

Untersuchung der mit Zieglerischen Katalysatoren verlaufenden Polymerisation von Äthylen

Von

Gy. Ghymes, A. Simon und I. Andor

Aus dem Forschungsinstitut der Industrie für organische Chemie
und Kunststoffe, Budapest

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 17. August 1959)

Unsere Untersuchungen erstreckten sich auf den Mechanismus der Äthylenpolymerisation, die mit Katalysatoren aus $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und TiCl_4 ausgeführt wurden. Dabei wurde der Einfluß der Katalysatorkonzentration, der Temperatur und des Molverhältnisses der Katalysatorkomponenten auf die Bruttogeschwindigkeit der Polymerisation festgestellt. Zur Bestimmung des Zusammenhanges zwischen dem durchschnittlichen Molekulargewicht der polymerisierten Produkte und der Polymerisationsdauer wurden Messungen ausgeführt. Unsere Meßresultate weisen auf folgende Annahmen hin:

a) Das Wachstum der Ketten des Polymeren ist keine Momentreaktion, sondern ein in der Zeit gut verfolgbarer, langsamer Prozeß.

b) Während der Polymerisation ist die Zahl der wachsenden Ketten konstant.

c) Unter gewissen Verhältnissen entstehen an den festen Katalysatoren primäre Zentren mit großer Aktivität und sekundäre Zentren mit geringer Aktivität, wovon jedes imstande ist, obgleich in verschiedenem Maße, Äthylen zu polymerisieren.

Unsere sich auf die Katalysatorbildung und den Polymerisationsmechanismus beziehenden Annahmen wurden auf Grund analytischer und kinetischer Messungen durch Gleichungen beschrieben.

Seit der namhaften Erfindung von K. Ziegler¹ befaßten sich zahlreiche Forscher mit der Untersuchung und Behandlung der Niederdruckpoly-

¹ K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin, Angew. Chemie **67**, 541 (1955).

merisation des Äthylens^{2, 3}. Den Polymerisationsmechanismus kann man jedoch auch heute noch nicht als vollkommen geklärt betrachten. In der vorliegenden Mitteilung möchten wir über den Polymerisationsmechanismus, in dessen Zusammenhang sich einige neue Annahmen ergeben haben, weitere Daten bekanntgeben.

Unter Fortsetzung unserer früheren Untersuchungen⁴ wurden die hier angeführten Messungen ebenfalls mit einem Gemisch von Aluminiumtriäthyl-Titantetrachlorid ausgeführt, wobei wir den Einfluß folgender Faktoren auf die Polymerisation des Äthylens studierten:

1. Katalysatorkonzentration,
2. Verhältnis der Katalysatorkomponenten zueinander,
3. Einfluß der Temperatur auf den Katalysator und auf die Polymerisationsgeschwindigkeit,
4. Wirkung der Polymerisationsdauer auf das Molgewicht des Polymeren.

1. Experimenteller Teil

Die Polymerisationsversuche wurden bei Atmosphärendruck ausgeführt. Die

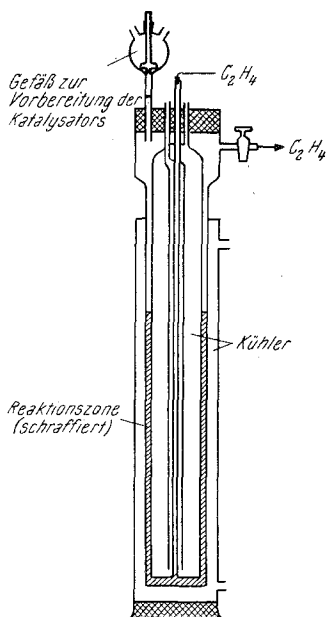


Abb. 1. Filmreaktor

Polymerisationsbruttogeschwindigkeit wurde mittels einer dynamischen Methode bestimmt, d. h. die in den Reaktionsraum eintretende Äthylenmenge wurde mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit eingeführt und die aus dem Reaktionsraum entweichende Gasmenge als Funktion der Zeit gemessen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases war so gewählt worden, daß sie unter gegebenen Verhältnissen immer größer war als die Äthylenmenge, die vom System an jeder beliebigen Stelle der Polymerisation verbraucht werden konnte. Bei der Messung der Äthylenmenge fanden Ventilgasuhren Verwendung. Vor der Gasuhr wurde das aus dem Reaktionsraum austretende Gas durch einen Kühler geleitet und auf die Temp. des eintretenden Gases gebracht. Da wegen des Systemwiderstandes eine sich während der Reaktion verändernde Druckdifferenz auftritt, mußten die Gasuhren auf verschiedene Druckdifferenzen kalibriert werden.

Die konstante Temp. des Reaktionsgemisches bei Zimmertemp. ließ sich nur mit Hilfe eines Filmreaktors verwirklichen (Abb. 1). In

² H. Hagen, *Kunststoff-Rdsch.* **4**, 81 (1957).

³ K. Koulén, *Kunststoffe-Plastics* **5**, 149 (1958).

⁴ L. Kovács, A. Simon, Gy. Ghymes und L. Kollár, *Magy. Kém. Lapja* **13**, 180 (1958).

diesem Gerät spielte sich die Polymerisation zwischen zwei konzentrischen Glasröhren ab. Den Reaktionsraum bildete ein 2–4 mm breiter Ring, dessen beide Wände auf konstanter Temp. gehalten wurden. Das Äthylen trat unten in den Reaktionsraum ein und perlte durch eine 80–90 cm hohe Flüssigkeitssäule. Die Vorbereitung und Zuführung des Katalysators fand über das am oberen Teil des Reaktors angebrachte Gefäß statt. Die Abflußröhre des Gefäßes wurde durch einen als Rührer ausgebildeten geschliffenen Stöpsel verschlossen. In dem Gefäß wurden die Lösungen von Titan-tetrachlorid und Aluminiumtriäthyl unter ständiger Stickstoffspülung und starkem Rühren gemischt. Die entstandene Katalysatorsuspension ließen wir dann nach Aufziehen des Rührerstöpsels in den Reaktor hineinfließen, wo die Verdünnung bis zur gewünschten Konzentration erfolgte. Das Rühren des Reaktionsgemisches besorgte das hinüberströmende Äthylen selbst. Temperaturkontrollzwecken diente ein in der Reaktionszone angebrachter, in eine Glasphiole eingeschmolzener, kalibrierter Thermistor. Die Temp. war während der Polymerisation selbst unter ungünstigsten Verhältnissen mit einer Genauigkeit von 1–2° C konstant. Jeder Polymerisationsvorgang verlief in trockener, sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre.

Als Polymerisationsmedium fand Leichtbenzin (Sdp. 90–120° C) Verwendung, wovon nach dem Trocknen über Na und nach dem Abdestillieren über Na die gelöste Luft mit Stickstoff ausgetrieben wurde; die Lagerung desselben erfolgte in Stickstoffatmosphäre. Als Monomeres diente Äthylen in 97–98proz. Reinheit, das vor Verwendung über Silikagel, Phosphor-pent-oxyd, eine Lösung von Aluminiumalkyl und über trockene, mit Stickstoff von Sauerstoff befreite Aktivkohle geleitet wurde. Das Titan-tetrachlorid war Qualitätsware (purum) und wurde von Kupferstaub in Stickstoffatmosphäre abdestilliert. Das Aluminiumtriäthyl war ein chloridfreies destilliertes Produkt.

