °C (g/cm ³)	Pyknometer	0,9480
Verdampfungsverlust bei 200 °C (%)	—	0,16
Aschegehalt (%)	—	0,08
opt. Schmelzpunkt (°C)	Depolarisationsoptisch mit 1 °C/min ⁵⁾	129,0
Gehalt an Zusätzen (Wärme-stabilisatoren usw.)	—	keine

Tabelle 1. Eigenschaften des verwendeten Niederdruck-Polyäthylens (Hostalen)

Als Chemikalien wurden, soweit möglich, reine Substanzen von Merck benutzt. Sonst wurden Laborprodukte verwandt, die bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert bzw. bei konstantem Siedepunkt destilliert wurden. Farbstoffe wurden ohne weitere Reinigung verwandt. Hexan und Heptan wurden nach Pestemer⁶⁾ gereinigt. Meist ließen sich mit Produkten von nur technischem Reinheitsgrad praktisch die gleichen Ergebnisse erzielen.

Für die meisten Bestrahlungen wurde eine (bzw. zwei) Analysenlampe der Quarzlampen-Gesellschaft Hanau verwendet. Der Quecksilberbrenner entspricht etwa der Quecksilberdampf-Hochdrucklampe HQA 500 (120 Watt) von Osram (ohne Kolben). Die Bestrahlungsergebnisse mit letzterer sind jedoch meist noch etwas besser. Der Quecksilberdampf-Hochdruckbrenner HBO 200 (200 Watt) der gleichen Firma gibt trotz seiner scheinbar ungünstigeren spektralen Verteilung praktisch die gleichen Resultate, nur ist seine Lebensdauer geringer. Wegen der geringen Eindringtiefe des UV-Lichtes wurden die Polyäthylen-Platten stets von beiden Seiten bestrahlt. Auf einen Quarz-Wasserkühlmantel für die Lampen wurde meist verzichtet. Die Proben erwärmten sich infolgedessen bei Bestrahlungen in geringem Abstand bis 70 °C. Unterschiede im Vernetzungsgrad ergaben sich dann bei Verwendung sehr flüchtiger Sensibilisatoren. Reflektoren für das UV-Licht wurden in keinem Fall verwendet. Sie würden den Bestrahlungserfolg in jedem Fall verbessern.

Untersuchungsergebnisse

Meßverfahren für den Vernetzungsgrad

Voraussetzung für die Vernetzungsversuche war ein Meßverfahren, mit dem sich das Ergebnis einfach und an kleinen Proben quantitativ erfassen ließ. Wir haben zur Bestimmung der Zahl der Vernetzungen die Schmelzprobe⁷⁾ herangezogen.

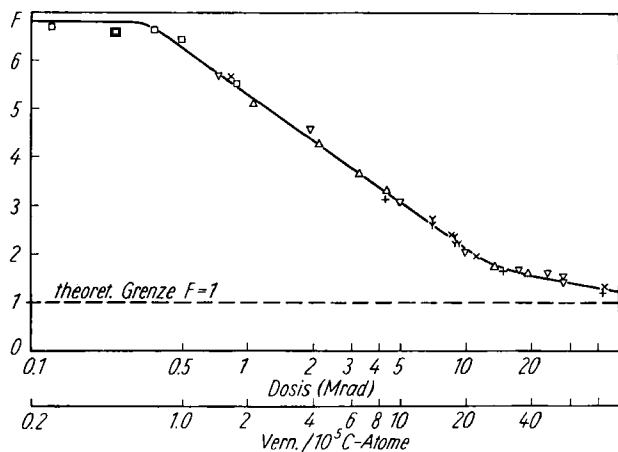
Aus den bestrahlten Platten werden vier kreisrunde Plättchen von 5,5 mm Durchmesser ausgestanzt und unter 2 kg Last 30 min bei 170 °C aufgeschmolzen. Die Flächenvergrößerung der Plättchen hierbei ist ein Maß für die Zahl der Vernetzungen. Zur Eichung wurde das Polyäthylen (Tab. 1) mit γ - bzw. Elektronenstrahlen bestrahlt und die Flächenvergrößerung $F = E/A$ (E = erschmolzene, A = Aus-

⁴⁾ Aus der Viskositätszahl $[\eta]$ in Tetralin bei 120 °C nach der Formel $[\eta] = 2,36 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,78}$ berechnet (*E. Duch u. L. Küchler, Z. Elektrochem.* 60, 218 [1956]); Dr. E. Duch danke ich für diese Untersuchung.

⁵⁾ K. Fischer u. A. Schram, diese Ztschr. 68, 406 [1956].

⁶⁾ M. Pestemer, diese Ztschr. 63, 118 [1951].

⁷⁾ H. Wilski, Atomkernenergie, z. Zt. im Druck.

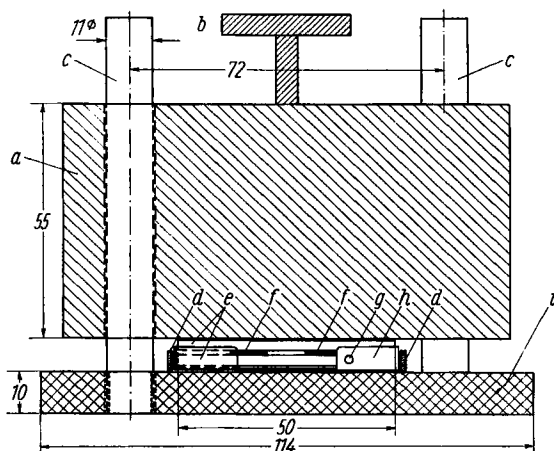


[A 984.2]

