

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

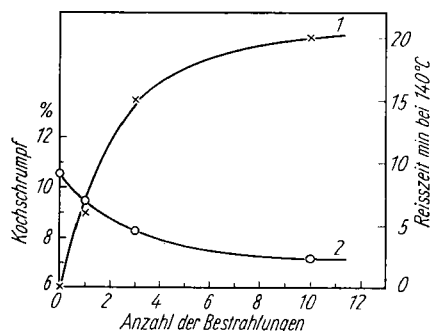


Abb. 9  
Reißzeit und Kochschrumpf von UV-bestrahltem <sup>®</sup>Hostalen-Draht. 1: Reißzeit bei 140 °C und 0,05 g/den (rechte Ordinate); 2: Kochschrumpf (linke Ordinate)

[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
<sup>®</sup> Hostalen nach Tab. 1	6,80	2,66	1,90	2,69
<sup>®</sup> Hostalen Typ GF <sup>22)</sup>	6,02	2,61	1,93	2,60
<sup>®</sup> Hostalen Typ GC <sup>22)</sup>	12,95	4,72	2,57	2,85
<sup>®</sup> Lupolen <sup>23)</sup> .....	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 cm<sup>3</sup> Hexan gelöst 10 min beim Siedepunkt; 1 mm Proben)

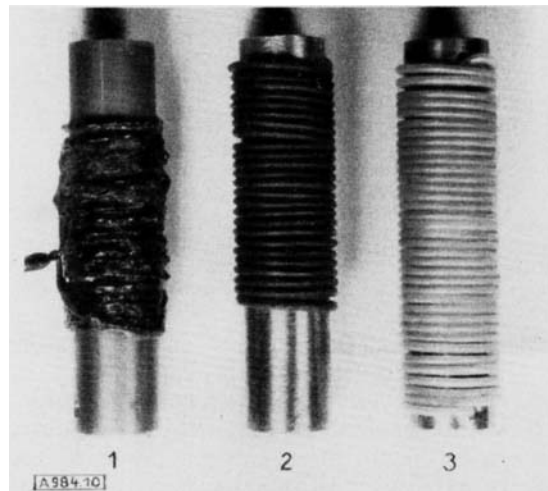


Abb. 10. <sup>®</sup>Hostalen-isolierter Kupferdraht nach der Kurzschlußfestigkeitsprüfung. Links: unbestrahlt (Kurzschluß bei 160 °C); Mitte: UV-bestrahlt (noch kein Kurzschluß bei 200 °C); rechts: zum Vergleich Draht vor der Wärmebehandlung

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]

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

<sup>23)</sup> Hochdruckpolyäthylen der BASF. Nähere Angaben in der Broschüre „<sup>®</sup>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  $\text{RTiCl}_3$  und  $\text{R}_2\text{TiCl}_2$  isolieren. Die reinen aluminium-freien Verbindungen sind in Gegenwart ihrer Zersetzungsprodukte  $\text{TiCl}_3$  und  $\text{TiCl}_2$  wirksame Katalysatoren für die Polymerisation von  $\alpha$ -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  $\text{RTiCl}_3$ – $\text{TiCl}_3$  tritt als wichtiger Teilprozeß bei der Verwendung von Mischkatalysatoren aus  $\text{TiCl}_4$  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.<sup>1)</sup> wesentliche Impulse. Von den zahlreichen von K. Ziegler vorgeschlagenen Katalysatoren haben technisch zur Niederdruckpolymerisation des

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

<sup>1)</sup> K. Ziegler, diese Ztschr. 67, 541 [1955].

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

Inzwischen hat insbesondere G. Natta<sup>2)</sup> eine Reihe von experimentellen Arbeiten und theoretische Vorstellungen zur Frage der Polymerisationskinetik mit solchen Kataly-

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

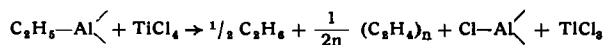
satoren beschrieben. Ferner haben C. D. Nenitzescu<sup>3)</sup>, H. N. Friedlander<sup>4)</sup>, G. Bier<sup>5)</sup>, F. Patat und H. Sinn<sup>6)</sup> sowie H. Uelzmann<sup>7)</sup> Theorien über den Mechanismus dieser Katalyse veröffentlicht.

Die Untersuchungen von G. Natta behandeln im wesentlichen das Katalysatorsystem Titantrichlorid-Aluminiumtriäthyl, das wegen seiner Stereospezifität für die Propylen-Polymerisation Verwendung findet. Über das System Titan-tetrachlorid-Aluminiumalkyl ist bisher jedoch nur verhältnismäßig wenig bekannt geworden. Dieses System ist besonders für die Äthylen-Polymerisation geeignet, weil man durch Variation der Mischungsverhältnisse von Titan- und Aluminium-Verbindung das Molekulargewicht des Polymerisats in weiten Grenzen bestimmen kann<sup>8)</sup>.

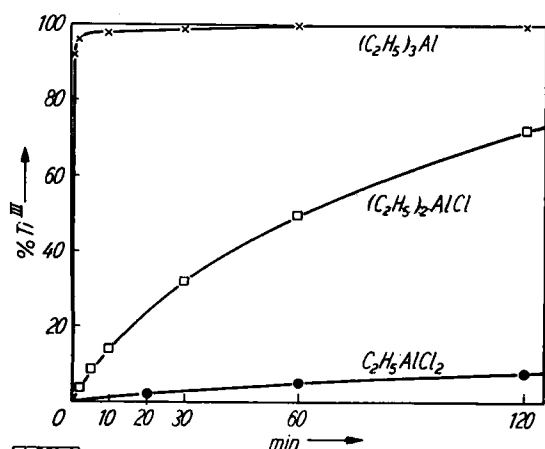
Während Mischkatalysatoren aus Titantrichlorid und aluminium-organischen Verbindungen unter den Polymerisationsbedingungen keine sichtbaren chemischen Veränderungen erleiden, ist das bei den Mischungen aus Titan-tetrachlorid und Aluminiumalkylen nicht der Fall. Bei unseren Untersuchungen über die sich hier abspielenden Reaktionen stießen wir Ende 1955 auf die Alkyl-titan-halogenide<sup>9, 10)</sup> und erhielten durch sie weitere Einblicke in die Kinetik der Polymerisation mit Ziegler-Katalysatoren.