2. Meßresultate

Die Bruttogeschwindigkeit der Äthylenpolymerisation wurde durch die in verschiedenen Zeitpunkten stattgefundene Messung des Monomerverbrauchs ausgeführt. Wir geben die erhaltenen Resultate in zweifacher Weise an:

Wird die auf die Zeitintervalle $\tau_i - \tau_{i-1} = \Delta \tau_i$ fallende verbrauchte Monomermenge Δm_i in den Zeitpunkten $\tau_1, \tau_2 \dots \tau_i$ der Polymerisation gemessen, so kommt mit dem Quotienten $\Delta m_i / \Delta \tau_i$ die Geschwindigkeit des Monomerverbrauches zum Ausdruck. Werden nun diese Quotienten als Funktion τ angegeben, so erhält man die Kurve für die Differenz in der Polymerisationsgeschwindigkeit. Die gesamte, vom System bis zum Zeitpunkt τ_i verbrauchte Monomermenge M_τ läßt sich durch die Summierung der Werte Δm_i ermitteln. Demnach erhält man durch die Darstellung der Werte $\sum_0^i \Delta m_i = M_\tau$ als Funktion τ die Integral-kurve der Polymerisationsgeschwindigkeit. Da die Messungen dynamisch und bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit vorgenommen wurden, darf man die Monomerkonzentration im Polymerisationsmedium als konstanten Wert betrachten.

2. 1. Einfluß der Katalysatorkonzentration

Unter Katalysatorkonzentration verstehen wir die Summe der in 100 g Dispersionsmedium (Lösungsmittel) befindlichen Menge von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und TiCl_4 in Gramm (K%). Unsere Untersuchungen der Polymerisation fanden bei 21° C mit einer Katalysatorkonzentration von $K = 0,5\text{—}3\%$ statt. Das Molverhältnis der Katalysatorkomponenten betrug 1:1. In Abb. 2 sind die Meßresultate in Form von Differenzkurven angegeben. Wie ersichtlich, ändert sich die Geschwindigkeit des Äthylenverbrauchs der Maximumkurve gemäß. Der Maximalwert nimmt bei Zunahme der Katalysatorkonzentration ebenfalls zu. Der zum Maximum gehörende Zeitwert schwankt mehr oder weniger. Die Polymerisation konnte bei höheren Werten als $K = 1,5\%$ nicht länger als 30—35 Min. fortgesetzt werden, da die entstandene große Menge der Polymeren den engen Reaktionsraum verstopfte und so die Messung im weiteren Abschnitt nicht mehr möglich war, was auch aus der Abbildung hervorgeht. Bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen konnte nämlich die Messung so lange fortgesetzt werden, bis sich der Äthylenverbrauch auf annähernd Null vermindert hatte. Die gleichen Meßresultate sind in Abb. 3

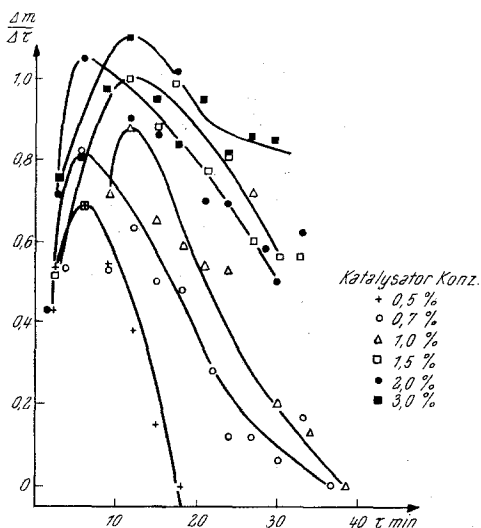


Abb. 2. Polymerisationsgeschwindigkeit des Äthylens bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen. Differenzkurven

in Form von Integralfunktionen dargestellt. Eine Annäherung der Integralfunktion ergibt sich in guter Übereinstimmung durch folgende Gleichung (1)⁵:

$$M_{\tau} = \frac{C}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\tau/b} e^{-\frac{t^2}{2}} \cdot dt \quad (1)$$

wo M_{τ} die während der Zeit τ verbrauchte Monomermenge bedeutet, t ist die Funktion von τ , C und b sind von τ unabhängige, jedoch von der Temperatur, Katalysatorkonzentration und dem Molverhältnis der Katalysatorkomponenten abhängige Parameter. Die Verwendung der

⁵ Unter Zugrundelegung der Annäherungsberechnungen von Dr. Karoly Jordán.

Integralgleichung (1) wird durch Tabellen erleichtert, worin die berechneten Werte der Funktion

$$\Theta(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^{-\frac{t^2}{2}}}{\sqrt{2\pi}} \cdot dt \quad (2)$$

zu finden sind⁶. Ist $x = \tau/b$, dann ergibt sich aus (2)

$$M_\tau = C \left[\Theta\left(\frac{\tau}{b}\right) - \frac{1}{2} \right] \quad (3)$$

Aus den Meßdaten ergeben sich die Werte C und b wie folgt: Die Extremwerte der Funktion (1): wenn $\tau = 0$, dann ist $M_\tau = 0$ und wenn $\tau = \infty$, dann $M_\infty = \frac{1}{2} C$. Wird also der zum Polymerisationsendpunkt gehörende Wert M_∞ , wenn bereits $\Delta m / \Delta \tau = 0$, mit 2 multipliziert, so ergibt sich der Wert C . C ist daher das Zweifache des maximalen Monomerverbrauches. Der Wert b ist aus den Koordinaten M'_τ und τ' irgendeinen gemessenen Punktes der Funktion berechenbar. Eine Umformung der Gleichung (3) ergibt nämlich

$$\frac{M'_\tau}{C} + \frac{1}{2} = \Theta\left(\frac{\tau'}{b}\right);$$

in Kenntnis der linken Seite der Gleichung ist dann b aus dem Wert $\Theta\left(\frac{\tau'}{b}\right)$ berechenbar.

Die berechneten Werte C und b der in Abb. 3 dargestellten Funktion sind in Tab. 1 angeführt. Bei Polymerisationen mit höherer Katalysatorkonzentration als 1,5%, bei denen die Messung nicht bis zum Äthylenverbrauch 0 stattfinden kann, wurde der Wert M_∞ durch Extrapolation bestimmt.

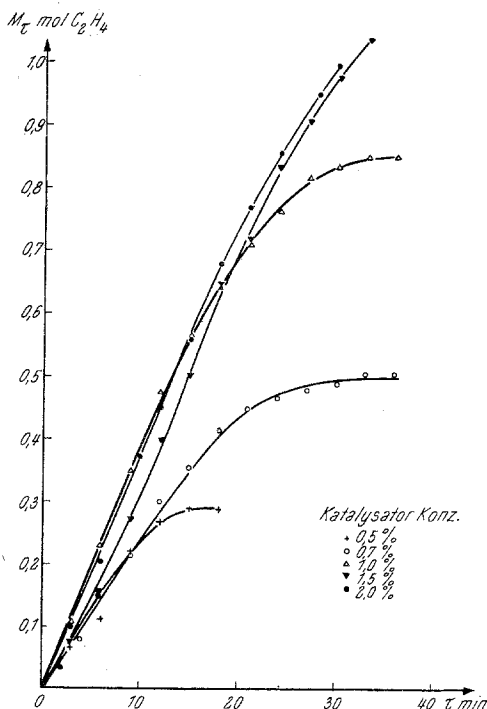


Abb. 3. Polymerisationsgeschwindigkeit des Äthylens bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen. Integralkurve

⁶ P. Medgyessy und L. Takács, Wahrscheinlichkeitsberechnung, Technisch-mathematische Übungen (Műszaki Matematikai Gyakorlatok C. V.) 326, Tankönyvkiadó, Budapest 1957.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, ist b annähernd das 10fache von C und der Wert von beiden steigt mit Zunahme der Katalysatorkonzen-