Abb. 2

Flächenvergrößerung $F = E/A$ als Funktion des Logarithmus der Bestrahlungsdosis bzw. des Vernetzungsgrades. \odot Hostalen gemäß Tabelle 1 Δ , ∇ , \square : drei Meßreihen mit γ -Strahlen einer ^{60}Co -Quelle; \times , γ : zwei Meßreihen mit 2 MeV-Elektronen; $+$: wie vorher, aber das \odot Hostalen stabilisiert. (F (unbestrahlt) = 6,80)

gangsfläche) als Funktion der Dosis aufgetragen. In Abb. 2 ist die Flächenvergrößerung F für 1 mm-Platten als Funktion des Logarithmus der Dosis bzw. des Vernetzungsgrades dargestellt. Um nicht umeichen zu müssen, wurden bei Untersuchungen von 0,3 mm-Folien jeweils 3 Plättchen aufeinander gelegt, was bei Verwendung von einer Spur Silikonfett als „Klebmittel“ sehr leicht zu machen ist. Aus den Arbeiten über energiereiche Bestrahlung von Polyäthylen (Vergleich von entwickelter H_2 -Menge und Doppelbindungsgehalt) weiß man, daß die Zahl der Vernetzungen, die pro Megarad erzeugt werden, $n = 2$ Vernetzungen/ 10^5 C-Atome beträgt⁸⁾. Die Abszisse der Abb. 2 läßt sich daher sowohl in Mrad wie in Vernetzungen/ 10^5 C-Atome eichen. Da der Wert $n = 2$ einerseits nicht allzu sicher ist, und andererseits für viele praktische Belange die Flächenvergrößerung selbst, die ja ein direktes Maß für die Wärmebeständigkeit darstellt, interessiert, ist in einigen Abbildungen im folgenden F und nicht n als Maß für den Bestrahlungserfolg dargestellt.



[A 984.3]

Abb. 3

Schmelzprobenapparat. a: Gewicht (2000 g), b: Griff zum Heben des Gewichtes, c: Führungsstangen für das Gewicht, d: Führungsrollen für das Schmelzkästchen, e: zwei 3 mm starke, vernickelte Messingplatten, f: Probe, g: Griff zum Herausziehen des Schmelzkästchens, h: Schmelzkästchen, i: Grundplatte. Maße in Millimeter

⁸⁾ Aus den Tabellen 3 und 4 von K. Schumacher, Kolloid-Z. 157, [1958], Seite 20 und 22 errechnet man: 1 Mrad $\triangleq 8,58 \cdot 10^{17}$ Vernetzungen/g, während z. B. aus der Arbeit von A. Charlesby u. E. v. Arnim, Rubber Chem. Techn. 31, (1), 98 [1958] folgt: 1 Mrad $\triangleq 6,54 \cdot 10^{17}$ Vernetzungen/g, also innerhalb der Meßgenauigkeit der gleiche Wert. Der Schumachersche Wert ergibt genau: 1 Mrad $\triangleq 2,0$ Vernetzungen/ 10^5 C-Atome; wir haben ihm den Vorzug gegeben.

Die Flächenvergrößerung läßt sich leicht mit einem Schmelzprobenapparat⁷⁾, wie er in Abb. 3 dargestellt ist, und der im wesentlichen aus einer Parallelführung für das 2 kg-Gewicht besteht, auf $\pm 10\%$ bestimmen. Diese Streuung entspricht der Reproduzierbarkeit der UV-Bestrahlungsversuche; eine weitere Steigerung der Meßgenauigkeit wäre daher sinnlos. Eine quantitative Übertragung der Meßergebnisse auf andere Polyäthylen-Typen ist ohnehin nicht möglich, wenn sich auch qualitativ stets das gleiche Bild ergibt. Hierzu vergleiche Tabelle 7 am Schluß der Arbeit.

Die Sensibilisatoren

Bereits 1939 erhielten Glazebrook und Pearson⁹⁾ durch Photolyse von Acetophenon mit dem Licht eines Quecksilberbrenners in wenigen Minuten wägbare Mengen Diphenyl, Benzil und Dibenzoyläthan. Mit Hilfe eines Tellur-Spiegels konnten die gleichen Autoren die Existenz des Methyl- und des Phenyl-Radikals als Zwischenprodukte der Reaktion sicherstellen und die des Benzoyl- und des Phenacyl-Radikals wahrscheinlich machen. Es lag der Gedanke nahe, so gebildete Radikale für die Vernetzung von Polyäthylen auszunutzen.

1 mm-Platten aus Polyäthylen (nach Tabelle 1) wurden 10 min bei 100 °C mit Acetophenon getränkt und anschließend 30 min zwischen zwei Analysenlampen (im folgenden mit „Brenner“ abgekürzt) in je 30 cm Abstand bestrahlt. Nach der Bestrahlung wurde überschüssiges Acetophenon durch einstündiges Kochen der Platte in Methanol und Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C entfernt.

Sensibilisator	Verfahren	F
Blindprobe (reines Polyäthylen)	—	6,0–7,6
Benzophenon	M1	2,60
Benzophenon	M3	3,62
4-Chlor-benzophenon	M3	3,32
4-Nitro-benzophenon	M3	7,06
Benzil	M3	7,20
Benzoin	M3	7,00
Acetophenon	T	2,78
Methyl-1-naphthylketon	T, M3	7,20
Methyl-2-naphthylketon	M3	7,20
Aceton	T	5,75
4-Brom-acetophenon	M3	6,30
4-Amino-acetophenon	M3	6,50
3-Brom-acetophenon	T	5,30
3-Amino-acetophenon	M3	6,35
3-Nitro-acetophenon	M3	6,80
Rose bengale	M 0,1	4,80
Methylenblau	M 0,1	5,83
\odot Hostapal W, hochkonz.	T	7,25
Diphenylamin ¹⁰⁾	T, M1	6,35
Dibenzyl-disulfid ¹⁰⁾	T	6,80–7,30

Tabelle 2. UV-Bestrahlung mit verschiedenen Verbindungen (30 min mit 2 Brennern in je 30 cm Abstand; M1 = eingemischt zu 1 % in das Polyäthylen-Pulver vor dem Pressen der Platten, T = Tränkung mit unverdünnter Substanz; Probendicke 1 mm)

Der Bestrahlungserfolg wurde durch die Schmelzprobe bestimmt. Es ergab sich $F = 2,78$ entsprechend 12 Vernetzungen/ 10^5 C-Atome (vgl. Abb. 2). Tabelle 2 enthält eine Auswahl von Verbindungen, die dem Acetophenon verwandt sind und die auf ihre Vernetzungsaktivität untersucht wurden. Man sieht, daß alle Derivate weniger wirksam sind, als Acetophenon selbst.