### Umsetzung aluminium-organischer Verbindungen mit Titan-tetrachlorid

Titan-tetrachlorid wird durch Monoäthyl-aluminiumdichlorid, Diäthyl-aluminiumchlorid und auch durch Aluminiumtriäthyl (wenn dieses im Molverhältnis Ti:Al  $\geq 1$  angewandt wird) zu braunem bis rötlich braunem Titan-trichlorid reduziert, das noch einige Procente Aluminiumchlorid oder Alkyl-aluminium-dichlorid einschließt. Die Umsetzung verläuft im wesentlichen nach der summarischen Reaktionsgleichung:



Neben Äthan findet man in den Umsetzungsprodukten Polyäthylen, das durch Polymerisation primär gebildeten



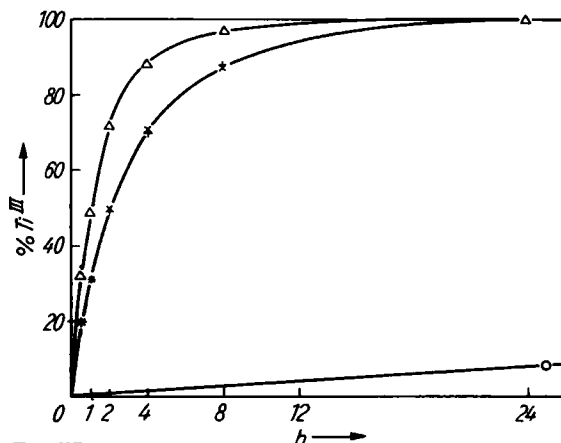
[A 96.1]

Abb. 1. Reduktion von  $TiCl_4$  mit aluminium-organischen Verbindungen verschiedener Alkylierungsgrade in Paraffin-Kohlenwasserstoffen [Ti- und Al-Konzentration je 0,1 molar, Temp. 25 °C] (Nach unveröffentlichten Arbeiten von K. Clauss)

- <sup>3)</sup> C. D. Nenitzescu, diese Ztschr. 68, 438 [1956].
- <sup>4)</sup> H. N. Friedlander u. K. Oita, Ind. Engng. Chem. 49, 1896 [1957].
- <sup>5)</sup> G. Bier, Kunststoffe 48, 354 [1958].
- <sup>6)</sup> F. Patat u. H. Sinn, diese Ztschr. 70, 496 [1958].
- <sup>7)</sup> H. Uelzmann, J. Polymer. Sci. 32, 457 [1958].
- <sup>8)</sup> Belg. Patent 540459 vom 9. 8. 1955, K. Ziegler.
- <sup>9)</sup> DBP. 1023766 vom 16. 12. 1955 Farbwerke Hoechst AG.; Belg. Patent 553477 vom 17. 12. 1956 Farbwerke Hoechst AG.
- <sup>10)</sup> DAS. 1026964 vom 16. 12. 1955 Farbwerke Hoechst AG.; Belg. Patent 553478 vom 17. 12. 1956 Farbwerke Hoechst AG.

Äthylens entstanden sein dürfte. Die Methyl-Verbindungen liefern analog ein halbes Mol Methan und Polymethylen pro Formelumsatz.

Die Umsetzungsgeschwindigkeit kann man leicht durch Titration des ausgeschiedenen Titantrichlorids verfolgen. Man ersieht aus Abb. 1, daß die Reduktion um so schneller verläuft, je mehr Alkyl-Gruppen die verwendete aluminium-organische Verbindung trägt. Eine Kennzeichnung des Ordnungsgrades der Reaktion ist nach diesen und anderen Messungen unter verschiedenen Konzentrationsverhältnissen nicht möglich. Den Einfluß der Kettenlänge des Alkyls verschiedener Dialkyl-aluminiumchloride auf die Reaktionsgeschwindigkeit gibt Abb. 2 wieder.

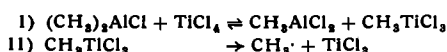


[A 96.2]

Abb. 2. Reduktion von  $TiCl_4$  mit  $R_2AlCl$  in Paraffin-Kohlenwasserstoffen [R = Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen; Ti/Al = 1; Temp. 25 °C]. —○—  $(CH_3)_2AlCl$  1 m; —Δ—  $(C_4H_9)_2AlCl$  0,1 m; —\*—  $(C_2H_5)_2AlCl$ , bzw.  $(C_4H_9)_2AlCl$  0,1 m (nach Arbeiten von K. Clauss)

Danach wirken die Äthyl-Verbindungen am schnellsten, Propyl- und Butyl-Verbindungen reduzieren mit gleicher Geschwindigkeit, während das Dimethyl-aluminiumchlorid außerordentlich langsam reagiert.

Es ist vermutet worden, daß die Reduktion des Titan-tetrachlorides über die Zwischenstufe instabiler titan-organischer Verbindungen abläuft, wie es im folgenden für die Methylverbindungen formuliert sei:



Es war aber unbekannt, mit welchen Geschwindigkeiten die Teilreaktionen verlaufen, ob also Reaktion II im Vergleich zu I so langsam ist, daß tatsächlich Alkyltitan-Verbindungen während der Umsetzung in beträchtlichen Konzentrationen auftreten können.