Tabelle 1

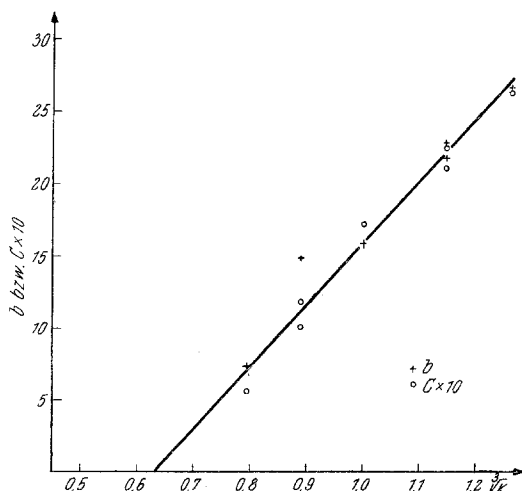
K %	M_{∞} Mol Äthylen	C	b
0,5	0,287	0,574	7,49
0,7	0,509	1,019	15,04
	0,592	1,185	
1,0	0,866	1,732	16,02
1,5	1,132	2,264	22,90
	1,057	2,114	22,08
2,0	1,332	2,664	26,70

tration an. Zwischen Katalysatorkonzentration und den Konstanten C bzw. b besteht ungefähr folgender Zusammenhang:

$$C = A (\sqrt[3]{K} - B) \quad (4)$$

$$b = 10 A (\sqrt[3]{K} - B) \quad (5)$$

A und B sind Konstanten mit den Werten $A = 4,35$ und $B = 0,63$. In Abb. 4 wurden die Werte von b und $10 C$ als Funktion von $\sqrt[3]{K}$ dargestellt.

Abb. 4. Veränderung der Parameter C und b mit der Katalysatorkonzentration

2. 2. Einfluß des Molverhältnisses der Katalysatorkomponenten

Das Molverhältnis der Katalysatorkomponenten wird durch den Quotienten $\mu = \frac{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{ Mol}}{\text{TiCl}_4 \text{ Mol}}$ ausgedrückt. Das in die Untersuchung für

das Molverhältnis miteinbezogener Bereich ist $\mu = 0,7\text{--}4,0$. Die Polymerisationstemperatur beträgt 21°C . Wird die Polymerisation mit Katalysatoren verschiedener Molverhältnisse ausgeführt, so beschreiben die Differenzkurven ebenfalls Maximumfunktionen. In Abb. 5 sind die Meßresultate in integraler Form dargestellt. Wie ersichtlich, sinkt die Bruttogeschwindigkeit der Polymerisation mit zunehmendem Molverhältnis bis zum Wert von $\mu = 2,8$, die den Werten $\mu = 2,8$ und $4,0$ entsprechenden Kurven weichen bereits kaum voneinander ab. Im Falle von $\mu > 1$ weisen die Kurven im Anfangsabschnitt eine geringe Inflexion auf, die bei zunehmendem μ immer größer wird, d. h. in diesem Fall handelt es sich bei der Polymerisation um eine Induktionsperiode.

Über ähnliche Meßresultate berichtet auch *Badin* bei den kinetischen Untersuchungen der mit Triisobutylaluminium und Titan-tetrachlorid katalysierten Äthylenpolymerisation⁷. Bei seinen Messungen tritt jedoch die von uns beobachtete Induktionsperiode nicht in Erscheinung.

2. 3. Einfluß der Temperatur auf den Katalysator und die Polymerisationsgeschwindigkeit

Bei den Messungen der Temperaturwirkung wurde ein Katalysator mit dem Molverhältnis $\mu = 1,0$ in 1proz. Konzentration verwendet. Um bei der Herstellung des Katalysators die durch die Temperatur verursachten eventuellen Differenzen zu vermeiden, erfolgte die Katalysatorbildung immer bei Zimmertemperatur (20°C). Die hergestellte, verhältnismäßig geringe Menge Katalysatorsuspension ließen wir in die auf die gewünschte Wärme temperierte große Menge Lösungsmittel fließen. Die Messungen wurden bei $10\text{--}40^\circ\text{C}$ (Abb. 6) vorgenommen. Die Integralkurven der erhaltenen Resultate zeigen, daß die Polymerisationsgeschwindigkeiten bei Temperaturen von 14 bis 21°C am größten sind und bei zunehmender Temperatur bereits bedeutend abnehmen. Das mag eine Erklärung dafür sein, warum bei nicht thermostatierten Polymerisationen die Polymerisationsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration kaum beeinflusst wird⁴. In solchen Fällen steigt nämlich die Temperatur während einer Polymerisation bei 20°C auf $60\text{--}80^\circ\text{C}$ an und infolge der Einwirkung der hohen Temperatur verlangsamt sich der Prozeß so stark, daß er von der Katalysatorkonzentration praktisch unabhängig wird.

2. 4. Einfluß der Polymerisationsdauer auf das Molgewicht des Polymeren

Wird die Polymerisation bei derselben Katalysatorkonzentration und -zusammensetzung sowie bei derselben Temperatur und Äthylenströmungsgeschwindigkeit verschieden lang ausgeführt, so ist zu beobachten,

⁷ *E. J. Badin*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6545 (1958).

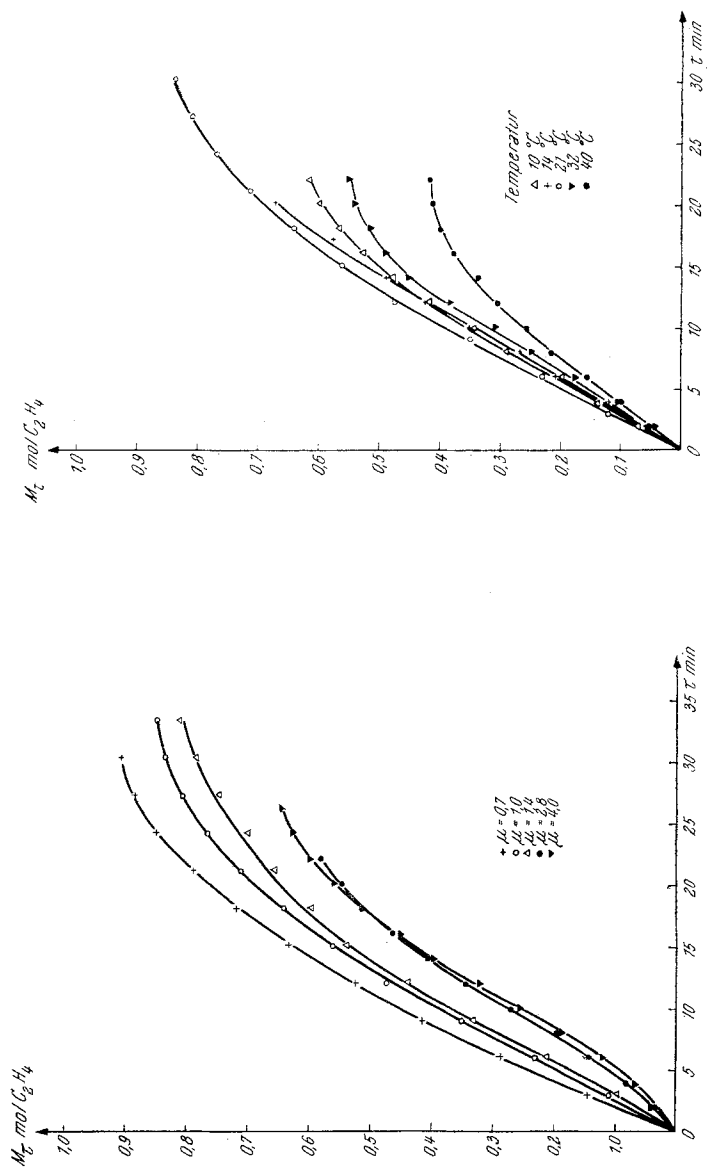


Abb. 6

Abb. 5

Abb. 5. Polymerisationsgeschwindigkeit des Äthylens bei Katalysatoren, die mit verschiedenen Molverhältnissen hergestellt wurden

Abb. 6. Temperatureinwirkung auf die Polymerisationsgeschwindigkeit des Äthylens

daß das Molgewicht der Produkte mit der Zeitdauer der Polymerisation zunimmt (die mit Hilfe eines *Ostwald-Fenskeschen* Viskosimeters ausgeführten Viskositätsmessungen fanden bei 120° C in Tetralinlösung statt).