Lediglich das Benzophenon hebt sich durch eine besondere Aktivität heraus. Hier verläuft die Reaktion möglicherweise nicht über eine Dissoziation in freie Radikale,

⁹⁾ H. H. Glazebrook u. T. G. Pearson, J. chem. Soc. [London] 1939, 589.

¹⁰⁾ Mischung zu 1 % und Tränkung mit rohen und reinen Substanzen im Schmelzfluß bei 100 °C sowie in 10 %-Hexan-Lösung stets ohne Erfolg.

sondern über die von *Schenck*¹¹⁾ diskutierte phototropisomere Diradikalkform des Benzophenons $(C_6H_5)_2 \dot{C}-\dot{O}$.

In der Tabelle 2 fallen die Farbstoffe Rose bengale¹²⁾ und Methylenblau¹³⁾ auf, die häufig als Sensibilisatoren benutzt werden und auch hier eine geringe Wirksamkeit entfalten. Besonders hinweisen möchten wir auf Diphenylamin und Dibenzyldisulfid, die sich beide in roher und in reiner Form bei uns als völlig unwirksam erwiesen¹⁴⁾.

Der unangenehme Geruch des Acetophenons und die Unmöglichkeit, das Benzophenon nach der Bestrahlung wieder restlos zu entfernen, regten zu Versuchen an, bessere Sensibilisatoren zu finden.

Sensibilisator	Dicke:	Flächenvergrößerung F			
		verdünnt		unverdünnt	
		0,3	1,0	0,3	1,0
Blindprobe		6,0–7,6, Mittelwert 6,80			
Benzol			5,18	5,40	5,70
Monochlorbenzol			4,10	löst	
1.2-Dichlorbenzol	1,41		2,77	2,40	3,78
1.3-Dichlorbenzol			3,07	löst	
1.4-Dichlorbenzol			4,56		
1.2.3-Trichlorbenzol			2,32	1,85	2,90
1.2.4-Trichlorbenzol ¹			2,86		
1.2.4.5-Tetrachlorbenzol	1,43		2,64		
Hexachlorbenzol, ges. Lsg.			3,71		
1.4-Dioxo-2.3.5.6-Tetrachlorbenzol, ges. Lsg.			6,46		
1.2.3.4.5.8-Hexachlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, ges. Lsg.	1,26		2,35		

Tabelle 3. UV-Bestrahlung mit chlorierten Aromaten (30 min mit 2 Brennern in je 30 cm Abstand. Tränkung mit 10 g Sensibilisator in 100 cm³ Hexan gelöst („verdünnt“) oder mit reinem Sensibilisator („unverdünnt“) 10 min beim Kp der Flüssigkeit bzw., wenn dieser über 100 °C lag, bei 100 °C. Dicke in mm)

Versuche zeigten, daß sich in den halogenierten, speziell chlorierten Kohlenwasserstoffen ausgezeichnete, ungiftige Sensibilisatoren anbieten. In Tabelle 3 sind eine Reihe chlorierte Aromaten aufgeführt, die sämtlich wirksam sind. Man erkennt, daß eine Verbindung umso wirksamer ist, je mehr Chlor sie enthält, und je näher die Chlor-Atome benachbart sind. Lediglich das Hexachlorbenzol ist relativ, das Chloranil eigenartigerweise völlig unwirksam. Bei den chlorierten Paraffinkohlenwasserstoffen lassen sich aus der Tabelle 4 ähnliche Gesetzmäßigkeiten der Wirksamkeit ablesen. Durch eine Doppelbindung wird die Wirksamkeit noch ganz erheblich gesteigert. Im Gegensatz zu den normalen chemischen Reaktionen, bei denen das Chloratom an einer Kohlenstoff-Doppelbindung fester sitzt

Sensibilisator	F
Blindprobe	6,80
Dichlormethan	6,77
Trichlormethan	4,81
Tetrachlorkohlenstoff	4,92
1.1-Dichloräthan	5,97
1.2-Dichloräthan	5,16
Hexachloräthan ¹⁵⁾	3,90
1.2-Dichloräthylen	3,86
Trichloräthylen	2,33
Tetrachloräthylen ¹⁵⁾	2,12
Hexachlorbutadien	3,82

Tabelle 4. UV-Bestrahlung mit chlorierten Aliphaten (30 min mit 2 Brennern in je 30 cm Abstand. Tränkung 10 min beim Siedepunkt bzw. bei 100 °C, wegen des geringen Absorptionsvermögens stets unverdünnt. Probendicke 1 mm)

¹¹⁾ G. O. Schenck, G. Koltzenburg u. H. Grossmann, diese Ztschr. 69, 177 [1957].

¹²⁾ G. O. Schenck, K. G. Kinkel u. E. Koch, Naturwissenschaften 41, 425 [1954].

¹³⁾ G. O. Schenck, K. G. Kinkel u. H. J. Mertens, Liebigs Ann. Chem. 584, 125 [1953].

¹⁴⁾ Vgl. aber G. Oster, J. Polymer. Sci. 22, 185 [1956]. Beim Benzophenon stimmen unsere Ergebnisse mit den Osterschen überein.