Als wir bei unseren kinetischen Messungen die geringe Geschwindigkeit beobachtet hatten, mit der Dimethyl-aluminiumchlorid-Titan-tetrachlorid-Mischungen sich zersetzen, sahen wir hier die Möglichkeit sinnvoller Versuche zur Isolierung der Zwischenprodukte.

### Darstellung und Eigenschaften von Methyl-titantrichlorid<sup>9)</sup>

Die Isolierung des Methyl-titan-trichlorids gelang uns durch Umsetzung äquimolekularer Mengen Titan-tetrachlorid und Dimethyl-aluminiumchlorid in hochkonzentrierter Hexan-Lösung. Als wir die Hexan-Lösung auf -80 °C kühlten, schieden sich aus ihr dunkelviolette titan-haltige und weiße aluminium-haltige Kriställchen nebeneinander aus. Da die Ausgangskomponenten unter diesen Verhältnissen in Lösung geblieben wären, konnte angenommen werden, daß eine Reaktion im Sinne der Gleichung I eingetreten war. Trotz der Schwerflüchtigkeit des

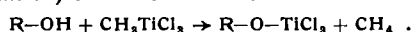
Methyl-aluminium-dichlorides gelang eine Trennung der Reaktionsprodukte durch Vakuumdestillation nicht. Wie neuerdings M. P. Groenewege<sup>11)</sup> auch infrarotspektroskopisch nachweisen konnte, liegt das Gleichgewicht der Reaktion I bei Zimmertemperatur nicht ganz auf der rechten Seite, so daß auch  $\text{TiCl}_4$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$  mit übergehen.

Wir konnten aber das Gleichgewicht dadurch ganz im Sinne der  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$ -Bildung verschieben, daß wir der Mischung Komplexbildner zusetzten, die nur mit der  $\text{CH}_3\text{AlCl}_2$ -Komponente reagieren.

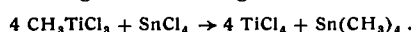
Zum Beispiel kann man das unverdünnte Reaktionsgemisch mit einem großen Überschuß an feinstgepulvertem Kochsalz verreiben, wodurch das  $\text{CH}_3\text{AlCl}_2$  als  $\text{Na}[\text{CH}_3\text{AlCl}_2]$  gebunden wird. Auch Diphenyloxyd addiert sich nur an das  $\text{CH}_3\text{AlCl}_2$  und verschiebt das Gleichgewicht I nach rechts. Methyl-titantrichlorid läßt sich im Ölpumpenvakuum bei Zimmertemperatur aus der Reaktionsmischung herausdestillieren oder -sublimieren und in einer tiefgekühlten Vorlage auffangen. Die Verbindung ist in festem Zustand tiefviolett und schmilzt bei 28 bis 29 °C zu einer gelben Flüssigkeit. Ihr aus der Dampfdruckkurve extrapolierte Siedepunkt liegt bei etwa 120 °C.  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  löst sich in den meisten indifferenten organischen Lösungsmitteln, z. B. in Hexan, Benzol oder Chlorkohlenwasserstoffen, leicht mit gelber Farbe auf. Die Lösung in Benzol ist monomolekular.

In seinen chemischen Eigenschaften ähnelt das Methyl-titantrichlorid dem Methyl-aluminiumdichlorid.

Mit hydroxyl-haltigen Stoffen (z. B. Wasser, Alkoholen, Enolen, Säuren) bildet es Methan:

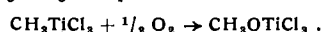


Es ist auch in der Lage, seine Methyl-Gruppe gegen das Halogen von einigen Metallhalogeniden auszutauschen:



Der Gilman-Test, der auf der Umsetzung mit Michlers Keton beruht, verläuft negativ. Methyl-titantrichlorid vermag zwar mit Ketonen zu reagieren, es werden aber andere Endprodukte erhalten als bei normalen Grignardierungen.

Mit Sauerstoff reagiert in Kohlenwasserstoffen gelöstes Methyl-titantrichlorid unter Verbrauch von genau  $\frac{1}{2}$  Mol  $\text{O}_2$  pro Mol  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  entsprechend der Gleichung



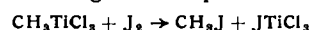
Aus der Lösung fällt dabei ein durch Verunreinigungen hellbraun gefärbter Niederschlag aus, dessen Methoxyl-, Chlor- und Titan-Gehalt auf die Zusammensetzung  $\text{CH}_3\text{OTiCl}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{O})_2\text{TiCl}_2$  schließen lassen.

Das Produkt kann nur durch Disproportionierung des Primärproduktes nach



entstanden sein.

Analytisch wichtig ist die leichte Spaltbarkeit der  $\text{CH}_3$ -Ti-Bindung durch Jodlösung. Sie verläuft in Hexan innerhalb weniger Minuten glatt und quantitativ nach



### Stabilität des Methyl-titantrichlorids

Das reine aluminium-freie Methyl-titantrichlorid erweist sich viel stabiler als seine Mischung mit aluminium-organischen Verbindungen. Das kristalline Produkt kann in Trockeneis unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß monatelang aufbewahrt werden. Je nach dem Reinheitsgrad bleibt es auch bei Zimmertemperatur viele Stunden lang unzersetzt. Die Schmelze zerfällt allmählich in gleicher Weise wie die Mischungen von Dimethyl-aluminiumchlorid

und Titantrichlorid unter Bildung von Titantrichlorid, Methan und öligem Polymethylen. Bei 100 °C kann die anfänglich langsame Zersetzung plötzlich sehr heftig werden und zu einer Verpuffung führen. Dies ist wohl dadurch bedingt, daß das ausgeschiedene  $\text{TiCl}_3$  den weiteren Zerfall katalysiert.

