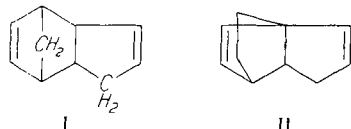


Dicyclopentadien durch Vakuumdestillation von anderen Reaktionsprodukten und restlichem n-Dicyclopentadien abtrennen. Das Isomere unterscheidet sich vom Normalen deutlich durch den Brechungsindex  $n_D^{20}$  (n-Form: 1,5113; i-Form: 1,5076) sowie durch die Spektren. Die Konstanz der beiden C=C-Doppelbindungsschwingungsfrequenzen im Raman-Spektrum zeigt, daß die Art der Doppelbindungen erhalten geblieben ist, während im Bereich der C—C-Gerüstschwingungen Frequenz- und Intensitätsänderungen erkennbar sind. Die gleichen Aussagen lassen sich aus dem Vergleich der IR-Spektren gewinnen. Die den C=C-Doppelbindungsschwingungen zugeordnete Bande bei 6,3  $\mu$  ist samt der Schulter bei 6,2  $\mu$  im isomeren Dicyclopentadien unverändert. Bei den sich nach kleineren Frequenzen anschließenden C—C-Gerüstschwingungen erkennt man auch hier charakteristische Änderungen. Die Spannung der die C=C-Doppelbindungen enthaltenden Ringe im Normal- und Isomer-Dicyclopentadien ist also gleich, d. h. sie besitzen die gleiche Anzahl von C-Atomen.

Es wurde festgestellt, daß das Isomer-Dicyclopentadien nicht direkt in das (monomere) Cyclopentadien aufgespalten werden kann, sondern sich zwischen 180° und 240°C mit einer Aktivierungsenergie von ca. 8 kcal/Mol in das n-Dicyclopentadien umlagert, das dann seinerseits mit einer Aktivierungsenergie von 31 kcal/Mol monomerisiert wird. Für das isomere Dicyclopentadien wird auf Grund der Untersuchungen Strukturformel II vorgeschlagen.



Die spektroskopischen Untersuchungen wurden von G. Matz und H. Günzler ausgeführt.

Eingegangen am 16. September 1960 [Z 981]

### Neuartiges Katalysatorsystem zur Polymerisation von Äthylen

Von Dr. AUGUST WEICKMANN

Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Die Reduktion von  $TiCl_4$  durch Al in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wird durch Mitverwendung von Alkoholen bedeutend erleichtert. Es ist dabei im wesentlichen folgender Reaktionsverlauf zu erwarten:

1.  $3 TiCl_4 + 3 ROH \rightarrow 3 TiCl_3(OR) + 3 HCl$
2.  $3 TiCl_3(OR) + Al \rightarrow 3 TiCl_2(OR) + AlCl_3$
3.  $3 TiCl_2(OR) + AlCl_3 \rightarrow$  Disproportionierungen
  - a)  $TiCl_2(OR) + AlCl_3 \rightarrow TiCl_3 + AlCl_2(OR)$
  - b)  $2 TiCl_2(OR) + AlCl_3 \rightarrow 2 TiCl_3 + AlCl(OR)_2$
  - c)  $3 TiCl_2(OR) + AlCl_3 \rightarrow 3 TiCl_3 + Al(OR)_3$

Mit Ausnahme von  $Al(OR)_3$  sind  $TiCl_2(OR)$  und Al-Chloraloholate analytisch nachgewiesen worden. Da ein Teil des Chlorwasserstoffs vom Al verbraucht wird, entsteht zusätzliches  $AlCl_3$ , das ebenfalls in die Disproportionierungsreaktion eingehen kann.

Wenn keine Aufteilung des Reaktionsproduktes vorgenommen wird, enthält die entstandene Katalysatorsuspension die genannten Verbindungen nebeneinander in Verhältnissen, die von der Menge des betr. Alkohols abhängen. Vorzugsweise verwendet man auf 1 Mol  $TiCl_4$  1,1 bis 1,2 Mol Alkohol und 1 bis 2 g-Atome Al.

Mit solchen Katalysatoren kann man Äthylen bei 10 bis 50 atm von 80°C an polymerisieren<sup>1)</sup>. Bei Lösungspolymerisationen sind Temperaturen von 140–160°C erforderlich. Das entstehende Polyäthylen zeichnet sich durch einen sehr geringen Gehalt an Methylgruppen (0,5–1,5/1000 C je nach Molekulargewicht) aus, die im wesentlichen durch die Endgruppen gegeben sind. Die Zahl der endständigen Doppelbindungen ist von derselben Größenordnung (0,5–1,5 pro 1000 C), die der mittelständigen Doppelbindungen (trans) beträgt 0,1–1,0/1000 C, je nach Molekulargewicht. Die Molekulargewichte der nach dem obengenannten Molverhältnis hergestellten Polymerisate liegen zwischen 100 000 bis 250 000 (n. Überreiter-Skala).

