

Färbungen entweder auf dem Jigger bei 30–60 °C mit einer Natriumsulfitlösung relativ geringer Konzentration nachbehandelt (Zweibad-Klotz-Jigger-Verfahren) oder mit einer Natriumsulfitlösung höherer Konzentration überklotzt, die kurze Zeit bei Raumtemperatur einwirkt [Luftgang von 30–40 sec Dauer (Zweibad-Klotz-Luftgangverfahren) oder Aufdocken der Ware und kurzes Verweilen auf der Docke (Zweibad-Klotz-Aufdockverfahren)]. Bei allen Verfahren ist die Fixierung praktisch quantitativ, so daß die Färbungen jeweils nur einen kurzen Spül- und Seifenprozeß benötigen. Am interessantesten ist das Zweibad-Klotz-Luftgangverfahren, weil hier zur Fixierung keine Energie zugeführt werden muß und weil auf Grund der kurzen Fixierzeiten große Warendurchsätze möglich sind.

Man kann die Klotzfärbungen auch im sauren Medium mit Formaldehyd oder mit Substanzen, die Formaldehyd abspalten, fixieren. Die Thiosulfat-Gruppen dürften dabei zunächst in SH-Gruppen übergehen, die dann mit Formaldehyd zu Mercaptalen oder unter Ringschluß

mit benachbarten Gruppen zu Heterocyclen weiterreagieren. Nach diesem Verfahren läßt sich Baumwolle in einem Arbeitsgang färben und knitterfest ausrüsten. Die Polykondensationsfarbstoffe dienen in der Baumwollfärberei vorwiegend als Klotz-Farbstoffe. Sie ziehen auf Grund ihrer geringen Substantivität aus verdünnten Lösungen meist nur schwach auf ungebeizte Baumwolle. Dagegen werden Wolle und Polyamidfasern aus verdünnten Lösungen kräftig gefärbt. Die Reaktionen beim Färben von Wolle mit Farbstoffbuntosalzen wurden kürzlich beschrieben [10]. Die erzielten Färbungen haben ausgezeichnete Echtheiten.

Eingegangen am 5. Juli 1962 [A 247]

[10] B. Milligan u. J. M. Swan, Textile Res. J. 31, 19 (1961); F. Osterloh: Vortrag auf der VTCC-Tagung in Baden-Baden am 8. Juni 1962, vgl. Angew. Chem. 74, 699 (1962).

Neue Methode zur Polymerisation von Äthylen bei niedrigen Drucken

VON DR. G. BIER, DR. G. MESSWARB, DR. E. NÖLKEN, DR. M. LEDERER
DR. W. EICHHORN UND DR. KLAUS HOFMANN

FARBWERKE HOECHST AG., VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING, FRANKFURT/MAIN

Veröffentlicht anlässlich des 100-jährigen Bestehens der Farbwerke Hoechst AG. am 11. Januar 1963

Äthylen läßt sich in wäßrigen Silbersalzlösungen bei Drucken von 1 bis 100 atm unter Komplexbildung anreichern und in Form dieser Additionsverbindung radikalisch polymerisieren. Als Initiatoren kommen Salze der Perschwefelsäure, Diacetylperoxyd und Ester der Perkohlensäure in Frage. Die Polymerisation wird auch durch energiereiche Strahlung eingeleitet. Sie führt zu ähnlichen Raumzeitausbeuten und Molekulargewichten (Viscositätszahlen) wie die bekannten Niederdruckverfahren. Die Reaktionsbedingungen sind am günstigsten bei einem Verhältnis von 1 bis 2 komplex gebundenen Äthylenmolekülen pro Silberion. Bei einer geringeren Monomerkonzentration, als dem Molverhältnis Äthylen : Silberionen = 1:1 entspricht, verläuft die Polymerisation langsamer. Auch größere Mengen nicht komplex gebundenen Äthylens beeinflussen die Polymerisation.

1. Einleitung

Die radikalisch initiierte Polymerisation des Äthylens wird meist bei hohen Drucken (>1500 atm) und relativ hohen Temperaturen (>150 °C) durchgeführt. Hohe Drucke (hohe Monomerkonzentrationen) sind erforderlich, um hohe Molekulargewichte zu erhalten. Allerdings entstehen bei Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes der Äthylendampfdruckkurve (+9,6 °C) hochmolekulare Produkte auch bei geringeren Drucken, doch sind dann die Raumzeitausbeuten geringer.

Niederdruckverfahren zur Herstellung von Polyäthylen hohen Molekulargewichtes und hoher Dichte bedienen sich spezieller Katalysatorsysteme (Mischkatalysatoren, Komplexkatalysatoren usw.), die Polymerisation verläuft aber nicht radikalisch.

In dieser Arbeit wird eine neue Methode zur radikalischen Polymerisation von Äthylen in wäßriger Phase bei relativ niedrigen Drucken beschrieben [*].

2. Äthylen-Komplexverbindungen in wäßrigen Metallsalzlösungen

Metallionen können in wäßriger Lösung mit Olefinen Komplexe bilden [1]. Beim Äthylen sind π -Komplexe mit den Ionen Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} und Pt^{2+} bekannt.

[*] Belg. Pat. 602153 (4. Okt. 1961) Farbwerke Hoechst AG., Erf.: E. Nölken, G. Meßwarb, G. Bier u. M. Lederer.

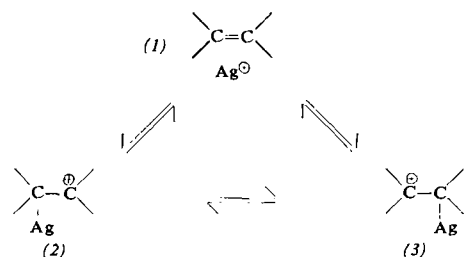
[1] R. N. Keller, Chem. Reviews 28, 229 (1949).

Für Au^+ , Rh^+ und Ir^{2+} wird ein ähnliches Komplexbildungsvermögen vermutet. Goldsalze werden in wäßriger Lösung durch Äthylen reduziert [2], und vom Rh^+ kennt man bisher lediglich Dienkomplexe vom Typ $(\text{Dien})_2\text{Rh}_2\text{Cl}_2$, z. B. mit 1.5-Cyclooctadien, Dicyclopentadien oder Cyclooctatetraen [3]. Ir^{2+} -Äthylen-Komplexe lassen sich aus Iridiumchlorid und Äthanol herstellen [4]. Versuche, sie aus Ir-Salzen und Äthylen zu synthetisieren, waren bisher erfolglos.

