263

SONDERDRUCK

DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE

Band XXIV/Heft 3 Seite 258-290

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Mailand

Kinetik der Kettenwachstums- und Abbruchsprozesse bei der stereospezifischen Polymerisation des Propylens

Von G. NATTA, I. PASQUON und E. GIACHETTI

Mit 18 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Juli 1957)

ZUSAMMENFASSUNG

Um das Studium des Mechanismus der stereospezifischen Katalyse zu vertiefen, wurde der Einfluß verschiedener Variablen auf das Molekulargewicht und auf die stereoisomere Zusammensetzung des vorwiegend isotaktischen, unter Verwendung heterogener hochgradig stereospezifischer Katalysatoren erhaltenen Polypropylens untersucht.

Es wurde gefunden, daß der hervorstechendste Abbruchsprozeß erster Ordnung ist bezüglich des Monomeren und daß man ihn als einer Kettenübertragung mit dem Monomeren gleichwertig ansehen kann; außerdem wurde ein Einfluß der Aluminiumtriäthyl-Konzentration auf die Molekulargewichte festgestellt, dessen Reaktionsmechanismus diskutiert wurde.

Die kinetischen Bildungsmechanismen der verschiedenen stereoisomeren Polymeren gehören, unabhängig von den sterischen Phänomenen, demselben Typ an.

Die Einflüsse der verschiedenen Variablen auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Brutto-Polymerisationsprozesses werden wiedergegeben.

RÉSUMÉ:

Pour approfondir l'étude du mécanisme de la catalyse stéréospécifique, il a été examiné l'influence de quelques variables sur le poids moléculaire et sur la composition stéréoisomérique, presque complètement isotactique, du polypropylène obtenu avec des catalyseurs heterogènes à stéréospécificité élevée.

Le processus de terminaison plus important est un processus de premier ordre par rapport au monomère, que l'on peut retenir dans son ensemble équivalent a un transfert de chaîne avec le monomère; il a été en outre constaté une influence de la concentration de l'aluminium triéthyle sur les poids moléculaires, dont on discute le mécanisme.

Les mécanismes cinétiques de formation des diverses espèces stéréoisomériques de polymère sont du même type, indépendament des phénomènes stériques.

Les influences de plusieurs variables sur la vitesse de réaction du processus global de polymérisation sont rapportées.

Frühere Studien über die Kinetik des Bruttovorganges der Polymerisation

In einer vorhergehenden Arbeit[1]) war die Kinetik des Bruttovorganges der Polymerisation des Propylens zu isotaktischen Polymeren in Gegen-

[1]) G. NATTA, I. PASQUON und E. GIACHETTI, Angew. Chem. **69** (1957) 213.

wart stereospezifischer Katalysatoren, die aus kristallinem Titantrichlorid und metallorganischen Verbindungen, wie Aluminiumtriäthyl, bestehen, untersucht worden. Dabei wurde bewiesen, daß es sich um einen Polymerisationsprozeß rein katalytischer Natur handelt, im Gegensatz zu den bekannteren Polymerisationsabläufen, bei denen der sog. Katalysator während der Polymerisation selbst verbraucht wird, weshalb er eigentlich genauer als Initiator zu bezeichnen wäre.

In jener Arbeit war beobachtet worden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, die in der sog. Periode konstanter Aktivität über einen längeren Zeitraum praktisch unverändert bleibt (Fig. 1), eine lineare Funktion des Propylen-Partialdruckes und der Titantrichlorid-Menge darstellt, und daß sie im untersuchten Experimentalbereich unabhängig von der Konzentration an Aluminiumalkyl und vom Mengenverhältnis Al/Ti ist.

Bei Anwendung des damals beschriebenen Titantrichlorid-Typs beobachteten wir jedoch eine anfängliche Einstellungsperiode, die, je nach den angewandten Polymerisationsbedingungen, eine Dauer von etwas mehr als einer Stunde bis zu 6–7 Stunden besitzt. Während dieser Periode steigt die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu dem eingangs erwähnten konstanten Wert an. Das Auftreten dieser Einstellungsperiode wurde der allmählichen Zunahme der aktiven Zentren, die aktiv an der Katalyse teilnehmen, bis zum Erreichen eines konstanten Wertes zugeschrieben. Es war außerdem beobachtet worden (unveröffentlichte Versuche), daß die Verwendung eines solchen Katalysatortyps zu Polymeren führt, deren stereoisomere Zusammensetzung und deren Molekulargewicht zeitlich geringfügig veränderlich sind. Wir hatten diese Variationen während der Einstellungsperiode beobachtet, und zwar insbesondere bei den bei niedriger Temperatur durchgeführten Polymerisationen, bei denen diese Periode am längsten dauert, und sie zunächst einer relativ langen mittleren Lebensdauer der wachsenden Ketten zugeschrieben.

Neue kinetische Untersuchungen

Katalysatoren

In Anbetracht der Bedeutung der stereospezifischen Polymerisationsprozesse haben wir das Verhalten der Polymerisationsreaktion, vor allem hinsichtlich der stereoisomeren Zusammensetzung und der Molekulargewichte der erhaltenen Produkte, in Abhängigkeit von den verschiedenen Faktoren untersucht. Wir verfolgten dabei die Absicht, insbesondere das Studium der Mechanismen der Kettenwachstums- und der Abbruchsreaktion zu vertiefen.

Wir verwandten feste Katalysatoren, die nur eine kurze Einstellungsperiode aufweisen, und die man erhält, wenn man das Titantrichlorid vor seiner Verwendung längere Zeit zermahlt und anschließend auswäscht. Die Beseitigung dieser Einstellungsperiode hat unsere Untersuchungen sehr erleichtert, da die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse unter verschiedenartigen Synthesebedingungen reproduzierbar und von der Zeitdauer der Reaktion unabhängig sind. Dies gilt auch besonders hinsichtlich der Molekulargewichte und der stereoisomeren Zusammensetzung der Polymerisationsprodukte.

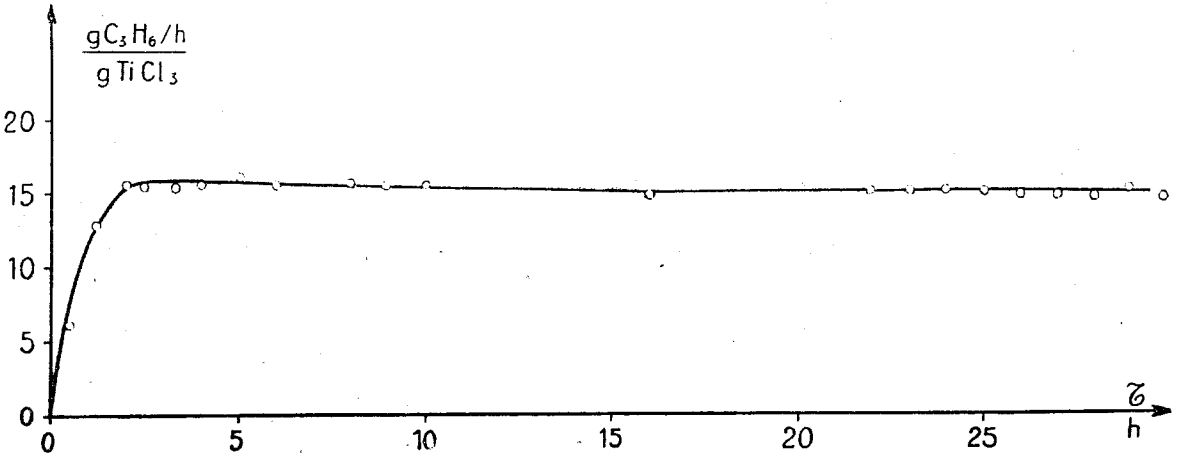

Fig. 1. Polymerisationsgeschwindigkeit des Propylens bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Zeit (Beispiel eines Versuchs von langer Dauer).
t: 70° C, pC_3H_6: 1450 Torr, $[C_3H_6]$ 0,62 Mol/l, $[Al(C_2H_5)_3]$: $4{,}45.10^{-2}$Mol/l, $TiCl_3$: 0,80 g/l, Al/Ti (Mol): 8,50, $[Al(C_3H_6)_3]/[C_3H_6]$: 0,072

Aus diesen Gründen haben wir es vorgezogen, bei den in dieser Mitteilung wiedergegebenen Messungen, das zermahlene Titantrichlorid zu verwenden, obwohl es während der Polymerisationsreaktion im allgemeinen eine geringere Stabilität zeigt als nicht zermahlenes Titantrichlorid. Während mit dem nicht vorbehandelten Katalysator die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit über einen längeren Bereich praktisch konstant bleibt (Fig. 1), beobachtet man bei Verwendung des zermahlenen Katalysators oft eine Verminderung der Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit (Fig. 2–7).

Das mit diesem besonderen Typ von Katalysatoren durchgeführte kinetische Studium hat die mit nicht mechanisch vorbehandelten Katalysatoren erhaltenen und in einer früheren Mitteilung[1]) beschriebenen Ergebnisse bestätigt und präzisiert.

Ein merklicher Unterschied wurde in den Werten der scheinbaren Aktivierungsenergien festgestellt, die im Falle des zermahlenen Katalysators niedriger gefunden wurde als beim nicht zermahlenen (11500 ± 500 statt 14000 cal/Mol), was dessen geringerer thermischen Stabilität zugeschrieben werden kann.