¹⁵⁾ 10 g in 100 cm³ Hexan gelöst.

als an einer Einfachbindung, erweisen sich die entsprechend chlorierten Olefine als photochemisch besonders aktiv. Die Ursache hierfür ist sicherlich (z. T.) in dem erhöhten Strahlungs-Absorptionsvermögen der Olefine gegenüber den gesättigten Verbindungen zu suchen.

Der Reaktionsverlauf dürfte in allen Fällen ähnlich sein und durch die Abspaltung eines Chlor-Atoms eingeleitet werden.

Beim Vergleich der Wirksamkeit von Sensibilisatoren ist zu beachten, daß man eigentlich nur Optimalwerte vergleichen kann, die für jeden Stoff einzeln ermittelt werden müßten. Diese Optimalwerte hängen u. a. vom Absorptionsspektrum und dem Diffusionsverhalten des Sensibilisators sowie der Flüchtigkeit seiner Zersetzungsprodukte ab. Wir haben uns damit begnügt, einige charakteristische Fälle genauer zu untersuchen.

Den Einfluß der Sensibilisator-Konzentration zeigt Abb. 4 für zwei typische feste Sensibilisatoren, das 1.2.4.5-Tetrachlorbenzol und das 1.2.3.4.5.8-Hexachlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin. Die Sensibilisatoren wurden im Starmix eingemischt. Es zeigt sich ein mehr oder weniger

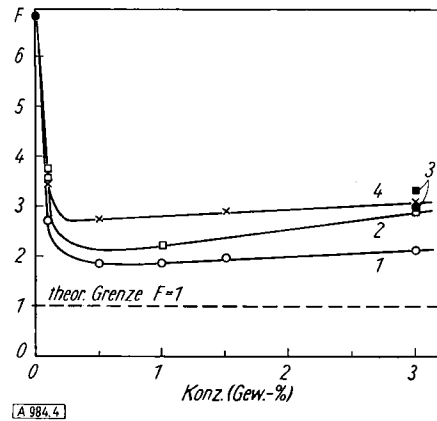


Abb. 4
Einfluß der Sensibilisatorkonzentration auf den Bestrahlungserfolg an 1 mm-Folien. 1: 1.2.3.4.5.8-Hexachlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin; 2: 1.2.4.5-Tetrachlorbenzol; 3: wie 2, aber Rohprodukt. Bestrahlung 30 min mit 2 Brennern in je 30 cm Abstand. 4: wie 1, aber Bestrahlung mit 2 Quecksilberdampf-Niederdruckbrennern NK 20/40 der Quarzlampegesellschaft m.b.H., Hanau, in je 9 cm Abstand

ausgeprägtes Minimum der F-Werte, das einem Maximum an Vernetzungen entspricht. Der Kurvenverlauf läßt sich qualitativ als Folge des Gegeneinanderwirkens zweier Effekte erklären: Bei kleinen Konzentrationen der Mangel an Substanz, bei hohen die starke Eigenabsorption der Sensibilisatoren, die ein tieferes Eindringen des Lichtes und damit eine höhere Lichtausbeute verhindert. Außerdem entnimmt man der Abbildung (Meßpunkte 3), daß das dunkelbraune Rohprodukt des Tetrachlorbenzols in seiner Wirkung dem reinen (farblosen) Stoff sehr nahe kommt. Ein zunächst überraschendes Ergebnis, das immer wieder beobachtet wurde. Die für das Auge tief gefärbten Umwandlungsprodukte dürften in den meisten Fällen im Ultravioletten etwa ebenso stark absorbieren wie der Sensibilisator selbst, also dessen UV-Lichtaufnahme nur im Verhältnis ihrer Konzentration (meist nur einige Prozent) schwächen. Dies ist sehr wichtig, da viele handelsübliche Polyäthylene mit Wärmestabilisatoren, die stets Benzolringe enthalten, versetzt sind. Diese Stabilisatoren stören (vgl. Tabelle 7) die UV-Vernetzung nicht.

Bei den flüssigen Sensibilisatoren, die durch „Tränkung“ in die Polyäthylen-Platten eingebracht wurden¹⁶⁾, wurde

¹⁶⁾ Neben der hier stets angewandten Tränkung in flüssiger Phase hat sich auch die Tränkung in der Gasphase z. B. mit reinem Trichloräthylen vorzüglich bewährt.

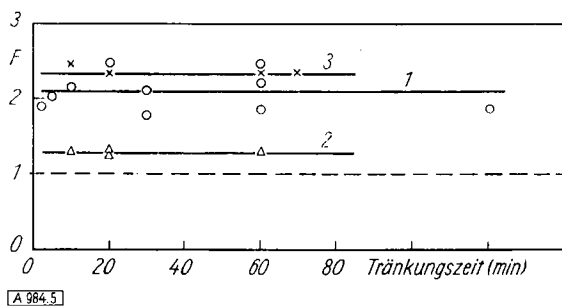


Abb. 5
Einfluß der Tränkungszeit auf den Bestrahlungserfolg. 1: 0,3 mm-Folien bei 100 °C in Acetophenon; 2: 0,3 mm-Folien bei 87 °C in Trichloräthylen; 3: 1,0 mm-Folien bei 87 °C in Trichloräthylen. Bestrahlung 30 min mit 2 Brennern in je 30 cm Abstand

der Bestrahlungserfolg als Funktion der Tränkungszeit untersucht. Die durchaus typischen Beispiele der Abb. 5 lehren, daß die Tränkungszeit praktisch keine Rolle spielt, sofern sie oberhalb 2 min liegt. Aus Abb. 6 ist zu entnehmen, daß die kritische Grenze sicher kleiner als 0,5 min ist (Beispiel: 1.2.3-Trichlorbenzol, Kurve 5).