Die katalytische Wirkung des Zersetzungsproduktes erkennt man auch an den Zerfallsgeschwindigkeiten des Methyl-titantrichlorides in Kohlenwasserstoffen. Abb. 3 zeigt, wie bei 100 °C der Zersetzungsgrad zunächst nur langsam wächst. Nach einigen Stunden steigt die Geschwindigkeit erheblich an und fällt bei hohem Umsetzungsgrad wegen der sinkenden Methyl-titantrichlorid-Konzentration wieder ab.

Bei 70 °C tritt die katalytische Wirkung des  $\text{TiCl}_3$  nicht so augenfällig in Erscheinung.

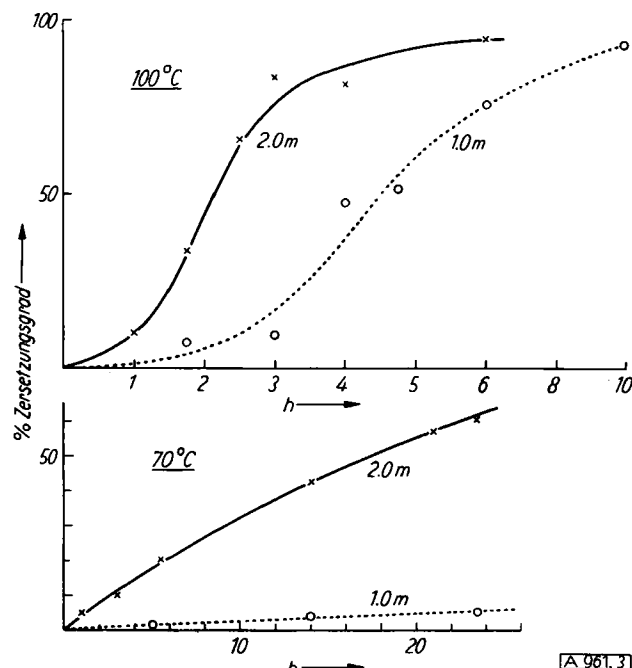


Abb. 3. Zersetzung von  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  in Paraffin-Kohlenwasserstoffen

Den Einfluß des  $\text{TiCl}_3$  erkennt man, wenn man die Zersetzungsgeschwindigkeit einer zu 50% zersetzten anfänglich 2-molaren  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$ -Lösung mit der Anfangszersetzungsgeschwindigkeit einer 1-molaren  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$ -Lösung vergleicht. Beide Geschwindigkeiten sollten gleich sein, wenn das  $\text{TiCl}_3$  katalytisch unwirksam wäre. Tatsächlich zersetzt sich aber die  $\text{TiCl}_3$ -haltige Lösung 14 mal schneller.

Freie Radikale können bei diesem Zersetzungsprozeß in Kohlenwasserstoffen nur in geringen Mengen nachgewiesen werden. Auch in Tetrachlorkohlenstoff, dem durch freie Radikale leicht Chlor entrisen wird, erhält man als Hauptprodukt der Zersetzung Methan. Daneben finden sich noch 5,4% Äthan und nur 1% Methylchlorid.

In Diäthyläther verläuft die Zersetzung von Methyl-titantrichlorid wesentlich schneller als in Kohlenwasserstoffen. Das Zersetzungsprodukt  $\text{TiCl}_3$  bleibt zunächst in Lösung und scheidet sich nach Überschreiten der Sättigungskonzentration als hellgrünes Triätherat aus.

Etwa 64% der Methyl-Gruppen werden als  $\text{CH}_4$  und 28% der Methyl-Gruppen werden als  $\text{C}_2\text{H}_6$  wiedergefunden. Hier verläuft die Reaktion also nachweisbar radikalisch: Die Methyl-Gruppen haben den Wasserstoff dem Diäthyläther entrisen. Dementsprechend erhält man auch bei der Zersetzung von Methyl-titantrichlorid in Mischungen von  $\text{CCl}_4$  und Diäthyläther größere Mengen von Methylchlorid.

<sup>11)</sup> M. P. Groenewege, Z. Physikal. Chem. (neue Folge) 18, 147 [1958].

In Diäthyläther hängt auch die Zerfallgeschwindigkeit des Methyl-titantrichlorids nur wenig von seiner Konzentration ab (Abb. 4).

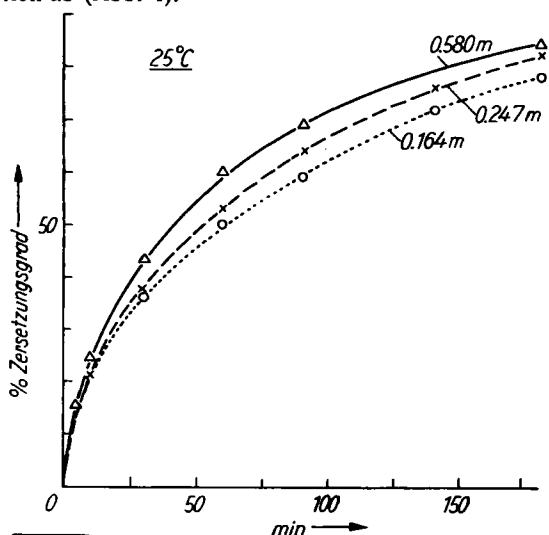
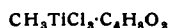


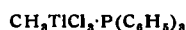
Abb. 4. Zersetzung von  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  in Mischungen aus 50 Vol % Paraffin-Kohlenwasserstoffen und 50 Vol % Diäthyläther

Man gewinnt den Eindruck, daß durch die Anlagerung von Äther an Methyl-titantrichlorid die Stabilität der  $\text{CH}_3\text{-Ti}$ -Bindung so geschwächt wird, daß nunmehr monomolekularer Zerfall eintritt.