Stereoisomere Zusammensetzung der erhaltenen Polymeren

Die in dieser Mitteilung beschriebenen kinetischen Untersuchungen wurden mit Katalysatoren ausgeführt, die zwar eine gute Stereospezifität aufweisen, diese Eigenschaft jedoch nicht in absoluter Weise besitzen; denn die Bildung des kristallinen Polymeren ist stets von einem Anteil von 9–15 % an amorphem Polymerem begleitet. Die Trennung des amorphen Polymeren von seinem überwiegend kristallinen Stereoisomeren, die für jede Probe ausgeführt wurde, hat es uns erlaubt, den Einfluß der verschiedenen Faktoren auf die Prozesse, die einerseits zur Bildung von amorphem Polymerem und anderseits zu kristallinem Polymerem führen, getrennt zu untersuchen. Ein erstes wichtiges Ergebnis dieser Prüfung ist, daß die meisten der betrachteten Variablen, die die Bildungsprozesse einer Art von Stereoisomeren beeinflussen, im gleichen Sinne

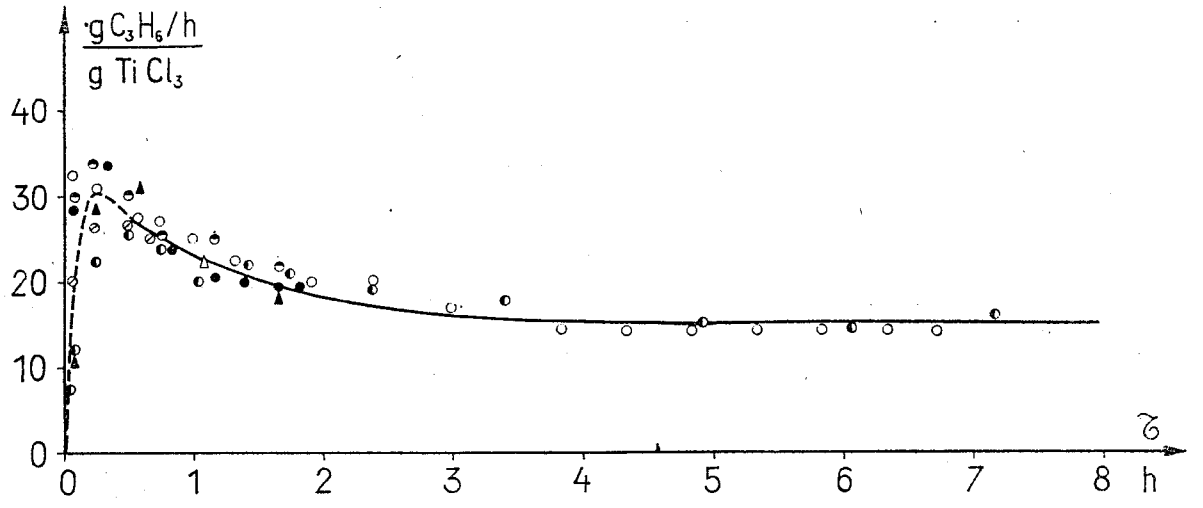

Fig. 2. Polymerisationsgeschwindigkeit des Propylens bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Zeit.
t: 70° C, $p_{C_3H_6}$: 1450 Torr, $[C_3H_6]$: 0,62 Mol/l

$TiCl_3$ (G_{Ti}) (g/l)	$[Al(C_2H_5)_3]$ (C_{Al}) (Mol/l)	Al/Ti (Mol)	$[Al(C_2H_5)_3]/[C_3H_6]$ (Mol)
◐ 0,75	$1{,}47 \cdot 10^{-2}$	3	0,024
⊙ 0,91	$1{,}77 \cdot 10^{-2}$	3	0,029
● 1,20	$2{,}36 \cdot 10^{-2}$	3	0,038
⊖ 2,10	$2{,}06 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,033
⊘ 4,54	$8{,}84 \cdot 10^{-2}$	3	0,142
▲ 5,45	$5{,}30 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,085

auch die Bildung der anderen, parallel entstehenden Stereoisomeren beeinflussen. Wir schließen daher, daß bei konstanter Temperatur der Chemismus der hier betrachteten Polymerisationsprozesse immer der gleiche ist, unabhängig von den Phänomenen sterischer Natur.

Molekulargewichte der überwiegend isotaktischen Polymeren

Die Verwendung hochgradig stereospezifischer Katalysatoren hat uns erlaubt, insbesondere das Studium der Prozesse des Wachstums und des Abbruchs der im wesentlichen isotaktischen Polymerenketten zu vertiefen. Es wurde beobachtet, daß sich das Molekulargewicht der erhaltenen Produkte bei Variation des Druckes oberhalb des Atmosphärendruckes und bei Temperaturen unterhalb von 80° C nur in unbedeutender Weise ändert. Dies beweist, daß der wichtigste Abbruchprozeß der der Kettenübertragung mit dem Monomeren ist.

Bei eingehenderer Prüfung scheint es allerdings möglich, eine Abnahme des Molekulargewichtes bei Verminderung des Druckes unterhalb Atmosphärendruck zu erkennen. Dieser Einfluß des Propylen-Partialdruckes

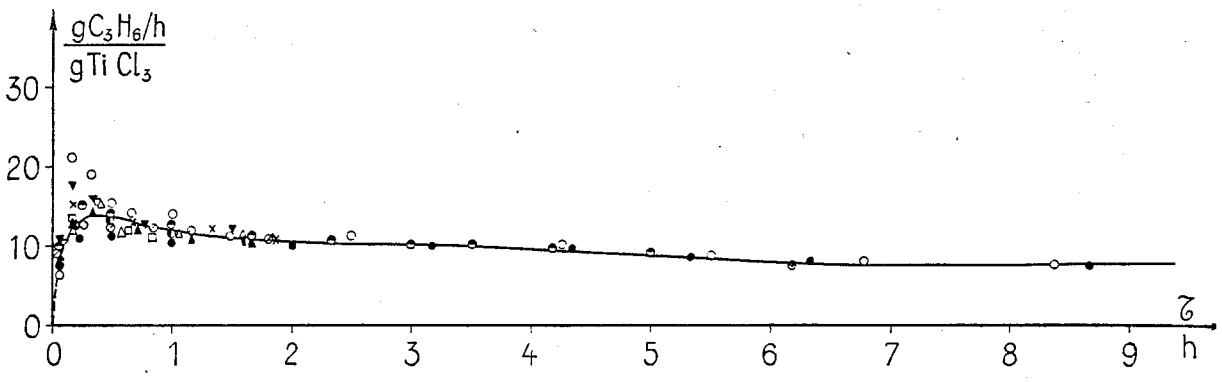

Fig. 3. Polymerisationsgeschwindigkeit des Propylens bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Zeit. t: 70° C, $p_{C_3H_6}$: 950 Torr, $[C_3H_6]$: 0,41 Mol/l

$TiCl_3$ (G_{Ti}) (g/l)	$[Al(C_2H_5)_3]$ (C_{Al}) (Mol/l)	Al/Ti (Mol)	$[Al(C_2H_5)_3]/[C_3H_6]$ (Mol)
● 0,34	$2{,}22 \cdot 10^{-2}$	10	0,054
◒ 0,87	$2{,}80 \cdot 10^{-2}$	5	0,068
⊙ 0,91	$1{,}77 \cdot 10^{-2}$	3	0,043
× 1,50	$2{,}94 \cdot 10^{-2}$	3	0,072
△ 1,50	$1{,}47 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,036
◐ 2,27	$14{,}75 \cdot 10^{-2}$	10	0,360
▼ 3,02	$5{,}88 \cdot 10^{-2}$	3	0,144
⊘ 3,62	$11{,}75 \cdot 10^{-2}$	5	0,286
▲ 4,52	$4{,}42 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,108
⊡ 9,05	$8{,}82 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,216

auf die Molekulargewichte könnte durch eine Dissoziation der aktiven Ketten in aktive Hydride gerechtfertigt sein, eine Hypothese, die bereits in früheren Arbeiten[2]) in Erwägung gezogen worden ist.

[2]) G. NATTA, Angew. Chem. **68** (1956) 393; Chim. e Ind. [Milano] **38** (1956) 751.

Der letztgenannte Prozeß ist bekanntlich die Ursache der Bildung niederer Polymerer (vorwiegend Dimerer), falls man bei hoher Temperatur ($> 120°$ C) und nur mit Aluminiumalkyl arbeitet[3]).

Außerdem wurde eine Abnahme des Molekulargewichtes des Polymeren bei Zunahme der Metallalkyl-Konzentration in Lösung beobachtet. Als wahrscheinlichste Ursache für diesen Effekt haben wir einen Kettenübertragungsprozeß (oder einen Austausch von negativen Ionen) zwischen dem heterogenen Katalysator, an den die wachsenden Ketten gebunden sind, und den in Lösung befindlichen Alkylen in Betracht gezogen. Darüber hinaus wurde ein Austausch zwischen dem an den katalytisch aktiven Komplex gebundenen und dem in Lösung befindlichen Aluminiumalkyl in Erwägung gezogen. Die Geschwindigkeit dieser Übertragungsreaktion scheint eine lineare Funktion der Quadratwurzel der Konzentration an anfänglich vorhandenem Aluminiumtriäthyl zu sein. Da dieses in Wirklichkeit dimer vorliegt und wenig dissoziiert ist, kann man annehmen, daß die Geschwindigkeit der Kettenübertragung proportional der Konzentration an Aluminiumalkyl in dissoziierter Form oder in Form von Ionen ist.