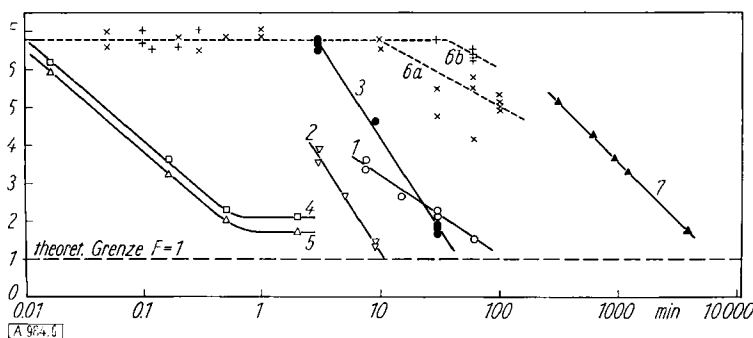


Abb. 6
Bestrahlungserfolg als Funktion der Bestrahlungszeit
Bestrahlung mit 2 Brennern gemäß Tabelle:

Symbol	Nr.	Ab- stand cm	Proben- dicke mm	Sensibilisator	Tränkung Zeit min	Temp. °C
○	1	30	0,3	Acetophenon	10	100
▽	2	10	0,3	Acetophenon	10	100
●	3	10	1,0	Acetophenon	10	100
□	4	4,5	0,3	Trichlor-äthylen	1	Kp
△	5	4,5	0,3	10 % 1.2.3-Trichlor- benzol in Benzol	0,5	Kp
x	6a	10	1,0	—	—	—
+	6b	30	1,0	—	—	—

Nr. 7 (▲) Bestrahlung mit ^{60}Co - γ -Strahlung, 1 mm-Proben ohne Sensibilisator, im Innern einer hohlzylindrischen Quelle von 7,5 cm lichter Weite

Tränkt man, unter sonst vergleichbaren Bedingungen, mit unverdünnten Sensibilisatoren, wie z. B. den flüssigen Chlorbenzolen der Tabelle 3, so tritt der nachteilige Einfluß einer zu hohen Sensibilisator-Konzentration im Polyäthylen (Eigenabsorption) auch hier hervor. Aber auch wegen der Löslichkeit des Polyäthylens in einigen unverdünnten heißen Chlorbenzolen empfiehlt sich die Anwendung verdünnter Lösungen. Das Tränkungsverfahren hat gegenüber dem Einpreßverfahren außerdem den Vorteil, daß absorbierende Verunreinigungen aus dem Polyäthylen herausgelöst werden und dadurch dessen Lichtdurchlässigkeit erhöht wird. In Abb. 1 sind hierfür zwei Beispiele (Kurven 1 bis 3) wiedergegeben.

Einfluß der Bestrahlungszeit

Man findet das gleiche logarithmische Zeitgesetz für den Flächenvergrößerungsfaktor wie bei energiereicher Bestrahlung, für die als Beispiel eine γ -Bestrahlung mit einer schon sehr leistungsfähigen 1000 Curie- ^{60}Co -Quelle in

Abb. 6, Kurve 7, dargestellt ist¹⁷⁾. Die Kurven 1, 2 und 3 der Abb. 6 zeigen einige Beispiele für Acetophenon als Sensibilisator in verhältnismäßig großem Abstand vom Brenner. Geht man zu kleinen Abständen über (4,5 cm), so genügen als Bestrahlungszeiten Bruchteile von Minuten (Kurven 4 und 5). Der theoretisch mögliche Grenzwert $F = 1$ (keine Flächenveränderung bei der Schmelzprobe) wird nicht erreicht, da wegen der starken Wärmestrahlung die Sensibilisatoren vorzeitig verdampfen. Immerhin geht aus Abb. 6 hervor, daß UV-Bestrahlung wesentlich schneller zur Vernetzung führt als die Bestrahlung mit stark radioaktiven Präparaten. Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß mit der durchdringenden γ -Strahlung (Halbwertsdicke für Polyäthylen $d_{1/2} = 152 \text{ mm}$ ¹⁸⁾) in der Zeiteinheit wesentlich mehr Substanz vernetzt werden kann als mit einem UV-Brenner (Eindringtiefe des UV-Lichtes maximal 1 bis 2 mm). (Bei einer wirtschaftlichen Betrachtung wird in jedem Fall die UV-Vernetzung bei weitem günstiger abschneiden).

Die Kurve 6 der Abb. 6 gibt Bestrahlungsversuche mit ^{60}Co ohne Sensibilisator wieder. Die stark streuenden Werte zeigen, daß auch gelegentlich Zufallsverunreinigungen bei Bestrahlungszeiten in der Gegend von einer Stunde (unter Stickstoff, um Photooxydation zu vermeiden), einen geringen Sensibilisierungseffekt ausüben können. Bei nicht zu großen Vernetzungsgraden sollte man ein lineares Ansteigen des Vernetzungsgrades mit der Bestrahlungszeit erwarten. Eine Umzeichnung der Kurven 1 und 4 der Abb. 6 mit Hilfe der Eichkurve (Abb. 2) führt zu Abb. 7, die diese Erwartung auf das beste bestätigt. Die absolute Zahl der Vernetzungen ist nicht sehr groß, roh geschätzt beträgt sie etwa 1 bis 5 pro Polyäthylen-Molekül. Doch genügt das schon für eine ganz erhebliche Molekül-

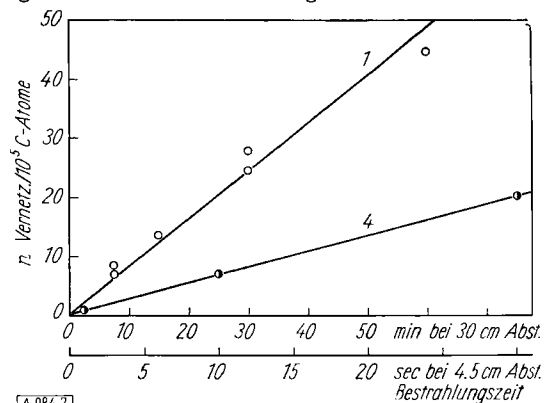


Abb. 7. Zahl der Vernetzungen/ 10^5 C-Atome in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit. 1: Mit Acetophenon gemäß Abb. 7 (obere Abszisse); 4: Mit Trichloräthylen gemäß Abb. 7 (untere Abszisse)

vergrößerung und wesentliche Veränderungen im Verhalten des Kunststoffes. So ist z. B. das bestrahlte Material durchweg unlöslich in heißem Tetrahydronaphthalin.