Auffallend ist, daß die während der Polymerisation verbrauchte Anzahl der Äthylenmoleküle M_τ und der Quotient der entsprechend reduzierten Viskosität $\eta_{\text{red.}}$, abgesehen von experimentellen Fehlern, konstant ist (Tab. 2).

Die Messungen wurden bei 21° C mit einem Katalysator eines Molverhältnisses von $\mu = 1,0$ und einer Konzentration von 1,5% ausgeführt.

Tabelle 2

Reaktionszeit τ Min.	Verbrauchtes Äthylen M_τ Mol	$\eta_{\text{red.}}$	$M_\tau/\eta_{\text{red.}}$
3	0,0669	0,48	0,139
6	0,1577	1,20	0,131
6	0,1045	0,81	0,129
8	0,2335	1,80	0,130
10	0,2961	2,24	0,132
10	0,3177	2,34	0,136
15	0,4264	2,45	0,174
21	0,6536	10,00	0,065
27	0,8513	6,09	0,139
33	0,9877	15,00	0,066

3. Besprechung der Meßresultate

Die Meßresultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

a) Die Geschwindigkeit des Äthylenverbrauches (Differenzkurve) ist eine Maximumfunktion der Zeit.

b) Die Polymerisationsbruttogeschwindigkeit wächst proportional der Kubikwurzel der Katalysatorkonzentration an.

c) Bei konstanter Katalysatorkonzentration nimmt die Polymerisationsbruttogeschwindigkeit mit dem Anwachsen des Molverhältnisses von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3:\text{TiCl}_4$ bis zum Molverhältnis von 2,8 ab. Bei größeren Molverhältnissen ändert sich die Geschwindigkeit nicht mehr wesentlich.

d) Die Polymerisationsbruttogeschwindigkeit nimmt bei Temperaturen bis ungefähr 20° C zu, bei noch höheren Temperaturen aber bedeutend ab.

e) Mit der Reaktionszeitdauer nimmt das Molgewicht der polymerisierten Produkte zu. Die Zahl der während der Reaktion verbrauchten Äthylenmoleküle und der Quotient der reduzierten Viskosität ist konstant.

Auf Grund der unter Punkt e) beschriebenen Feststellung läßt sich der Schluß ziehen, daß sich die Zahl der während der Polymerisation anwachsenden Ketten nicht verändert; ferner, daß das Kettenwachstum nicht augenblicklich vonstatten geht, sondern ein Prozeß ist, der in der Zeit mit gut meßbarer Geschwindigkeit verläuft. Die Geschwindigkeit des Kettenwachstums ist durch die übliche Gleichung beschreibbar:

$$v_n = k_n \cdot [R'] \cdot [M] \quad (6)$$

wo $[R']$ die augenblickliche Konzentration der zum Wachstum fähigen Zentren, $[M]$ die augenblickliche Konzentration des Monomeren und k_n die Geschwindigkeitskonstante des Wachstums ist. Da die Messungen dynamisch ausgeführt wurden, verändert sich $[M]$ in dieser Gleichung nicht, das Lösungsmittel war also stets mit Äthylen gesättigt. Da der Prozeß eine heterogene Katalyse ist, ist die Annahme berechtigt, daß der Wert $[M]$ während des Anwachsens um den festen Katalysator in einem Maße abnehmen kann, das von der Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt wird. Eine Wahrscheinlichkeit hierfür besteht darum nicht, weil sich im Anfangsabschnitt der Reaktion in der Bruttogeschwindigkeit des Prozesses, je nachdem, ob das Lösungsmittel vorher mit Äthylen gesättigt war oder nicht, kein bemerkenswerter Unterschied ergibt, ferner, wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Äthylens gesteigert wird, gleichzeitig auch das an der Differenzkurve der Polymerisationsgeschwindigkeit wahrnehmbare Maximum zunimmt. Daraus geht hervor, daß unter gegebenen experimentellen Verhältnissen die Diffusionsgeschwindigkeit größer ist als die Wachstumsgeschwindigkeit der Polymerisation. Unsere Ausgangsfeststellung war jedoch, daß die Zahl der Ketten während der Polymerisation konstant ist und daher auch die Werte von $[R']$ konstant sind. Da in der Gleichung (6) also keine variable Quantität auftritt, müßte auch die Geschwindigkeit des Äthylenverbrauches eine konstante sein. Demgegenüber stellten wir gerade in Punkt a) fest, daß von der Geschwindigkeit des Äthylenverbrauches eine Maximumkurve beschrieben wird. Um diesen Widerspruch zu klären, hat man auch den Mechanismus der Katalysatorbildung zu untersuchen.

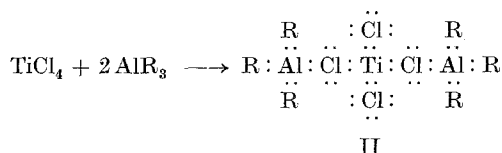
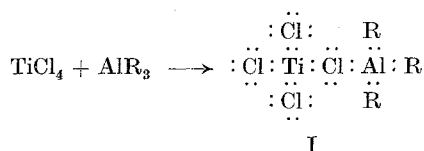
3. 1. Mechanismus der Katalysatorbildung

In einer unserer früheren Arbeiten⁸ wurden auf Grund analytischer Untersuchungen die Bruttoprozesse der Entstehung von Komplexverbindungen des Katalysators und die Summenformel des Komplexes als Funktion des Molverhältnisses $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3:\text{TiCl}_4$ klargestellt. Aus den Resultaten der Analyse ließ sich feststellen, daß bei der Mischung von

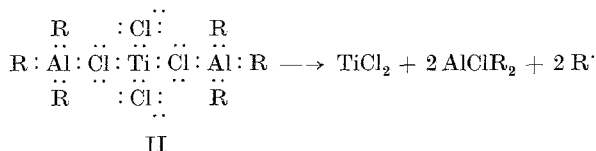
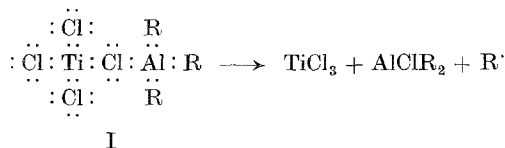
⁸ A. Simon, L. Kovács, L. Kollár und Gy. Dezsényi, Mh. Chem. **90**, 443 (1959).

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und TiCl_4 unterhalb des Molverhältnisses von 1,5 1,25 Mol und bei 1,5 und höheren Molverhältnissen 2 Mol freie Äthylradikale für jedes Mol TiCl_4 entstehen, die sofort durch Disproportionierung Äthan und Äthylen bilden. Ferner ist bekannt, daß sich das vierwertige Titan während der Komplexbildung zu drei- bzw. zweiwertigem reduziert^{4, 9}. Der Reduktionsgrad des Titans ist desto höher, je größer das Molverhältnis ist.

Als erste Stufe des Reduktionsmechanismus ist aller Wahrscheinlichkeit nach die Entstehung eines Komplexes zu betrachten, der infolge der großen Elektronenaffinität des Aluminiumtrialkyls das Resultat einer zwischen dem Al-Atom des AlR_3 und — abhängig von der AlR_3 -Menge — einem oder mehreren Cl-Atomen des TiCl_4 zustandekommenden koordinativen Bindung ist^{9, 10}.



Der entstandene I. und II. Komplex zerfällt nach *Cooper* und *Rose*⁹.