Nur die Bildung der Olefin- Cu^+ - und der Olefin- Ag^+ -Komplexe ist in wäßriger Lösung reversibel. Der in nichtwäßrigem Medium gebildete dimere PdCl_2 -Äthylen-Komplex [5] wird durch Wasser in Acetaldehyd, Pd und Salzsäure zerlegt. Auch das weniger hydrolyseempfindliche, aus Kaliumtetrachlorplatinat und Äthylen darstellbare Zeisesalz [6] wird beim Erwärmen der wäßrigen Lösung zersetzt. Äthylen reduziert ferner wäßrige salzsaure Lösungen von IrCl_4 , IrCl_3 , RuCl_3 und RhCl_3 [7] und geht dabei in Acetaldehyd über.

Wir versuchten, die relativ hohe Löslichkeit des Äthylens in wäßrigen Metallsalzlösungen für die Polymerisation auszunutzen. Qualitative Versuche ergaben, daß sich Silbersalz-Lösungen hierfür besonders eignen, so daß im folgenden ausschließlich das System Äthylen-Silbersalzlösung behandelt wird.

Nach *Winstein* und *Lucas* [8] werden dem Ag^+ -Olefin-Komplex die Grenzstrukturen (1) bis (3) zugeschrieben.



Die Komplexbildung kommt durch die Wechselwirkung der 4d-Elektronen des Ag^+ -Ions mit den π -Elektronen des Olefins zustande [9], die olefinische Doppelbindung bleibt erhalten. Nach *Chatt* und *Duncanson* [10] besitzen die Pt^{2+} -Olefin-Komplexe einen ähnlichen Bindungszustand, wenn auch auf Grund von IR-Messungen eine bedeutend festere Metall-Olefin-Bindung als beim Ag-Komplex anzunehmen ist.

Normalerweise kombiniert sich ein Äthylenmolekül mit einem Ag^+ -Ion [11] durch bimolekulare Umsetzung mit einem Diaquo-Silberion zum Monoaquo-Monoäthylen- Ag^+ -Ion [12]. Diese Komplexbildung ist druck- und temperaturabhängig und reversibel. Der Komplex ist in wäßrigem Medium eine sehr schwache Säure. Er unterscheidet sich vom analogen Hg^{2+} -Komplex, dessen Beständigkeit nicht temperatur- und druckabhängig ist, und der infolge der Aufhebung der Doppelbindung des Olefins als eine metallorganische Verbindung zu betrachten ist.

[2] *W. Manchot* u. *O. Scherer*, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 328 (1927).

[3] *J. Chatt* u. *L. M. Venanti*, J. chem. Soc. (London) 1957, 4635.

[4] *S. P. Sadler*, Chem. News 24, 280 (1871); Bull. Soc. chim. France 17, 54 (1872).

[5] *M. S. Kharasch*, *R. C. Seyler* u. *F. R. Mayo*, J. Amer. chem. Soc. 60, 882 (1938).

[6] *K. Birnbaum*, Liebigs Ann. Chem. 145, 67 (1868).

[7] *J. Smidt* et al., Angew. Chem. 71, 176 (1959).

[8] *S. Winstein* u. *H. J. Lucas*, J. Amer. chem. Soc. 60, 836 (1938).

[9] *J. S. Dewar*, Bull. soc. chim. France 18, C 79 (1951).

[10] *J. Chatt* u. *L. A. Duncanson*, J. chem. Soc. (London) 1953, 2939.

[11] *K. N. Trueblood* u. *H. J. Lucas*, J. Amer. chem. Soc. 74, 1338 (1952).

[12] *P. Brandt*, Acta chem. scand. 13, 1639 (1959).

AgClO_4 - und AgNO_3 -Lösungen nehmen bei 30 °C und einem Äthylen-Druck von 20 atü nahezu ein Mol Äthylen pro Mol Silbersalz auf. Bei geringeren Drucken ist die Aufnahmefähigkeit der Lösungen kleiner. Bei Erhöhung des Druckes oder bei Zugabe von Säuren und Salzen (z. B. $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2 + \text{AgBF}_4$, $\text{HNO}_3 + \text{AgNO}_3$ oder $\text{HBF}_4 + \text{AgBF}_4$) wird mehr als 1 Mol Äthylen pro Mol Ag-Salz absorbiert. Durch die Zugabe von Lösungsmitteln, wie Eisessig, Aceton, Dioxan oder Tetrahydrofuran, läßt sich die Löslichkeit des Äthylens weiter erhöhen. Die Geschwindigkeit der Äthylenabsorption hängt beim Durchmischen der beiden Phasen von der Drehzahl des Rührers ab. Sie ist mit einer merklichen Wärmetönung verbunden.

3. Aktivierung der Äthylen-Polymerisation in wäßrigen Silbersalzlösungen

Einige Metallsalze beschleunigen in geringer Konzentration die radikalische Polymerisation ungesättigter Verbindungen [13]. Das gilt auch für Silbersalze [14, 15], die in einigen Fällen ungesättigte Verbindungen sogar ohne Zugabe von Radikalbildnern polymerisieren. Man nimmt an, daß diese Reaktion beim Styrol und beim 2-Äthylhexylvinyläther ionisch verläuft [16, 17]. *Salomon* [18] vermutete, daß während der Polymerisation des Acrylnitrils mit AgNO_3 zweiwertiges Silber auftritt. Dagegen gelang es nicht, die Komplexverbindungen von Styrol, Isopren oder Dimethylbutadien mit AgNO_3 zu polymerisieren [18]. Ebenso ergebnislos waren Bemühungen, als Kupfer(I)-chlorid-Komplex gebundenes Äthylen bei 65 bis 80 atü Äthylen-Druck und 100 bis 200 °C zu polymerisieren [19].

Wir fanden, daß sich Äthylen in wäßrigen Silbersalzlösungen mittlerer und hoher Konzentration leicht mit Radikalbildnern zur Polymerisation anregen läßt. Bei 30 °C, Äthylen-Drucken von 10 bis 20 atü und 25 bis 40 Gew.-% Ag-Salz erhält man beispielsweise durch Initiierung mit Persulfat Polymerisate, die (gemessen an den zwischen 1 und 4 liegenden η_{sp}/c -Werten [*]) recht hohe Molekulargewichte besitzen. Die Raumzeitausbeuten betragen dabei 20 bis 50 g/l. Std. Bei Äthylen-Drucken von 50 bis 100 atü kann man auch in verdünnten Silbersalzlösungen (bis zu 10 Gew.-% Ag-Salz) polymerisieren. Lösungen mit weniger als 5 Gew.-% Silbersalz führten im genannten Druckbereich zu weniger befriedigenden Ergebnissen.

Dem Silberion können zwei Funktionen zugeschrieben werden:

[13] *R. C. Schulz*, *H. Cherdron* u. *W. Kern*, Makromolekulare Chem. 24, 141 (1957); siehe auch *Houben-Weyl*; Methoden der organischen Chemie; 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1961, Bd. XIV/1, S. 275ff.