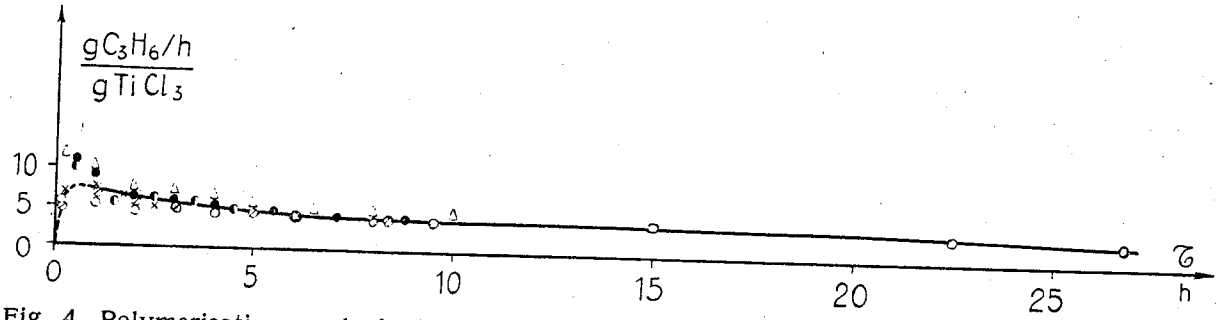

Fig. 4. Polymerisationsgeschwindigkeit des Propylens bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Zeit. t: 70° C, $p_{C_3H_6}$: 450 Torr, $[C_3H_6]$: 0,19 Mol/l

$TiCl_3$ (G_{Ti}) (g/l)	$[Al(C_2H_5)_3]$ (C_{Al}) (Mol/l)	Al/Ti (Mol)	$[Al(C_2H_5)_3]/[C_3H_6]$ (Mol)
⊙ 0,62	$1{,}18 \cdot 10^{-2}$	3	0,062
⊘ 1,20	$2{,}36 \cdot 10^{-2}$	3	0,124
● 1,82	$1{,}77 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,093
Δ 3,18	$2{,}06 \cdot 10^{-2}$	1	0,108
× 4,54	$4{,}42 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,232
◐ 6,80	$4{,}42 \cdot 10^{-2}$	1	0,232

Verwendet man zur Polymerisation größere Mengen an festem Katalysator, so beobachtet man ebenfalls eine Beeinflussung der Molekulargewichte. Die Hypothese, die wir vorschlagen, um diesen Effekt zu erklären, ist die, daß eine gewisse Menge von Titan in Gegenwart von Alu-

[3]) K. Ziegler, Brennstoff-Chem. **35** (1954) 321.

miniumtriäthyl lösliche Verbindungen bildet, die den Kettenübertragungsprozeß beeinflussen. Diese Annahme wird durch dieTatsache bestätigt, daß in Lösung befindliches Titan nachgewiesen wurde.

Experimenteller Teil

Herstellung der Katalysatoren

Die Katalysatoren wurden durch Einwirkung von Aluminiumtriäthyl auf Titantrichlorid gemäß den bei den einzelnen Proben angegebenen Modalitäten und Mengenverhältnissen erhalten.

Das Aluminiumtriäthyl wurde nach der Methode von ZIEGLER[4]) hergestellt; es besaß folgende Zusammensetzung:

$Al(C_2H_5)_3$: 94–95%
$Al(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$: 5–6%
$Al(C_2H_5)_2H$: abwesend

Das kristalline, bei hoher Temperatur durch Reduktion von Titantetrachlorid mit Wasserstoff erhaltene Titantrichlorid wurde vor seiner Verwendung der folgenden Behandlung unterworfen:

Zermahlen mit Stahlkugeln in einer Flasche aus rostfreiem Stahl, bis zum Erreichen von Kristallen der mittleren Dimensionen von $< 2\,\mu$, in Gegenwart von wenig n-Heptan und wenig Aluminiumtriäthyl (Grammatom-Verhältnis Al/Ti = 0,1; Konzentration an $Al(C_2H_5)_3$ in n-Heptan: 0,2 Mol/l; Dekantation; wiederholtes Waschen mit getrocknetem n-Heptan;

Aufbewahren unter getrocknetem n-Heptan in Stickstoffatmosphäre.

Herstellung und Reinigung des Monomeren und des Lösungsmittels

Propylen und n-Heptan wurden auf die gleiche Weise, wie in einer früheren Arbeit[1]) beschrieben, hergestellt und gereinigt.

Systematische Polymerisationsversuche

Die Polymerisationen wurden unter Verwendung der gleichen Apparatur und in der gleichen Art und Weise durchgeführt, wie es in einer früheren Arbeit[1]) beschrieben worden war. Wir untersuchten hier insbesondere den Prozentgehalt an isotaktischen und ataktischen Stereoisomeren bei den einzelnen Proben und ihre Molekulargewichte als Funktion der folgenden Faktoren in den angegebenen Variationsbereichen:

Dauer der Reaktion: 20' bis 40 h;
Konzentration des $Al(C_2H_5)_3$: $1{,}18\times10^{-2}$ bis $14{,}75\times10^{-2}$ Mol/l n-Heptan;
Menge an $TiCl_3$: 0,62 bis 11,30 g/l n-Heptan;
Propylen-Partialdruck: 450 bis 1450 Torr;
Polymerisationstemperatur: 31 bis 70° C;
Lösungsmittelmenge (n-Heptan): 250 ccm in 500 ccm Reaktionsgefäßen.

---

[4]) K. ZIEGLER, Liebigs Ann. **589** (1954) 113.

Fraktionierung des Rohpolymeren

In anderen Arbeiten[5]) wurden bereits die Methoden beschrieben, die zur Abtrennung der Fraktionen verschiedenen Kristallisationsgrades aus dem bei diesen Polymerisationen erhaltenen Rohpolymerisat dienen. Diese Methoden beruhen auf aufeinanderfolgenden Extraktionen mit Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen.

Bei unseren Untersuchungen haben wir beobachtet, daß das Polymere während der Behandlung mit siedendem Äther oder n-Heptan auch in einer Stickstoffatmosphäre oft einen geringen Abbau erfährt. In Anbetracht der Zielsetzung dieser Arbeit, haben wir es daher vorgezogen, die Fraktionierung des Polymeren auf eine einfache Behandlung mit n-Heptan bei Zimmertemperatur zu beschränken (in der Mehrzahl der Fälle wurden je 15 g Polymeres mit etwa 3 l n-Heptan behandelt). Auf diese Weise ist es möglich, aus dem Rohpolymerisat den größten Teil der ataktischen Molekeln, die im allgemeinen 9–15% ausmachen, herauszulösen. Der Rückstand, der die isotaktischen Molekeln und praktisch auch alle „Stereoblock-Polymeren" (bestehend aus Kettensegmenten verschiedener isotaktischer Struktur oder abwechselnd isotaktischer und ataktischer Struktur) enthält, wurde anschließend bei Zimmertemperatur getrocknet.

Bestimmung der Molekulargewichte

Die Molekulargewichte der beiden von uns getrennten Fraktionen wurden viskosimetrisch (in Tetralin bei 135° C) bestimmt. In Anbetracht des Fehlens von experimentellen Daten, die die Grenzviskosität (intrinsic viscosity) und das Molekulargewicht des Polypropylens in Beziehung setzen, haben wir als angenäherten Index für das Molekulargewicht den der bekannten Gleichung für das Polyäthylen

$$[\eta] = 1{,}18 \cdot 10^{-3}\, \overline{M}_n^{0{,}65}$$

verwandt, wo $[\eta]$ in 100 ccm/g ausgedrückt ist. In den beigefügten Diagrammen haben wir es allerdings vorgezogen, die verschiedenen Größen als Funktion der Grenzviskosität anzugeben.

Wir haben, wegen der besseren Reproduzierbarkeit, im allgemeinen nur die Grenzviskosität des in n-Heptan in der Kälte unlöslichen Rückstandes in Betracht gezogen. Wir möchten jedoch feststellen, daß die Molekulargewichte der verschiedenen Stereoisomeren (isotaktische und ataktische) von den untersuchten Variablen in der gleichen Richtung beeinflußt werden.

Die Werte der Molekulargewichte der in der Kälte in n-Heptan löslichen Fraktionen liegen im allgemeinen zwischen 10000 und 30000, die des unlöslichen Rückstandes über 100000.

Ergebnisse der systematischen Versuche

Polymerisationsgeschwindigkeit

In den Figuren 2, 3, 4, 5, 6, 7 werden einige Ergebnisse der kinetischen Messungen wiedergegeben, die bei 70° C, 51° C und 31° C bei verschiedenen Propylen-Partialdrucken und mit verschiedenen Mengen an Titantrichlorid und Aluminiumtriäthyl durchgeführt wurden.

[5]) G. Natta, Atti Accad. naz. Lincei, Mem. Ser. VIII, 4, Sez. II, 4 (1955) 61; G. Natta P. Pino u. G. Mazzanti, Gazz. chim. ital. **87** (1957) 528.

Man kann beobachten, daß kurz nach Beginn der Polymerisationsreaktion die Reaktionsgeschwindigkeit nach der ersten Ordnung bezüglich der Titantrichlorid-Menge und des Propylen-Partialdruckes verläuft

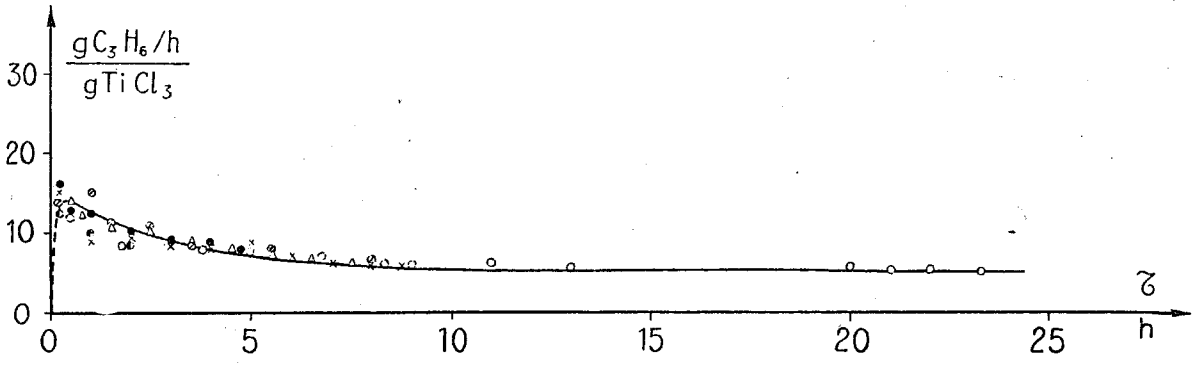

Fig. 5. Polymerisationsgeschwindigkeit des Propylens bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Zeit. t: 51° C, $p_{C_3H_6}$: 1110 Torr, $[C_3H_6]$: 0,63 Mol/l.

