

## II. Verhinderung des Abbaues von Polyoxymethylenen

Um den Abbau von Polyoxymethylenen zu verhindern, muß man also vor allem die Endgruppen blockieren. Das gelingt, indem man Polyoxymethylene, die noch Halbacetal-Endgruppen besitzen, nach einer der in Abschnitt E genannten Methoden weiter umsetzt. Man kann stabile Endgruppen aber auch in einem Schritt durch Polymerisation in Anwesenheit von Kettenüberträgern (siehe Abschnitt D IV) erreichen. Eine weitere Möglichkeit, die Depolymerisation vom Kettenende her zu verhindern bzw. stark einzuschränken, ist die Copolymerisation (siehe Abschnitt D V).

Die Stabilisierung gegen Autoxydation ist ein Problem, das bei vielen Polymeren auftritt und hier wie in anderen Fällen durch Zusatz von Antioxydantien befriedigend gelöst werden kann.

Zur Verhinderung des Abbaus durch Sekundärprodukte der Autoxydation ist es zweckmäßig, den abgespaltenen monomeren Formaldehyd sofort nach seiner Entstehung chemisch zu binden und ihn damit einer eventuellen Oxydation zu Ameisensäure zu entziehen. Hierfür eignen sich beispielsweise Harnstoff und viele seiner Substitutionsprodukte<sup>51)</sup> sowie (Poly)Amide<sup>52)</sup>.

Gegen Hydrolyse bzw. Acidolyse wirksame Stabilisatoren sind Amine und ähnliche basische Substanzen. Teilweise sind die als Antioxydantien zugesetzten Stoffe auch in diesem Falle wirksam.

*Wir danken der Degussa, Frankfurt a.M., besonders Herrn Dir. Dr. U. Hoffmann, für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten sehr herzlich.*

Eingegangen am 3. Februar 1961 [A 124]

# Hochmolekulare Olefin-Mischpolymerisate hergestellt unter Verwendung von Ziegler-Mischkatalysatoren

Von Dr. G. BIER

*Farbwerke Hoechst AG., vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt/Main-Höchst<sup>1)</sup>*

*Herrn Prof. Dr. H. Staudinger zum 80. Geburtstag gewidmet*

Neben das Hochdruckpolyäthylenverfahren, das von der ICI gefunden wurde, sind in den letzten Jahren Mitteldruck- und Niederdruck-Äthylenpolymerisationsverfahren getreten (Phillips Petroleum, Ziegler). Beim Hochdruckverfahren erfolgt das Kettenwachstum nach einem radikalischen Mechanismus, beim Phillips- und Ziegler-Verfahren nach einem ionischen. Mit Hilfe von Ziegler-Katalysatoren stellte Natta kristallines Polypropylen her<sup>2)</sup>. Der Umfang der Polypropylen-Produktion nimmt stark zu. Neben den Homopolymerisaten (Polyäthylen + Polypropylen) haben Olefinmischpolymerisate bis jetzt geringere wirtschaftliche Bedeutung, doch ist mit steigendem Interesse an den Mischpolymerisaten zu rechnen, besonders an den Paaren Äthylen-Propylen und Äthylen-Butylen. Aus diesen Paaren läßt sich bei Anwendung verschiedener Ziegler-Katalysatoren durch Variation des Monomerenverhältnisses und der Polymerisationsbedingungen ein breites Spektrum von Eigenschaften der Mischpolymerisate herstellen. Man kann hochkristalline (harte), mittelkristalline (flexible) und amorphe (kautschukartige) Substanzen herstellen. Durch peroxydische Vernetzung der amorphen Mischpolymerisate erhält man Vulkanisate mit guten gummithechnischen Eigenschaften und ausgezeichneter Oxydationsbeständigkeit. Sulfochlorierte Mischpolymerisate zeigen interessante anwendungstechnische Eigenschaften. Mit Hilfe spezieller Ziegler-Katalysatoren und bei Anwendung der Methode der Periodenmischpolymerisation ist es möglich, „Blockpolymerisate“ aus verschiedenen Olefinen herzustellen.

## 1. Einleitung

Mischpolymerisate der Olefine untereinander oder mit anderen Monomeren haben bisher geringere wirtschaftliche Bedeutung als die Homopolymerisate. Phillips Petroleum Co. propagieren Mischpolymerisate aus Äthylen und Butylen (geringe Butylen-Anteile<sup>3)</sup>). Auf Basis der Hochdrucksynthese hat die Union Carbide Corp. ein Mischpolymerisat von Äthylen mit Acrylester und die Monsanto ein Mischpolymerisat Äthylen/Maleinsäureanhydrid vor einigen Monaten herausgebracht, die Allied Chemicals haben ein Mischpolymerisat mit Vinylacetat angekündigt.

Während sich die ionische Polymerisation mit Ziegler- und Phillips-Katalysatoren besonders für die Mischpolymerisation der Olefine untereinander eignet, kommt das radikalische Polymerisationsverfahren, das bei der Hochdrucksynthese angewandt wird, besonders für die Misch-

polymerisation des Äthylens mit polaren Monomeren wie Vinylacetat, Acrylester, Maleinsäureanhydrid in Frage. Es besteht kein Zweifel, daß in Zukunft neben den reinen Homopolymerisaten Polyäthylen und Polypropylen auch die Olefinmischpolymerisate – besonders aus Äthylen und Propylen bzw. Äthylen und Butylen – eine größere technische Bedeutung gewinnen werden, als sie jetzt haben. Hier soll hauptsächlich über das Paar Äthylen/Propylen und dessen Mischpolymerisation mit Hilfe von Ziegler-Katalysatoren berichtet werden. Für das Paar Propylen/Butylen liegen weitgehend ähnliche Verhältnisse vor.

## 2. Literatur- und Patentübersicht

Im Herbst 1953 und den Folgemonaten fanden Ziegler und seine Mitarbeiter die Äthylen-Niederdruckpolymerisation<sup>4)</sup>. Die Firma Montecatini und G. Natta erhielten auf Grund eines Vertrages frühzeitig Kenntnis von den neuen Katalysatoren<sup>5)</sup> und wandten diese auf die Polymerisation der höheren Olefine, besonders des Propylens an<sup>6)</sup>. Einige wesentliche Patente sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

<sup>4)</sup> DBP. 973626; Angew. Chem. 67, 541 [1955].

<sup>5)</sup> K. Ziegler u. Mitarb., Angew. Chem. 67, 426 [1955].

<sup>6)</sup> Ital. P. 535712 u. 537425; Prior. Mai u. Juni 1954.

<sup>1)</sup> Erweiterte Fassung eines Vortrages auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe Kunststoffe und Kautschuk, Bad Nauheim, 1. bis 4. 5. 1960.

<sup>2)</sup> Ital. P. 535712; Montecatini.

<sup>3)</sup> J. E. Pritchard, R. M. McGlamery u. P. J. Boche, Modern Plastics, Okt. 1959.

Prioritätsdatum	Nr.	Land	Erfinder bzw. Firma	Gegenstand
17. 11. 1953	973626	Deutschland	Ziegler, Breil, Holzkamp, Martin	Äthylen-Polymerisation <sup>7)</sup>
8. 6. 1954	535712	Italien	Natta (Montecatini)	Polymerisation d. höh. Olefine
27. 7. 1954	537425	Italien		
3. 8. 1954	Z 4348	Deutschland	Ziegler	Polymerisation d. höh. Olefine u. Mischpolymerisation mit Äthylen
	537164	Italien	Ziegler u. Montecatini <sup>7)</sup>	
	538782	Belgien	Montecatini u. Ziegler	
6. 4. 1955	546808	Belgien	Höchst	Polymerisationsverfahren.
23. 12. 1955	554803	Italien	Natta (Montecatini)	Herst.v.amorphen Olefinmischpolymerisaten

Tabelle 1. Patente bzw. Patentanmeldungen auf dem Gebiet der Polymerisation mit Ziegler-Katalysatoren

In den Italienischen Montecatini-Patenten des Sommers 1954 (höhere Olefine) sind unter den Mischpolymerisaten nur solche erwähnt, bei denen die Eigenschaften gegenüber dem Homopolymerisat wie Kristallinität nur wenig geändert sind, z. B. ist der Zusatz von 5 % Äthylen erwähnt. Die kurz darauf folgende Anmeldung K. Ziegler<sup>7)</sup> (Ital. Pat. 537164) beansprucht die Polymerisation der höheren Olefine und die Mischpolymerisation mit Äthylen; sie überschneidet sich z. T. mit den beiden Montecatini-Anmeldungen. Neu ist in diesem Ziegler-Patent gegenüber den beiden Montecatini-Patenten die Beschreibung der Herstellung von Mischpolymerisaten in breitem Bereich. Über die Eigenschaften der Mischpolymerisate wird nicht sehr viel gesagt. Die Polymerisation von Isobutylen zu Polyisobutylen mit den neuen Katalysatoren ist erwähnt. Dem Polyisobutylen werden kunststoffartige Eigenschaften zugeschrieben. Die plastische Verarbeitbarkeit der Mischpolymerisate zu Folien ist angegeben.

Ziegler und Montecatini entschlossen sich zu einer Poolung der Patente auf dem Gebiet der Polymerisate der höheren Olefine und ihrer Mischpolymerisate<sup>8)</sup>.

Im italienischen Patent 554803 wird die Herstellung von amorphem bzw. vorwiegend amorphem Mischpolymerisat beansprucht (14 Ansprüche). Der Anspruch 1 lautet (Patent wurde eingereicht, nachdem das Belg. Patent 538782<sup>8)</sup> veröffentlicht war):

„Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen homopolymerfreien hochmolekularen, linearen Mischpolymerisaten der  $\alpha$ -Olefine  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , worin R Alkyl bedeutet, für sich und/oder mit Äthylen, gekennzeichnet durch die Verwendung von Katalysatoren, die durch Umsetzung einer Verbindung eines Übergangsmetall der 4., 5. und 6. Gruppe des Periodischen Systems mit einer Metallalkylverbindung eines Metalles der 2. und 3. Gruppe des Periodischen Systems erhalten werden und wobei die Katalysatoren bei der Polymerisation einzelner  $\alpha$ -Olefine die Bildung von überwiegend amorphem, nicht kristallisierbaren Polymeren bewirken.“

In den Beispielen wird die Katalysatorkomponente in Gegenwart des Monomeren zugegeben. Diese Arbeitsweise ist schon in früheren Anmeldungen und Patenten beansprucht worden<sup>9)</sup>.

Die allgemeine Formulierung der Katalysatoren des italienischen Patentes 554803 ist inhaltlich identisch mit den früheren Ziegler- und Montecatini-Patenten bzw. Anmeldungen. In den 15 Beispielen der Anmeldung ist als spezieller Ziegler-Katalysator die Kombination  $\text{VOCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$  benutzt, die auch in einem Unteranspruch beansprucht ist. Die Produkte, die resultieren – im wesentlichen homopolymerfreie hochmolekulare lineare Mischpolymerisate – haben nach Angabe des Patentes elastomere Eigenschaften.

<sup>7)</sup> K. Ziegler hat in einem Brief vom 21. 7. 1954 der Fa. Farbwerke Hoechst AG. mitgeteilt, daß man mit seinem Katalysator Äthylen mit Propylen mischpolymerisieren kann. Eine mündliche Mitteilung erfolgte bereits am 29. 1. 1954; vgl. auch <sup>8)</sup>.

<sup>8)</sup> Z. B. Belg. Pat. 538782.

<sup>9)</sup> Vgl. Belg. Pat. 546808 (Prior. 6. 4. 1955) und DBP. 973540 (Priorität 2. 12. 1954).