[14] US.-Pat. 2 762 971 (11. Sept. 1956) Du Pont, Erf.: *D. C. Pease* u. *M. J. Roedel*.

[15] DAS 1069875 (26. Nov. 1959) Bakelite Ltd., Erf.: *R. G. Collinson* u. *Th. T. Jones*.

[16] *A. W. Richards* u. *D. D. Eley*, Discuss. Faraday Soc. 2, 378 (1947).

[17] *D. D. Eley* u. *A. W. Richards*, Trans. Faraday Soc. 45, 425 (1949).

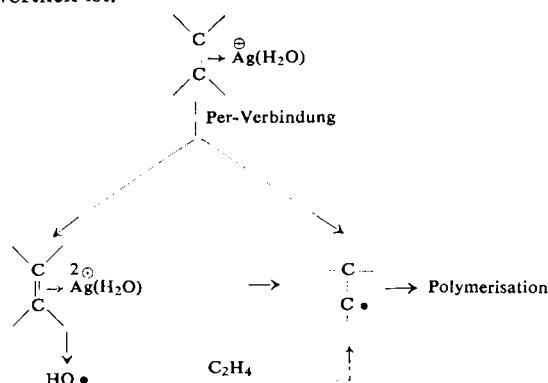
[18] *G. Salomon*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68, 903, 910 (1949).

[19] *H. Tropsch* u. *W. J. Mattox*, J. Amer. chem. Soc. 57, 1102 (1935).

[*] Gemessen in 0,1-proz. Dekalinlösung bei 135 °C.

1. Es ist der Olefin-Träger. Dazu muß es in relativ hoher Konzentration vorliegen. Als Träger sorgt es für eine hohe Äthylenkonzentration auch bei relativ niedrigen Äthyldrucken. Eine schnelle Nachlieferung des Monomeren ist wichtig.

2. Es wirkt als Elektronenüberträger. Das zum Kettenstart verwendete Oxydationsmittel oxydiert Ag^+ zum Ag^{2+} , das im wäßrigen Medium leicht wieder in das einwertige Ion übergeht. Es bleibt offen, ob für den eigentlichen Kettenstart das Ag^{2+} -Ion oder ein in einer Folgereaktion erzeugtes Radikal, z. B. $\text{HO}\cdot$ verantwortlich ist.



Mit der Annahme, das Silberion fungiere als Elektronenüberträger, stimmt überein, daß nur diejenigen Radikalbildner eine Polymerisation anregen, die einwertige Silberionen in wäßriger Lösung zu Ag^{2+} oxydieren.

Ag²⁺-Ionen können in Anwesenheit von Pyridin durch Bildung des orangefarbenen Tetrapyridino-silber(II)-Ions nachgewiesen werden. Mit diesem Farbttest lassen sich geeignete Oxydationsmittel leicht finden: Man überschichtet bei Raumtemperatur die wäßrige Silbersalzlösung mit Pyridin und wenig Äthylacetat und fügt die zu prüfende Substanz hinzu. Von den so ausgewählten Verbindungen lassen sich für die Polymerisation des Äthylens in wäßrigen Silbersalzlösungen am besten Salze der Perschwefelsäure, Diisopropylpercarbonat, Diacetylperoxyd, o,o'-Dichlorbenzoylperoxyd und 2,4,2',4'-Tetrachlorbenzoylperoxyd verwenden. Als ungeeignet erwiesen sich H₂O₂, Azo-bis-isobuttersäurenitril, tert.-Butylhydroperoxyd, Methyläthylketonperoxyd, Cyclohexanonperoxyd, Dilauryl- und Dibenzoylperoxyd, Acetylbenzoylperoxyd und p,p'-Dichlorbenzoylperoxyd. Diese Verbindungen reagieren im Farbttest auch nur sehr schwach. Crotonperoxyd gab zwar einen positiven Farbttest, versagte jedoch bei Polymerisationsversuchen. Möglicherweise führt die Konfiguration der Crotonsäure zu einer Inhibierung.

Die Löslichkeit der initiiierenden Substanzen in der wäßrigen Phase ist nicht Voraussetzung für die Brauchbarkeit des Initiators. Beispielsweise leitet auch eine Lösung von Diisopropylpercarbonat in Hexan, die der wäßrigen Phase zugegeben wird, die Reaktion ein.

Außer den genannten Verbindungen regt auch UV-Licht, mit oder ohne Sensibilisatoren, die Polymerisation an. Das gleiche gilt für energiereiche Strahlung, wie die einer ^{60}Co -Quelle.

4. Untersuchung der Polymerisationsvariablen

Folgende Variablen wurden hinsichtlich ihres Einflusses auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und die reduzierte Viscosität untersucht:

4.1. Monomerkonzentration

Die Monomerkonzentration wird während der Polymerisation in der flüssigen Phase durch die Silberkonzentration, den Äthylendruck und die Rührgeschwindigkeit bestimmt. Wie Abb. 1 zeigt (die angeführten Kaliumpersulfat-Mengen wurden bei 30°C in

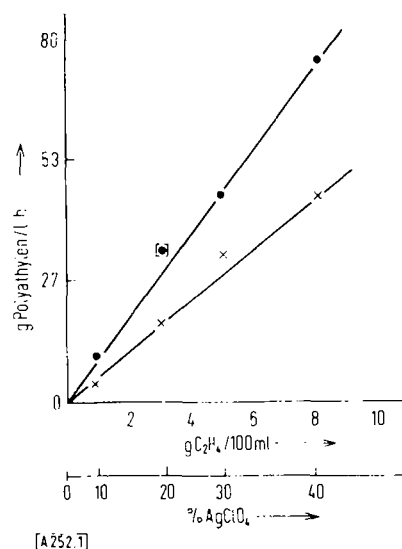


Abb. 1. Polymerisatmenge in Abhängigkeit von der AgClO_4 -Konzentration bei konstanter Initiatormenge ($\bullet = 0,25 \text{ g K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\times = 0,05 \text{ g K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) und konstantem Äthylendruck (13,5 atü)

3 Std. zu 250 ml Silbersalzlösung gegeben), erhält man einen linearen Anstieg der Polymerisatmenge mit der Monomerkonzentration, wenn diese durch Änderung der Silbersalzkonzentration variiert wird. Ändert man die Monomerkonzentrationen durch Druckänderung bei konstanter Silbersalzkonzentration, so ergibt sich eine wesentlich stärkere Abhängigkeit der Polyäthylenmenge von der Äthylenkonzentration (Abb. 2). Maßgebend für die Polymerisationsgeschwindigkeit ist also nicht nur die absolute Äthylenkonzentration, sondern