Ein Gemisch von 6000 cm<sup>3</sup> Oktan, 2280 g  $TiCl_4$  (12 Mol) und 372 g Al-Pulver (13,75 g-Atome) wird unter gutem Rühren auf eine Temperatur von 40–45°C gebracht. Innerhalb 3 h tropft man 636 g Alkohol (13,8 Mol) in einem solchen Tempo zu, daß die Reaktionstemperatur nicht über 50°C steigt. Während der nächsten 6 h läßt man das Gemisch durch die Reaktionswärme auf 95°C kommen, wobei man wiederholt kühlen muß. Sobald die Temperatur zu fallen beginnt, erwärmt man noch 6 h auf 102–105°C. 600 cm<sup>3</sup> der Katalysatorsuspension (entspr. Katalysator aus 1 Mol  $TiCl_4$ ) werden mit 30 l Oktan in einem 150 l-Rührautoklaven unter einem Äthylen-Druck von nicht mehr als 20 atm auf 140°C erhitzt. Infolge der Reaktionswärme steigt die Temperatur auf 150–155°C. Mit fort-

schreitender Polymerisation bei dieser Temperatur werden 50 l Oktan zugepumpt (pro min etwa 50 cm<sup>3</sup>). Nach 18 h wird die Polymerisation abgebrochen und die hochviscose Lösung in einen unter dem Autoklaven befindlichen, mit 170 l Oktan und 5 l Propanol gefüllten Rührkessel gedrückt. Das Polyäthylen scheidet sich aus und wird durch intensives Rühren mit einem Propellerrührer fein verteilt. Nach dem Erkalten trennt man die Katalysatorlösung und die Hauptmenge des Oktans durch Zentrifugieren ab, rührt den erhaltenen Polyäthylen-Kuchen nochmals mit einem Gemisch aus Oktan und Propanol intensiv durch und zentrifugiert wieder. Das nun vorliegende, rein weiße Polymerisat wird mit Wasserdampf vom Oktan befreit und schließlich im Vakuum getrocknet. Es werden 18 kg Polyäthylen mit folgenden Eigenschaften erhalten: Fp 130–132°C, Molgewicht 150 000 (n. Überreiter),  $\eta = 1,95$  (Dekalin, 130°C), Graderwert 1,78, Dichte 0,96, Röntgenkristallinität 91 %.

Eingegangen am 21. September 1960 [Z 985]

<sup>1)</sup> M. Jahrstorfer H. Spänig u. A. Weickmann, DBP 1072389 (1956), BASF.

### Zum thermischen Abbau von Polyäthylen und Polypropylen

Von Dr. KARL WISSEROTH

Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Es wurde vermutet, daß die Sprengungswahrscheinlichkeit einer C—C-Bindung beim rein-thermischen Abbau (Cracken) von linearem Polyäthylen innerhalb großer Moleküle höher ist als innerhalb kleiner Moleküle. Diese Vermutung stützt sich auf Vorstellungen über den Energieaustausch zwischen den Valenzschwingungen. Es ist zu erwarten, daß dieser Austausch innerhalb eines Moleküls leichter verläuft als zwischen verschiedenen Molekülen.

Bei Annahme einer konstanten Sprengungswahrscheinlichkeit, d. h. entgegen unserer Erwartung Unabhängigkeit von der Molekülgröße, läßt sich leicht folgender theoretischer Zusammenhang zwischen der Crack-Zeit t und dem resultierenden mittleren Polymerisationsgrad  $\bar{X}$ , bzw. Molekulargewicht  $\bar{M}$  herleiten. Die Anzahl der in einer Probe je Minute erfolgenden Bindungssprengungen sei  $S^{(1)} = \text{const.}$  Jede Sprengung bedeutet eine Zunahme der Gesamtteilchenzahl N um je ein weiteres Teilchen. Mit  $N_0$  als der anfänglichen Teilchenzahl ergibt sich nach einer Zeit t

$$N = N_0 + S^{(1)} \cdot t \quad (1)$$

Da die Gesamtmasse während des Abbaues erhalten bleibt, gilt

$$\bar{X} \cdot m \cdot \frac{N}{N_L} = \bar{X}_0 \cdot m \cdot \frac{N_0}{N_L} = g = \text{const.} \quad (2)$$

bzw.

$$\bar{X} = \frac{\bar{X}_0 \cdot N_0}{N} \quad (3)$$

Hierin bedeuten: m = Mol-Gew. der Monomereinheit,  $N_L$  = Loschmidt-Zahl, g = Gramm-Menge der Probe.

Aus (1), (3) und (2) folgt mit Beachtung von  $\bar{X} \cdot m = \bar{M}$  bzw.  $\bar{X}_0 \cdot m = \bar{M}_0$  schließlich

$$\bar{M} = \frac{\bar{M}_0}{1 + \frac{S^{(1)}}{g \cdot N_L} \cdot \bar{M}_0 \cdot t} \quad (4)$$

Zum Vergleich wurde der thermische Abbau von Linear-Polyäthylen und Polypropylen in seinem zeitlichen Verlauf bei verschiedenen Temperaturen und unter peinlichem Anschluß von Sauerstoff bestimmt. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse. In den Spal-

[°C]	[min]	Linearpolyäthylen $\bar{M}_0 = 400\,000$		Polypropylen $\bar{M}_0 = 1\,300\,000$	
		$\bar{M}$	$S^{(1)}/g \cdot 10^{-17}$	$\bar{M}$	$S^{(1)}/g \cdot 10^{-17}$
300	30			240 000	0,681
	45			210 000	0,535
325	15	170 000	1,36	210 000	1,60
	30	100 000	1,51	98 000	1,89
	45	110 000	0,89	78 000	1,62
350	15	79 000	4,07	80 000	4,72
	30	47 000	3,77	40 000	4,88
	45	42 000	2,86	28 000	4,68
375	15	27 000	13,83	20 000	19,8
	30	22 500	8,06	9 400	21,2
	45	17 500	7,32	6 200	21,5
400	15	12 000	32,4		
	30	7 900	24,9		
	45	5 200	25,4		

Tabelle 1