### 3. Übersichtsversuche auf dem Gebiet der Mischpolymerisation von Äthylen und Propylen

In Kenntnis verschiedener Mitteilungen von K. Ziegler<sup>7)</sup> wurde in Höchst 1954 und 1955 das gesamte Spektrum der Mischpolymerisation von Äthylen und Propylen untersucht. Wir benutzten dabei hauptsächlich die von Ziegler bevorzugte Eingasmethode. Das Olefin wird gasförmig in das katalysatorhaltige Dispergiermittel (inert Kohlenwasserstoff) eingerührt mit mehr oder wenig Abgas. Dabei zeigte sich in den ersten Versuchen, daß bei Verwendung von Äthylen mit wenig Propylen und bei Verwendung von Propylen mit wenig Äthylen viel kristallines und wenig amorphes Polymerisat entsteht und daß in den mittleren Mischpolymerisationsbereichen sehr hohe Anteile an löslichem amorphem Polymerisat entstehen. Für die Mischpolymerisate zeichneten sich bald folgende Verwendungsmöglichkeiten ab.

1. Äthylen-Polymerisate, die kleine Mengen Propylen (bzw. Butylen) eingebaut enthalten, zeigen verbesserte Schlagzähigkeit ohne größeren Verlust an Steifigkeit. (Die Polymerisate hatten Dichten von 0,940 bis 0,955).
2. Äthylen-Polymerisate mit etwas mehr Propylen (Butylen) mit der Dichte 0,92 bis 0,94 eignen sich z. B. als Folienmaterial.
3. Mischpolymerisate als Rohstoff für Sulfochlorierung, Herstellung von Elastomeren.
4. Bindemittel für Textil- und Papierkaschierungen, besonders lösliche Polymerisate.

Je propylen-reicher das verwendete Olefinmischgas ist, desto höher ist dessen Löslichkeit im Dispergiermittel. Trotz der höheren Monomerenkonzentration nimmt bei Verwendung des gleichen Katalysators (ein zur Herstellung von kristallinem Polypropylen geeigneter Katalysator) die Polymerisationsgeschwindigkeit mit Zunahme des Verhältnisses Propylen/Äthylen ab, wie Abb. 1 zeigt.

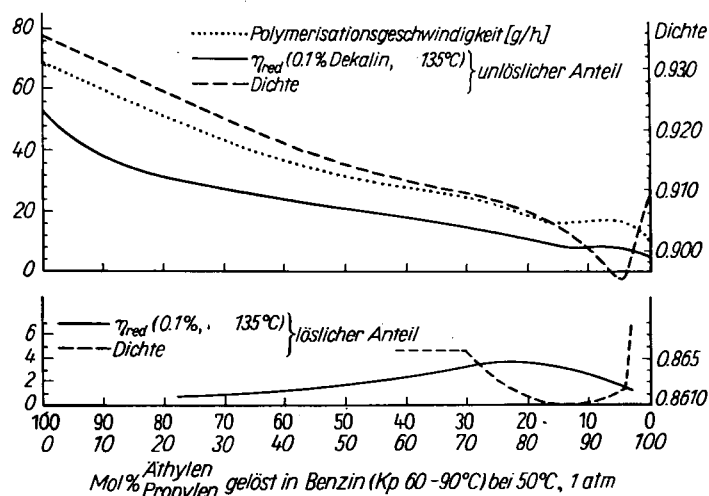
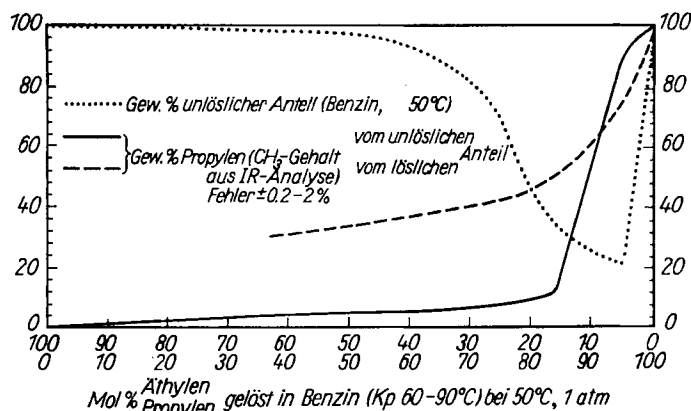


Abb. 1. Mischpolymerisation Äthylen/Propylen

Ebenfalls nimmt das Molekulargewicht ( $\eta_{\text{red}}$ ) ab (Abb. 1). Dies ist nur erwünscht. Es ist mit Ziegler-Katalysatoren im allgem. leichter, ein hohes Molekulargewicht zu erzeugen als ein niedriges von einigen 10000. Es sind daher eine Reihe von Maßnahmen beschrieben worden, die zu einer „Regelung“ des Molekulargewichtes führen (vgl. Kap. 4).

Auf der Polyäthylen-Seite wird der lösliche Anteil in geringerem Maß durch Zugabe von Propylen beeinflusst, als das auf der Polypropylen-Seite bei Zugabe von Äthylen der

Fall ist (siehe Abb. 2). Die ungelösten äthylen- bzw. propylen-reichen Polymerisate sind kristallin, die löslichen amorph oder wenig kristallin.



[A 118.2]

Abb. 2. Mischpolymerisation Äthylen/Propylen

Untersucht man die Zusammensetzung jeweils der ungelösten und gelösten Mischpolymerisate (bei verschiedener Monomerzusammensetzung), so findet man Unterschiede. Das ist verständlich. Die Löslichkeit der Polymerisate wird erhöht besonders durch Störung der Kristallinität (durch Einbau einer Mischpolymerisatkomponente) und durch Erniedrigung des Molekulargewichtes. Auf der Polyäthylen-Seite der Mischpolymerisation sind daher die gelösten Anteile propylen-reicher als die ungelösten. Auf der Propylen-Seite sind dagegen die gelösten Anteile äthylen-reicher als die ungelösten. Die gleiche Zusammensetzung haben die gelösten und ungelösten Mischpolymerisate bei einem Monomerenverhältnis von etwa 7,5 Mol-% Äthylen und 92,5 Mol-% Propylen in der flüssigen Phase und einer Polymerisatzusammensetzung von 30 Mol-% Äthylen und 70 Mol-% Propylen. Aus Versuchen in diesem Bereich wurden mit Hilfe der einfachen Mischpolymerisationsgleichung folgende Mischpolymerisationsparameter ermittelt<sup>10)</sup> (siehe auch Abschnitt 5).

$$r_1 (\text{Äthylen}) = 3,0 \pm 0,5$$

$$r_2 (\text{Propylen}) = 0,25 \pm 0,05$$

Der große  $r_1$ - und der kleine  $r_2$ -Wert bedeuten, daß das Äthylen bei der Mischpolymerisation gegenüber dem Propylen stark bevorzugt ist.

Die Dichte der Mischpolymerisate zeigt dort ein Minimum, wo der lösliche Anteil, d. h. der amorphe, am höchsten ist. Das ist verständlich, da die Kristallinität bekanntlich die Dichte erhöht und die Löslichkeit herabsetzt.

#### 4. Mischpolymerisate auf dem Gebiet der Plastomeren<sup>11)</sup>

Es seien zunächst die Mischpolymerisate auf der linken und rechten Seite der Abb. 1 und 2 näher besprochen.

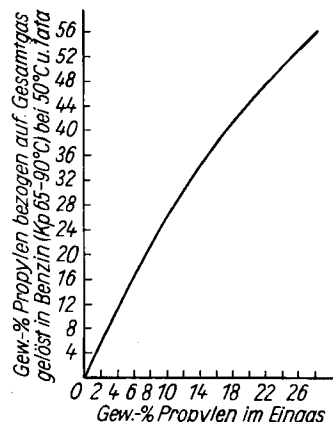
##### a) Äthylen + wenig Propylen

Arbeitet man unter den üblichen Bedingungen einer Äthylen-Suspensionspolymerisation z. B. zwischen 30 und 80 °C, setzt dem Äthylen-Eingas Propylen zu und fährt mit genügendem Abgas, so wird etwa die Hälfte des Propylen-Eingases in das Polymerisat eingebaut. D. h.

<sup>10)</sup> Über Definition und Bestimmung der Mischpolymerisationsparameter vgl. T. Alfrey, J. J. Bohnerl u. H. Mark: Copolymerisation, Interscience Publishers Inc., New York 1952.

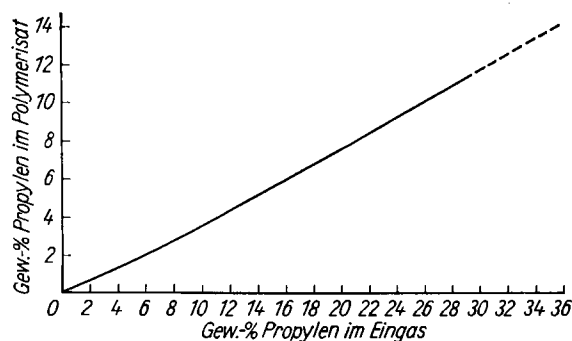
<sup>11)</sup> Es wird hier eine grobe Einteilung in Plastomere und Elastomere vorgenommen; die Übergänge überschneiden sich natürlich.

obwohl das Propylen im Vergleich zu Äthylen eine erhöhte Löslichkeit zeigt, wird es schwächer eingebaut als dem Eingas entspricht (vgl. Abb. 3a, b, c).



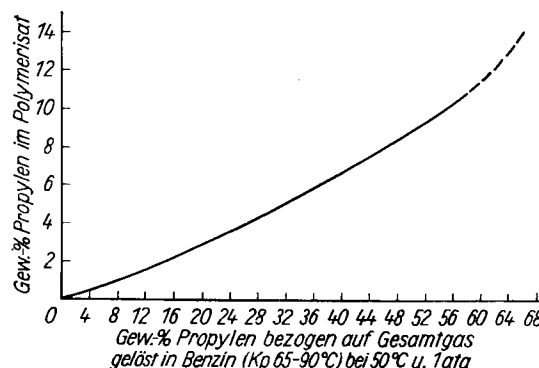
[A 118.3a]

Abb. 3a. Äthylen-Propylen-Mischpolymerisation mit Titankatalysatoren



[A 118.3b]

Abb. 3b. Äthylen-Propylen-Mischpolymerisation mit Titankatalysatoren



[A 118.3c]

Abb. 3c. Äthylen-Propylen-Mischpolymerisation mit Titankatalysatoren

Arbeitet man im Autoklaven ohne Abgas, so hat das Mischpolymerisat praktisch die Zusammensetzung des Monomeren-Gemisches.

Mit einem typischen Ziegler-Katalysator erhält man bei der Äthylen-Polymerisation im Bereich der reduzierten Viskosität von  $\eta_r = 2$  ein Produkt der Dichte 0,95–0,955. Mit modifizierten Katalysatoren – mit denen z. B. das ®Hostalen GC hergestellt ist – erhält man Produkte mit der Dichte 0,96–0,97 im gleichen Viskositätsbereich.

Man kann nun bei der Mischpolymerisation von „0,95- oder 0,96-Katalysator“ ausgehen und erhält auch verschiedene Mischpolymerisate. Bei Anwendung verschiedener Katalysatoren, die die Herstellung von Polyäthylen im

Viscositätsbereich  $\eta_r = 2$  ermöglichen, finden wir etwa den Zusammenhang zwischen Dichte und Propylen-Gehalt, wie ihn Abb. 4 zeigt.

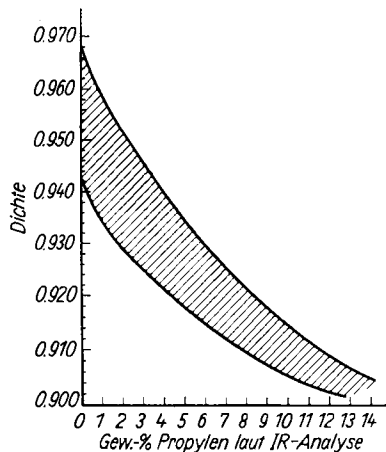


Abb. 4. Abhängigkeit der Dichte vom Propylengehalt im Polymeren

Bei gleichem Propylen-Gehalt beeinflusst das Molekulargewicht die Dichte. Produkte mit Viscosität 10 kristallisieren nicht so weitgehend wie Produkte mit Viscosität 1,8, haben daher eine geringere Dichte. Das breite Band der Abb. 4 ist nicht nur auf Unterschiede des Katalysators oder Unterschiede des Molgewichtes zurückzuführen. Die Analyse bringt zusätzliche Schwankungen, wie die folgende Überlegung zeigt.