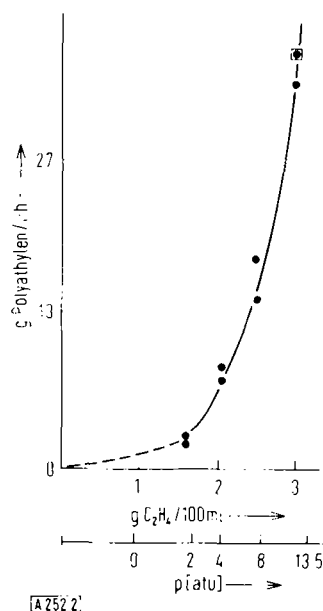
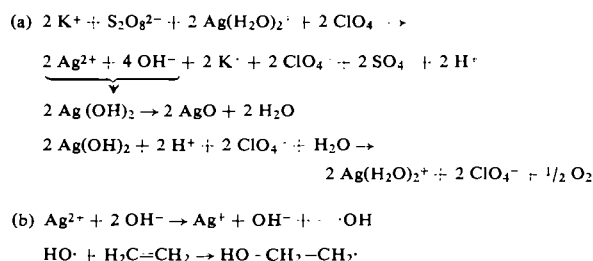


Abb. 2. Polymerisatmenge in Abhängigkeit vom Äthylendruck bei konstanter AgClO_4 -Konzentration (20 Gew.-%). Initiatormenge: 0,25 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

auch das molare Verhältnis zwischen Äthylen und Silbersalz. Dies weist darauf hin, daß bei geringem Äthylengehalt der Silbersalzlösung die Sauerstoff liefernde Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Silbersalzlösung (a) gegenüber dem Polymerisationsstart (b) in den Vordergrund tritt:



Der nach (a) gebildete Sauerstoff bewirkt Kettenabbruch; außerdem verbraucht die Konkurrenzreaktion Initiator.

Auch die durch Rühren erleichterte Phasendurchmischung hat einen Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Die Polymerisatmengen steigen von 50 bis etwa 300 U./min an. Eine über diesen Wert hinausgehende Erhöhung der Drehzahl bleibt ohne Einfluß.

Untersucht man den Einfluß von Druck, Silbersalzkonzentration und Rührgeschwindigkeit auf das Molekulargewicht des Polyäthylens (gemessen an den η_{sp}/c -Werten), so findet man folgende Zusammenhänge: Steigende Konzentration der Silbersalzlösung (Abb. 3)

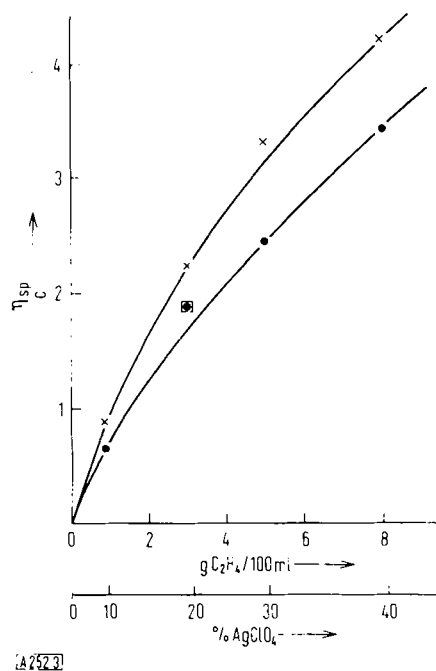


Abb. 3. Reduzierte Viskosität η_{sp}/c des Polyäthylens in Abhängigkeit von der $AgClO_4$ -Konzentration bei konstanter Initiatormenge (• = 0,25 g $K_2S_2O_8$, x = 0,05 g $K_2S_2O_8$)

führt ebenso wie eine Erhöhung des Äthylen Druckes über 13,5 atü hinaus zu höheren η_{sp}/c -Werten. Überraschenderweise fallen die Viskositäten zwischen 50 und 100 atü mit steigendem Druck ab. Demnach scheinen freie Äthylenmoleküle eine Übertragungsreaktion mit Kettenabbruch herbeizuführen (siehe Abschnitt

4.5.). Diese Deutung könnte auch den Befund erklären, daß die Polymerisatmengen bei einer Druckzunahme zwischen 50 und 100 atü nahezu konstant bleiben, während sie zwischen 0 und 50 atü mit dem Äthylen Druck steigen.

Der Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf die η_{sp}/c -Werte war bei 13,5 atü Äthylen Druck in 20-proz. $AgClO_4$ -Lösung bei 30 °C deutlich, jedoch weniger ausgeprägt als der Einfluß des Druckes.

4.2. Initiatormenge

Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Menge des Initiators entspricht bis zu einem kritischen Betrag dem Wurzelgesetz (Abb. 4), was auf Kettenabbruch durch

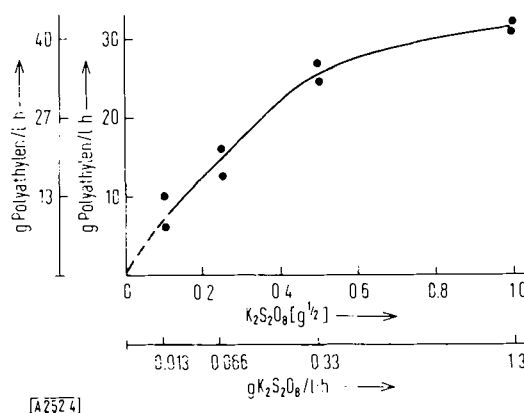


Abb. 4. Polymerisatmenge in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Initiatorkonzentration. Reaktionsbedingungen 13,5 atü Äthylen Druck, 30 °C, 250 ml 20-proz. (W/W) $AgClO_4$ -Lösung, Initiator im Verlauf von drei Stunden zugesetzt.

gegenseitige Desaktivierung der wachsenden Ketten hinweist. Erwartungsgemäß sinken bei niedrigen Drucken (Abb. 5) die η_{sp}/c -Werte mit steigendem Initiatorangebot. Bei relativ hohem Äthylenangebot blieben die η_{sp}/c -Werte von der Initiatormenge weitgehend unbeeinflusst (Abb. 6). Unter diesen Bedingungen bestimmt also eine andere Reaktion als gegenseitiger Kettenabbruch den Polymerisationsgrad [*]. Vermutlich handelt es sich um die oben erwähnte Übertragungsreaktion (Abbruch) mit dem freien Monomeren.