$TiCl_3$ (G_{Ti}) (g/l)	$[Al(C_2H_5)_3]$ (C_{Al}) (Mol/l)	Al/Ti (Mol)	$[Al(C_2H_5)_3]/[C_3H_6]$ (Mol)
⊙ 0,30	$1{,}47 \cdot 10^{-2}$	7,5	0,023
⊘ 0,60	$2{,}36 \cdot 10^{-2}$	6	0,037
× 0,75	$1{,}47 \cdot 10^{-2}$	3	0,023
△ 1,13	$1{,}47 \cdot 10^{-2}$	2	0,023
● 1,50	$2{,}94 \cdot 10^{-2}$	3	0,047
◐ 6,05	$11{,}75 \cdot 10^{-2}$	3	0,186

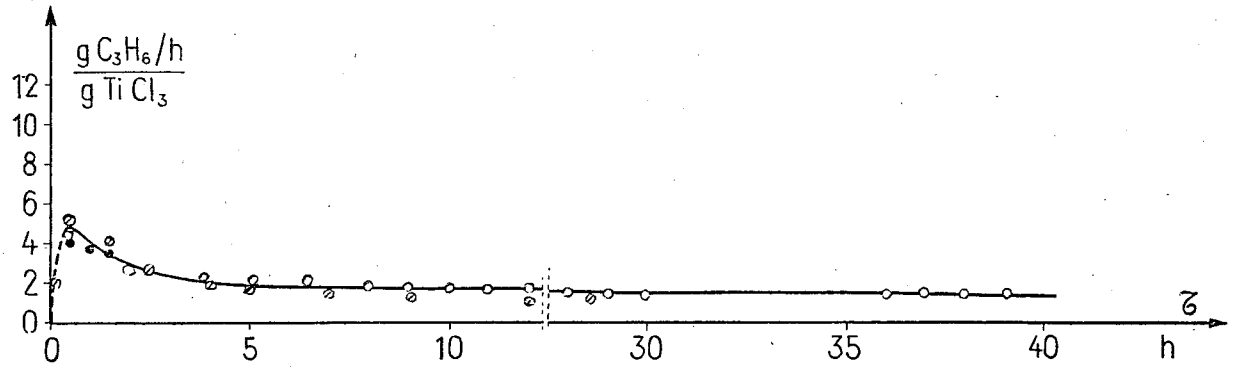

Fig. 6. Polymerisationsgeschwindigkeit des Propylens bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Zeit. t: 31° C, $p_{C_3H_6}$: 700 Torr, $[C_3H_6]$: 0,75 Mol/l.

$TiCl_3$ (G_{Ti}) (g/l)	$[Al(C_2H_5)_3]$ (C_{Al}) (Mol/l)	Al/Ti (Mol)	$[Al(C_2H_5)_3]/[C_3H_6]$ (Mol)
⊙ 0,75	$1{,}47 \cdot 10^{-2}$	3	0,026
⊘ 1,50	$2{,}94 \cdot 10^{-2}$	3	0,051
● 3,00	$5{,}88 \cdot 10^{-2}$	3	0,103

und unabhängig von den Mengenverhältnissen Aluminium/Titan und Aluminium/Propylen sowie von der Aluminiumalkyl-Konzentration ist. Analoge Feststellungen waren bereits in einer früheren Mitteilung[1]) gemacht worden, wo unzermahlenes Titantrichlorid angewandt wurde.

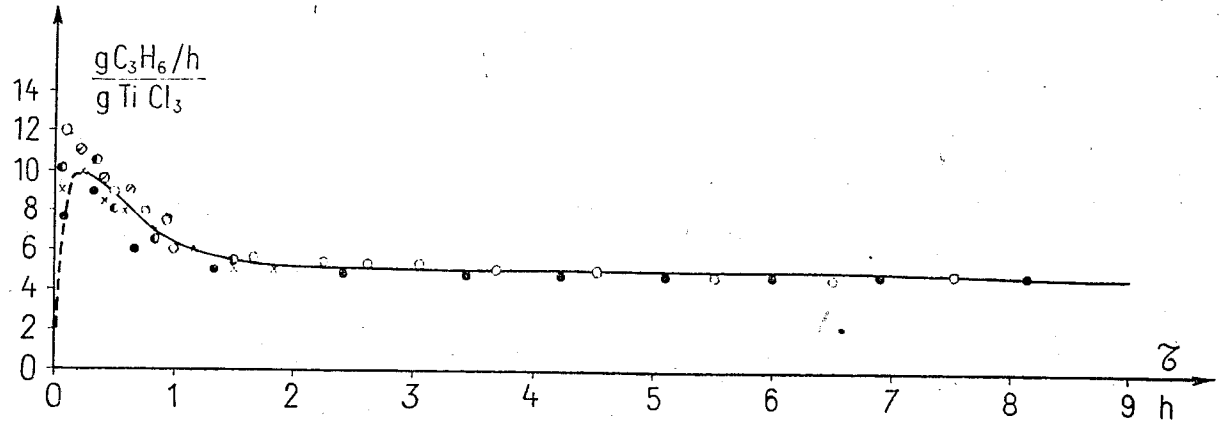

Fig. 7. Polymerisationsgeschwindigkeit des Propylens bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Zeit. t: 31° C, $p_{C_3H_6}$: 1450 Torr, $[C_3H_6]$: 1,18 Mol/l.

$TiCl_3$ (G_{Ti}) (g/l)	$[Al(C_2H_5)_3]$ (C_{Al}) (Mol/l)	Al/Ti (Mol)	$[Al(C_2H_5)_3]/[C_3H_6]$ (Mol)
◐ 0,91	$1{,}77 \cdot 10^{-2}$	3	0,015
● 1,05	$2{,}06 \cdot 10^{-2}$	3	0,017
⊙ 1,50	$2{,}94 \cdot 10^{-2}$	3	0,025
Ø 3,00	$2{,}94 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,025
× 3,02	$5{,}88 \cdot 10^{-2}$	3	0,050

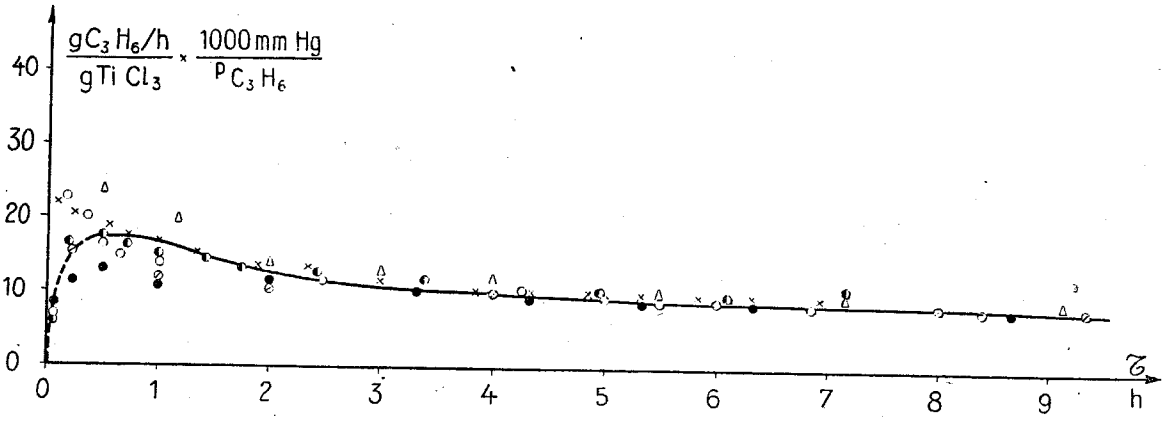

Fig. 8. Polymerisationsgeschwindigkeit des Propylens bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Zeit (Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind mittels einer Proportionalitätsbeziehung auf einen Propylen-Partialdruck von 1000 Torr reduziert). t: 70° C.

$TiCl_3$ (G_{Ti}) (g/l)	$[Al(C_2H_5)_3]$ (C_{Al}) (Mol/l)	Al/Ti (Mol)	$p_{C_3H_6}$ (Torr)
Ø 0,62	$1{,}18 \cdot 10^{-2}$	3	450
Δ 1,82	$1{,}77 \cdot 10^{-2}$	1,5	450
● 0,34	$2{,}22 \cdot 10^{-2}$	10	950
⊙ 0,91	$1{,}77 \cdot 10^{-2}$	3	950
◐ 0,75	$1{,}47 \cdot 10^{-2}$	3	1450
× 0,91	$1{,}77 \cdot 10^{-2}$	3	1450

Diese Ergebnisse werden in Figur 8 besonders deutlich, wo die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit in Gramm Propylen pro Stunde und pro Gramm Titantrichlorid angegeben ist, und durch eine Proportionalitätsbeziehung auf 1000 Torr Propylen-Partialdruck reduziert wird.

Innerhalb der ersten Stunde der Polymerisation zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit ein Maximum. Wir nehmen an, daß diese Tatsache der Gegenwart von weitgehend zertrümmerten Kristallen oder von Fehlstellen der Kristalle zuzuschreiben ist, die sich beim Zermahlen bilden. Diese verschwinden dann wieder infolge von Rekristallisationsprozessen des kristallinen Substrats und durch Neuordnungen des Kristallgitters, die während der ersten Phase der Polymerisationsreaktion stattfinden und die durch besondere thermische Behandlungen gefördert werden. Arbeitet man nämlich mit einem Titantrichlorid-Typ, der wie oben beschrieben vorbehandelt, aber vor seiner Verwendung getrocknet wurde, so zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit das in Figur 9 angegebene Verhalten; es tritt keinerlei Maximum mehr auf. Diesem regulären kinetischen Verhalten der nach dem Zermahlen getrockneten Katalysatoren stehen jedoch oft große Schwierigkeiten bei der Aufbewahrung gegenüber, die gut reproduzierbare Ergebnisse nur schwer erhalten lassen.