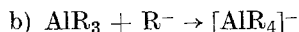
Die Entstehung des II. Komplexes findet jedoch nur bei größerem Überschuß an Alkyl statt.

Die Akzeptor-eigenschaft des Aluminiumalkyls bildet die Basis der Komplex-entstehung. Mit Leitfähigkeits- und polarographischen Unter-

⁹ M. L. Cooper und J. B. Rose, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 797.

¹⁰ H. Uelzmann, J. Polym. Sci. **32**, 457 (1958).

suchungen ist von *E. Bonitz* nachgewiesen worden¹¹, daß sich die Dissoziation des Aluminiumalkyls wie folgt abspielt:



Die entstehenden Ionen sind äußerst reaktionsfähig. An der Reaktion zwischen TiCl_4 und AlR_3 können also nicht nur nicht-dissoziierte AlR_3 -Moleküle, sondern auch Ionen teilnehmen.

Hinsichtlich der Struktur des festen Komplexes machen *Cooper* und *Rose*⁹ die Bemerkung, daß auf Grund der von *Howells* nicht publizierten Untersuchungen wahrscheinlich im Kristallgitter des TiCl_2 bzw. TiCl_3 die Gitterpunkte Cl von komplexen AlClR_2 -Gruppen substituiert werden. Obwohl ausgedehntere experimentelle Beweise hierfür noch nicht vorliegen, scheint diese Annahme sehr berechtigt zu sein.

Wie bekannt, weist sowohl TiCl_3 als auch TiCl_2 die Struktur eines Schichtgitters auf¹²⁻¹⁴. An der Oberfläche der einzelnen Gitterschichten befinden sich Chloratome. Die Schichten werden längs der Ebenen der Chloratome lediglich von den *van der Waals*schen Kräften zusammengehalten. Nach Versuchen von *Hargitay* und Mitarb.¹⁵ kann das Kristallgitter durch Einwirkung von Aluminiumalkyl aufgespalten werden und das Aluminiumalkyl vermag durch die entsprechenden Chloratome an der Oberfläche mit dem Titanhalid Koordinationskomplexe zu bilden. Es ist anzunehmen, daß durch die Vermittlung des Cl-Atoms nicht zwischen jedem einzelnen Ti- und Al-Atom eine Komplexbildung zustande kommt, sondern der entstandene Komplex mit dem freigebliebenen Titanchlorid einen Mischkristall bildet.

Es gibt eine Eigenschaft der Übergangsmetalle, sowohl Kationen als auch Anionen auszubilden. Deshalb ist anzunehmen, daß die metallorganische Komponente des zwischen Titanhalid und Aluminiumalkyl zustandekommenden Komplexes nicht nur ein nicht-dissoziiertes Aluminiumtriäthyl, sondern auch ein $[\text{AlR}_2]^+$ -Kation oder $[\text{AlR}_4]^-$ -Anion sein kann. Wir wollen unsere Annahmen mit folgendem unterstützen:

a) Die Strukturformel der festen Komplexverbindung ist bei den gegebenen Molverhältnissen nicht aus der festgestellten Summenformel und in dem experimentell nachgewiesenen Valenzzustand von Ti mit Hauptvalenzen beschreibbar.

¹¹ *E. Bonitz*, Chem. Ber. **88**, 742 (1955).

¹² *W. Klemm* und *E. Krose*, Z. anorg. Chem. **253**, 218 (1947).

¹³ *A. F. Wells*, Structural Inorg. Chem. [Oxford] **1950**, 78 und 278.

¹⁴ *G. Natta*, *I. Pasquon* und *E. Giachetti*, Angew. Chem. **69**, 213 (1957).

¹⁵ *B. Hargitay*, *L. Rodriguez* und *M. Miotto*, J. Polym. Sci. **35**, 559 (1959).

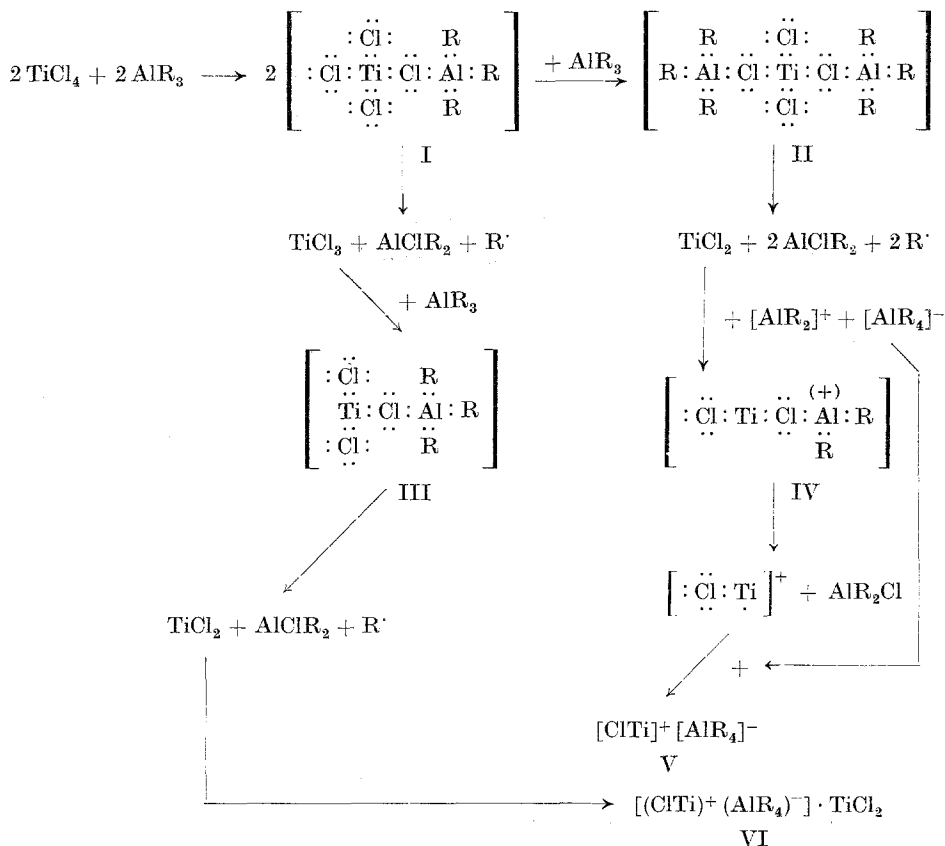
b) Die Summenformel des festen Komplexes verändert sich innerhalb des Molverhältnisses 1—3 als Funktion des Molverhältnisses *ununterbrochen*.

c) Es ist nicht gelungen, eine stabile Titanhalogenalkylverbindung herzustellen, demnach läßt sich dem Ti-Atom kein durch Hauptvalenz verbundenes Äthyl beordnen.

Auf Grund des oben Dargelegten wurden die vorausgesetzten Strukturformeln der bei verschiedenen Molverhältnissen entstandenen Katalysatorkomplexe (VI), (VII) und (VIII) angegeben.