Die rohe Abschätzung der Quantenausbeute für die Vernetzungsreaktion ergibt Werte $\phi < 1$; die meisten von uns berechneten Werte liegen in der Umgebung von $\phi = 0,2$.

Zugdehnungsverhalten bestrahlten Polyäthylens

Die Untersuchung des Zugdehnungsverhaltens von UV-bestrahltem Niederdruckpolyäthylen ergibt das gleiche Bild, das von der Bestrahlung mit Elektronen oder γ -

¹⁷⁾ Es wurde mit einer Dosisleistung von $3,7 \cdot 10^8 \text{ rad/min}$ bestrahlt. — Dr. S. Rösinger möchte ich auch an dieser Stelle für die Bestrahlung danken.

¹⁸⁾ Gerechnet für Punktstrahler 1,33 MeV.

Nr.	Sensibilisierung	Be- strahl.- zeit	F	Vernetz. 10 ⁵ °C	bei 20 °C				bei 120 °C			
					σ_B	δ_B	σ_R	δ_R	σ_B	δ_B	σ_R	δ_R
					kg cm ²	%	kg cm ²	%	kg cm ²	%	kg cm ²	%
1	Ausgangsmaterial	0	6,80	0	240	15	300	935	—	—	36	990
2T	Trichloräthylen, 10 min bei 60 °C	10	1,62	35	250	15	230	100	—	—	40	480
3T	Trichloräthylen, 10 min bei 60 °C	30	1,30	76	—	—	240	45	—	—	55	350
4T	1.2-Dichlorbenzol, 10 % in Hexan, 10 min beim Kp.	20	1,50	44	240	15	180	105	—	—	35	330
5T	1.2-Dichlorbenzol, 10 % in Hexan, 10 min beim Kp.	30	1,41	56	240	15	170	65	—	—	26	210
6T	1.2.3-Trichlorbenzol, 10 % in Benzol, 10 min beim Kp.	20	1,23	100	250	15	190	80	—	—	29	170
7T	1.2.3-Trichlorbenzol, 10 % in Benzol, 10 min beim Kp.	30	1,20	105	250	15	190	60	—	—	28	120
8M	0,1 % 1.2.4.5-Tetrachlorbenzol	30	3,63	6,6	235	15	330	935	32	16	41	880
9M	1,0 % 1.2.4.5-Tetrachlorbenzol	30	2,22	18	240	15	180	495	31	16	29	610
10M	0,1 % 1.2.3.4.5.8-Hexachlor-1.2.3.4-tetra- hydro-naphthalin	30	2,69	13	245	15	310	850	31	16	42	960
11M	1,0 % 1.2.3.4.5.8-Hexachlor-1.2.3.4-tetra- hydro-naphthalin	30	1,85	25	235	15	160	430	28	16	33	520

Tabelle 5. Einfluß der UV-Bestrahlung auf mechanische Eigenschaften von (gepreßten) 0,3 mm-Niederdruckpolyäthylen-Folien (unverstrecktes Material). Bestrahlung stets in je 30 cm Abstand zwischen 2 Brennern. T = Tränkung der fertigen Folie in der angegebenen Lösung; M = Polyäthylen-Pulver mit Sensibilisator gemischt und zur Folie verpreßt. Vorschub 100 mm/min

Strahlen bei mäßigen Dosen her bekannt ist. Die Zugfestigkeit σ_B und die Zugdehnung δ_B bei 20 und 120 °C bleiben unbeeinflusst (vgl. Tabelle 5), die Reißfestigkeitswerte σ_R streuen allerdings so stark, daß eine eindeutige Aussage nicht möglich ist. Der Zusammenhang der Reißdehnungswerte δ_R mit dem Vernetzungsgrad n dagegen ist ein-

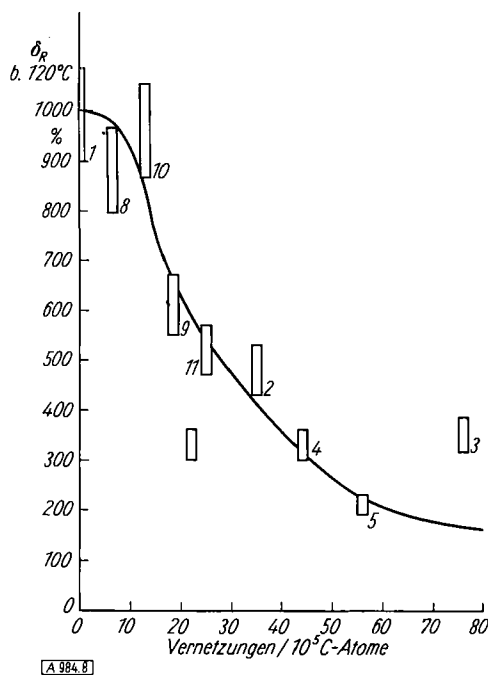


Abb. 8
Reißdehnung bei 120 °C von 0,3 mm UV-bestrahlten Folien in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad. Die Zahlen beziehen sich auf die Angaben der Tabelle 5

deutig: Abb. 8 zeigt die starke Abnahme der Dehnungswerte mit zunehmendem Vernetzungsgrad bei 120 °C. Dieses Verhalten ist charakteristisch. Es findet u. a. eine Parallele bei der Vulkanisation von Kautschuk, wo die Reißdehnung mit zunehmendem Schwefel-Gehalt der Mischung sinkt. Eine entsprechende Untersuchung an elektronenbestrahltem Hochdruckpolyäthylen haben z. B. Lawton und Mitarbeiter¹⁹⁾ veröffentlicht.