Wie es bei redox-initiierten Polymerisationen oft der Fall ist, führte die gleichmäßige Dosierung des Initiators über einen dem Reaktionsablauf angepaßten

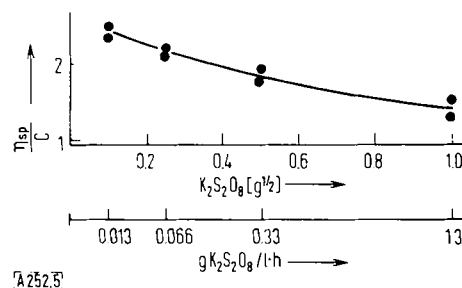
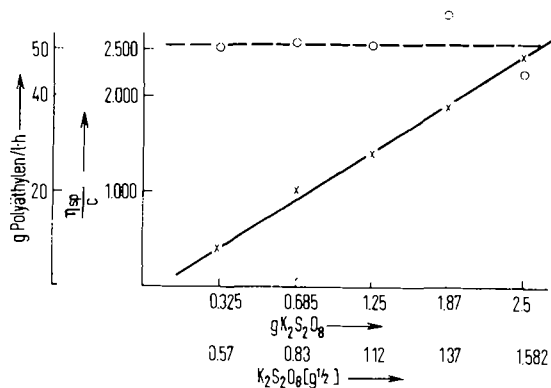


Abb. 5. Reduzierte Viskosität η_{sp}/c des Polyäthylens in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Initiatorkonzentration. Reaktionsbedingungen: 13,5 atü Äthylen Druck, 30 °C und 20 Gew.-% $AgClO_4$

[*] Vergleiche Abschnitt 5.2.

4.3. Reaktionstemperatur

Den Einfluß der Temperatur auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und das Molgewicht zeigt Abb. 8. Man erkennt einen engen optimalen Temperaturbereich zwischen 20 und 35 °C. Während die Löslichkeit des Äthylens in wäßrigen Silbersalzlösungen zwischen 0 und

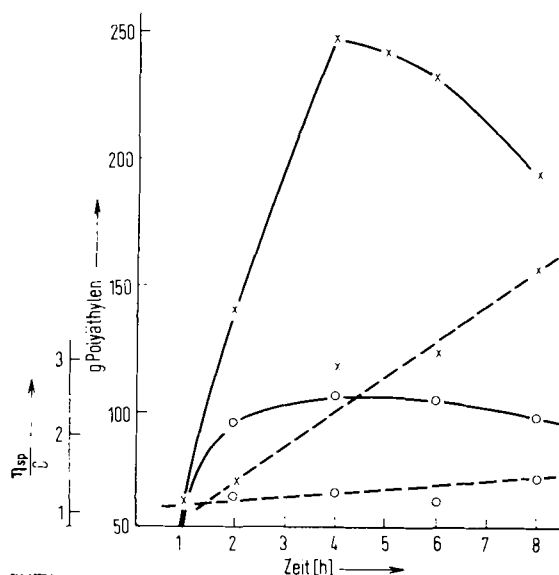


[A 252.6]

Abb. 6. Polymerisatmenge und reduzierte Viskosität η_{sp}/c des Polymerisates in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Initiatorkonzentration bei 30 °C, 50 atü Äthylendruck und 20 Gew.-% $AgClO_4$.

(o = η_{sp}/c , x = g Polyäthylen/l·h)

Zeitraum zu optimaler Initiatorausnutzung. Die ausgezogene Kurve in Abb. 7 zeigt ein deutliches Optimum für die Dosiergeschwindigkeit des Persulfats. Bei Verwendung von 2000 ml 10-proz. $AgClO_4$ -Lösung wird der Scheitelpunkt der Kurve infolge geringerer Monomerkonzentration erst nach 8 Stunden erreicht. Zur Vervollständigung wurden die η_{sp}/c -Werte eingetragen. Sie zeigen ein weniger charakteristisches Bild.



[A 252.7]

Abb. 7. Polymerisatmenge und reduzierte Viskosität η_{sp}/c des Polymerisates in Abhängigkeit von der Zugabedauer des Initiators (500 ml 0,5-proz. $K_2S_2O_8$ -Lösung) bei 50 atü Äthylendruck und 30 °C.

— — — mit 1000 ml 20-proz. $AgClO_4$ -Lösung

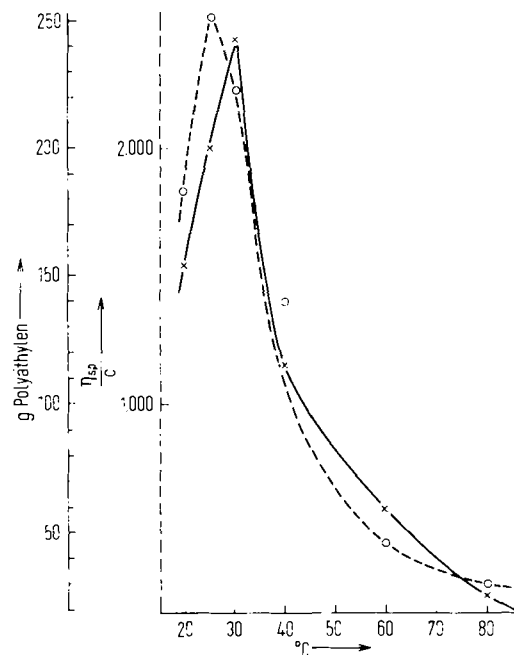
----- mit 2000 ml 10-proz. $AgClO_4$ -Lösung

o: η_{sp}/c , x: g Polyäthylen.

Abszisse: Zeit [Std.], nach der die gesamte Initiatormenge zugesetzt war

Auffallend ist der relativ hohe Initiatorverbrauch. Beispielsweise waren für die Polymerisation von Äthylen bei Initiierung mit Kaliumpersulfat 0,005 bis 0,0001 Mol Initiator pro Mol umgesetzten Äthylens erforderlich.

Bei der strahlungsinitiierten Äthylenpolymerisation in wäßrigen Silbersalzlösungen ist die gleichmäßige Dosierung des Initiators eo ipso gewährleistet. Die Ergebnisse mit stofflichen Initiatoren lassen erwarten, daß bei zeitlich konstanter Strahlendosis die optimale Raumzeitausbeute von der Konzentration an komplexgebundenem Äthylen abhängt.



[A 252.8]

Abb. 8. Polymerisatmenge und reduzierte Viskosität η_{sp}/c des Polymerisates in Abhängigkeit von der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 1000 ml 20-proz. $AgClO_4$ -Lösung, 500 ml 0,5-proz. $K_2S_2O_8$ -Lösung während 5 Std. zugegeben, 50 atü Äthylendruck. o = η_{sp}/c , x = Polyäthylen

50 °C mit steigender Temperatur abnimmt, wird die Reaktionsgeschwindigkeit größer. Diese gegenläufigen Einflüsse führen zum Auftreten des optimalen Temperaturbereiches.