Molverhältnis $\text{AlR}_3:\text{TiCl}_4 = 3$

Bruttoprozeß: $2 \text{TiCl}_4 + 6 \text{AlR}_3 = \text{AlTi}_2\text{Cl}_3\text{R}_4 + 5 \text{AlR}_2\text{Cl} + 4 \text{R}^\cdot$

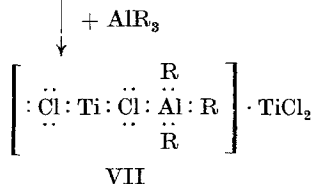
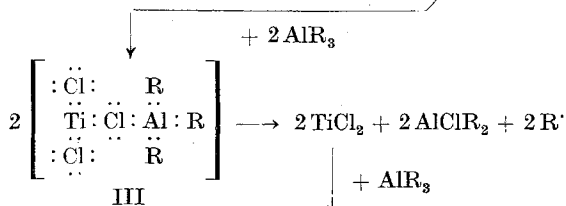
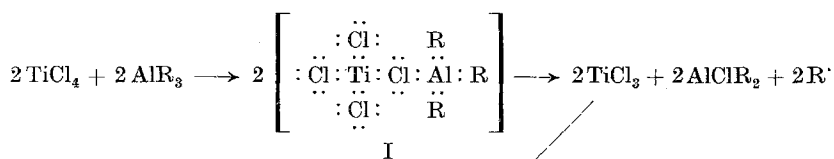


Während des Prozesses entstanden insgesamt:

5AlClR_2 und 4R^\cdot

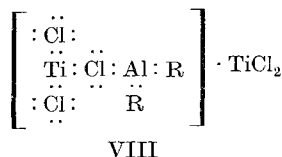
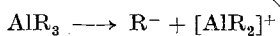
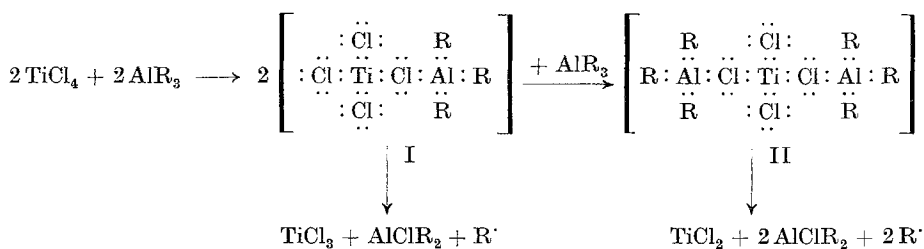
Molverhältnis $\text{AlR}_3:\text{TiCl}_4 = 2,5$

Bruttoprozeß: $5 \text{ AlR}_3 + 2 \text{ TiCl}_4 = \text{AlTi}_2\text{Cl}_4\text{R}_3 + 4 \text{ AlClR}_2 + 4 \text{ R}^{\cdot}$



Molverhältnis $\text{AlR}_3:\text{TiCl}_4 = 2$

Bruttoprozeß: $4 \text{ AlR}_3 + 2 \text{ TiCl}_4 = \text{AlTi}_2\text{Cl}_5\text{R}_2 + 3 \text{ AlClR}_2 + 4 \text{ R}^{\cdot}$



Während des Prozesses entstanden insgesamt:

3 AlClR_2 und 4 R^{\cdot}

Die Analyse des im Molverhältnis $\mu = 1$ hergestellten Katalysatorkomplexes zeigte, daß abhängig von der Konzentration an $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und

TiCl_4 der Komplex mehr oder weniger zweiwertiges Titan enthält. Durch kinetische Untersuchungen wird jedoch bei einem Molverhältnis von $\mu = 1$ nur die Gegenwart des dreiwertigen Titans wahrscheinlich, da bei zunehmendem Molverhältnis der Reduktionsgrad des Titans zunimmt, die Polymerisationsgeschwindigkeit aber abnimmt. Daher ist anzunehmen, daß in diesem Fall zwei Komplexe mit verschiedener Struktur nebeneinander entstehen. Um eine Erklärung für die Struktur des einen Komplexes (X) zu erhalten, gehen wir vom Kristallgitter des TiCl_3 aus.

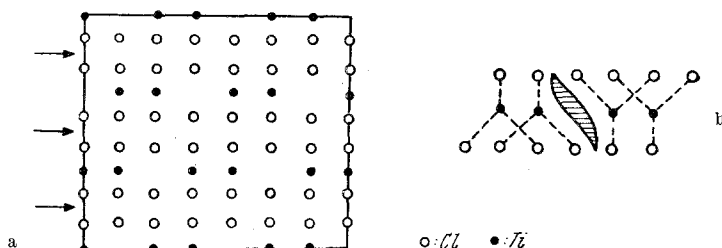
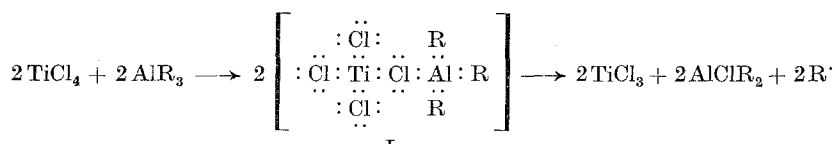
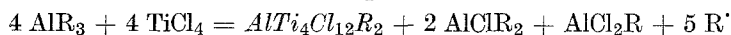


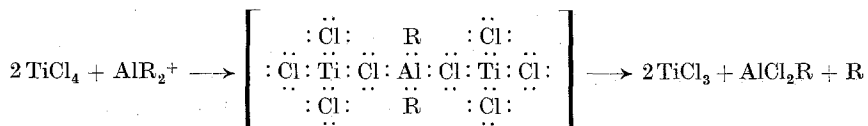
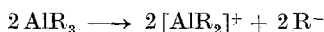
Abb. 7. Struktur des kristallinen TiCl_3 . a) Die Pfeile geben die möglichen Spaltungsebenen an. b) Die gestrichelten Flächen stellen die relativen Elektronendichtestellen dar

Abb. 7 stellt die in die Ebene projizierte Struktur des kristallinen TiCl_3 dar. Spalten sich die Gitterschichten in der mit dem Pfeile bezeichneten Ebene auf, dann stellt sich bei der Untersuchung einer solchen Gitterschichtstruktur heraus, daß an der Oberfläche der Kristallschicht ein periodisch sich wiederholendes Segment vorhanden ist, an dem die Dichte der an der kovalenten Bindung nicht beteiligten Elektronen den anderen Teilen gegenüber verhältnismäßig größer ist (gestricheltes Feld in Abb. 7). An diesen Stellen ist nämlich die Entfernung der Ti-Atome voneinander ungefähr das Zweifache im Vergleich zu der von anderen Ti-Gitterpunkten, es weisen also die an der kovalenten Bindung nicht beteiligten Elektronenpaare der Cl-Atome eine größere Dichte auf. Es besteht die Möglichkeit, daß sich das $[\text{AlR}_2]^+$ -Kation an diese Elektronenverdichtungsstellen durch eine koordinative Bindung so addiert, daß seine Lage nicht von vornherein über ein Cl-Atom irgendeinem Ti-Atom beigeordnet ist, sondern an den Elektronenverdichtungsstellen zu jedem beliebigen Cl-Atom gehören kann.

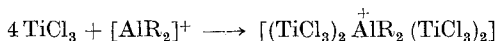
$$\text{Molverhältnis } \text{AlR}_3:\text{TiCl}_4 = 1$$

Bruttoprozeß:





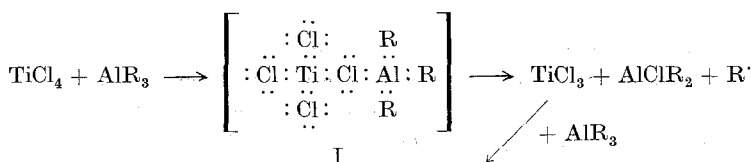
IX



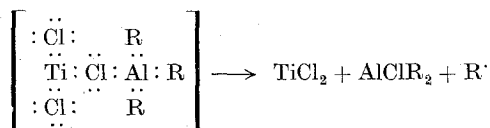
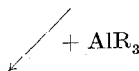
X

Während des Prozesses entstandene R^- -Anionen formen sich durch Ladungsübertragung zu R^\cdot -Radikalen um. (Siehe auch den Prozeß mit $\mu = 2,0$.)