Der Propylen-Gehalt wird aus dem Methylgruppen-Gehalt bestimmt (IR-Analyse). Bei niederen Molekulargewichten macht sich der Methylgruppen-Gehalt der Endgruppen stark bemerkbar. Dieser muß für eine Propylen-Bestimmung vom Gesamt-methyl abgezogen werden. Der Methylgruppen-Gehalt der Endgruppen hängt jedoch wieder von der Molekulargewichtsverteilung ab<sup>12)</sup>. Bei einem Molekulargewicht von 28000, d. h. Polymerisationsgrad 1000 (2000 C-Atome pro Kette), hat man bei molekular einheitlichem Polyäthylen einen Methylgruppen-Gehalt von 0,1 %. Hat ein Produkt gleicher Viscosität – d. h. gleichen viscosimetrischen Molekulargewichts – die Uneinheitlichkeit<sup>13)</sup>  $U = \frac{Mg}{Mn}$  von 5 oder 10 – in diesem Bereich liegen viele technische Produkte – hat man einen Methylgruppen-Gehalt von 0,5 bzw. 1 %. 1 % Propylen bedeutet aber einen Methylgruppen-Gehalt von 0,5 %. D. h. der Grad der molekularen Uneinheitlichkeit kann den Methylgruppen-Gehalt stärker beeinflussen als ein Propylen-Einbau im Makromolekül von  $\pm 1$  % (s. Abb. 5).

Mit steigendem Propylen-Gehalt nehmen Härte und Steifigkeit ab, die Zähigkeit zu<sup>14)</sup> (s. Abb. 6). Bei 10 % Pro-

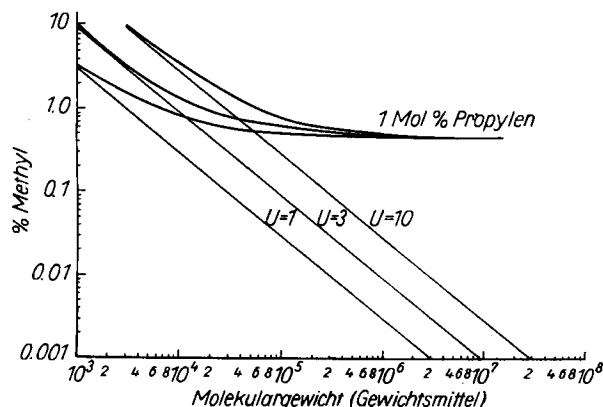


Abb. 5. Der Methylgruppengehalt von linearem Polyäthylen

<sup>12)</sup> Auch die Dichte ist von der Molgewichtsverteilung abhängig.

<sup>13)</sup> G. V. Schulz, J. makrom. Chem. 7, 131 [1943].

<sup>14)</sup> Vgl. Eigenschaften von Äthylen-Butylen-Mischpolymerisaten: J. E. Pritchard, R. M. McGlamery u. P. J. Boche, Modern Plastics, Okt. 1959.

pylen hat man bei einer Dichte von 0,93 den Habitus eines (steifen) Hochdruck-Polyäthylens, wobei bestimmte Eigenschaften ausgeprägte Unterschiede zeigen (vgl. unten).

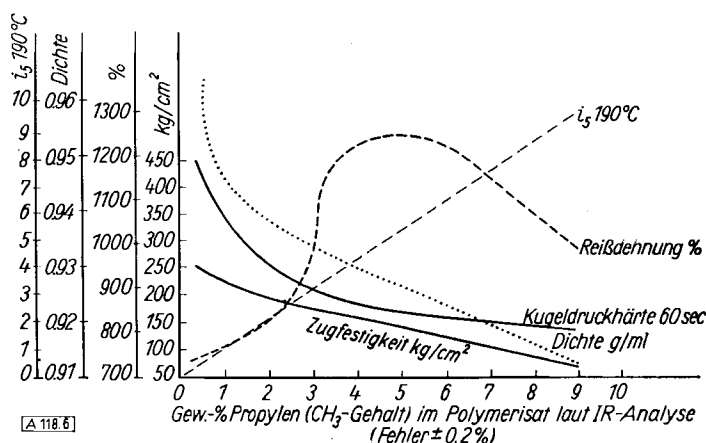


Abb. 6. Beeinflussung der Eigenschaften der Polymerisate durch Zugabe von Propylen bei der Äthylen-Polymerisation

Bei der Versuchsserie der Abb. 6 sind die Polymerisationsbedingungen konstant gehalten. D. h. mit steigendem Propylen-Gehalt sinkt das Molekulargewicht. Ursache der merkwürdigen Kurve der Reißdehnung sind zwei Effekte, die einander entgegenwirken: a) Verminderung der Kristallinität durch Propylen-Einbau, b) Erhöhung der Kristallinität durch Erniedrigung des Molekulargewichtes. b ist in dieser Serie schwächer als a. Vergleicht man Produkte mit gleichem Molekulargewicht und verschiedenem Propylen-Gehalt, so erhält man Härte- und Zugfestigkeitskurven mit etwas anderer Neigung.

Will man eine Serie von Polyäthylen und Äthylen-Propylen-Mischpolymerisaten gleichen Molekulargewichts herstellen, muß man die Polymerisationsbedingungen variieren, z. B. mit Hilfe der Polymerisationstemperatur, Katalysatormenge, Katalysatorart oder Regler. Die durch Zusatz von Propylen bewirkte Molekulargewichtserniedrigung kann z. B. durch eine Erniedrigung der Polymerisationstemperatur teilweise kompensiert werden. Bei Verwendung von Reglern nimmt die erforderliche Menge des Reglers mit zunehmendem Propylengehalt des Mischgases ab.

Ein sehr einfacher Weg zur Reduktion des Molekulargewichtes ohne übermäßige Beeinflussung der Polymerisationsgeschwindigkeit und der Katalysatorergiebigkeit ist der Zusatz von Wasserstoff (s. Tabelle 2).

Prioritätsdatum im Ursprungsland	Patent	Firma	Gegenstand
6.6.1955 England	Belg.P.548394	ICI	Polymerisation von Äthylen u. Zusatz v. höh. Olefinen bzw. Wasserstoff
29.7.1955 USA	Belg.P.549910	Hercules Powder	Polymerisation v. Olefinen unt. Zusatz von Wasserstoff
11.10.1955 Italien	Belg.P.551905	Montecatini u. Ziegler	Polymerisation v. Olefinen unt. Zusatz von Wasserstoff <sup>15)</sup>
8.3.1956 Italien	Belg.P.555591	Montecatini	Polymerisation von Äthylen unter Zusatz von Wasserstoff <sup>15)</sup>

Tabelle 2. Beeinflussung des Molekulargewichtes durch Zusatz von H<sub>2</sub>

<sup>15)</sup> G. Natta, Chim. e l'Ind. 41, 520 [1959].

Der Zusatz verschiedener Mengen von Wasserstoff bei der Mischpolymerisation von Äthylen mit Propylen ergibt etwa die Kurven der Abb. 7.

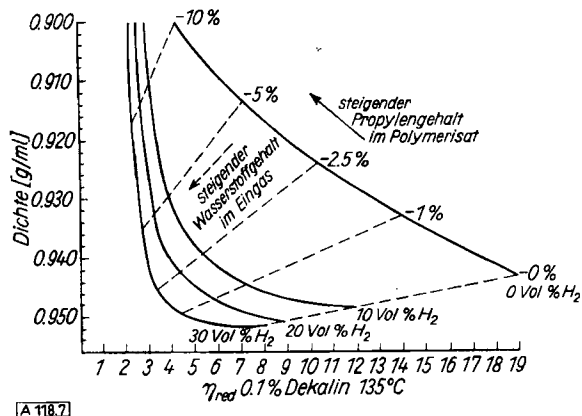


Abb. 7. Schematische Darstellung zur Abhängigkeit von Dichte und Viskosität vom Propylengehalt im Polymerisat und vom Wasserstoffgehalt im Eingas

Hier sind die Zusammenhänge von Dichte und Viskosität mit dem Propylen-Gehalt des Polymerisates und dem  $H_2$ -Gehalt des Eingases aufgetragen (statt Propylen-Gehalt des Polymerisates hätte man auch mit entspr. Faktor den Propylen-Gehalt des Eingases einsetzen können).

Da verschiedene Ziegler-Kontakte auch verschieden auf Wasserstoff ansprechen, gilt das Diagramm quantitativ nur für den verwendeten Katalysator und die entspr. Polymerisationsbedingungen. Andere Katalysatoren geben etwas andere Kurven, die jedoch die gleichen Zusammenhänge zeigen. Ein solches Diagramm kann als Hilfsmittel dienen, um ein Polymerisat gesuchter Viskosität und Dichte zu erhalten.

Ähnliche Ergebnisse erhält man bei der Mischpolymerisation Äthylen-Butylen. Bei gleichem Einbau (in kleinen Prozentsätzen) setzt Butylen die Dichte etwas stärker herab als Propylen.

Man kann Produkte mit ähnlichen Eigenschaften, wie sie die Mischpolymerisate aufweisen, auch durch Mischungen von Hochdruck-Polyäthylen und Niederdruck-Polyäthylen erhalten. Die Mischpolymerisate zeichnen sich durch eine geringe Anfälligkeit gegen Spannungsrißkorrosion, relativ hohe Schmelzpunkte und hohe Zugdehnung aus. Neben physikalisch-mechanischen Unterschieden zeigt sich ein deutlicher Unterschied in der Verträglichkeit mit Polypropylen. Äthylen-Propylen-Mischpolymerisate sind mit Polypropylen besser verträglich als Hochdruck-Polyäthylen oder als Niederdruck-Polyäthylen oder als Mischungen beider.

Die Suspensionspolymerisation mit Ziegler-Katalysatoren bietet u. a. die Möglichkeit, Mischpolymerisate mit den Dichten 0,92 bis 0,93 und hohem Molekulargewicht z. B.  $\eta > 5$  herzustellen, was bei der Hochdrucksynthese (Blockpolymerisation) oder nach der Methode der Lösungspolymerisation technisch schwierig möglich ist.

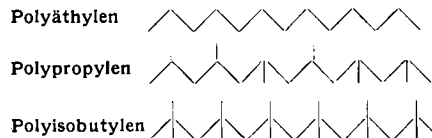
#### b) Propylen + wenig Äthylen

Der Zusatz von Äthylen zu Propylen reduziert Kristallinität und Härte der aus dem Mischgas gewonnenen Mischpolymerisate. Er erhöht die Zähigkeit und erniedrigt die Einfriertemperatur. Der im Dispergiermittel lösliche Anteil nimmt zu. Er ist höher als bei der umgekehrten Fahrweise. Zähigkeit – besonders Schlagzähigkeit in der Kälte – können durch Äthylen-Beigaben verbessert werden. Ein anderer Weg zur Verbesserung der Zähigkeit bei tiefen Temperaturen ist die genannte Zumischung von äthylen-reichen Äthylen-Propylen-Mischpolymerisaten zu Polypropylen (vgl. auch Kap. 7).

## 5. Mischpolymerisate mit elastomeren Eigenschaften

Das Polyäthylen besitzt eine große innere Beweglichkeit. Es ist jedoch bei den üblichen Gebrauchstemperaturen kristallin und somit kein Elastomeres.

Von hochmolekularem Polypropylen konnte man erwarten, daß es ebenfalls kautschukartig ist, steht es doch zwischen dem Polyäthylen und dem Gummirohstoff Polyisobutylen:



Eine statistische Verteilung der Methyl-Gruppen verhindert eine Kristallisation<sup>16)</sup>. So hat Fontana<sup>17)</sup> leicht lösliches amorphes hochmolekulares Polypropylen hergestellt. Bei einer regelmäßigen Anordnung der Methyl-Gruppen im Polypropylen erhält man kristalline makromolekulare Substanzen, wie Natta zeigte<sup>18)</sup>.