4.4. Reaktionszeit

Zwischen Reaktionszeit und Polymerisatmenge besteht ein linearer Zusammenhang, wenn die Peroxydverbindung zeitlich gleichmäßig dosiert wird. Die η_{sp}/c -Werte der Polymerisate steigen sowohl bei der stofflich als auch bei der durch Strahlung initiierten Polymerisation mit der Zeit an. Als Erklärung kommt eine mit dem Fortschreiten der Polymerisation zunehmende Verzweigung des Polyäthylens in Frage. Für diese Deutung sprechen folgende Beobachtungen:

1. Bei der Polymerisation von Olefinen mit einigen Ziegler-Katalysatoren kann der Anstieg des Molgewichtes während der Polymerisation durch ein langdauerndes Kettenwachstum bedingt sein [20]. Bei der redox-initiierten Äthylenpolymerisation in wäßrigen Silbersalzlösungen ist diese Erklärung auszuschließen, da diese zum Erliegen kommt, wenn man den Initiator nicht nachliefert.
2. Der Anstieg der η_{sp}/c -Werte mit der Reaktionszeit läßt sich durch Zusatz von Reglern (Kettenüberträgern) zurückdrängen.

[20] G. Bier, A. Gumboldt u. G. Lehmann, *Plast. Inst., Trans. and J.* 28, 8 (1960).

4.5. Regler

Die Äthylenpolymerisation in wäßrigen Silbersalzlösungen wird durch kettenübertragende Substanzen beeinflusst. Molekularer Wasserstoff hat im Gegensatz zu organischen Verbindungen mit aktivierten H-Atomen keine Wirkung. H-aktive Verbindungen reduzieren die η_{sp}/c -Werte der Polymerisate und in vielen Fällen auch die Ausbeute, d. h. sie brechen Ketten ab oder verbrauchen Initiator (Tabelle 1).

Tabelle 1. Einfluß verschiedener Regler (2 Gew.-%) auf die Ausbeute an Polyäthylen und seine reduzierte Viscosität

Regler	η_{sp}/c -Wert	Polyäthylenmenge [g]
Cyanessigsäure	0,05	3
Aceton	0,27	10
Propionsäure	0,27	11
Malonsäure	0,31	11
Chlorpropionsäure	0,53	16
Essigsäure	0,71	13
Dimethylformamid	0,73	16
Benzolsulfonsäure	0,83	13
Acetamid	0,96	17
Sulfaminsäure	1,24	17
kein Regler	1,46	16

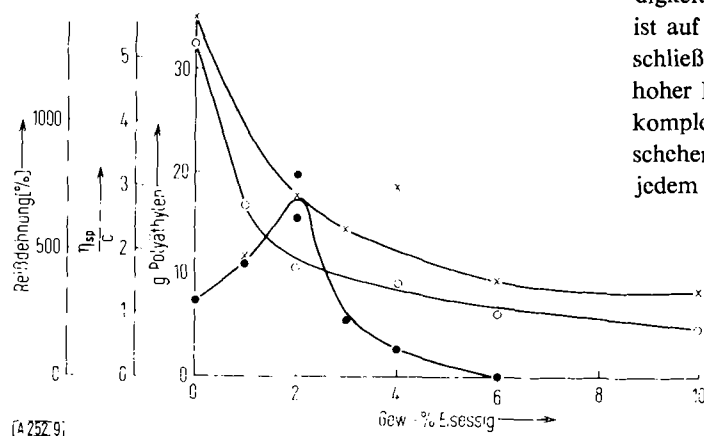


Abb. 9. Polymerisatmenge, reduzierte Viscosität η_{sp}/c und Reißdehnung in Abhängigkeit vom Essigsäurezusatz. Reaktionsbedingungen: 650 ml 40-proz. AgClO_4 -Lösung, 50 mg $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 60 ml Wasser während 3 Std. zugegeben, 13 atü Äthylenruck, 20 °C

o = η_{sp}/c x = g Polyäthylen • = Reißdehnung

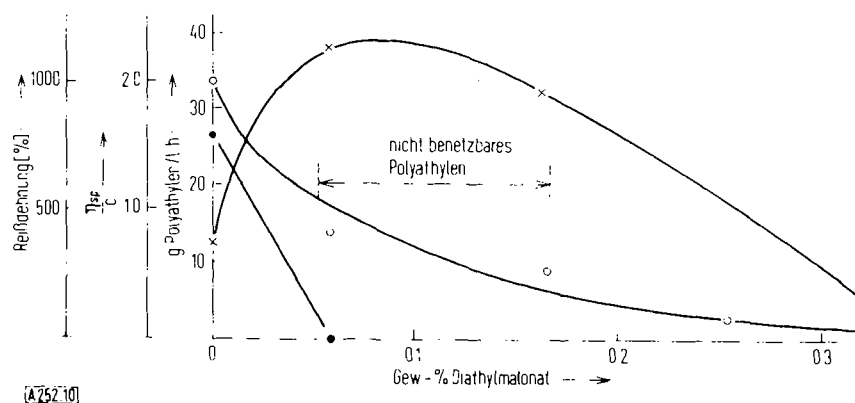


Abb. 9 zeigt den Einfluß von Essigsäure auf Ausbeute, Molegewicht (gemessen als η_{sp}/c -Wert) und Reißdehnung von Polyäthylen-Formkörpern. Während Ausbeuten und η_{sp}/c -Werte mit steigendem Reglerzusatz abfallen, tritt bei etwa

3 Gew.-% Essigsäure ein Maximum der Reißdehnung auf. Die außerordentlich starke Reglerwirkung von Malonsäurediäthylester zeigt Abb. 10. Hier sinken die η_{sp}/c -Werte und die Dehnungswerte der Polymerisate bereits bei Zugabe sehr geringer Reglermengen stark ab. Die Ausbeuten durchschreiten mit zunehmendem Regleranteil unerwarteterweise ein Maximum. Ferner wurde hier festgestellt, daß der bei unregelter Polymerisation mitunter auftretende Äthergruppengehalt des Polymerisates mit Erhöhung der Reglermenge zurückging oder verschwand.

Unter den im mittleren Teil der Abb. 10 dargestellten Reaktionsbedingungen fallen die Polymerisate in nicht benetzbarer Form an, während die Polymerisation bei Äthylenrücken unter 50 atü und bei mäßiger Rührintensität zu Produkten führt, die von wäßriger Silbersalzlösung benetzt werden. Fügt man während der Polymerisation niedere Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan usw. zu, so erhält man ebenfalls unbenetzbares Polyäthylen. Den gleichen Effekt erreicht man bei Äthylenrücken unter 50 atü durch starke Begasung der wäßrigen Phase mit Äthylen während der Polymerisation. Beispielsweise sind die bei 9 atü Äthylenruck in AgNO_3 -Lösung (20 Gew.-% Ag-Salz) mit Persulfat-Initiierung erzeugten Polymerisate bei Rührgeschwindigkeiten über 800 U./min. hydrophob. Sie haben eine geringere Viscosität als die bei mittlerer Rührgeschwindigkeit hergestellten Polymerisate. Ein Sauerstoffeinfluß ist auf Grund der experimentellen Bedingungen auszuschließen. Wir erklären den Rückgang der Viscosität bei hoher Rührgeschwindigkeit mit dem Eingriff von nicht komplex gebundenem Äthylen in das Reaktionsgeschehen. Äthylenrucke über 50 atü führen bei 30 °C in jedem Falle zu unbenetzbaren Polyäthylenen.