Daß aber die Ätherat-Bildung nicht immer zu einer Schwächung der Ti-C-Bindung führt, zeigt das Dioxan-Additionsprodukt. Aus Methyl-titantrichlorid-Lösungen kann man durch Dioxan-Zugabe das in allen indifferenten Lösungsmitteln unlösliche Mono-Dioxanat des Methyl-titantrichlorids



als hell-violettes Pulver isolieren. Die Verbindung ist unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß monatelang bei Zimmertemperatur haltbar. Hier wird vermutlich durch die Gitterkräfte die Ti-C-Bindung wieder stabilisiert. Gleichartig verhält sich der rotgefärbte Komplex mit Triphenylphosphin:



Erhöht wird die Zersetzungsgeschwindigkeit von Methyl-titantrichlorid weiterhin durch Lichteinstrahlung und durch Borfluorid, das aber dabei gleichzeitig-alkyliert wird.

Die Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit durch die Gegenwart aluminium-organischer Verbindungen ist in Abb. 5 dargestellt. Mit steigendem Gehalt an aluminium-organischer Verbindung wächst die Zersetzungsgeschwindigkeit. Dimethyl-aluminiumchlorid wirkt stärker als Monomethyl-aluminiumdichlorid.

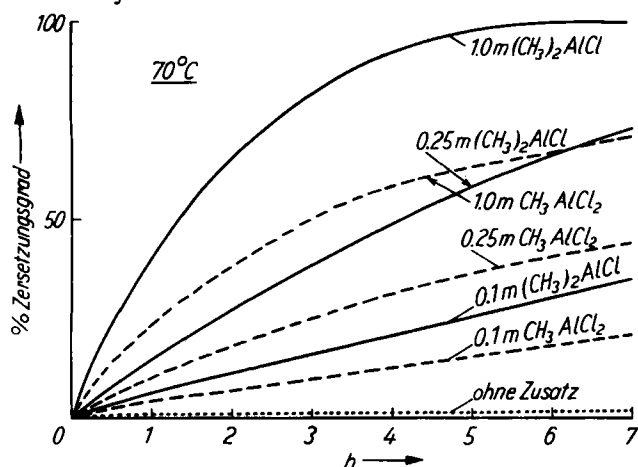


Abb. 5. Zersetzung von  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  in Paraffin-Kohlenwasserstoffen (1,0 m Lösung) unter Zusatz Al-organischer Verbindungen

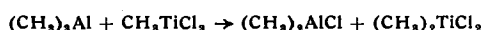
## Darstellung und Eigenschaften anderer Alkyl-titan-Verbindungen

Die Erkenntnis der Stabilitätsverhältnisse ermöglichte uns auch die Herstellung wesentlich zersetzlicherer Alkyl-titan-Verbindungen. Bei ihrer Synthese muß man die aluminium-organische Verbindung mit dem Titanhalogenid bei möglichst tiefer Temperatur umsetzen und auch bei dieser Temperatur die aluminium-organische Verbindung abtrennen. So gelang die Herstellung von



Diese Verbindungen unterscheiden sich von Methyl-titantrichlorid nur durch ihre größere Zersetzlichkeit.

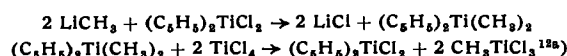
Wenn man bei  $-20^\circ\text{C}$  auf die Lösung von  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  in Hexan die gleichmolare Menge Aluminiumtrimethyl einwirken läßt, wird ein weiteres Chlor-Atom der Titan-Verbindung durch die Methyl-Gruppe ersetzt:



Nach Kühlung der Reaktionsmischung auf  $-80^\circ\text{C}$  fällt das fast schwarze Dimethyl-titandichlorid kristallin aus. Das Produkt löst sich mit hellgelber Farbe in Hexan. Es zerfällt aber leicht unter Bildung von Titandichlorid. Nur das gelb gefärbte Dioxanat ist bei Zimmertemperatur tagelang stabil.

## Methyl-titantrichlorid als Polymerisationskatalysator<sup>10)</sup>

C. D. Nenitzescu<sup>3)</sup> und kürzlich auch K. Ziegler<sup>12)</sup> haben die Vermutung ausgesprochen, daß Alkyl-titanhalogenide die eigentlichen wirksamen Bestandteile der Ziegler-Mischkatalysatoren seien. In der Tat ist auch ein völlig aluminium-freies Methyl-titantrichlorid polymerisationswirksam. Ein von letzten Aluminium-Spuren freies Präparat wurde aus Bis-(cyclopentadienyl)-titandimethyl und Titantetrachlorid erhalten:



Auch mit diesem reinsten Präparat gelang die Äthylen-Polymerisation. Beim Einleiten von Äthylen in eine 0,005 m Lösung von Methyl-titantrichlorid in reinstem Paraffin-Kohlenwasserstoff bei  $80^\circ\text{C}$  beobachtet man zunächst keinerlei oder nur ganz geringe Äthylen-Aufnahme (Abb. 6).