Wir haben durch Variation des Katalysators hochmolekulares amorphes Polypropylen im Viskositätsbereich über 2 hergestellt, das durchaus den Eindruck eines unvulkanisierten Kautschuks macht. Es wurde jedoch sehr bald gefunden, daß das amorphe Polypropylen eine für einen Reifenrohstoff zu hohe Einfriertemperatur<sup>19)</sup> hat – sie liegt bei ca.  $-30^\circ\text{C}$  (Butylkautschuk  $-45^\circ\text{C}$ ; s. Tabelle 3). Amorphes Polypropylen wird bei  $-10$  bis  $-20^\circ\text{C}$  ziemlich steif und unelastisch.

Naturkautschuk	Buna kalt	Butylkautschuk	Polypropylen	$C_2/C_3$ -Mischpolymer
$-60$ bis $-70^\circ\text{C}$	$-50^\circ\text{C}$	$-45^\circ\text{C}$	$-30^\circ\text{C}$	$-60$ bis $-70^\circ\text{C}$

Tabelle 3. Einfriertemperaturen amorpher Polyolefine bzw. Polydiolefine

Während bei der Herstellung von kristallinem hochmolekularem Polypropylen mit einem guten Katalysator die amorphen Anteile nur wenige Prozent ausmachen, läßt sich im mittleren Bereich der statistischen Mischpolymerisation von Äthylen und Propylen (von 80/20 bis 10/90 ein hoher Anteil von amorphem bzw. sehr wenig kristallinem Material überhaupt nicht vermeiden (s. Abb. 2). Solche Mischpolymerisate haben bei geeigneter Zusammensetzung tiefe Einfriertemperaturen. Vulkanisiert zeigen sie gummiartigen Charakter, wenn auch einzelne Eigenschaften unserer ersten Produkte, wie vor allem die bleibende Dehnung, die bei guten Gummisorten  $< 10\%$  ist, nicht befriedigen (Tabelle 4).

Defohärte	ZerreiBfestig. kg/cm <sup>2</sup>	Modul 100 % kg/cm <sup>2</sup>	Modul 300 % kg/cm <sup>2</sup>	Bruchdehnung %	Rückprallstizität	Shore-Härte	bleibt Dehn %
600–2000	100–180	20–70	60–110	400–600	27–43	55–90	50–2

Tabelle 4. Gummielastische Eigenschaften der benzlnlöslichen Anteile heterogenen Äthylen-Propylen-Mischpolymerisaten (Vulkanisat)

Man kann das amorphe Material auch zum Hauptprodukt bzw. alleinigen Produkt machen. So hat Natta für amorphe Mischpolymerisate aus Äthylen und Propylen das Katalysatorsystem  $\text{VOCl}_3$  und  $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$  empfohlen<sup>20)</sup>.

<sup>16)</sup> Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chem. Technology, New York 1953, 11. Aufl., Bd. 11, S. 1. V. L. Simril, J. Polym. Sci. 2, 142 [1947], z. B. Absatz 1 sowie Abb. 2 und 3.

<sup>17)</sup> C. M. Fontana et al., Ind. Engng. Chem. 44, 1688, 2955 [1952].

<sup>18)</sup> Ital. P. 535712, 537425 (Erf. G. Natta, P. Pino u. G. Mazzanti).

<sup>19)</sup> Zur Bestimmung der Einfriertemperatur siehe H. A. Stuart: Physik der Hochpolymeren, Bd. III, S. 637, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955.

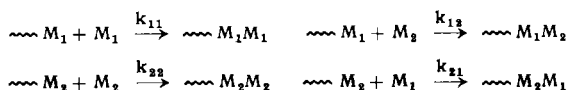
<sup>20)</sup> Ital. Pat. 554803, Prior 23. 12. 1955.

Natta<sup>21)</sup> und seine Schule haben dieses System sowie die Kombination von  $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$  und andere Katalysatorsysteme beschrieben<sup>22)</sup>. Diese Katalysatorkombinationen fallen alle unter den Begriff „Ziegler-Katalysatoren“.

Während in dem italienischen Patent 554803 angegeben wird, daß man zur Herstellung von weitgehend amorphem Mischpolymerisat lösliche Kontaktkomponenten wie  $\text{VOCl}_3$  und  $\text{Al}$ -triheptyl benötigt, die jede für sich im verwendeten Dispergiermittel löslich sind, geht aus den Publikationen Nattas hervor, daß man auch mit ungelösten Kontakten wie  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_2$  amorphe Mischpolymerisate herstellen kann.

Bei der Mischpolymerisation<sup>23)</sup> Äthylen-Propylen ist es offenbar leichter, mit Vanadium-Katalysatoren homogene amorphe Mischpolymerisate über einen weiten Bereich der Zusammensetzung herzustellen als mit  $\text{Ti}$ -Katalysatoren. Bei der Herstellung von amorphen löslichen Polymerisaten in homogener Phase mit Ziegler-Katalysatoren ist man wahrscheinlich berechtigt, die Mischpolymerisationsgleichungen anzuwenden.

Bei der Mischpolymerisation zweier Monomere hat man vier Reaktionen<sup>24)</sup>



Die Geschwindigkeitskonstanten kennt man nur in Ausnahmefällen. Man kann jedoch aus dem Monomereinsatz und dem Einbau in das Polymerisat die Quotienten

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1 \text{ und } \frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2 \text{ bestimmen.}$$

Die an Mischkatalysatoren erhaltenen  $r$ -Werte sind für Äthylen/Propylen in Tabelle 5 zusammengestellt. Generell

Nr.	Katalysator-System	$r_{\text{C}_2\text{H}_4}$	$r_{\text{C}_3\text{H}_6}$	Quelle
1	$\text{VOCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	17,95	0,065	Chim. e l'Ind. 39, 743 [1957]
2	$\text{VCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	7,08	0,088	ebenda 39, 825 [1957]
3	$\text{VCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	5,61	0,145	ebenda 40, 717 [1958]
4	$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	33,36	0,032	ebenda 40, 896 [1958]
5	$\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	15,72	0,11	ebenda 40, 896 [1958]
6	$\text{TiCl}_2 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	15,72	0,11	ebenda 40, 896 [1958]
7	$\text{VOCl}_3 \left. \begin{array}{l} \text{VCl}_4 \\ \text{VCl}_3 \end{array} \right\} + \text{AlR}_3, \text{AlR}_2\text{Cl}$	26	0,04	Belg. Pat. 583040
8	$\text{OV}(\text{OR})_3 + \text{AlR}_2\text{Cl}$	26	0,04	Belg. Pat. 583039
9	$\text{OVCl}_2\text{OR} + \text{Cl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	17,5	0,05	G. Schleitzer, F. Hörndler, Farbwerke Hoechst, unveröffentl.

Tabelle 5.  $r$ -Werte bei der Mischpolymerisation von Äthylen und Propylen

	$\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	$\text{ClAlR}_2$	$\text{Cl}_2\text{Al}_2\text{R}_3$	$\text{Cl}_2\text{AlR}$	nach Zusammengen	nach 5 min		nach 48 h		
						Nieder- schlag	Polym. $\text{C}_4/\text{C}_3$	Nieder- schlag	Polym. $\text{C}_4/\text{C}_3$	Polym. $\text{C}_4$
$\text{OVCl}_3$ .....	+				trüb, braun-violett	+	inhomogen	+	—	+
$\text{OVCl}_3$ .....		+			trüb, dunkel-violett	+	inhomogen	+	—	+
$\text{OVCl}_3$ .....			+		trüb, violett	+	homogen	+	—	+
$\text{OVCl}_3$ .....				+	trüb, violett	+	homogen	+	—	+
$\text{OVCl}_2(\text{OR})$ .....	+				klar, braun	—	inhomogen	+	—	+
$\text{OVCl}_2(\text{OR})$ .....		+			klar, hellbraun	—	homogen	+	—	+
$\text{OVCl}_2(\text{OR})$ .....			+		klar, hellbraun	—	homogen	+	—	+
$\text{OVCl}_2(\text{OR})$ .....				+	etwas trüb, hellbraun	+	homogen	+	—	+
$\text{OV}-(\text{O}-i-\text{C}_4\text{H}_9)_3$	+				klar, braun	—	—	+	—	+
$\text{OV}-(\text{O}-i-\text{C}_4\text{H}_9)_3$		+			trüb, braun	—	homogen	+	—	+
$\text{OV}-(\text{O}-i-\text{C}_4\text{H}_9)_3$			+		trüb, braun	+	homogen	+	—	+
$\text{OV}-(\text{O}-i-\text{C}_4\text{H}_9)_3$				+	trüb, braun	+	homogen	+	—	+

Tabelle 6. Reaktionen von Vanadium-Verbindungen mit  $\text{Al}$ -organischen Verbindungen

<sup>21)</sup> Chim. e l'Ind. 39, 733, 743, 825 [1957]; 40, 717, 896 [1958].

<sup>22)</sup> S. Tabelle 5.

<sup>23)</sup> Die mit uns befreundete Firma Hercules Powder Co. hat seit Beginn ihrer Arbeiten auf dem Ziegler-Gebiet die Herstellung von Elastomeren auf Polyolefinbasis verfolgt. Wir haben von der Hercules Powder Co. eine Reihe wertvoller Hinweise erhalten. Ein Teil dieser Arbeiten ist kürzlich in Patenten (vgl. z. B. Belg. P. 583039, 583040) veröffentlicht worden.

<sup>24)</sup> Die Wellenlinie bedeutet eine Kette. Sie trägt den aktiven Kopf  $M_1$  oder  $M_2$ .

ist Äthylen gegenüber dem Propylen stark bevorzugt. Die  $r$ -Werte gestatten noch keine Aussagen über die praktische Brauchbarkeit der Katalysatoren. So scheint den  $r$ -Werten nach die Kombination  $\text{VCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$  für die Mischpolymerisation besonders günstig. Dieser Katalysator neigt jedoch bei höheren Polymerisationsumsätzen stärker zur Bildung heterogener Mischpolymerisate als andere Katalysatoren mit ungünstigeren  $r$ -Werten. Die Katalysatorenpaare 1–8 sind aus diskontinuierlichen Polymerisationsansätzen bei geringem Umsatz ermittelt. Das Paar 9 ist in unseren Laboratorien aus Untersuchungen der kontinuierlichen Polymerisation bei höheren Umsätzen unter praxisnahen Bedingungen ermittelt.

Bei Zusammengabe der löslichen Vanadium (V)-oder-(IV)-Verbindungen mit  $\text{Al}$ -organischen Verbindungen wird die Vanadium-Verbindung reduziert. Man sieht aus Abb. 8, daß diese Reaktion eine gewisse Zeit braucht. Mit molar-überschüssiger  $\text{Al}$ -Verbindung kommt man zu Vanadium-Wertigkeiten zwischen 2 und 3.

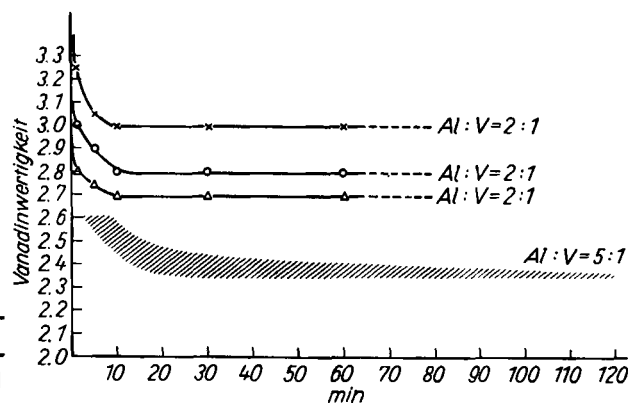


Abb. 8

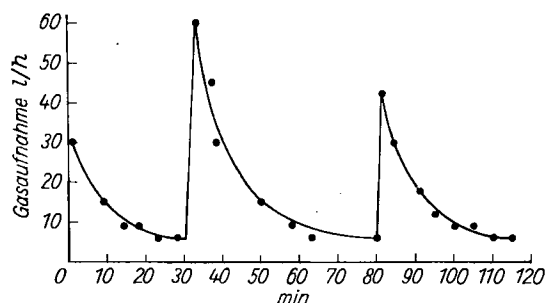
Abb. 8. Umsetzung von  $\text{VOCl}_2\text{OR}$  mit  $\text{Al}$ -organischen Verbindungen;  $\times$  Reduktion von  $\text{VOCl}_2\text{OR}$  mit  $\text{AlCl}_3$ ;  $\circ$  Reduktion von  $\text{VOCl}_2\text{OR}$  mit  $\text{R}_3\text{AlCl}$ ;  $\Delta$  Reduktion von  $\text{VOCl}_2\text{OR}$  mit  $\text{R}_3\text{Al}$ ; Temp. =  $30^\circ\text{C}$ , 2,5 mmol V/l Heptan

Was beim Zusammengeben der Komponenten beobachtet wird, zeigt Tabelle 6.