Ein besonderer Vorteil der nicht benetzbaren Polymerisate ist, daß sie staubförmig anfallen, leicht vom Reaktionsmedium abgetrennt und von anhaftenden Verunreinigungen befreit werden können.

Abb. 10. Polymerisatmenge, reduzierte Viscosität η_{sp}/c und Reißdehnung in Abhängigkeit vom Diäthylmalonat-Zusatz.

(30-proz. AgNO_3 -Lösung, 20 atü Äthylenruck, 30 °C).

o = η_{sp}/c x = g Polyäthylen • = Reißdehnung

4.6. Inhibierung der Polymerisation durch Sauerstoff

Molekularer Sauerstoff hemmt die Polymerisation des Äthylens in wäßrigen Silbersalzlösungen; bei geringen Sauerstoffgehalten treten Induktionsperioden auf. Im IR-Spektrum der Polymeren macht sich ein zunehmender Sauerstoffgehalt des Äthylengases im Auftreten von Carbonylbanden steigender Intensität bemerkbar.

4.7. Mischpolymerisation

Versuche, Gemische aus Äthylen und anderen ungesättigten Verbindungen in wäßrigen Silbersalzlösungen durch radikalische Initiierung zur Mischpolymerisation anzuregen, waren im Vergleich zu der glatt verlaufenden Äthylen-Homopolymerisation weniger befriedigend, besonders, wenn größere Mengen der zweiten Komponente zugesetzt wurden. Als solche wurden u. a. Acrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylester, Methacrylester verwendet.

Propylen wurde bei der Mischpolymerisation mit Äthylen nur zu wenigen Gewichtsprozenten in das Polymerisat eingebaut. Die Zumischung geringer Propylenmengen hemmte die Äthylenpolymerisation: es wurden niedrigere Ausbeuten und η_{sp}/c -Werte erhalten als bei der Homopolymerisation des Äthylens. Versuche, Propylen allein – oder im Überschuß in einem Propylen/Äthylen-Gemisch – in wäßrigen Silbersalzlösungen mit Radikalbildnern zu polymerisieren, führten nur zu öligen bis halbfesten, relativ niedermolekularen Produkten

5. Untersuchung der Polyäthylenstruktur

5.1. Infrarotspektren (Endgruppenbestimmungen) [*]

a) Die *Methylgruppen-Konzentration* lag im allgemeinen zwischen 3 und 12 pro 1000 C-Atome. Sie ist bei vergleichbaren η_{sp}/c -Werten der Polymerisate niedriger als bei linearem Ziegler-Polyäthylen. Die Zahl der Methylgruppen nimmt mit steigenden η_{sp}/c -Werten ab.

Doppelbindungen waren in nicht oder mäßig geregelter Polyäthylen kaum nachzuweisen. Ihre Konzentration ist geringer als im Ziegler-Polyäthylen [$-\text{CH}=\text{CH}-$ (trans): 0,02 bzw. 0,1; $-\text{CH}=\text{CH}_2$: 0,04; $>\text{C}=\text{CH}_2$: 0,06 bzw. 0,1; bezogen auf 1000 C-Atome].

b) Durch *Initiatoren* verursachte Fremdbanden. Bei Verwendung von Diacetylperoxyd findet man C–O– und C–O–C-Banden bei 5,7 und 8,0 μ . Bei Einsatz von Diisopropylpercarbonat treten neben der C=O-Absorption bei 5,7 μ noch Banden bei 7,9, 10,9 und 12,6 μ auf. Sie sind der –O–CO–O-Gruppierung zuzuordnen. Wird die Polymerisation mit Kaliumpersulfat initiiert, so weisen die Spektren der Polyäthylene keine vom Initiator verursachten Fremdbanden auf.

c) Durch *Komplexbildner* verursachte Fremdbanden. Polymerisation in Silbernitratlösung führt stets zu Fremdbanden in den Spektren der Produkte, bei 6,1, 7,8 und 11,6 μ . Diese Banden können in den Spektren nitratfreier, in Silbersalzlösung erzeugter Polyäthylene auch durch Erhitzen mit 40-proz. Salpetersäure hervorgerufen werden, während verdünnte HNO_3 ohne Ein-

[*] Untersuchungen von H. Scherer.

fluß auf das Spektrum bleibt. Ziegler-Polyäthylen sprach auf diese Nachbehandlung nicht an. In AgClO_4 -Lösungen hergestelltes Polyäthylen zeigt keine produktfremden Banden.

d) Durch den *Sauerstoffgehalt* des Äthylengases verursachte Fremdbanden. Wie erwähnt, findet man mit zunehmendem O_2 -Gehalt des Äthylens Carbonylbanden steigender Intensität im Spektrum des Polymerisates.

e) *Äthergruppierung*. Eine mehr oder weniger ausgeprägte Bande tritt bei den Produkten der unregelmäßigen Äthylen-Polymerisation zwischen 9 und 9,5 μ auf. Versuche mit Reglern legten nahe, daß es sich hier um die Bande einer C–O–C-Gruppierung handelt. Mit Essigsäure als Regler beobachtet man sie nicht. Auch Polyäthylene, die in Xylol mit Chlorwasserstoff nachbehandelt wurden, zeigten diese Bande nicht mehr.

5.2. Molekulargewichte

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Lichtstreuungsmethode [*] deuten an, daß die Molgewichte unserer Polyäthylene bei vergleichbaren η_{sp}/c -Werten erheblich größer sind als die von Ziegler-Polyäthylen, d. h. man kann die η_{sp}/c -Molekulargewichts-Beziehung, die für Ziegler-Polyäthylene aufgestellt wurde, für unsere Polymeren nicht verwenden. Fraktionierungsversuche [**] zeigten, daß unser Polyäthylen bei gleichen η_{sp}/c -Werten einheitlicher ist als Ziegler-Polyäthylen. Durch mäßig geregelte Polymerisation erhaltene Produkte scheinen weniger einheitlich zu sein als unregelmäßiges Polymerisat. Der niedermolekulare Anteil (durch Umlösen der Proben in p-Xylol und Extraktion der Niederschläge mit siedendem Benzol bestimmt) [**], nimmt mit steigenden η_{sp}/c -Werten ab. Auch die Zeit, innerhalb deren der Initiator zugegeben wird, hat einen Einfluß auf den Gehalt der Produkte an niedermolekularen Anteilen.