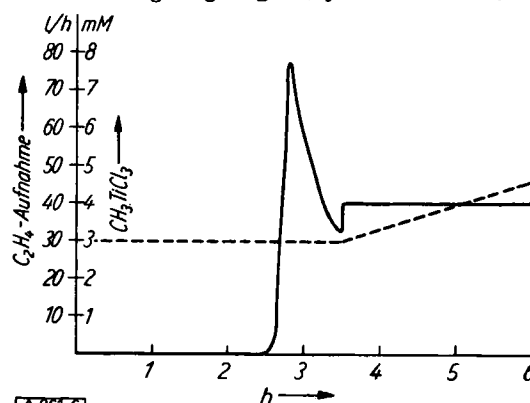


Abb. 6. Verlauf einer Äthylen-Polymerisation mit  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  (Temp.  $80^\circ\text{C}$ ; 500 cm<sup>3</sup> Paraffinkohlenwasserstoff; Eingas-Verfahren)

Die anfänglich gelbe Lösung trübt sich allmählich durch Ausscheidung von Titantrichlorid. Erst nach mehreren Stunden setzt die Aufnahme ein und erreicht im 500 cm<sup>3</sup> Ansatz Werte von 80 l/h. Sie sinkt dann allmählich wieder ab. Wenn man in diesem Stadium Alkyl-titantrichlorid

<sup>12)</sup> K. Ziegler, Vortrag auf der Hauptjahrestagung 1958 der Dtsch. Chem. Ges. der DDR in Leipzig.

<sup>12a)</sup> Nach Arbeiten von K. Clauss.

nachdosiert, läßt sich mit der Geschwindigkeit des Zutropfens die Schnelligkeit der weiteren Äthylen-Aufnahme beeinflussen. Wir deuten die Erscheinung der Induktionsperiode in folgender Weise:

Die Wirksamkeit des Alkyl-titan-trichlorids als Polymerisations-Katalysator beginnt erst, wenn durch seinen Zerfall kleine Mengen von Titantrichlorid gebildet sind. Anfänglich bleibt aber meist dieses Titantrichlorid als Co-katalysator inaktiv, da seine Oberfläche bevorzugt die Verunreinigungen des Lösungsmittels bindet. Erst wenn alle Verunreinigungen des Lösungsmittels durch hinreichende Mengen  $\text{TiCl}_3$  entfernt worden sind, setzt die Polymerisation ein und kommt solange nicht zum Stillstand, als noch  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  zugegen ist.

Für diese Auffassung können noch folgende Belege angeführt werden:

1. Die Induktionsperiode läßt sich wesentlich durch alle Maßnahmen verkürzen, die eine schnellere  $\text{TiCl}_3$ -Ausscheidung bewirken:

Erhöhung der  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$ -Konzentration  
Erhöhung der Temperatur  
Einstrahlung von Licht  
Zusatz von  $\text{BF}_3$ .

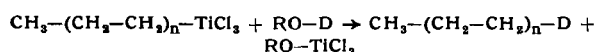
2. Die Induktionsperiode hängt deutlich vom Reinheitsgrad des Lösungsmittels ab. Man kann sie ganz beseitigen, wenn man eine hinreichende Menge von braunem Titantrichlorid vorlegt, wie man es durch Zersetzung von Methyl-titantrichlorid erhält. Andererseits kann man durch Zusatz kleiner Mengen von Äther die Induktionsperiode verlängern oder die Polymerisation gänzlich unterbinden.

Die aluminium-haltigen Ziegler-Katalysatoren sind gegen solche Verunreinigungen nicht in gleichem Maße empfindlich, da diese von überschüssiger aluminium-organischer Verbindung koordinativ gebunden werden und nicht an die  $\text{TiCl}_3$ -Oberfläche gelangen. Beim Methyl-titantrichlorid sind die Nebenvalenzkräfte schwächer, so daß durch sie das  $\text{TiCl}_3$  nicht in entsprechender Weise geschützt wird.

Während der Polymerisation wird fortlaufend Methyl-titantrichlorid verbraucht, aber nur etwa  $1/10$  dieses Methyl-titantrichlorids geht dabei in Titan(III)-chlorid über. Der Verbrauch sinkt auch nicht bei sorgfältigstem Ausschluß von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren. Wir folgerten aus diesem Verhalten, daß die Hauptmenge des Methyl-titantrichlorids bei der Katalyse verbraucht wird, indem es in Alkyltitan-Verbindungen mit hochmolekularem Organo-Rest übergeht.

Der Existenz solcher hochmolekularer Organo-titanhalogenide widerspricht nicht die Instabilität von Organo-titan-Verbindungen mit kurzketzigem Alkylrest. Die Zersetzungsversuche hatten gezeigt, daß der  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$ -Zerfall in Abwesenheit von Äther nicht monomolekular, sondern nach höherer Ordnung, z. T. unter Mitwirkung der  $\text{TiCl}_3$ -Oberfläche verläuft. Ein einzelnes  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$ -Molekül sollte danach völlig stabil sein. Das gleiche müßte für ein  $\text{R-TiCl}_3$ -Molekül gelten, dessen reaktionsfähige Stelle – die C-Ti-Bindung – durch einen langkettigen Alkylrest abgeschirmt oder gar durch den Einbau dieses Restes in ein Polyäthylen-Gitter festgelegt ist.

Wir konnten nun auch beweisen, daß das Polymere solche Organotitan-Verbindungen mit langkettigem Organo-Rest enthält: Bei der Zersetzung des Polymerisationsansatzes mit Deuteriumoxyd oder deuteriertem Alkohol entsteht ein deuterierter Kohlenwasserstoff:



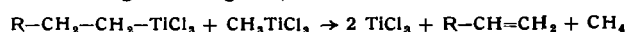
Das Polymerisat wurde danach gründlich mit Alkohol und Wasser ausgewaschen, nochmals umgefällt und nach dem Trocknen verbrannt. In dem aus dem gebildeten Wasser hergestellten Wasserstoff ließ sich eine Deuterium-

Anreicherung massenspektrometrisch bestimmen, aus der errechnet wurde, daß das Polymerisat 0,022 mM D pro Gramm enthielt. Eine entsprechende Menge Polymeres muß also vor der Hydrolyse als hochmolekulare Organotitan-Verbindung vorgelegen haben.