Es wurden umgesetzt:  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{VOCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{VO}(\text{O}-i-\text{C}_4\text{H}_9)_3$  mit  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$  bzw.  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ . Die  $\text{Al}$ -Verbindung war stets im Überschuß vorhanden.

teils inhomogene Mischpolymerisate erhalten. Die 48 h gereiften Kontakte lieferten kaum mehr Mischpolymerisate. Es trat keine oder nur minimale Polymerisation ein. Dagegen konnten die gealterten Kontakte noch gut Äthylen allein polymerisieren.

Die exakte Abnahme der Aktivität eines Mischkatalysators demonstriert Abb. 9.



[A 1189]

Abb. 9. Mischpolymerisation Äthylen-Propylen mit dem Katalysator-System  $\text{VOCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ; Katalysatorzugabe zu verschiedenen Zeiten

Die Katalysatorkomponenten wurden in das monomere haltige Dispergiermittel gegeben. Das verbrauchte Monomere wurde kontinuierlich nachgegeben. Die Abnahme der Gasaufnahmegeschwindigkeit zeigt den Abfall der Katalysatoraktivität. Nach 30 bzw. 80 min wurde erneut ein Katalysatorstoß — getrennte Komponenten — gegeben, wieder folgte der gleiche Wirkungsabfall. Der Mischkatalysator wird deshalb zweckmäßig in Gegenwart von Monomeren und unter den Bedingungen der Polymerisation erzeugt<sup>25)</sup> (vgl. auch Belg. Pat. 546808). Bei solchen Versuchen wurde — im Gegensatz zur Katalysatorbildung in einer Vorreaktion — kein Katalysatorniederschlag beobachtet.

Trägt man die Werte der Abb. 9 halblogarithmisch gegen die Zeit auf, so sieht man, daß die Reaktion über einen gewissen Bereich erster Ordnung zu sein scheint.<sup>26)</sup> Für das Beispiel der Abb. 9 ( $\text{VOCl}_3 + \text{AlR}_2\text{Cl}$ ) ergibt sich eine Halbwertszeit für die Kontaktaktivität von 9–10 min bei 30 °C. Die Halbwertszeit beim System  $\text{VOCl}_3 + \text{AlR}_3$  ist erheblich kürzer, bei dem System  $\text{VOCl}_3 + \text{AlRCl}_2$  länger.

Bei geeigneter Dosierung der Kontaktkomponenten kann man die Polymerisationsgeschwindigkeit über längere Zeit konstant halten. Mit steigendem Umsatz nimmt die Viskosität der Lösung zu. Bei höheren Viskositäten nimmt die Gasdifusion — damit die Gasaufnahmegeschwindigkeit — ab.

Da die Polymerisationsgeschwindigkeit ohne Kontaktnachgabe stark abnimmt, ist anzunehmen, daß die Ketten eine beschränkte Lebensdauer haben und daß dem Abbruch der Ketten keine oder nur eine geringere Neubildung folgt. Im Gegensatz zu später beschriebenen Kontakten (Kap. 8) haben diese Vanadium-Kontakte offenbar keine lange Lebensdauer und scheinen nicht in der Lage zu sein, beliebig viele Mischpolymerisationsketten zu erzeugen.

Rein empirisch wurde gefunden, daß das System  $\text{VOCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und

<sup>25)</sup> Bei verschiedenen Serien hatten wir den Eindruck, daß der Geschwindigkeitsspitze eine ganz kurze Induktionsperiode vorweggeht.

<sup>26)</sup> Dr. H. Spurlin, Hercules Powder, machte uns darauf aufmerksam, daß die Messungen z. T. auch mit einer Reaktion 2. Ordnung übereinstimmen.

$\text{VOCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$  relativ inhomogene uneinheitliche Mischpolymerisate liefert, während die Systeme mit Sesquichlorid und Al-Dichlorid-Aktivierung viel einheitlichere Mischpolymerisate liefern (Abb. 10 und 11).

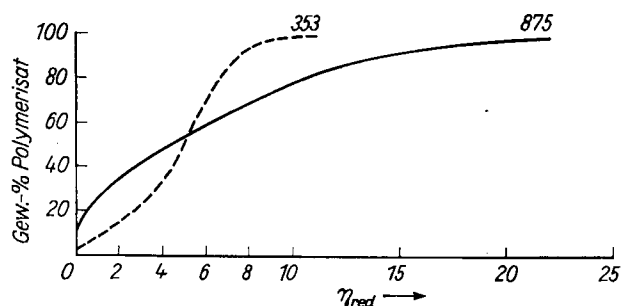


Abb. 10. Amorphe Äthylen-Propylen-Mischpolymerisate  
Integrale Verteilungskurve

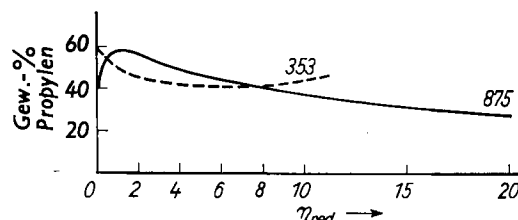


Abb. 11. Amorphe Äthylen-Propylenmischpolymerisate  
Verteilungskurve nach chem. Zusammensetzung

Ob die Einheitlichkeit bezüglich Kettenlänge und chemischer Struktur in engerem Zusammenhang mit der Halbwertszeit steht, wissen wir nicht, halten es aber für möglich. Einheitlichere Polymerisate zeigen nach der Vulkanisation bessere Eigenschaften als uneinheitliche.

## 6. Vulkanisate

Die Vernetzung (Vulkanisation) gesättigter Paraffinketten (Paraffinderivat-Ketten) war bisher technisch weniger aktuell. Tabelle 7 zeigt einige einfache Methoden.

Gegenstand	Firma	Patent (Anmeld.)	Priorität
Polyisobutylen peroxydisch in Ggw. v. $\text{S}_8$	US Rubber	US-Pat. 2710291	8. 10. 1952
Peroxydisch, Polyäthylen	Du Pont	US-Pat. 2528523	12. 6. 1948
Peroxydisch, Polyäthylen	General Electric	Ital. 537429	6. 8. 1954
$\text{C}_2/\text{C}_3$ -Mischpolymerisat. m. Peroxyden	Cabot	Belg. 567253	24. 4. 1957
$\text{C}_2/\text{C}_3$ -Mischpolymerisat. m. Peroxyden	Hercules	Canad. 586944	20. 5. 1957
$\text{C}_2/\text{C}_3$ -Mischpolymerisate m. Peroxyden in Ggw. v. $\text{S}_8$	Hercules	Franz. 1 225 666	20. 11. 1957
$\text{C}_2/\text{C}_3$ -Mischpolymerisate + Vinyl-Verb. + Peroxyd (Bindemittel)	Hoechst	DBP. 1053532	26. 12. 1957
$\text{C}_2/\text{C}_3$ -Mischpolymerisat mit Peroxyden in Ggw. v. S, Se, Te, Chinonen	Montecatini	Belg. 573467	16. 11. 1956
$\text{C}_2/\text{C}_3$ vernetzt durch Pfropfen mit carboxylgruppenhalt. unges. Verb., anshl. Vernetz. mit Me > II-oxyden	Montecatini	Belg. 563834	2. 12. 1957
Olefinpolymerisate mit Sulfonylhalogeniden	Deutsche Erdöl AG.	DAS 1061514	20. 10. 1956
Polyäthylen mit Dicarbonsäuredichloriden in Ggw. v. $\text{AlCl}_3$	Mauser KG.	DAS 1062936	17. 8. 1957
Sulfochlorier. v. Polyäthylen	Du Pont	US-Pat. 2212786	1. 5. 1939
Sulfochloriertes Polyäthylen mit polyvalenten Metallsalzen	Du Pont	US-Pat. 2416060	6. 7. 1946
Sulfochlorier. u. Vernetz. krist. Poly- $\alpha$ -Olefine	Montecatini	DAS 1015603	6. 8. 1954
Dasselbe v. Mischpolymerisaten mit < 60 Mol.-% Äthylen	Du Pont	Engl. Pat. 802843	18. 8. 1955
Sulfochlorier. u. Vernetz. v. Mischpolymerisaten	Hoechst	Franz. Pat. 1 166 852	8. 2. 1956
Dasselbe v. amorph. Mischpolymerisaten	Montecatini	Belg. 556902	24. 4. 1956

Tabelle 7. Vernetzung hochmolekularer, gesättigter Verbindungen

Technisch interessant sind die Vernetzungen mit Hilfe von Peroxyden und über die Sulfochlorierung+ Metalloxyd. Die peroxydische Vernetzung wird mit dem Kautschukrohstoff ausgeführt. Die Vernetzung über die Sulfochlorierung erfordert eine zusätzliche Bearbeitungsstufe.

#### a. Peroxydische Vernetzung

Bei der peroxydischen Vernetzung werden durch das Peroxyd bzw. seine Zerfallsprodukte Kohlenwasserstoffradikale erzeugt, die unter Brückenbildung reagieren können oder die unter Beteiligung eines dritten Reaktionspartners (wie Schwefel oder Vinyl-Verbindung) eine Vernetzungsreaktion bilden. Meist tritt dabei ein gewisser Abbau der Makromoleküle ein. Die Firma Hercules und die Farbwerke Hoechst haben die Reaktion sehr eingehend untersucht.

Die Eigenschaften ihres vulkanisierten Äthylen-Propylenmischpolymerisates „Mischpolymerisat C 23“ beschreibt die Montecatini wie in Tabelle 8 angegeben.

	„C 23“	Naturkautschuk	SBK
Zerreißeigenschaft kg/cm <sup>2</sup> . . . . .	250–280	290–310	260–270
Bruchdehnung % . . . . .	450–500	550–600	400–450
Modul 300 % kg/cm <sup>2</sup> . . . . .	90–120	110–120	115–130
Bleibende Dehnung % . . . . .	7–9	6	9
Shore-Härte A . . . . .	60–65	65	67

Tabelle 8. Eigenschaften von Vulkanisaten (Montecatini)<sup>27)</sup>

Einige von uns gemessene, der verschiedenen Meßmethoden halber nicht unmittelbar vergleichbare Eigenschaftswerte eines Äthylen/Propylenmisch-Polymerisates im Vergleich zu anderen Gummisorten zeigt Tabelle 9.