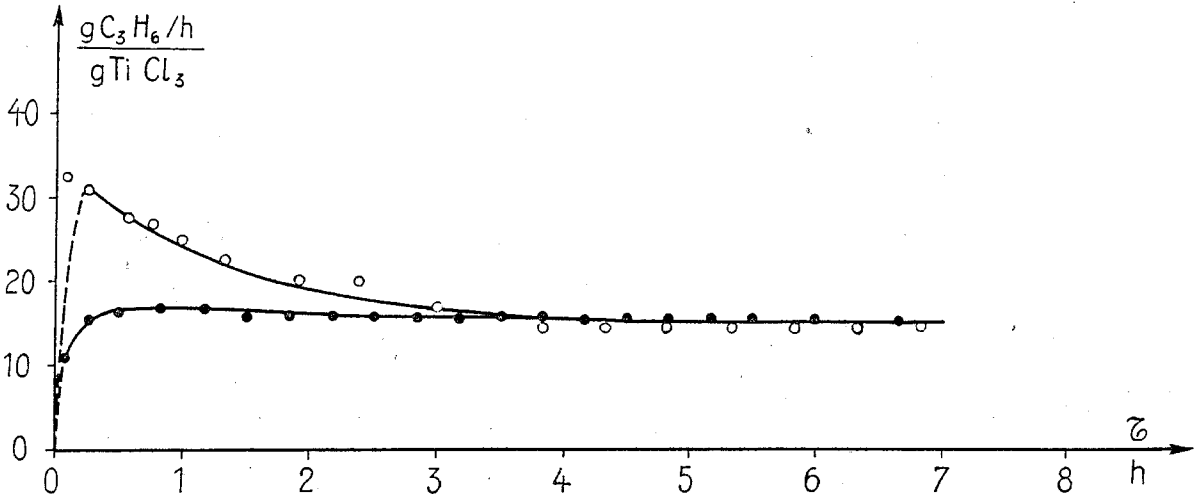

Fig. 9. Polymerisationsgeschwindigkeit des Propylens bei konstantem Druck in Abhängigkeit von der Zeit. t: 70° C, $p_{C_3H_6}$: 1450 Torr, $TiCl_3$: 0,91 g/l, $[Al(C_2H_5)_3]$: $1{,}77 \cdot 10^{-2}$ Mol/l; Al/Ti: 3.
○ $TiCl_3$ zermahlen, gewaschen und unter n-Heptan aufbewahrt.
● $TiCl_3$ zermahlen, gewaschen, getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt.

Während schließlich die nicht zermahlenen Katalysatoren eine Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit zeigen, die nach der Einstellungsperiode praktisch konstant bleibt, geben die, in dieser Arbeit verwandten, zermahlenen Katalysatoren oft Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion der Zeit mit einem geringen negativen Gradienten, dessen Wert auch von der Menge an erzeugtem Polymeren abhängt.

Wir haben es deshalb vorgezogen, die von diesen Katalysatoren gegebene Aktivierungsenergie durch Messung der Zeiten, die notwendig sind, um bei den verschiedenen Temperaturen die gleiche Menge an Polymeren zu erhalten, zu berechnen. Aus der Figur 10, die das Integral der vorhergehenden enthält, haben wir folglich den Logarithmus der Zeit, die not-

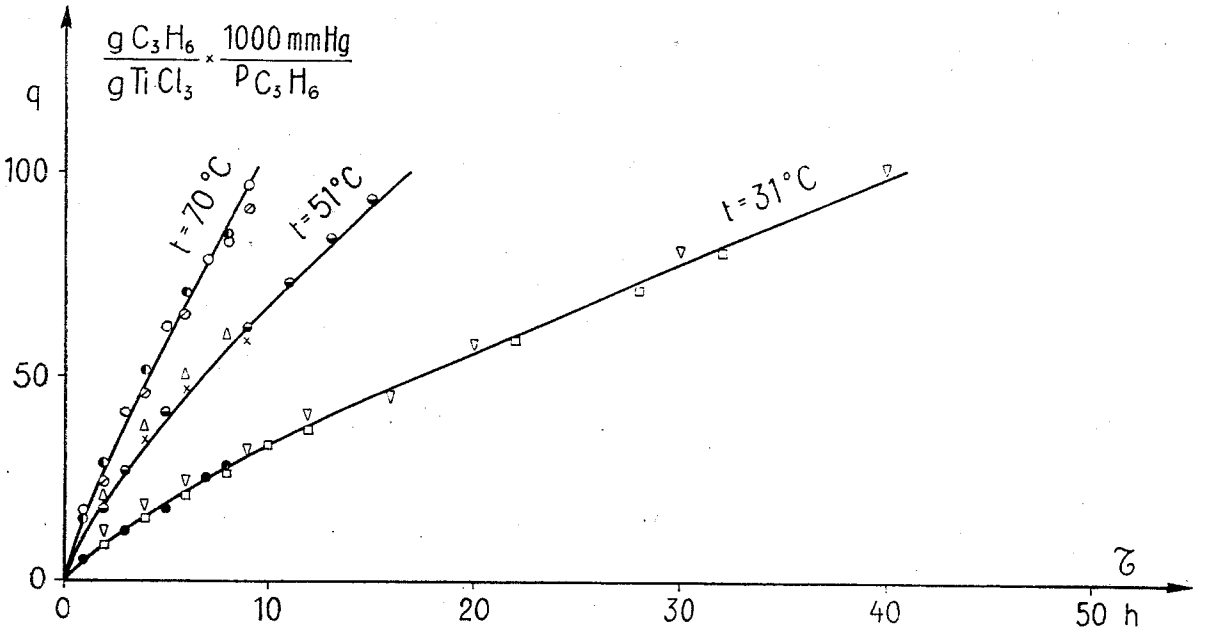

Fig. 10. Menge q an gebildetem Polymeren als Funktion der Zeit.

$TiCl_3$ (G_{Ti}) (g/l)	$[Al(C_2H_5)_3]$ (C_{Al}) (Mol/l)	Al/Ti (Mol)	$p_{C_3H_6}$ (Torr)	$[C_3H_6]$ (Mol/l)	t °C
▽ 0,75	$1{,}47 \cdot 10^{-2}$	3	700	0,57	31
▣ 1,50	$3{,}00 \cdot 10^{-2}$	3	700	0,57	31
● 1,05	$2{,}06 \cdot 10^{-2}$	3	1450	1,18	31
◒ 0,30	$1{,}47 \cdot 10^{-2}$	7,5	1110	0,63	51
× 0,75	$1{,}47 \cdot 10^{-2}$	3	1110	0,63	51
△ 1,13	$1{,}47 \cdot 10^{-2}$	3	1110	0,63	51
⌀ 0,62	$1{,}18 \cdot 10^{-2}$	3	450	0,19	70
⊙ 0,91	$1{,}77 \cdot 10^{-2}$	3	950	0,41	70
◐ 0,75	$1{,}47 \cdot 10^{-2}$	3	1450	0,62	70

wendig ist, um eine bestimmte Menge an Polymerem, bei Parität des Propylen-Partialdruckes und der Titantrichlorid-Menge, zu erhalten, als Funktion von 1/T wiedergegeben (Figur 11). Es ergibt sich so eine Aktivierungsenergie von 7500 ± 500 cal/Mol. Unter Berücksichtigung der Lösungswärme des Propylens in n-Heptan (4000 cal/Mol), ist die bei gleicher Propylen-Konzentration in der flüssigen Phase berechnete Aktivierungsenergie:

$$E = 11500 \pm 500 \text{ cal/Mol}$$

Dieser Wert ist etwa 2500 cal/Mol niedriger als der beim Arbeiten mit unzermahlenem Titantrichlorid bestimmte[1]).