¹⁹⁾ E. J. Lawton, J. S. Balwit u. A. M. Bueche, Ind. Engng. Chem. 46, 1703 [1954].

Untersuchungen an gerecktem Draht²⁰⁾

®Hostalen-Draht (reduz. spezif. Viscosität 2,0) wurde bei erhöhter Temperatur im Verhältnis 1:7 verstreckt, so daß der Draht einen Durchmesser von 0,2 mm erhielt. Dieser Draht wurde einlagig auf ein Rohr von 3 cm \varnothing gewickelt, 10 min in 10-proz. Lösung von 1.2-Dichlorbenzol in Hexan gekocht und anschließend 15 min rotierend in je 10 cm Abstand zwischen zwei Brennern bestrahlt. Um ein vorzeitiges Verdampfen des Sensibilisators zu verhindern, wurden Wasserfilter zwischen Probe und Brenner geschaltet. Einmalige Bestrahlung war nur von geringem Einfluß. Es wurde deshalb der ganze Arbeitsgang mehrfach wiederholt. Geprüft wurden die an Fasern interessierenden Größen: Reißzeit bei konstanter Last und Reißfestigkeit (beide oberhalb des Kristallitschmelzpunktes), Kochschumpf, Hitzeschumpf und Löslichkeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 neben einigen Ergebnissen einer Elektronenbestrahlung²¹⁾ wiedergegeben. Man erkennt, daß das ®Hostalen bei stärkerer Bestrahlung unlöslich wird und daß die Reißzeit bei 140 °C ganz erheblich ansteigt. (Angabe sind Mittelwerte aus 10 Versuchen; die Einzelwerte streuen sehr stark). Ebenso erreicht die Reißfestigkeit (Vorschub 200 mm/min) erstaunlich hohe Werte. Der Hitzeschumpf (125 °C) wird durch die Bestrahlung prak-

Behandlung	Löslich- keit	Koch- schumpf	Hitze- schumpf	Reiß- zeit	Reiß- fest.
		%	%	min bei 140 °C	kg mm ⁻² bei 140 °C
Ausgangsmaterial ..	lösli.	10,6	78,6	0,52	0
1 × UV-bestrahlt ..	teilw.lösl.	9,5	76,7	6,1	—
3 × UV-bestrahlt ..	unlösl.	8,3	79,7	15,1	9,2
10 × UV-bestrahlt ..	unlösl.	7,2	80,1	20,0	9,7
10 Mrad Elektronen	teilw.lösl.	10,1	70	1,0	—
40 Mrad Elektronen	unlösl.	8,4	75	4,5	—

Tabelle 6. Verhalten von bestrahltem ®Hostalen-Draht von 0,2 mm \varnothing

Löslichkeit gemessen in Tetrahydronaphthalin bei 120 °C. — Kochschumpf (%) 10 min bei 100 °C. — Hitzeschumpf (%) 5 min bei 120 °C. — Reißzeit (min) bei einer Belastung von 0,05 g/den bei 140 °C im Umlufttrockenschrank. — Reißfestigkeit (kg mm⁻²) gemessen nach 3 min Anwärmzeit bei 140 °C mit ca. 200 mm/min

²⁰⁾ Diese Untersuchung wurde zusammen mit Dr. Riggert, Fasertechnische Abteilung der Farbwerke Hoechst AG., ausgeführt.

²¹⁾ 2 MeV-Elektronen eines Van de Graaff-Generators der Firma High Voltage USA.

tisch nicht, der Kochschrumpf (100 °C) nur wenig verkleinert (Abb. 9). Insgesamt ergibt sich aber doch, daß die Temperaturgebrauchsgrenze von verrecktem Niederdruckpolyäthylen selbst bei der hier angewandten sehr

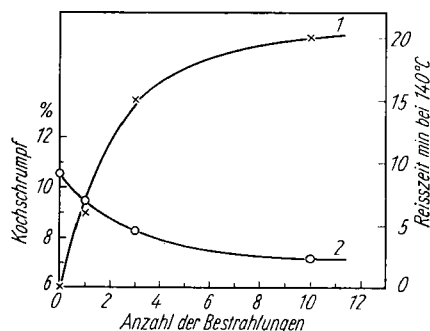


Abb. 9
Reißzeit und Kochschrumpf von UV-bestrahltem [®]Hostalen-Draht. 1: Reißzeit bei 140 °C und 0,05 g/den (rechte Ordinate); 2: Kochschrumpf (linke Ordinate)

[A 984 9]

starken UV-Bestrahlung – ebenso wie bei 40 Mrad Elektronenbestrahlung – nicht wesentlich heraufgesetzt wird. Abb. 9 zeigt darüber hinaus, daß die von uns erreichten Werte anscheinend schon den mit UV überhaupt erreichbaren Grenzwerten sehr nahe kommen. Der Unterschied zum unbestrahlten Material ist zwar sehr groß, aber die Absolutwerte dürften für eine technische Anwendung bei dieser Temperatur doch zu klein sein.

Ausblick

Die Untersuchungen waren bewußt auf einen Polyäthylen-Typ beschränkt worden, um vergleichbare Verhältnisse zu haben. Die Tabelle 7 zeigt aber, daß mit handelsüblichen stabilisierten Polyäthylen-Typen verschiedener Herkunft praktisch die gleichen Ergebnisse erzielt werden können. Der geeignetste Sensibilisator für den jeweiligen Typ kann leicht durch Ausprobieren gefunden werden.