	Äthylen-Propylen-Kautschuk	Naturkautschuk	SBK (kalt)	Butylkautschuk
Defo-Härte . . . . .	900–1000	700–900	900	10000
spezif. Gewicht . . . . .	0,86–0,88	0,93	0,94	0,92
Zerreißeigk. kg/cm <sup>2</sup> . . . . .	180–220	225–240	190–220	150–170
Bruchdehn. % . . . . .	400–450	450–550	400–450	400–450
Modul 100 % kg/cm <sup>2</sup> . . . . .	15–25	20–30	20–25	15–20
Modul 300 % kg/cm <sup>2</sup> . . . . .	90–120	120–130	100–120	80–100
Kerbzählgk. 20 °C kg/cm . . . . .	50–75	120–140	55–75	70–80
80 °C . . . . .	30–40	80–110	40–50	45–55
Shore-Härte A . . . . .	60–65	55–60	60–65	50–60
Bleib. Dehnung % . . . . .	5–10	5	5–10	7–12
Rückprallelastizität 20 °C % . . . . .	40–50	45–55	35–40	15–20
Einfriertertemp. °C (ohne Füllstoffe) . . . . .	–60 bis –70	–60 bis –70	–50	–45 bis –50

Tabelle 9. Vergleich der Eigenschaften von C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>-Polyolefinkautschuk (APK) mit Naturkautschuk, Styrol/Butadien-Kaltpolymerisat und Butylkautschuk, gemessen nach DIN (Normringe)

Die Prüfwerte zeigen, daß dem Polyolefin-Mischpolymerisat echte Chancen als Reifenrohstoff eingeräumt werden müssen. Es laufen schon einige Reifen mit guten Ergebnissen. Sicher ist jedoch von der Seite der Reifenhersteller weitere Entwicklungsarbeit im Reifenbau zu leisten, wenn das Material einmal in größeren Mengen zur Verfügung steht.

Andere Gebiete, wie Herstellung technischer Artikel oder Kabelisolierungen dürften für das Äthylen-Propylen-Mischpolymerisat leichter erschließbar sein. Die Oxydationsbeständigkeit des Mischpolymerisates ist erwartungsgemäß höher als die von Diölefinkautschuk-Sorten und sogar größer als die von Butylrubber.

<sup>27)</sup> Rubber a. Plastics Age 40, 437 [1959].

#### b. Sulfochlorierung<sup>28)</sup>

Die Sulfochlorierung von Polyäthylen zur Herstellung eines Kautschukrohstoffes hat drei Aufgaben:

1. Aufhebung der Kristallinität durch die Substitution (Chlorierung); Erzeugung des für kautschukelastische Eigenschaften erforderlichen amorphen Zustandes.
2. Einbau von vernetzungsaktiven Gruppen (SO<sub>2</sub>Cl)
3. Erhöhung der Chemikalien- und Oxydationsstabilität.

Je nachdem, ob man bei der Chlorierung bzw. Sulfochlorierung von einem hochkristallinen Polyäthylen der Dichte von 0,96 oder von einem kristallinen Äthylen-Mischpolymerisat z. B. mit der Dichte 0,93 oder von einem ganz amorphen Mischpolymerisat der Dichte von 0,86 ausgeht, ist der für die Herstellung einer bestimmten gummitecnischen Eigenschaft erforderliche Substitutionsgrad verschieden (s. Abb. 12). Das Polyäthylen der Dichte 0,96 benötigt viel, das amorphe Mischpolymerisat der Dichte 0,86–0,88 weniger Chlor.

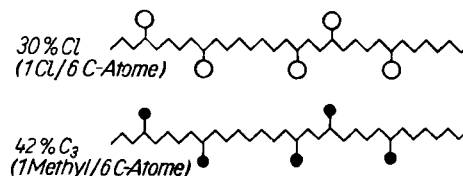


Abb. 12. Schematische Struktur eines chlorierten Polyäthylens und eines Äthylen-Propylen-Mischpolymerisates

Die Sulfochlorierung von linearem Polyäthylen führt nicht zu Produkten, die gegenüber sulfochloriertem Hochdruckpolyäthylen erhebliche Verbesserungen zeigen. Interessanter scheint die Sulfochlorierung von Mischpolymerisaten, besonders von weitgehend amorphen Mischpolymerisaten zu sein. Bei einem von vornherein amorphen Mischpolymerisat nimmt mit steigender Chlorierung die Rückprallelastizität ab (bestimmt am Vulkanisat). Steigender Chlor-Gehalt bedeutet hier eine Behinderung der Brownschen Bewegung der Ketten und Kettenglieder, die für die Elastizität mit verantwortlich ist (Tabelle 10).

Cl Gew. %	Rückprallelastizität (20 °C) %
5,5	60
8,1	60
10,1	57
15,5	56
17,6	52
24,2	46
26,8	24
29,8	15
32,2	12

Tabelle 10. Rückprallelastizität von sulfochlorierten C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>-Mischpolymerisaten in Abhängigkeit vom Chlor-Gehalt

Ein sulfochloriertes amorphes C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub>-Mischpolymerisat mit 5–20% Chlor-Gehalt hat bessere gummitecnische Eigenschaften als ein sulfochloriertes Hochdruckpolyäthylen mit 30% Chlor.

In Tabelle 11 ist ein sulfochloriertes Hochdruckpolyäthylen mit ca. 30% Cl einem sulfochlorierten C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub>-Mischpolymerisat mit ca. 20% Cl gegenübergestellt.

	Hochdruckpolyäthylen ca. 30 Gew. % Cl	C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> -Mischpolymer. ca. 20 Gew. % Cl
Zerreißeigenschaft kg/cm <sup>2</sup> . . . . .	100–130	90–125
Bruchdehnung % . . . . .	350–400	300–400
Modul 100 % kg/cm <sup>2</sup> . . . . .	12–15	10–15
Shore-Härte A . . . . .	60–65	50–60
Bleibende Dehnung % . . . . .	20–30	10
Rückprallelastizität % . . . . .	25	35–45

Tabelle 11. Vulkanisateigenschaften von sulfochloriertem Hochdruckpolyäthylen und sulfochloriertem C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>-Mischpolymerisat

<sup>28)</sup> Die Arbeiten über Sulfochlorierung wurden unter Leitung von Prof. Dr. Orthner von Dr. Herzberg, Dr. Landauer und Dr. Reuter ausgeführt.



Mischpolymerisate mit über 30% Chlor verlieren den Kautschukcharakter, werden hart und kommen als Lackrohstoff in Frage.

## 7. Perioden-Mischpolymerisation (PMP)

Bei der Polymerisation von Propylen fanden wir<sup>29)</sup>, daß manche Polymerisationsversuche sich mit einer langen Lebensdauer der Wachstumsketten besser erklären lassen als mit einer kurzen<sup>30)</sup>. Wir prüften daher verschiedene Katalysatortypen. Zwei Typen wurden kürzlich einander gegenübergestellt<sup>31)</sup>, wobei der eine Katalysatortyp, der von Natta eingehend beschrieben wurde, relativ geringe Einflüsse der Polymerisationsbedingungen auf das Molekulargewicht zeigt, während der andere Typ, der in Höchst ausgearbeitet wurde, einen starken Einfluß der Prozeßvariablen auf das Molekulargewicht zeigt (Abb. 13). Wir haben

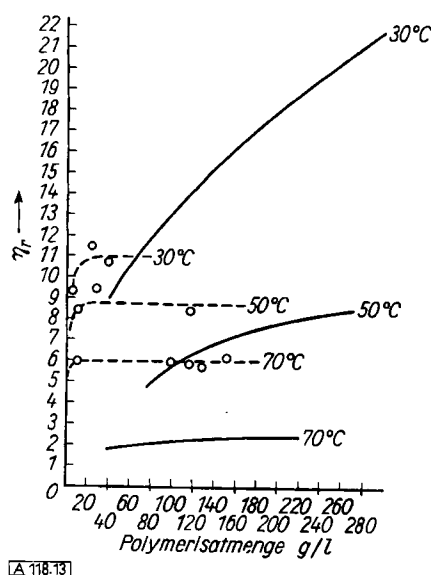


Abb. 13. Polymerisation von Propylen mit Ziegler-Kontakten bei verschiedenen Temperaturen

— Höchst-Labor-Kontakt (16 mMol  $\text{TiCl}_3$ /l Toluol)  
 - - - Natta-Kontakt (16 mMol  $\text{TiCl}_3$ /l Toluol)

den Unterschied darauf zurückgeführt, daß mit unserem Katalysatorsystem ein langdauerndes Kettenwachstum auch noch bei 30–60 °C erzielbar ist.

Propylen wurde bei 50 °C unter normalen Bedingungen polymerisiert. Nach 20 min wurde das Propylen abgestellt und Stickstoff durchgeleitet. Nach weiteren 20 min wurde wieder Propylen eingeführt usw. (Abb. 14). Trägt man die Viskosität gegen die reine Polymerisationszeit auf (Weglassen der Stickstoff-Zwischenperioden), so fallen die Werte der intermittierten Serie mit den Werten der Vergleichsserie ohne Unterbrechung aufeinander (siehe obere Kurve

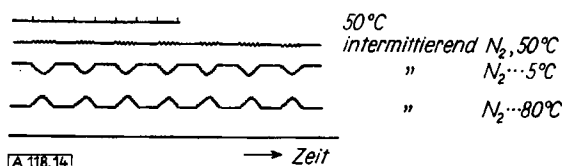


Abb. 14. Polymerisation bei 50 °C; Unterbrechen unter  $\text{N}_2$  bei verschiedenen Temperaturen

<sup>29)</sup> Vortrag G. Bier auf der Kunststofftagung in Bad Nauheim, 21. bis 23. 4. 1958; Kunststoffe 48, 354 [1958].

<sup>30)</sup> G. Natta, I. Pasquon u. E. Giachetti, Makromol. Chem. 24, 258 [1957].

<sup>31)</sup> Vortrag G. Bier anlässlich des Makromol. Kolloquiums Freiburg 10.–12. 3. 1960 u. der Conference on Polymeric Progress London 30./31. 3. 1960 (G. Bier, A. Gumboldt u. G. Lehmann); Trans. Faraday Soc. 28, No 75, 98 [1960].

der Abb. 15). Kühlt man in der Zwischenperiode auf 5 °C, so erhält man die gleiche  $\eta$ -Zeit-Umsatz-Kurve. Heizt man dagegen in den Zwischenperioden auf 80 °C, führt jedoch die einzelnen Polymerisationsreaktionen alle bei 50 °C durch (Abb. 14), so erhält man kleinere Viscositäten als bei den bisher beschriebenen Versuchen (siehe untere Kurve der Abb. 15).

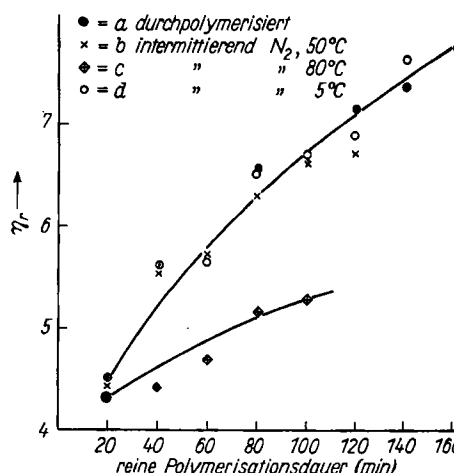
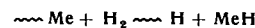


Abb. 15. Polymerisation bei 50 °C mit und ohne Unterbrechen unter  $\text{N}_2$  bei verschiedenen Temperaturen

Wir interpretierten dieses Ergebnis folgendermaßen: Während der Zwischenperioden mit Stickstoff bei 50 °C fand keine nennenswerte Reaktion statt, die zu einer Kettenverkürzung führt. Dagegen fand diese Reaktion statt, wenn zwischenzeitlich unter Stickstoff in Abwesenheit von Monomerem auf 80 °C geheizt wurde. Das bedeutet, wir haben bei 50 °C eine lange Lebensdauer und bei 80 °C eine kürzere.