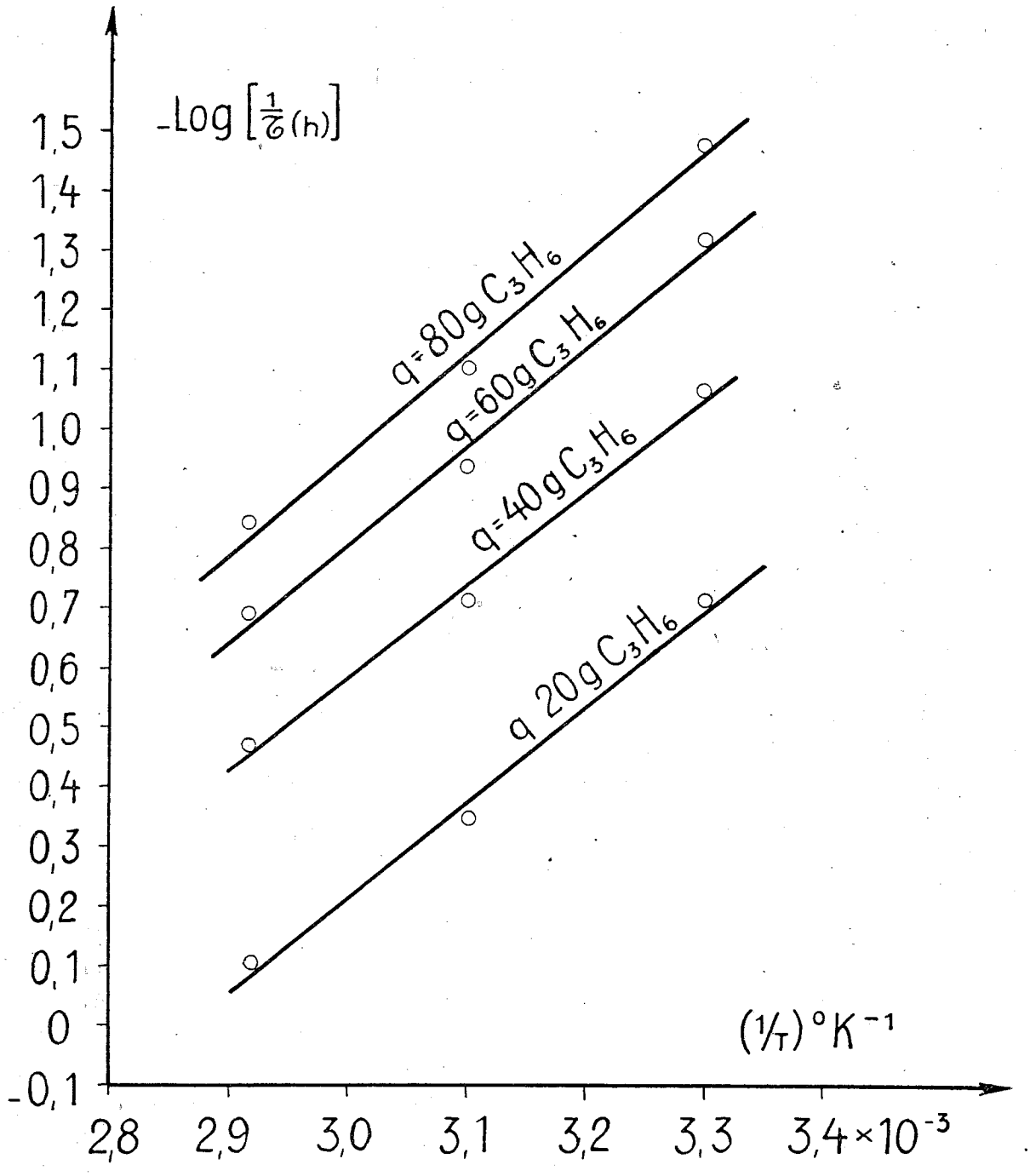

Fig. 11. Logarithmus des Reziprokwertes der zur Bildung der Menge q (g) an Polymerem notwendigen Zeit als Funktion des Reziprokwertes der Temperatur. (G_{Ti}: 1 g/l; $p_{C_3H_6}$: 1000 Torr).

Stereoisomere Zusammensetzung der Polymeren

Die Konzentrationen des Propylens und des Aluminiumtriäthyls im Reaktionssystem scheinen die einzigen Variablen zu sein, die einen Einfluß auf das Mengenverhältnis der beiden von uns getrennten Fraktionen der Polymeren ausüben. Die in den Tabellen I bis VI wiedergegebenen Daten beweisen jedoch, daß eine Zunahme der Aluminiumalkyl-Konzentration, ebenso wie eine Abnahme der Olefin-Konzentration, lediglich eine geringe Zunahme des isotaktischen Polymeren in der Größenordnung weniger Prozente verursachen.

Im untersuchten Bereich beeinflussen weder die Temperatur, vorausgesetzt, daß man bei gleicher Propylen-Konzentration in n-Heptan arbeitet (Tabelle I, III, VI), noch die Reaktionsdauer merklich das Mengenverhältnis der verschiedenen Stereoisomeren (Tabelle VII).

Tabelle I. Polymerisation des Propylens zu isotaktischen Polymeren, durchgeführt bei 31° C und 700 Torr Propylen-Partialdruck. ($[C_3H_6]$ = 0,57 Mol/l n-Heptan)

$[Al(C_2H_5)_3]$ (Mol/l)	$TiCl_3$ (g/l)	$\frac{Al}{Ti}$ (Mol)	Dauer (h)	In n-Heptan bei Zimmertemperatur unlösliche Polymerenfraktion in %	Grenzviskosität der in n-Heptan bei Zimmertemperatur unlöslichen Polymerenfraktion $[\eta]$ (100 ccm/g)	Konventionelles Molekulargewicht der in n-Heptan bei Zimmertemperatur unlöslichen Polymerenfraktion
$1{,}47\times10^{-2}$	0,75	3	40	89,5	5,85	485000
$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	14	89	4,40	311000
$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	31	88,5	4,34	304500
$5{,}88\times10^{-2}$	3,00	3	2	89,5	4,00	270000

Tabelle II. Polymerisation des Propylens zu isotaktischen Polymeren, durchgeführt bei 31° C und 1450 Torr Propylen-Partialdruck ($[C_3H_6]$ = 1,18 Mol/l n-Heptan)

$[Al(C_2H_5)_3]$ (Mol/l)	$TiCl_3$ (g/l)	$\frac{Al}{Ti}$ (Mol)	Dauer (h)	In n-Heptan bei Zimmertemperatur unlösliche Polymerenfraktion in %	Grenzviskosität der in n-Heptan bei Zimmertemperatur unlöslichen Polymerenfraktion $[\eta]$ (100 ccm/g)	Konventionelles Molekulargewicht der in n-Heptan bei Zimmertemperatur unlöslichen Polymerenfraktion
$1{,}77\times10^{-2}$	0,91	3	2	85	4,70	340000
$2{,}06\times10^{-2}$	1,05	3	9	85	4,90	368000
$2{,}94\times10^{-2}$	3,00	1,5	1	85	4,66	339000
$2{,}94\times10^{-2}$	3,00	1,5	4	86	4,65	338000
$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	8	86	4,70	340000
$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	17	84	4,90	368000
$5{,}88\times10^{-2}$	3,02	3	2	85	3,94	263000

Molekulargewichte der in der Kälte in n-Heptan unlöslichen Fraktion

Die Molekulargewichte der in n-Heptan in der Kälte unlöslichen, vorwiegend isotaktischen Polymerfraktionen werden von der Aluminiumtrialkyl-Konzentration, von der Titantrichlorid-Menge, vom Olefin-Partialdruck und von der Temperatur beeinflußt.

Einfluß der Reaktionsdauer

Es wurden zahlreiche Polymerisationsproben verschiedener Dauer unter verschiedenen Synthesebedingungen durchgeführt. In keinem Fall, auch

Tabelle III. Polymerisation des Propylens zu isotaktischen Polymeren, durchgeführt bei 51° C und 1110 Torr Propylen-Partialdruck ($[C_3H_6]$ = 0,63 Mol/l n-Heptan)

$[Al(C_2H_5)_3]$ (Mol/l)	$TiCl_3$ (g/l)	$\frac{Al}{Ti}$ (Mol)	Dauer (h)	In n-Heptan bei Zimmertemperatur unlösliche Polymerenfraktion in %	Grenzviskosität der in n-Heptan bei Zimmertemperatur unlöslichen Polymerenfraktion $[\eta]$ (100 ccm/g)	Konventionelles Molekulargewicht der in n-Heptan bei Zimmertemperatur unlöslichen Polymerenfraktion
$1{,}47\times10^{-2}$	1,13	2	8	83	4,20	290000
$1{,}47\times10^{-2}$	0,75	3	9	85	4,38	308000
$1{,}47\times10^{-2}$	0,75	3	9	86	4,35	306000
$1{,}47\times10^{-2}$	0,30	7,5	8	87	4,50	320000
$1{,}47\times10^{-2}$	0,30	7,5	24	87	4,45	315000
$2{,}36\times10^{-2}$	0,60	6	9	85	4,00	270000
$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	5	87	4,16	286000
$4{,}42\times10^{-2}$	2,26	3	$1^1/_2$	88,5	3,60	229000
$11{,}75\times10^{-2}$	6,05	3	$2^1/_2$	89	2,92	165000

bei Variation der Reaktionsdauer von einigen Minuten, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit ein Maximum aufweist, bis zu mehreren Stunden, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit die Tendenz hat abzufallen, fanden wir merkliche Variationen in den Molekulargewichten (Tabelle VII).

Tabelle IV. Polymerisation des Propylens zu isotaktischen Polymeren, durchgeführt bei 70° C und 450 Torr Propylen-Partialdruck ($[C_3H_6]$ = 0,19 Mol/l n-Heptan)

$[Al(C_2H_5)_3]$ (Mol/l)	$TiCl_3$ (g/l)	$\frac{Al}{Ti}$ (Mol)	Dauer (h)	In n-Heptan bei Zimmertemperatur unlösliche Polymerenfraktion in %	Grenzviskosität der in n-Heptan bei Zimmertemperatur unlöslichen Polymerenfraktion $[\eta]$ (100 ccm/g)	Konventionelles Molekulargewicht der in n-Heptan bei Zimmertemperatur unlöslichen Polymerenfraktion
$1{,}18\times10^{-2}$	0,62	3	30	89	4,10	280000
$1{,}18\times10^{-2}$	0,62	3	30	89	3,70	239000
$1{,}77\times10^{-2}$	1,82	1,5	11	90	3,52	221000
$2{,}06\times10^{-2}$	3,18	1	11	90,5	3,22	192000
$2{,}36\times10^{-2}$	1,20	3	10	90	3,56	225000
$2{,}36\times10^{-2}$	1,20	3	15	90	3,47	217000
$2{,}94\times10^{-2}$	3,00	1,5	$2^1/_2$	90	3,14	183000
$2{,}94\times10^{-2}$	3,00	1,5	$2^1/_2$	90	3,22	192000
$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	4	91	3,28	197000
$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	7	91	3,14	183000
$3{,}24\times10^{-2}$	5,00	1	$^3/_4$	90	2,86	160000
$4{,}42\times10^{-2}$	6,80	1	5	91	2,63	144000
$4{,}42\times10^{-2}$	4,54	1,5	3	90,5	2,74	150000
$7{,}36\times10^{-2}$	11,30	1	$^1/_3$	91	2,18	107000
$7{,}36\times10^{-2}$	11,30	1	1	90	2,13	104000

Tabelle V. Polymerisation des Propylens zu isotaktischen Polymeren, durchgeführt bei 70° C und 950 Torr Propylen-Partialdruck ($[C_3H_6]$ = 0,41 Mol/l n-Heptan)