5.3 Verzweigungsgrad und Art der Verzweigungen

Kurzkettenverzweigungen dürften bei unseren Polyäthylenen wegen der geringen Methylgruppen-Zahlen (siehe Abschnitt 5.1a) relativ selten vorkommen. Dagegen sind Langkettenverzweigungen offenbar häufig, was sich aus folgenden Beobachtungen ergibt:

1. Die η_{sp}/c -Werte (Molekulargewichte) steigen mit der Reaktionszeit.
2. Mit steigenden η_{sp}/c -Werten nehmen die niedermolekularen Anteile ab.
3. Bei vergleichbaren η_{sp}/c -Werten sind die Molekulargewichte höher als bei Ziegler-Polyäthylen (vgl. [21]).
4. Die Schmelzindizes sind niedriger, d. h. die Schmelzviscositäten sind höher als bei Ziegler-Polyäthylen mit vergleichbaren η_{sp}/c -Werten (siehe Abb. 11). Wenn auch die Molekulargewichtsverteilung den Schmelzindex beeinflusst (bei gleichem η_{sp}/c -Wert haben einheitliche Produkte einen niedrigeren Schmelzindex als un-

[*] Untersuchungen von E. Duch.

[**] Untersuchungen von O. Fuchs.

[21] I. K. Beasley, J. Amer. chem. Soc. 75, 6123 (1953).

einheitliche), so sind die Unterschiede doch so groß, daß sie nicht durch unterschiedliche Molekulargewichtsverteilung erklärt werden können.

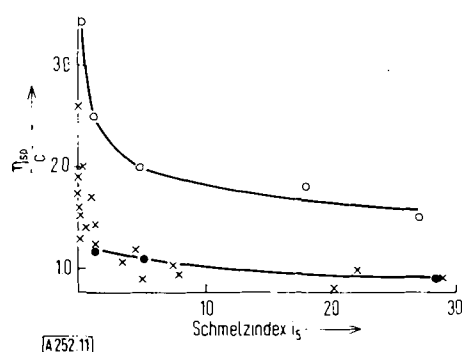


Abb. 11. Zusammenhang zwischen reduzierter Viskosität η_{sp}/c und Schmelzindex bei 5 kg Belastung (I_5).
o = Ziegler-Polyäthylen ● = Hochdruck-Polyäthylen hoher Dichte
x = Silber-Polyäthylen

5. Die Reißdehnung von Formkörpern aus Ag-Polyäthylen ist niedriger als die von Formkörpern aus anderen handelsüblichen Polyäthylenen höherer Dichte bei vergleichbaren Schmelzindizes (siehe Abb. 12).

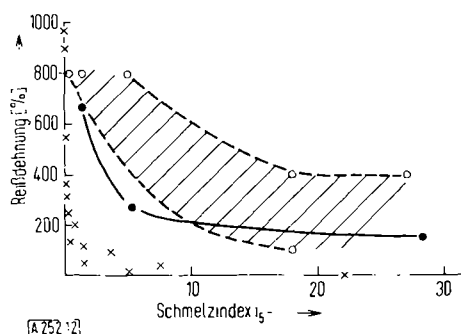


Abb. 12. Zusammenhang zwischen Reißdehnung und Schmelzindex bei 5 kg Belastung (I_5).
o = Ziegler-Polyäthylen ● = Hochdruck-Polyäthylen hoher Dichte
x = Silber-Polyäthylen

Darüber hinaus dürfte das Fehlen der „melt-fracture“-Erscheinung bei geschmolzenem Ag-Polyäthylen mit der Langkettenverzweigung in Zusammenhang stehen. Die „melt-fracture“ tritt bei vielen linearen Polyäthylenen mit steigendem Schergefälle auf (siehe Abb. 13) [*].

Räumlich vernetzte Ag-Polyäthylene haben wir nicht beobachtet. Damit sollte es möglich sein, das Phänomen der Langkettenverzweigung besser als bisher zu unter-

suchen und Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften langkettenverzweigter Polyäthylene und deren Feinstruktur abzuleiten.

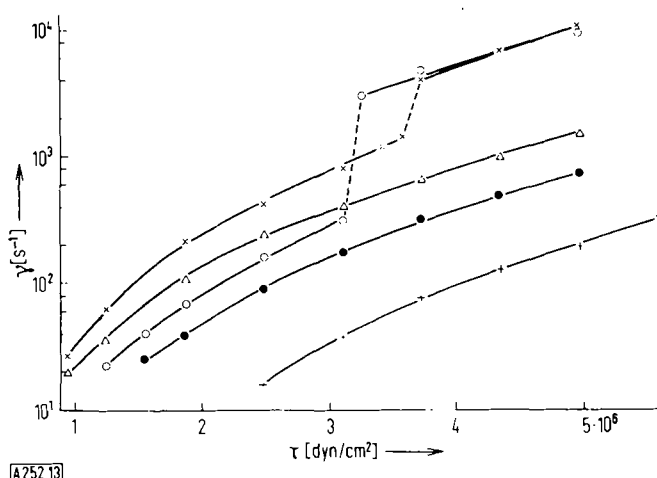


Abb. 13. Zusammenhang zwischen Deformationsgeschwindigkeit γ und Scherspannung τ für Ag-Polyäthylene mit
(+) $I_5 = 0$ und $\eta_{sp}/c = 1,97$ (●) $I_5 = 0,14$ und $\eta_{sp}/c = 1,58$
(Δ) $I_5 = 0,46$ und $\eta_{sp}/c = 1,53$
sowie für lineare Polyäthylene mit
(o) $I_5 = 0,14$ und $\eta_{sp}/c = 4,1$ (x) $I_5 = 0,30$ und $\eta_{sp}/c = 3,4$

6. Stoffdaten

Tabelle 2 gibt eine Übersicht der wichtigsten Stoffdaten von Ag-Polyäthylenen.

Tabelle 2. Eigenschaften der Ag-Polyäthylene

Dichte (20 °C)	0,94—0,95 [g/cm ³]
Kristallit-Schmelzpunkt	124—131 °C
Kristallisationsgrad	im unteren Bereich von Niederdruck-Polyäthylen
Molekulargewichte im η_{sp}/c -Bereich	0,1—10
Verzweigungsgrad	vermutlich abhängig vom Molekulargewicht
Verzweigungsart	vermutlich Langkettenverzweigungen
Vernetzung	nicht beobachtet
Ag-Restgehalt	0,01—0,001 % erreichbar
Schüttgewicht des Pulvers	100—300 [g/l]
Schmelzviskositäten bei geringem Schergefälle	relativ hoch
bei hohem Schergefälle	„melt fracture“ nicht beobachtet
Formkörper:	
mechanische Werte	ähnlich Niederdruck-Polyäthylen
Spannungsrißkorrosion	sehr gering
Versprödung	sehr gering
Zähigkeit	relativ groß

[*] Messungen von G. Döring.

Eingegangen am 16. Juli 1962

[A 252]