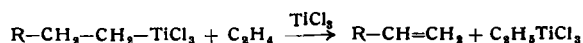
Neben diesen gesättigten Molekülen finden sich im Polymeren auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Infrarotspektrometrisch wurde in der gleichen Probe gefunden:

$-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,049 mM/g
$\diagup \text{CH}=\text{CH}$	0,026 mM/g
$\diagdown \text{C}=\text{CH}_2$	0,01 mM/g
	0,085 mM/g

Man könnte sich vorstellen, daß der Doppelbindungsgehalt des Polymeren durch den Zerfall von Alkyltitan-Verbindungen bedingt sei, etwa nach



Sofern das gebildete Olefin nicht mit dem Monomeren mischpolymerisiert und dadurch verlorengeht, kann man danach pro Mol Titantrichlorid die Bildung von  $1/2$  Mol Olefin erwarten. In dem beschriebenen Polymerisationsansatz entstanden pro Gramm Polymeres 0,014 mM  $\text{TiCl}_3$ . Es können daher maximal nur 0,007 mM/g dieser Olefine durch den Zerfall von Organo-Titanverbindungen erklärt werden. Die Bildung der Hauptmenge der ungesättigten Polymeren kann deshalb nur durch eine Übertragungsreaktion mit dem Monomeren zustande gekommen sein, also ohne Verbrauch von titan-organischer Verbindung.



Die mit Alkyl-titantrihalogeniden erzeugten Polymerisate des Äthylens sind verhältnismäßig niedermolekular. Ihre reduzierten Viscositäten schwanken je nach den Polymerisationsbedingungen bei 80 °C zwischen 0,4 und 1. Unter Druck können auch etwas höhere Werte erreicht werden.

Nimmt man an, daß jedes Polymer-Molekül des mit R-OD abgebrochenen Polymerisationsansatzes entweder eine Doppelbindung oder ein D-Atom trägt, so ergibt sich die Gesamtzahl der Moleküle pro Gramm und daraus das Zahlenmittel-Molekulargewicht wie folgt:

gesättigte Kohlenwasserstoffe	0,022 mM/g
+ ungesättigte Kohlenwasserstoffe	0,085 mM/g
	0,107 mM/g
$\bar{M}_n = 1/0,107 \cdot 10^{-3} = 9400$	

Das Gewichtsmittel-Molekulargewicht wird aus der reduzierten Viscosität des Polymerisats nach der Formel von E. Duch und L. Küchler<sup>13)</sup> bestimmt zu

$$\bar{M}_w = 26000$$

Die Uneinheitlichkeit des Polymerisats ist danach

$$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,8$$

### Bedeutung der Alkyltitan-Verbindungen in aluminium-haltigen Ziegler-Katalysatoren

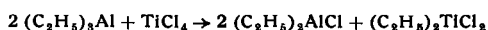
Die Erkenntnis, daß Alkyl-titanhalogenide in Gegenwart von Titantrichlorid Olefine zu relativ niedermolekularen Kunststoffen polymerisieren, ermöglicht uns das Verständnis der aus aluminium-organischer Verbindung und Titan-tetrachlorid zusammengesetzten Katalysatormischungen. Aus den Patenten von K. Ziegler<sup>8)</sup> ist es bereits bekannt, daß das Mischungsverhältnis solcher Katalysatoren die Molekulargewichte der Polymerisate in weiten Grenzen beeinflusst. Danach bewirkt ein Überschuß aluminium-orga-

<sup>13)</sup> E. Duch u. L. Küchler, Z. Elektrochem. 60, 218 [1956].

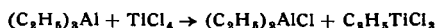
nischer Verbindung die Bildung von extrem hochmolekularen Produkten, wie sie auch mit dem Katalysatorsystem Titantrichlorid-Aluminiumalkyl entstehen. Je mehr man aber in diesen Katalysatoren das Verhältnis von Aluminiumalkyl zu Titantrichlorid verkleinert, um so mehr sinkt das Molekulargewicht der Polymerisate, weil die Katalysatormischung immer mehr Alkyl-titanhalogenide enthält, die sich am Polymerisationsprozeß beteiligen und Produkte niedrigerer Molekulargewichte erzeugen.

Das sei am Beispiel der Mischung Titantrichlorid-Aluminiumtriäthyl nochmals eingehender erläutert:

Beim Molverhältnis  $\text{AlR}_3 \cdot \text{TiCl}_4 = 2:1$  findet fast sofortige Reduktion des  $\text{TiCl}_4$  statt, die teilweise bis zum Titan-dichlorid abläuft. Für die Reduktion zum Titan-dichlorid kann angenommen werden, daß sie über die Zwischenstufe des sehr instabilen Diäthyl-titandichlorids führt.



Beim Molverhältnis  $\text{AlR}_3 \cdot \text{TiCl}_4 = 1:1$  bildet sich nach



Äthyl-titantrichlorid neben Diäthyl-aluminiumchlorid. Die weitere Zersetzung der Mischung verläuft ebenfalls verhältnismäßig schnell, wie man aus Bild 1 erkennt.

Beim Molverhältnis  $\text{AlR}_3 \cdot \text{TiCl}_4 = 1:2$  verläuft die primäre Umsetzung nach



Die Zerfallsgeschwindigkeit der Alkyltitan-Verbindung in dieser Mischung ist bedeutend geringer, weil das gleichzeitig entstehende Äthyl-aluminiumdichlorid dessen Zerfall nicht in gleichem Maße beschleunigt wie das Diäthyl-aluminiumchlorid.