Das Hauptanwendungsgebiet für Ultraviolett-Bestrahlung dürften wegen der geringen Eindringtiefe des UV-Lichtes dünne Folien (< 1 mm) sein.

Ein letztes Anwendungsbeispiel zeigt Abb. 10. Mit Hostalen isolierte Kupferdrähte (links unbestrahlt, Mitte UV-bestrahlt) wurden, bei 100 °C anfangend, einer langsam steigenden Temperatur ausgesetzt (35 °C/h). Bei den unbestrahlten Drähten trat nach 1,7 h bei 160 °C (also erst

Polyäthylen	Flächenvergrößerung F			
	Ausgangsmaterial	Trichloräthylen	Trichlorbenzol	Tetrachlorbenzol
[®] Hostalen nach Tab. 1	6,80	2,66	1,90	2,69
[®] Hostalen Typ GF ²²⁾	6,02	2,61	1,93	2,60
[®] Hostalen Typ GC ²²⁾	12,95	4,72	2,57	2,85
[®] Lupolen ²³⁾	7,72	2,90	2,45	4,08

Tabelle 7. Vergleich verschiedener handelsüblicher Polyäthylene (Bestrahlung 10 min mit 2 Brennern in je 10 cm Abstand; Tränkung mit 10 g Sensibilisator in 100 cm³ Hexan gelöst 10 min beim Siedepunkt; 1 mm Proben)

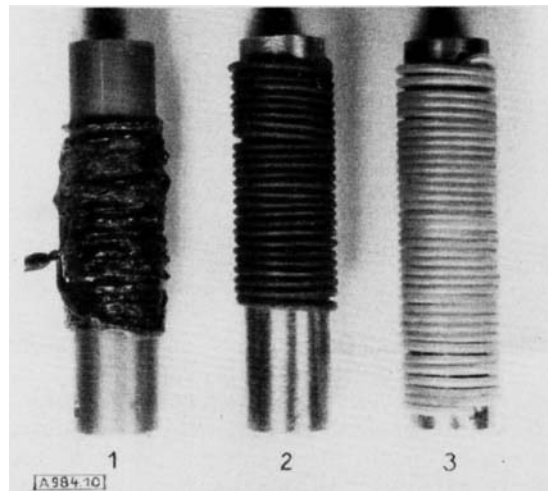


Abb. 10. [®]Hostalen-isolierter Kupferdraht nach der Kurzschlußfestigkeitsprüfung. Links: unbestrahlt (Kurzschluß bei 160 °C); Mitte: UV-bestrahlt (noch kein Kurzschluß bei 200 °C); rechts: zum Vergleich Draht vor der Wärmebehandlung

30 °C oberhalb des Kristallitschmelzpunktes) Kurzschluß mit der Metallunterlage auf, während die bestrahlte Probe auch nach 3,5 h (davon 35 min bei 200 °C; weiter wurde die Temperatur nicht gesteigert) noch keinen Kurzschluß ergab.

Eingegangen am 24. Juli 1959 [A 984]

²²⁾ Reduz. spezif. Viskosität GF: 2,1 und GC: 1,7. Nähere Angaben in der Broschüre „[®]Hostalen“ der Farbwerke Hoechst AG.

²³⁾ Hochdruckpolyäthylen der BASF. Nähere Angaben in der Broschüre „[®]Lupolen“ der BASF, Ludwigshafen/Rh.

Metallorganische Titan-Verbindungen als Polymerisationskatalysatoren

Von Dr. C. BEERMANN und Dr. H. BESTIAN*)

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius und Brüning, Frankfurt/M.-Höchst

Aus Mischungen von Titan-tetrachlorid und Alkylaluminium-Verbindungen lassen sich Organotitanhalogenide RTiCl_3 und R_2TiCl_2 isolieren. Die reinen aluminium-freien Verbindungen sind in Gegenwart ihrer Zersetzungsprodukte TiCl_3 und TiCl_2 wirksame Katalysatoren für die Polymerisation von α -Olefinen. – Beim Polymerisationsprozeß wird das Monomere zwischen die Ti–C-Bindung eingelagert, so daß Organotitan-Verbindungen mit hochmolekularem Organo-Rest entstehen. Daneben bilden sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Übertragungsreaktion mit dem Monomeren. Die reduzierten Viskositäten dieser Produkte liegen zwischen 0,4 und 1. – Die Polymerisation mit dem Katalysatorsystem RTiCl_3 – TiCl_3 tritt als wichtiger Teilprozeß bei der Verwendung von Mischkatalysatoren aus TiCl_4 und Alkylaluminium-halogeniden auf.

Die makromolekulare Chemie und die Chemie der metallorganischen Verbindungen erhielten 1953 durch die Entdeckung neuartiger metallorganischer Mischkatalysatoren durch Karl Ziegler und Mitarb.¹⁾ wesentliche Impulse. Von den zahlreichen von K. Ziegler vorgeschlagenen Katalysatoren haben technisch zur Niederdruckpolymerisation des

*) Vortr. im Erweiterten Makromolekularen Kolloquium der Universität Freiburg am 6. März 1959.

¹⁾ K. Ziegler, diese Ztschr. 67, 541 [1955].

Äthylens und Propylens vornehmlich Mischungen von Aluminiumalkylen mit Halogeniden des Titans Anwendung gefunden.

Inzwischen hat insbesondere G. Natta²⁾ eine Reihe von experimentellen Arbeiten und theoretische Vorstellungen zur Frage der Polymerisationskinetik mit solchen Kataly-

²⁾ G. Natta u. Mitarb., diese Ztschr. 69, 213 [1957]; Chimica e l'Industria 40, 97–103, 267–273 [1958].