Wie bereits beschrieben, wirkt Wasserstoff bei der Polymerisation von Olefinen mit Ziegler-Katalysatoren als Regler. Es ist folgender Mechanismus anzunehmen:



Wenn diese Gleichung zutrifft, und wenn wir eine lange Lebensdauer der makromolekularen Metallkomplexverbindung haben, muß diese Reaktion auch in Abwesenheit von Monomerem, d. h. außerhalb der Polymerisation stattfinden können. Wir haben das geprüft (s. Abb. 16):

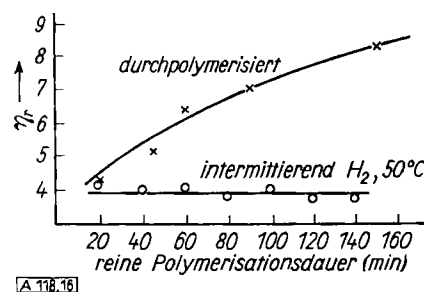


Abb. 16. Polymerisation bei 50 °C mit und ohne Unterbrechen mit  $\text{H}_2$

Es wurde Propylen 20 min polymerisiert, das Restpropylen mit Stickstoff verdrängt, der Stickstoff mit Wasserstoff verdrängt, der Wasserstoff wieder mit Stickstoff verdrängt und dann erneut Propylen eingeleitet. Dieser Vorgang wurde öfters wiederholt. Man erhält die Viscositäten der unteren Kurve der Abb. 16. Die ermittelten Viscositäten sind praktisch gleich. Das bedeutet, daß bei jedem neuen Polymerisationsstoß offenbar die Ketten vom Nullpunkt zu wachsen beginnen und am Ende jedes Polymerisationsstoßes (vor Stickstoff-Wasserstoff-Periode) das gleiche Molekulargewicht erreichen, während beim Vergleichsversuch ohne Wasserstoff (obere Kurve der Abb. 16) ein dauernder Anstieg der Viskosität stattfindet.

Das Ergebnis dieser Versuchsserien ist eine weitere Bestätigung unserer Vorstellung von der langen Lebens- bzw. Wachstumsdauer; denn nur eine in der Zwischenperiode lebende Kette kann mit dem Wasserstoff reagieren.

Die Konsequenz dieser Versuche war die Synthese von Molekülen des Aufbaues



die in der Literatur als Blockpolymere bezeichnet werden. Wir synthetisieren sie durch abwechselndes Einleiten verschiedener Monomere bzw. Monomergemische und können vielerlei Arten erhalten (Abb. 17).

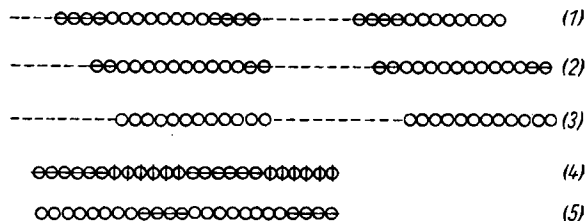


Abb. 17. Aufbau von Blockpolymeren. Die Striche und Kreise sollen Homopolymerisat-Abschnitte bedeuten, die Kreise mit Strichen Mischpolymerisatabschnitte

Die Methode der Synthese durch Variation der Monomeren bezeichnen wir als Periodenmischpolymerisation.

Natta<sup>32)</sup> hat vor uns durch Polymerisation bei tiefen Temperaturen, bei denen sein Kontakt auch eine relativ lange Wachstumsdauer gewährleistet, Blockpolymerisate hergestellt. Da sein Kontakt bei tiefen Temperaturen sehr reaktionsträge ist, werden Polymerisatmengen erhalten, die in der Größenordnung des Katalysators oder nicht viel höher liegen. Mit unseren Kontakten ist es kein Problem, das 100- und 1000-fache und mehr an Polymerisat pro Kontakteinheit herzustellen.

Bei der Perioden-Mischpolymerisation erhält man Substanzen mit ganz anderen Eigenschaften als die statistischen Mischpolymerisate sie haben. So liegen z. B. die löslichen Anteile sehr niedrig.

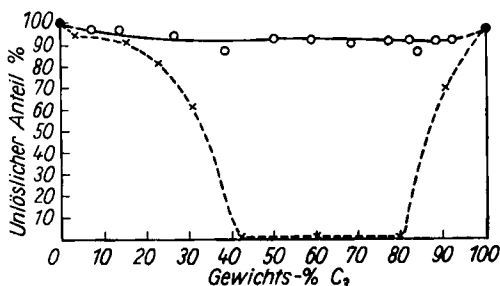


Abb. 18. Im Suspensionsmittel unlösliche Produktanteile in Abhängigkeit vom Monomerenverhältnis im Polymerisat

o---o Blockpolymerisate  
x---x statistische Mischpolymerisate

Man könnte einwerfen, daß bei der Perioden-Mischpolymerisation eine Mischung von Homopolymerisaten entsteht. Bei manchen Untersuchungen verhalten sich solche Produkte tatsächlich ähnlich Polymerisatmischungen. So zeigen sie z. B. oft bei dilatometrischen Untersuchungen in der Gegend des Polyäthylen-Schmelzpunktes und des Polypropylen-Schmelzpunktes deutliche Knicke in der Volumen-Temperatur-Kurve. Bei mechanischen Schwingungsuntersuchungen treten Dämpfungen auf, die auch das Polyäthylen und das Polypropylen zeigen. Diese Befunde sind erklärlich, da bei den Perioden-Mischpolymerisationen Aggregate von (Perioden)-Polyäthylen-Stücken einerseits

<sup>32)</sup> G. Natta, J. Polym. Sci. 34, 542 [1959].

und Aggregate von (Perioden)-Polypropylen-Stücken andererseits vorhanden sind. Diese Aggregate sind jedoch so klein, daß sie mikroskopisch meist nicht gesehen werden, während bei einer Mischung von Polyäthylen und Polypropylen durch intensives thermoplastisches Mischen hergestellt — mikroskopisch sichtbare Bereiche von Kristalliten entstehen (vermutlich Polyäthylen- und Polypropylen-Kristallite). Hier besteht ein Unterschied zwischen Mischungen von Polymerisaten und Blockcopolymerisaten.

Bei den Perioden-Mischpolymerisaten sind vermutlich die submikroskopisch vorhandenen kristallinen Bereiche durch teilkristalline bzw. amorphe Anteile miteinander verbunden, wobei die einzelnen Makromoleküle evtl. an mehreren Kleinstkristalliten teilnehmen.

In den physikalischen Eigenschaften zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen Polymerisatmischungen und Blockpolymerisaten. Mischungen von Polypropylen und Polyäthylen haben eine schlechte Reißdehnung, die man als Anzeichen der Unverträglichkeit ansehen kann, während die Blockpolymerisate eine sehr gute Reißdehnung zeigen (Abb. 19).

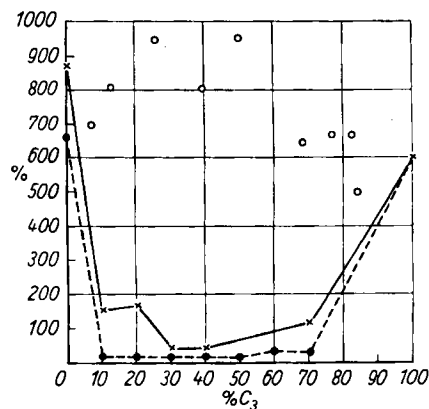


Abb. 19. Reißdehnung bei 20°C. --- Mischungen aus Polyäthylen η 2,3 und Polypropylen η 5,4; x---x Mischungen aus Polyäthylen η 5,5 und Polypropylen η 5,4; o---o C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Blockpolymerisate η 3,5-6

Abb. 19. Reißdehnung bei 20°C. --- Mischungen aus Polyäthylen η 2,3 und Polypropylen η 5,4; x---x Mischungen aus Polyäthylen η 5,5 und Polypropylen η 5,4; o---o C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Blockpolymerisate η 3,5-6

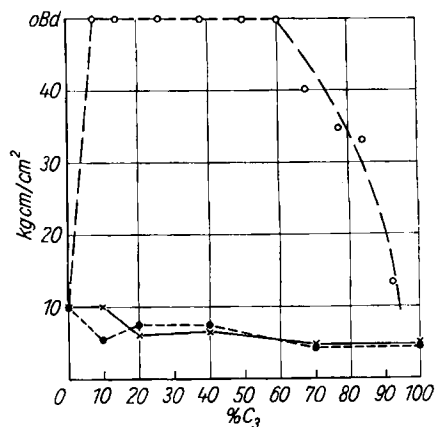


Abb. 20. Kerbschlagzähigkeit bei 0°C. --- Mischungen aus Polyäthylen η 2,3 und Polypropylen η 5,4; x---x Mischungen aus Polyäthylen η 5,5 und Polypropylen η 5,4; o---o C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Blockpolymerisate η 3,5-6

Abb. 20. Kerbschlagzähigkeit bei 0°C. --- Mischungen aus Polyäthylen η 2,3 und Polypropylen η 5,4; x---x Mischungen aus Polyäthylen η 5,5 und Polypropylen η 5,4; o---o C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Blockpolymerisate η 3,5-6

Die Kerbschlagzähigkeit von Mischungen ist schlecht; die von Blockpolymerisaten sehr gut (Abb. 20).

Löslichkeits- und Fraktionierungsuntersuchungen zeigen, daß bei letzteren keine Homopolymerisatmischungen vorliegen.

Im mittleren Bereich zeigen die Blockpolymerisate ein Minimum der Härte und Zugfestigkeit und ein Maximum der Kerbschlagzähigkeit. Härte und Zugfestigkeit liegen noch über dem Hochdruckpolyäthylen.

Gew. % C <sub>3</sub>	Kristallit-Fp °C	Dichte	Zug- festigk.	Reißdehn.	Kugel- druckhärte	Kerbschlagzähigk.			Vicat °C
						20 °C	0 °C	-20 °C	
0	127–131	0,95	240	850	440	11	—	—	62
7	131–133	0,933	165	700	320	—	—	—	60
13,8	121–125	0,924	120	810	260	o. B.	o. B.	o. B.	50
26,7	162–166	0,894 (?)	90	950	200	o. B.	o. B.	o. B.	—
38,2	160–163	0,911	130	800	220	o. B.	o. B.	o. B.	45
50	125–128 (?)	0,915	110	960	240	o. B.	o. B.	o. B.	42
68	162–166	0,905	170	640	300	o. B.	o. B.	o. B.	68
84	166–169	0,900	205	500	520	o. B.	33	5,2	68
92,5	160–163	0,900	250	715	525	18	13	6	69
100	160–164	0,905	310	750	650	7	2	1,5	85

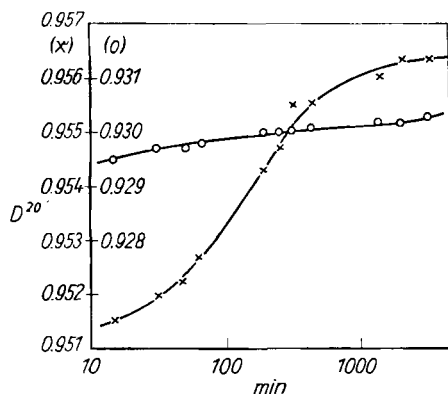
Tabelle 11. Eigenschaften einer Serie von Blockpolymerisaten (Äthylen-Propylen) (Meßwerte an Preßplatten ermittelt) [ $\eta_r$  3–6]

In Tabelle 12 sind die Eigenschaften von linearem Polyäthylen und Polypropylen denen einer Mischung von Polyäthylen und Polypropylen, einem statistischen Mischpolymerisat und verschiedenen Blockpolymerisaten gegenübergestellt.

	lösl. Anteil %	$\eta_{red}$	Kugel- druck- härte	Kerbschlag- zähigk.			Kristallit-Fp °C
				20 °C	0 °C	-20 °C	
Polyäthylen ....	1	3,5	440	9	8	6,5	127–131
Polypropylen ...	4	6,9	730	7	2,3	1,9	160–165
Statist. Mipo ...	30,4	6,4	375	23,0	4,6	2,0	150–159
~ 90 Ti. C <sub>3</sub>							
10 Ti. C <sub>2</sub>							
Mischung	4	6,4	708	7,3	2,8	1,9	157–163
90 Ti. C <sub>3</sub>							
10 Ti. C <sub>2</sub>							
Versch. dargest.	9,6	5,9	379	35,2	24,4	4,1	157–162
PMP aus	4,8	6,8	511	28,6	8,1	2,6	155–158
90 Ti. C <sub>3</sub>	7,7	5,4	568	17,2	3,9	2,3	155–164
10 Ti. C <sub>2</sub>	4,2	5,5	582	16,4	4,2	2,9	160–164

Tabelle 12. Vergleich von Homopolymerisaten mit Mischpolymerisaten und Mischungen

In der Reihe Polyäthylen, Polypropylen, Poly- $\alpha$ -butylen zeigen Formstücke, die nach der Herstellung scharf abgeschreckt waren, eine zunehmende Nachkristallisation. Mit dieser Nachkristallisation sind manchmal unerwünschte Erscheinungen verbunden wie Verringerung der Stoßfestigkeit. Geeignet hergestellte Blockcopolymerisate zeigen diese Nachkristallisation nicht oder weit geringer. Ein Beispiel zeigt Abb. 21, wo bei zwei Proben die Dichteänderung in Abhängigkeit von der Zeit angegeben ist. Beide Produkte wurden unter gleichen Bedingungen zur Folie verpreßt und abgeschreckt. Probe 1, eine Mischung aus Polyäthylen und Polybutylen, zeigt starke Nachkristallisation (Zunahme der Dichte). Probe 2, ein Blockcopolymerisat, zeigt diese Nachkristallisation nicht und liegt im Gesamtniveau der Kristallinität tiefer.