$[Al(C_2H_5)_3]$ (Mol/l)	$TiCl_3$ (g/l)	$\frac{Al}{Ti}$ (Mol)	Dauer (h)	In n-Heptan bei Zimmertemperatur unlösliche Polymerenfraktion in %	Grenzviskosität der in n-Heptan bei Zimmertemperatur unlöslichen Polymerenfraktion $[\eta]$ (100 ccm/g)	Konventionelles Molekulargewicht der in n-Heptan bei Zimmertemperatur unlöslichen Polymerenfraktion
$1{,}47\times10^{-2}$	0,75	3	2	89	4,52	322000
$1{,}47\times10^{-2}$	1,50	1,5	2	89	3,92	262000
$1{,}47\times10^{-2}$	1,50	1,5	2	88,5	4,06	275000
$1{,}62\times10^{-2}$	0,83	3	2	88,5	4,00	270000
$1{,}77\times10^{-2}$	0,91	3	9	88,5	4,30	300000
$2{,}36\times10^{-2}$	1,20	3	2	89	4,00	270000
$2{,}22\times10^{-2}$	0,34	10	10	89	4,16	285000
$2{,}65\times10^{-2}$	2,72	1,5	$^1/_2$	89	3,60	230000
$2{,}80\times10^{-2}$	0,87	5	7	89	3,92	262000
$2{,}94\times10^{-2}$	3,00	1,5	2	89	3,43	213000
$2{,}94\times10^{-2}$	3,00	1,5	2	89	3,51	220000
$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	$^1/_2$	88,5	3,84	253000
$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	2	88,5	3,78	247000
$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	6	88	3,84	253000
$2{,}94\times10^{-2}$	0,45	10	4	89	4,08	285000
$4{,}42\times10^{-2}$	4,52	1,5	2	89	3,07	178000
$4{,}42\times10^{-2}$	4,52	1,5	2	89,5	3,12	182000
$4{,}42\times10^{-2}$	1,36	5	2	90	3,84	253000
$5{,}88\times10^{-2}$	3,02	3	2	90	3,12	182000
$5{,}88\times10^{-2}$	3,02	3	2	90,5	3,18	187000
$5{,}88\times10^{-2}$	1,82	5	2	88,5	3,47	217000
$5{,}88\times10^{-2}$	1,82	5	2	89	3,51	220000
$8{,}82\times10^{-2}$	9,05	1,5	1	90	2,38	122000
$8{,}82\times10^{-2}$	9,05	1,5	1	89,5	2,42	125000
$8{,}82\times10^{-2}$	4,52	3	1	90,5	2,76	153000
$8{,}82\times10^{-2}$	4,52	3	1	90,5	2,86	160000
$10{,}30\times10^{-2}$	1,58	10	2	90	3,28	197000
$11{,}75\times10^{-2}$	6,05	3	2	90,5	2,44	127000
$11{,}75\times10^{-2}$	6,05	3	2	90	2,50	131000
$11{,}75\times10^{-2}$	6,05	3	2	90	2,60	140000
$11{,}75\times10^{-2}$	3,62	5	2	90,5	2,86	160000
$11{,}75\times10^{-2}$	1,82	10	2	90,5	3,08	179000
$14{,}75\times10^{-2}$	2,27	10	2	90	2,84	159000
$14{,}75\times10^{-2}$	2,27	10	2	90,5	3,03	175000
$14{,}75\times10^{-2}$	2,27	10	2	91	3,18	187000

Einfluß der Aluminiumtriäthyl-Konzentration

In Figur 12 sind die Reziprokwerte der bei 70° C und 950 Torr Propylen-Partialdruck erhaltenen Grenzviskositäten als Funktion der Aluminiumtriäthyl-Konzentration für verschiedene Mengenverhältnisse Al/Ti*) wiedergegeben.

Aus der Figur 12 haben wir das in Figur 13 wiedergegebene Diagramm gewonnen, wo $1/[\eta]$ als Funktion der Quadratwurzel der Aluminiumtriäthyl-Konzentration bei Parität der Titantrichlorid-Menge ausgedrückt ist. Man erhält auf diese Weise Geraden, die parallel zueinander liegen.

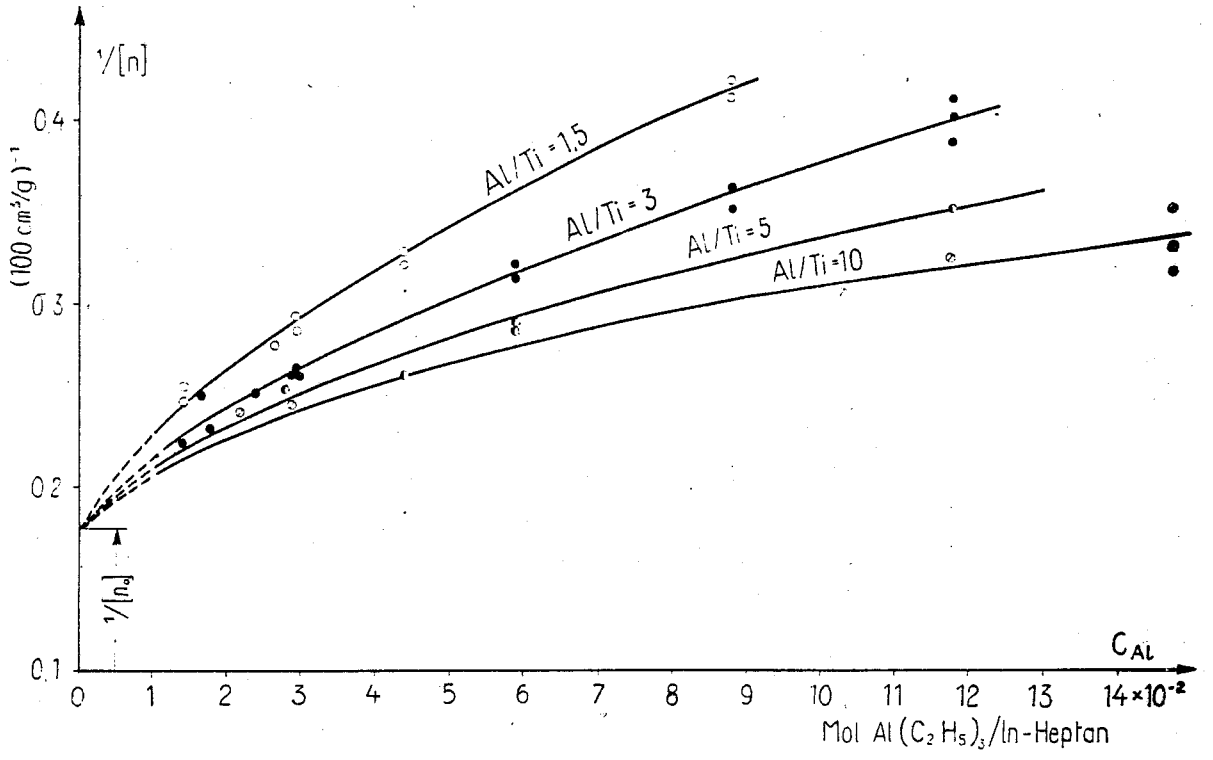

Fig. 12. Reziprokwert der Grenzviskosität ($1/[\eta]$) der bei Zimmertemperatur in n-Heptan unlöslichen Polymerenfraktion (vorwiegend isotaktisch) als Funktion der Konzentration an Aluminiumtriäthyl bei konstantem Molverhältnis Al/Ti. t: 70° C; $p_{C_3H_6}$: 950 Torr; $[C_3H_6]$: 0,41 Mol/l.

Einfluß der Titantrichlorid-Menge

Bei sonst konstanten Reaktionsbedingungen nehmen die Molekulargewichte bei Zunahme der im Reaktionssystem vorhandenen Titantrichlorid-Menge ab. In Figur 14 sind einige, aus der Figur 12 erhaltene Kurven für gleiche Aluminiumtriäthyl-Konzentration wiedergegeben, die $1/[\eta]$ als Funktion der im Reaktionssystem vorliegenden Titantrichlorid-Menge ausdrücken. Man kann beobachten, daß diese Kurven parallel zueinander liegen.

*) Der in Figur 12 für $[Al(C_2H_5)_3] = 0$ wiedergegebene Wert $1/[\eta]_0$ von $1/[\eta]$ wird durch die in den Figuren 13 und 14 gebrachten Resultate bestätigt.