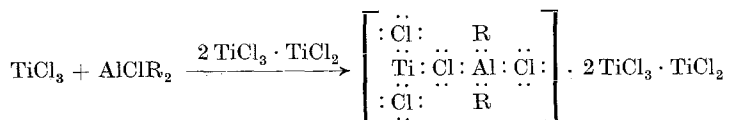
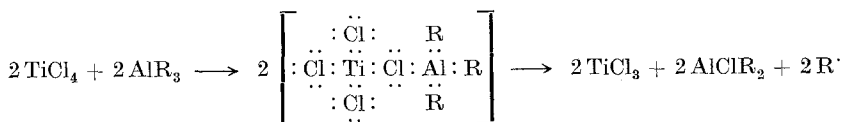
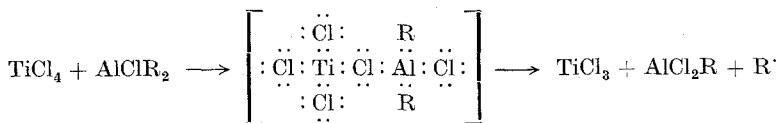
Neben den Prozessen, die zur Bildung des Komplexes (X) führen, spielt sich auch eine zu zweiwertigem Titan führende Reduktion mit geringerer Geschwindigkeit ab. Das Ti(II) -halid bildet dann mit dem während der Reduktion zustande gekommenen Aluminiumhalogenalkyl einen weniger aktiven Komplex (XI).



I



III



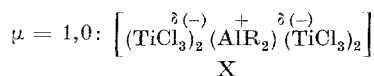
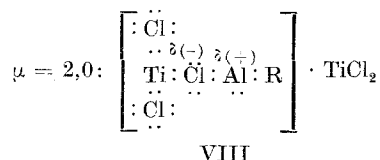
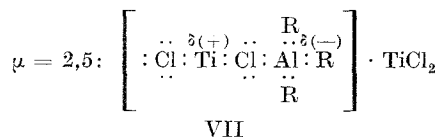
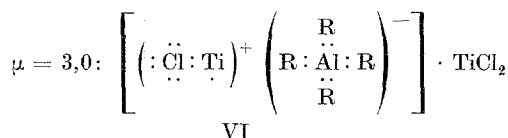
XI

3. 2. Reaktionsmechanismus der Äthylenpolymerisation

Für die Aktivierung des Äthylens und den Mechanismus des Kettenwachstums wurden verschiedene Theorien aufgestellt^{9, 16-18}. Nach Überlegungen von *Uelzmann*¹⁰ bringt die das Ti-Atom enthaltende Ionenkomponente des Katalysatorkomplexes mit dem π -Elektronenpaar des Olefins eine dative Bindung zustande. Die metallorganische Ionenkomponente zieht dann das gebundene Monermolekül vom Ti-Atom an und neutralisiert die vom π -Elektronenmangel stammende Ladung durch eine Alkylgruppe, wodurch der ursprüngliche Zustand hergestellt wird und ein weiteres Monermolekül in Reaktion zu treten vermag.

Diese Theorie ist jedoch auf Grund unserer bisherigen Erwägungen nur unter gewissen Einschränkungen aufrechtzuerhalten. Wie zu sehen ist, ändert sich durch die Bildung von Katalysatorkomplexen in verschiedenen Molverhältnissen auch die Struktur und Zusammensetzung von festen Komplexen. Obige Theorie darf lediglich auf die Struktur eines bestimmten Komplexes bezogen werden. Werden die Strukturen der zu verschiedenen Molverhältnissen gehörenden Katalysatoren gesondert berücksichtigt, so erhält man ein mehr verallgemeinertes Bild.

Bei den beschriebenen Strukturformeln ist zu beobachten, daß sich die positive Ladung bei abnehmendem Molverhältnis immer mehr auf die metallorganische Komponente verschiebt:

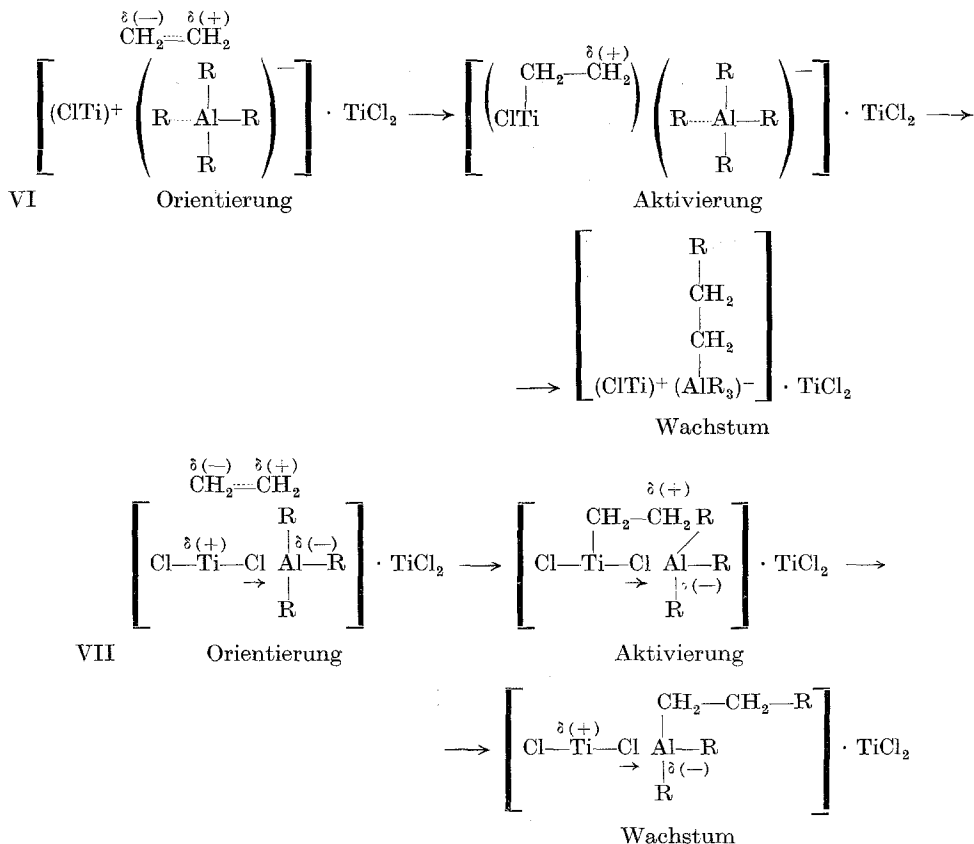


¹⁶ H. N. Friedlander und K. Oita, Ind. Engng. Chem. **49**, 1885 (1957).

¹⁷ F. Patat und H. J. Sinn, Angew. Chem. **70**, 496 (1958).

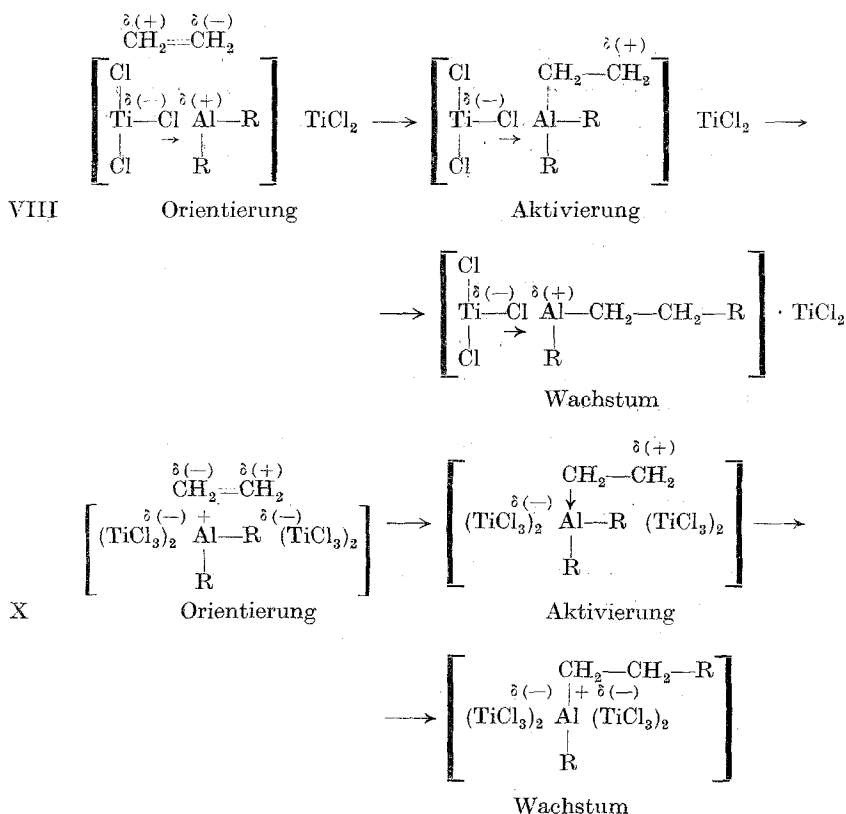
¹⁸ D. B. Ludlum, A. W. Anderson und C. E. Ashby, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1380 (1958).