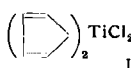
[A 118.21]

Abb. 21.

Dichteänderung bei 20 °C als Funktion der Zeit  $x = C_2C_4$ -Mischung 021967;  $o = C_4-C_4$ -Mischpolymerisat 021968

## 8. Herstellung von Polyolefinen mit Ziegler-Katalysatoren

Bei der „klassischen“ Polymerisation von Äthylen bzw. Propylen mit Ziegler-Katalysatoren werden feste Katalysatoren verwendet. Von Breslow sowie von Natta wurde die Verwendung der löslichen Ti-Verbindung I beschrieben <sup>33)</sup>.



Das hiermit hergestellte Polyäthylen fällt heterogen während der Reaktion in fester Form an. Bei der Mischpolymerisation von Äthylen und Propylen zu Elastomeren (Kap. 5) fällt das Produkt in homogener Lösung an.

Wie die vorletzte Spalte der Tabelle 13 zeigt, kann die Polymerisation mit Ziegler-Katalysatoren in einer Phase, zwei Phasen oder 3 Phasen ablaufen. Wie leicht

Kontakt	Polymerisat	Beispiel	Phasen	Literatur
ungelöst	ungelöst	TiCl <sub>4</sub> + AlR <sub>3</sub> Polyäthylen	3	Ziegler, DBP. 973626 (17. 11. 1953)
ungelöst	gelöst	TiCl <sub>3</sub> + AlR <sub>2</sub> Cl Polyäthylen	2	Anderson et al. USP. 2862917 (6. 12. 1955)
ungelöst	gelöst	TiCl <sub>3</sub> auf Träger + Al-R	2	Gumboldt, Österr. Pat.-Anm. A102/58 (9. 1. 1957)
gelöst	ungelöst	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> + AlR <sub>2</sub> Cl Polyäthylen	2	Breslow, USP. 2827446 (27. 9. 1955)
gelöst	gelöst	VOCl <sub>3</sub> + Al(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub> Mischpolymerisate VO(OR) <sub>3</sub> + AlR <sub>2</sub> Cl	1	Natta et al. Ital. P. 554803 Lukach et al. Belg. P. 583039

Tabelle 13. Herstellung von Polyolefinen mit Ziegler-Kontakten

einzusehen ist, müssen die Herstellungsverfahren verschieden sein. Es ändern sich aber nicht nur die Verfahren, sondern auch die Produkte. Z. B. erzielt man in einem einphasigen Verfahren in der Regel einheitlichere Produkte als in einem dreiphasigen Verfahren.

Wir haben Kontaktsysteme, die eine konstante Polymerisationsgeschwindigkeit gewährleisten und eine relativ lange Kettenwachstumsdauer (z. B. TiCl<sub>3</sub> Al-Al-R<sup>34)</sup> + AlR<sub>2</sub>Cl), Systeme, die eine konstante Polymerisationsgeschwindigkeit und eine relativ kurze Kettenwachstumsdauer bringen (z. B.  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub>H + Al-triäthyl) und Systeme, bei denen die Kontakt-Aktivität sinkt und die eine kurze Wachstumsdauer gewährleisten (Tabelle 14).

Kontaktsystem	Kontakt- aktivität	Wachstum d. Ketten
TiCl <sub>3</sub> Al, Al-R + AlR <sub>2</sub> Cl ..	konstant	Stunden, Tage
$\alpha$ -TiCl <sub>3</sub> H + AlR <sub>3</sub> .....	konstant	min
VOCl <sub>3</sub> + AlR <sub>3</sub> .....	abnehmend	min u. weniger

Tabelle 14. Kontaktsysteme mit verschiedener kinetischer Wirksamkeit

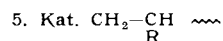
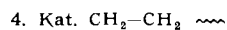
Für die Lebensdauer bzw. Wachstumsdauer ist vermutlich die Struktur der Verknüpfung mit dem Kontakt wesentlich.

1. TiAl  
AlR<sub>2</sub>Cl ~~~~~ sehr stabil
2. TiH  
AlR<sub>3</sub> ~~~~~ mittlere Stabilität, Reaktionsprodukt hat hohe Polymerisationsaktivität
3. OVCl<sub>3</sub>  
AlR<sub>3</sub> ~~~~~ geringe Stabilität, Reaktionsprodukt hat geringe Polymerisationsaktivität

<sup>33)</sup> D. S. Breslow u. M. R. Newbury, J. Amer. chem. Soc. 79, 5072 [1957]; G. Natta u. Mitarb., ebenda 79, 2975 [1957].

<sup>34)</sup> Die Indices Al, Al-R, H an TiCl<sub>3</sub> sollen bedeuten, daß das TiCl<sub>3</sub> durch Reduktion von TiCl<sub>4</sub> unter Verwendung von Al-R-Verbindung bzw. Al-Metall bzw. H<sub>2</sub> als Reduktionsmittel erhalten wurde.

Wichtig ist ferner die Struktur der makromolekularen Kette, die am Katalysator sitzt. So ist Struktur 4 thermostabiler als Struktur 5<sup>35)</sup> und zeigt gegenüber Wasserstoff geringere Reaktivität.



<sup>35)</sup> S. K. Ziegler, W. R. Kroll, W. Carboy u. O. W. Stendel, Liebigs Ann. Chem. 629, 53 [1960].

Der Befund, daß es Ziegler-Mischkatalysatoren mit verschiedener Wirkungsweise gibt, ist auf dem Gebiet der Herstellung von Mischpolymerisaten von erheblicher praktischer Bedeutung.

Die experimentellen Ergebnisse sind ein Auszug der Arbeiten meiner Kollegen: Dr. A. Gumboldt, Dr. F. Hörndler, Dr. E. Junghanns, Dr. G. Lehmann, Dr. E. Paschke, Dr. K. Rust, Dr. G. Schleitzer, Dr. Ch. E. Schmidt. Ihnen sei für ihre Mitarbeit der herzlichste Dank ausgesprochen.

Eingegangen am 28. November 1960 [A 118]

## Makromolekulare metallorganische Verbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. DIETRICH BRAUN\*)

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz und Deutsches Kunststoff-Institut Darmstadt

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Hermann Staudinger zum 80. Geburtstag gewidmet

Zur Herstellung makromolekularer metallorganischer Verbindungen kann man von metallhaltigen Monomeren ausgehen oder aber in bereits vorliegende Polymere Metalle einführen. Während es eine Fülle ungesättigter, metallhaltiger Monomere gibt, ist die Zahl der daraus hergestellten Polymeren noch relativ gering. Einige metallorganische Monomere lassen sich bisher zwar nicht homo-, wohl aber copolymerisieren. Die auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Polymeren können teilweise in weiteren Reaktionen, z. B. auch durch Abbau, zu neuen, oft bislang unbekannten Verbindungen führen. Hier wird eine systematische Übersicht gegeben, die auch die zahlreichen sowjetischen Publikationen des Gebietes erschließt.

Makromolekulare metallorganische Verbindungen sind sowohl chemisch als auch wegen ihres physikalischen Verhaltens und ihrer teilweise beträchtlichen thermischen Resistenz interessant. Soweit sie noch reaktionsfähige Metall-Kohlenstoff-Bindungen enthalten, gestatten sie auch zahlreiche chemische Umsetzungen; dabei entstehen makromolekulare Stoffe, die zum Teil durch Polymerisation aus den Monomeren nur schwer oder gar nicht zugänglich sind.

Der folgende Überblick beschränkt sich wegen der Fülle des Materials auf solche metallorganische Polymere, die nur Kohlenstoff-Hauptketten enthalten, während Polymere mit Heteroatomen in der Hauptkette<sup>1)</sup> nicht berücksichtigt werden, ebensowenig wie die an der Grenze stehenden Silicium-Verbindungen.

Für die Darstellung metallorganischer Polymerer mit Kohlenstoff-Hauptketten stehen zwei Wege offen:

1. Die Polymerisation ungesättigter metallorganischer Verbindungen, besonders vom Vinyl- oder Allyl-Typ.
2. Die Einführung von metallorganischen Gruppierungen durch chemische Umsetzungen an Polymeren.

### I. Metallorganische Monomere und ihre Polymerisation

#### 1. Allgemeines zur Darstellung ungesättigter metallorganischer Verbindungen

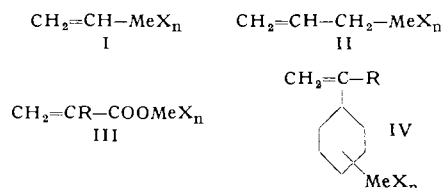
Als ungesättigte metallorganische Verbindungen mit — zumindest prinzipiell — polymerisierbaren Doppelbindungen kommen vor allem in Betracht: Vinyl-Verbindungen (I), Allyl-Verbindungen (II), Acrylsäure-Derivate (III) und Styrol-Derivate (IV).

Dabei kann X vornehmlich Halogen, Alkyl bzw. Aryl oder seltener Wasserstoff sein. R ist in praktisch allen bisher bekannten Fällen Wasserstoff oder Methyl.

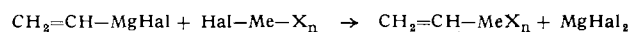
\*) Erweiterte und überarbeitete Fassung der im Januar 1960 bei der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Mainz eingereichten Habilitationsschrift.

<sup>1)</sup> Vgl. dazu S. M. Atlas u. H. F. Mark, Angew. Chem. 72, 249 [1960].

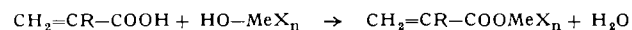
Die Vinyl- und Allyl-Verbindungen der Alkalimetalle und des Magnesiums lassen sich direkt aus den Vinyl- bzw. Allylhalogeniden und dem betreffenden Metall



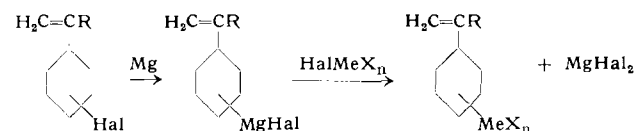
darstellen. Die weitere Umsetzung dieser Verbindungen mit Metallhalogeniden bzw. Organometall-Verbindungen ist zweifellos die variationsfähigste Methode zur Herstellung ungesättigter metallorganischer Verbindungen, z. B.:



Zur Gewinnung der Acrylsäure-Derivate dient besonders die Veresterung der betreffenden Säure mit Organometalloxyden bzw. Hydroxyden:



Die Darstellung der metallorganischen Derivate des Styrols geschieht ähnlich wie die der Vinyl- und Allyl-Verbindungen vornehmlich über die Styrol-Grignard-Verbindungen:



Diese Reaktion hat allerdings erst in letzter Zeit praktische Bedeutung erhalten, nachdem es gelang, die Grignard-Verbindungen der Halogenstyrole in befriedigenden Ausbeuten darzustellen (vgl. Abschnitt I, 2).

Obwohl auf den geschilderten und einigen anderen Wegen ungesättigte Verbindungen von sehr vielen Metallen erhalten werden können, sind doch bisher nur von verhältnismäßig wenigen auch Polymere bekannt geworden.