Wenn man also die Katalysatormischungen nach einer bestimmten, nicht zu langen Reaktionszeit untersucht, wird man um so mehr Alkyltitan-Verbindungen in ihnen vorfinden, je größer das Verhältnis Titan:Aluminium gewählt wurde.

Man kann jetzt auch erklären, welchen Effekt die Alterung solcher Katalysatormischungen haben wird:

Mischungen, die lange Zeit vor ihrer Verwendung zur Polymerisation angesetzt werden, sind weitgehend durchgereagert. Ihr Gehalt an Alkyl-titanhalogeniden ist nur noch

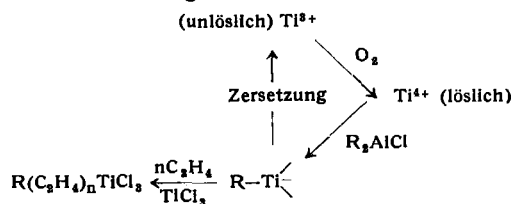
sehr klein. Dementsprechend werden mit solchen Mischungen nur sehr hochmolekulare Produkte gebildet. Während der Polymerisation sinkt der Gehalt an Alkyltitan-Verbindungen, teils durch Einbau in das Polymere, teils durch Fortschreiten des Zerfallprozesses. Demgemäß steigen die Viscositäten der Polymerisate an.

Wenn man daher Produkte gleichmäßigerer Zusammensetzung und nicht zu hoher Viscositäten erzeugen will, muß man dafür sorgen, daß dauernd im Polymerisationsansatz Alkyltitan-Verbindung neu gebildet wird. In einfachster Weise kann das dadurch geschehen, daß man während der ganzen Polymerisationsdauer aluminium-organische Verbindung und Titantrichlorid kontinuierlich nachdosiert<sup>14)</sup>.

Es sei noch auf eine interessante Verfahrensweise hingewiesen, die dem gleichen Ziele dient:

Das ausgewaschene braune Reaktionsprodukt von aluminium-organischer Verbindung und Titantrichlorid wird in einem Kohlenwasserstoff suspendiert und durch laufende Zugabe kleiner Mengen aluminium-organischer Verbindung zur Polymerisation des Äthylens angeregt<sup>15)</sup>.

Wenn man dem Polymerisationsansatz mit dem Eingas zusammen dauernd kleine Mengen Sauerstoff zuführt<sup>16)</sup>, kann man erreichen, daß dieser Sauerstoff trotz der Gegenwart kleiner Mengen an aluminium-organischer Verbindung in erster Linie das Titantrichlorid zu löslicher vierwertiger Titan-Verbindung aufoxydiert. Die vierwertige Titan-Verbindung wird dann durch das Aluminiumalkyl wieder alkyliert, so daß durch dieses Wechselspiel dauernd Alkyltitan-Verbindungen im Ansatz erhalten bleiben.



Eingegangen am 5. Mai 1959

[A 961]

<sup>14)</sup> DAS. 1048414 vom 7. 1. 1956 Farbwerke Hoechst AG.

<sup>15)</sup> DAS. 1019466 vom 9. 2. 1955 Farbwerke Hoechst AG.

<sup>16)</sup> Unveröffentl. Arbeiten von R. Graf, Belg. Patent 545 376 (Dtsch. Prior. vom 19. 2. 1955) Farbwerke Hoechst AG.

## Die Polymerisation (von Äthylen) mit Metallalkylen der 1. bis 3. Gruppe

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Bei den Aluminiumtrialkylen ist der Übergang von den monomeren Formen mit Elektronenlücke zu den dimeren Assoziaten mit „electron deficient bond“ von einem Verschwinden der Additionsfähigkeit an Äthylen begleitet. Diese experimentell wohl begründete Tatsache wird zu Überlegungen von F. Patat und Hj. Sinn in Beziehung gesetzt.

Vor kurzem haben F. Patat und Hj. Sinn<sup>1)</sup> in einem der Wirkungsweise der Metallorganischen Mischkatalysatoren<sup>2)</sup> gewidmeten Aufsatz sich mit der Frage beschäftigt, in welcher Weise die besondere Reaktivität gewisser Alkyl-Verbindungen einiger Metalle der 1. bis 3. Gruppe des Periodensystems gegenüber Olefinen, insbesondere Äthylen, zustandekommt. Sie entwickeln (primär von den Mischkata-

lysatoren ausgehend) die Vorstellung, „daß für die katalytische Wirksamkeit nicht eine bestimmte Metallkombination entscheidend ist, sondern ein bestimmter, durch seinen Elektronenmangel (electron deficient) ausgezeichneter Bindungstyp, präziser gesagt ein Komplex, in dem dieser Bindungstyp stabilisiert werden kann“.

Bedeutung haben soll als etwa „komplex zusammengesetzte“ Katalysatoren, kann man gegen den Ausdruck selbst nicht viel sagen. Im Englischen ist wahrscheinlich der „organo-metallic complex catalyst“ die korrekte Übersetzung des ursprünglichen Vorschlags. Wenn aber das Wort „komplex“ in dem Sinne verstanden werden soll wie in „Komplexchemie“, so birgt es die Gefahr der Vorwegnahme einer Theorie, die noch bewiesen werden soll, im Namen in sich.

<sup>1)</sup> F. Patat u. Hj. Sinn, diese Ztschr. 70, 496 [1958].

<sup>2)</sup> Es war bisher üblich, den Entdeckern einer neuen Erscheinung ein gewisses Recht auf deren Namensgebung zuzubilligen. Es widerspricht diesem Brauch, wenn die von meinen Mitarbeitern und mir 1953 gefundenen „Metall-organischen Mischkatalysatoren“ neuerdings häufig unter dem Namen „Komplexbkatalysatoren“ in der Literatur erscheinen. Soweit dies Wort keine andere