Da es bisher nicht gelungen ist, Olefine kationisch zu polymerisieren, ist anzunehmen, daß sich die Orientierung und Aktivierung der Olefinmonomeren an den positiv geladenen Atomen abspielt. Andererseits läßt sich nach den mit markierten Kohlenstoffatomen durchgeführten Untersuchungen von *Natta*¹⁹, das vom Aluminiumalkyl stammende Alkylradikal R als Kettenende in die Polymerkette ein. Durch diesen Umstand ergibt sich die Möglichkeit, daß das Kettenwachstum am Al-Atom so stattfindet, daß das aktivierte Monomere auf das Al-Atom hinüberwandert und seine Ladung von einem Alkylradikal neutralisiert wird, wenn die Orientierung und Aktivierung am Ti-Atom erfolgte. Dies ist der Fall bei Katalysatoren, die mit einem Molverhältnis von 3,0 und 2,5 hergestellt wurden.



Falls der Ladungsschwerpunkt (+) auf dem Al-Atom liegt, dann findet Orientierung und Aktivierung an den gleichen Stellen statt:

¹⁹ G. Natta, J. Polym. Sci. **34**, 21 (1959).



Vergleicht man diese Prozesse miteinander, so wird ersichtlich, daß die Orientierung beim Komplex (VI) die geringste ist, weil dort zwischen dem Chlortitankation und Aluminiumalkyl-anion eine regelrechte Ionenbindung besteht. Die stärkste Orientierung vermag jedoch bei Komplex (X) aufzutreten, da das Alkylaluminium unserer vorherigen Annahme gemäß keinem Ti-Atom stabil beigeordnet ist, sondern die Position der Elektronendichte festigt. Die bei den Komplexen (VII) und (VIII) auftretende Orientierung bildet zwischen den beiden Extremfällen einen Übergang.

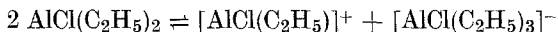
Die Versuchsergebnisse stehen mit dieser Annahme in guter Übereinstimmung. Im Abschnitt 2.2 ist erläutert worden, wie die Polymerisationsbruttogeschwindigkeit mit zunehmendem Molverhältnis bis zum Wert $\mu = 2,8$ abnimmt, darüber hinaus sich aber kaum verändert, außerdem ist die Kurveninflexion, d. h. Induktionsperiode, im Falle von $\mu = 1$ nicht wahrnehmbar, nimmt aber bei größeren Molverhältnissen als 1 immer mehr zu.

Selbstverständlich können sich im Hinblick darauf, daß sich die

Katalysatorstruktur innerhalb gewisser Grenzen mit dem Molverhältnis fortwährend verändert, oben angeführte Prozesse simultan abspielen.

Wir können, zurückkommend auf die bei den experimentellen Feststellungen aufgezeigten Widersprüche, nämlich, daß die Zahl der Polymerketten konstant ist, die Geschwindigkeit des Monomerverbrauchs sich hingegen ändert, mit folgender Erklärung dienen:

Den zu Polymerisationsuntersuchungen verwendeten Katalysator stellten wir durch Mischen der beiden Katalysatorkomponenten her, nach Verdünnung der erhaltenen Suspension wurde darin Äthylen polymerisiert. Aus den Bruttogleichungen der Katalysatorbildung geht hervor, daß bei der Mischung von TiCl_4 und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ nicht nur ein fester Katalysatorkomplex, sondern auch $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bzw. bei $\mu = 1$ auch $\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ entsteht. Diese flüssigen Aluminium-alkylhalogenide waren in der Lösung zurückgeblieben und sind ebenfalls imstande zu dissoziieren:



Das dissoziierte Aluminium-chloralkyl-kation ist imstande, mit dem an der festen Komplexoberfläche freigebliebenen Titanhalogenid einen Komplex zu bilden, der dann ebenfalls befähigt ist, Monomermoleküle zu orientieren und das Kettenwachstum zu induzieren. Die Entstehungsgeschwindigkeit solcher sekundärer Zentren ist jedoch bedeutend geringer als die primäre Komplexbildung, was auch aus der Tatsache hervorgeht, daß bei der Mischung von TiCl_4 und $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sich erst nach einigen Minuten der Niederschlag bildet. Andernteils ist das sekundäre Zentrum wegen des am Aluminium vorhandenen Chlors von geringerer Aktivität und dadurch nur zur Polymerisation von kleineren Ketten geeignet. Nach Erreichung einer gewissen Länge verlegen sich diese Ketten auf die an den primären Zentren entstehenden Ketten, das sekundäre Zentrum aber wird durch die in der Lösung zurückbleibenden $(\text{AlClR}_3)^-$ Anionen desaktiviert.

Als Erklärung der experimentellen Erscheinungen nehmen wir an, daß es sich hier um einen in der Zeit gut meßbaren, langsamen Prozeß der Wachstumsgeschwindigkeit der bei der Mischung der Katalysatorkomponenten entstandenen, an den primären Zentren des festen Katalysators wachsenden Ketten handelt. Neben diesen Hauptketten bilden sich an den sekundären Zentren kleinere Ketten, die sich dann von Zeit zu Zeit durch Umordnung an die Hauptketten anknüpfen. Auf diese Weise ist die Zahl der wachsenden Ketten im Zeitdurchschnitt als konstant zu betrachten. Die Maximumfunktion der Geschwindigkeit des Monomerverbrauches ergibt sich daraus, daß die Geschwindigkeit der sekundären Zentrenbildung ein langsamerer Prozeß ist als die primäre Zentrenbildung, zu Beginn des Hauptkettenwachstums entstehen die

sekundären Ketten demnach nur bei einer geringen Zahl von Zentren. Durch das Anwachsen der Konzentration der sekundären Zentren verschiebt sich hingegen das Dissoziationsgleichgewicht der Aluminiumalkylhalogenide in der Lösung gegen die Dissoziation. Auf diese Weise wächst nach einiger Zeit die Konzentration der $(\text{AlClR}_3)^-$ -Anionen so stark an, daß dadurch sowohl die primären als auch die sekundären Zentren deaktiviert werden und das Kettenwachstum aufhört. Die Geschwindigkeit des Äthylenverbrauches setzt sich aus der Wachstumsgeschwindigkeit der Hauptketten und der Geschwindigkeit von Bildung und Deaktivierung sekundärer Zentren zusammen, was vom Dissoziationsgleichgewicht des Aluminium-diäthylchlorids bestimmt wird.

Herrn Prof. Dr. *K. Jordán* wollen wir auf diesem Wege für seine uns bei der mathematischen Annäherung der Geschwindigkeitsfunktionen geleistete wertvolle Hilfe unseren besten Dank ausdrücken.