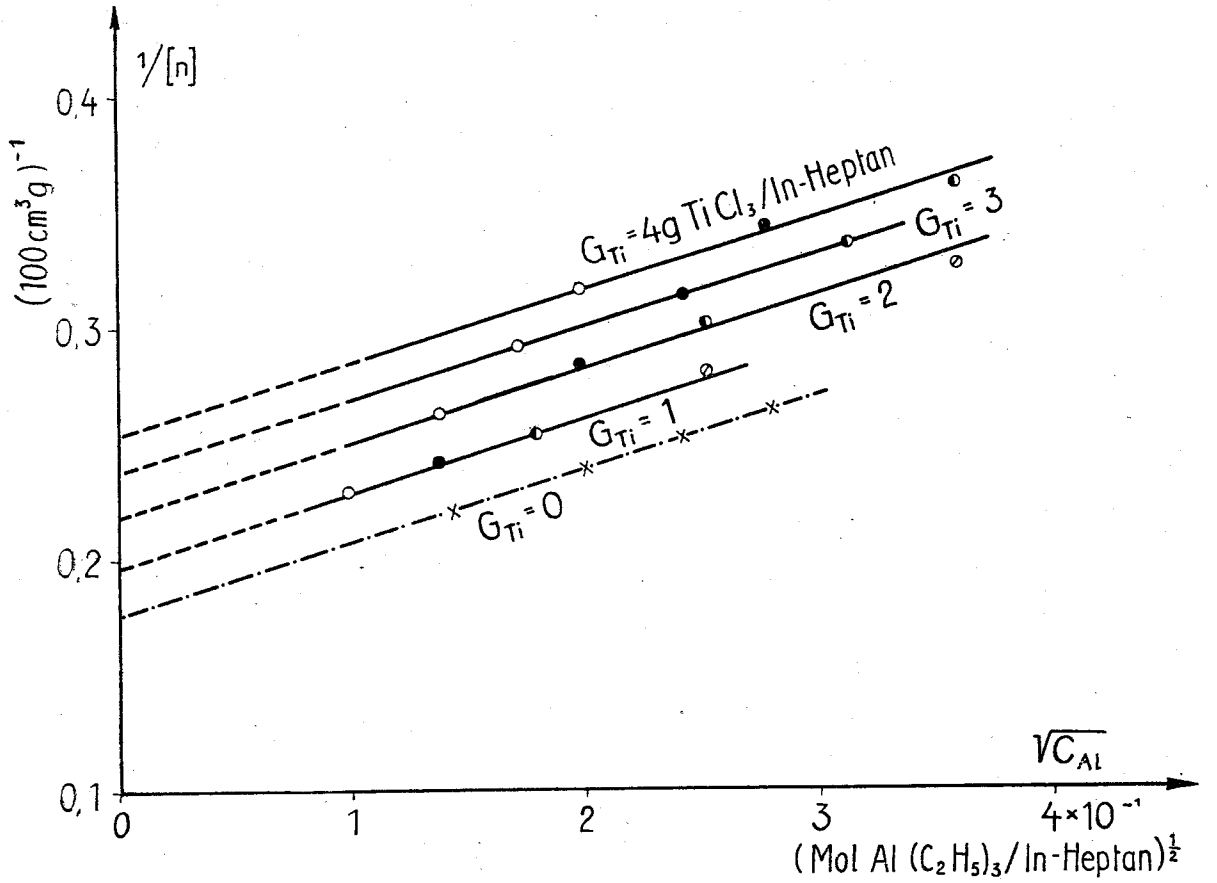

Fig. 13. Reziprokwert der Grenzviskosität (1/[η] der bei Zimmertemperatur in n-Heptan unlöslichen Polymerenfraktion (vorwiegend isotaktisch) als Funktion der Wurzel der Konzentration an Aluminiumtriäthyl bei konstanter Titantrichlorid-Menge (Die Werte sind aus der Fg. 12, und für die Kurve $G_{Ti} = 0$ aus der Figur 14 entnommen). t: 70° C; $p_{C_3H_6}$: 950 Torr; $[C_3H_6]$: 0,41 Mol/l·

Al/Ti (Mol)	⊙ 1,5	● 3	◐ 5	⌀ 10

Tabelle VI. Polymerisation des Propylens zu isotaktischen Polymeren, durchgeführt bei 70° C, und 1450 Torr Propylen-Partialdruck ($[C_3H_6]$ = 0,62 Mol/l n-Heptan)

$[Al(C_2H_5)_3]$ (Mol/l)	$TiCl_3$ (g/l)	Al/Ti (Mol)	Dauer (h)	In n-Heptan bei Zimmertemperatur unlösliche Polymerenfraktion in %	Grenzviskosität der in n-Heptan bei Zimmertemperatur unlöslichen Polymerenfraktion [η] (100 ccm/g)	Konventionelles Molekulargewicht der in n-Heptan bei Zimmertemperatur unlöslichen Polymerenfraktion
$1{,}47\times10^{-2}$	0,75	3	8	87	4,16	286000
$1{,}77\times10^{-2}$	0,91	3	4	88	4,16	286000
$1{,}77\times10^{-2}$	0,91	3	7	87	4,20	290000
$2{,}06\times10^{-2}$	2,10	1,5	2	87	3,87	255000
$2{,}36\times10^{-2}$	1,20	3	2	87	4,04	272000
$2{,}36\times10^{-2}$	1,20	3	2	87	4,12	282000
$2{,}94\times10^{-2}$	3,00	1,5	1	86	3,57	227000
$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	6	89	3,83	252000
$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	6	89	3,88	259000
$4{,}42\times10^{-2}$	4,52	1,5	$1^1/_2$	90	3,12	182000
$5{,}30\times10^{-2}$	5,45	1,5	2	88	3,03	175000
$8{,}84\times10^{-2}$	4,54	3	$^3/_4$	88	2,92	165000

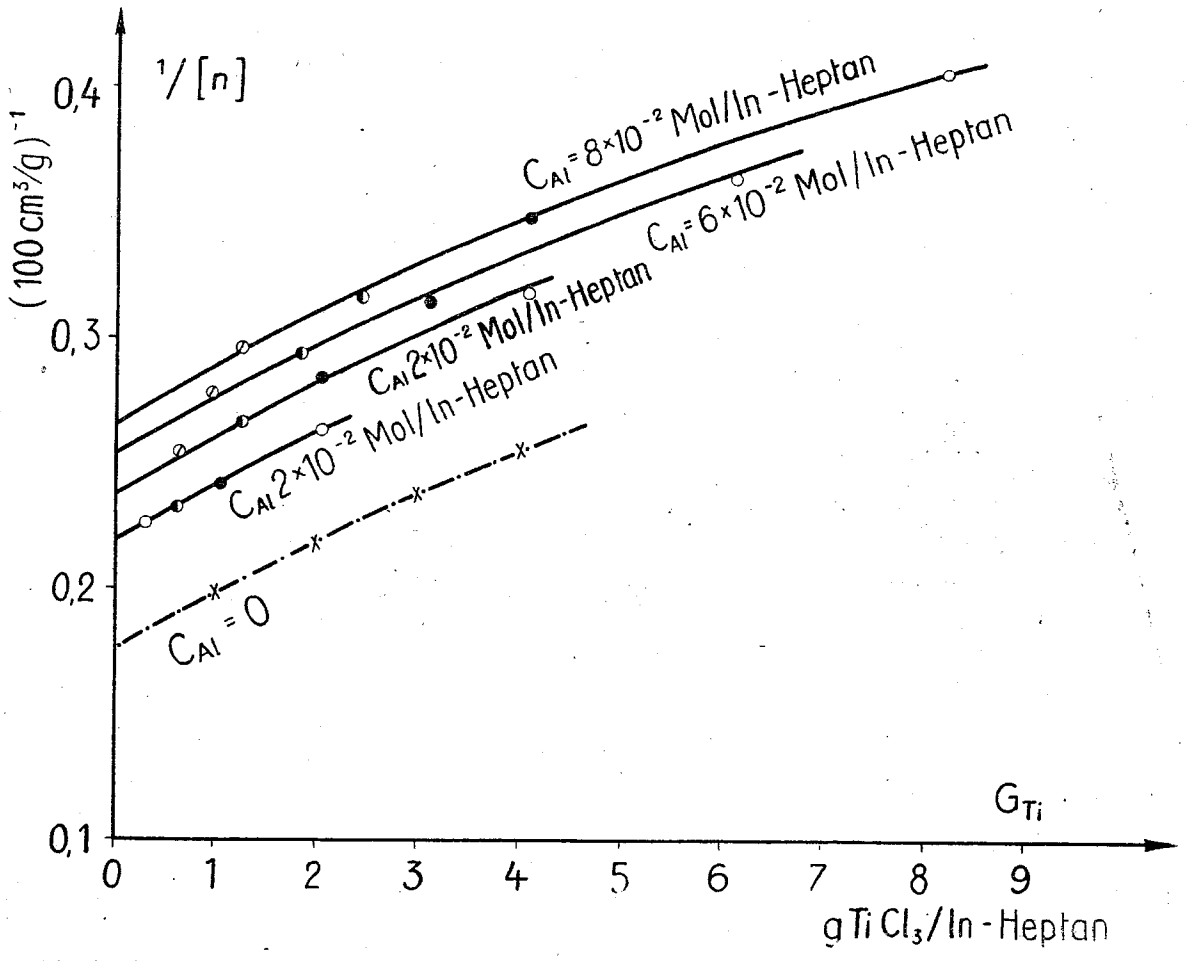

Fig. 14. Reziprokwert der Grenzviskosität (1/[η]) der bei Zimmertemperatur in n-Heptan unlöslichen Polymerenfraktion (vorwiegend isotaktisch) als Funktion der Titantrichlorid-Menge bei konstanter Konzentration an Aluminiumtriäthyl (Die Werte sind aus der Figur 12, und für die Kurve C_{Al}=0 aus der Figur 13 entnommen). t: 70° C; $p_{C_3H_6}$: 950 Torr; [C_3H_6]: 0,41 Mol/l.

⊙ ● ◐ ⊘
Al/Ti (Mol) 1,5 3 5 **10**

Einfluß des Propylen-Partialdruckes

Eine Reihe von Proben wurde bei 1450, 950 und 450 Torr Propylen-Partialdruck und 70° C, bei konstantem Al/Ti-Mengenverhältnis, aber bei verschiedenen Aluminiumtriäthyl-Konzentrationen durchgeführt. Die Grenzviskositäten der bei 1450 und 950 Torr ausgeführten Proben zeigten lediglich geringe Unterschiede (Figur 15). Die bei 450 Torr durchgeführten Proben ergaben Molekulargewichte, die nur wenig niedriger lagen (Figur 16). Auch bei 31° C lieferten Proben, die bei 700 bzw. 1450 Torr Propylen-Partialdruck ausgeführt wurden, Polymere, deren Molekulargewichte praktisch gleich waren (Figur 17).

Einfluß der Reaktionstemperatur

Figur 17 zeigt, daß der Einfluß der Temperatur auf die Molekulargewichte der erhaltenen Polymeren begrenzt ist. In dieser Figur sind die bei 70° C, 51° C und 31° C erhaltenen Ergebnisse für verschiedene Alu-

miniumtriäthyl-Konzentrationen bei solchen Partialdrucken angegeben, daß bei jeder Temperatur eine Propylen-Konzentration in n-Heptan von etwa 0,6 Mol/l vorliegt.

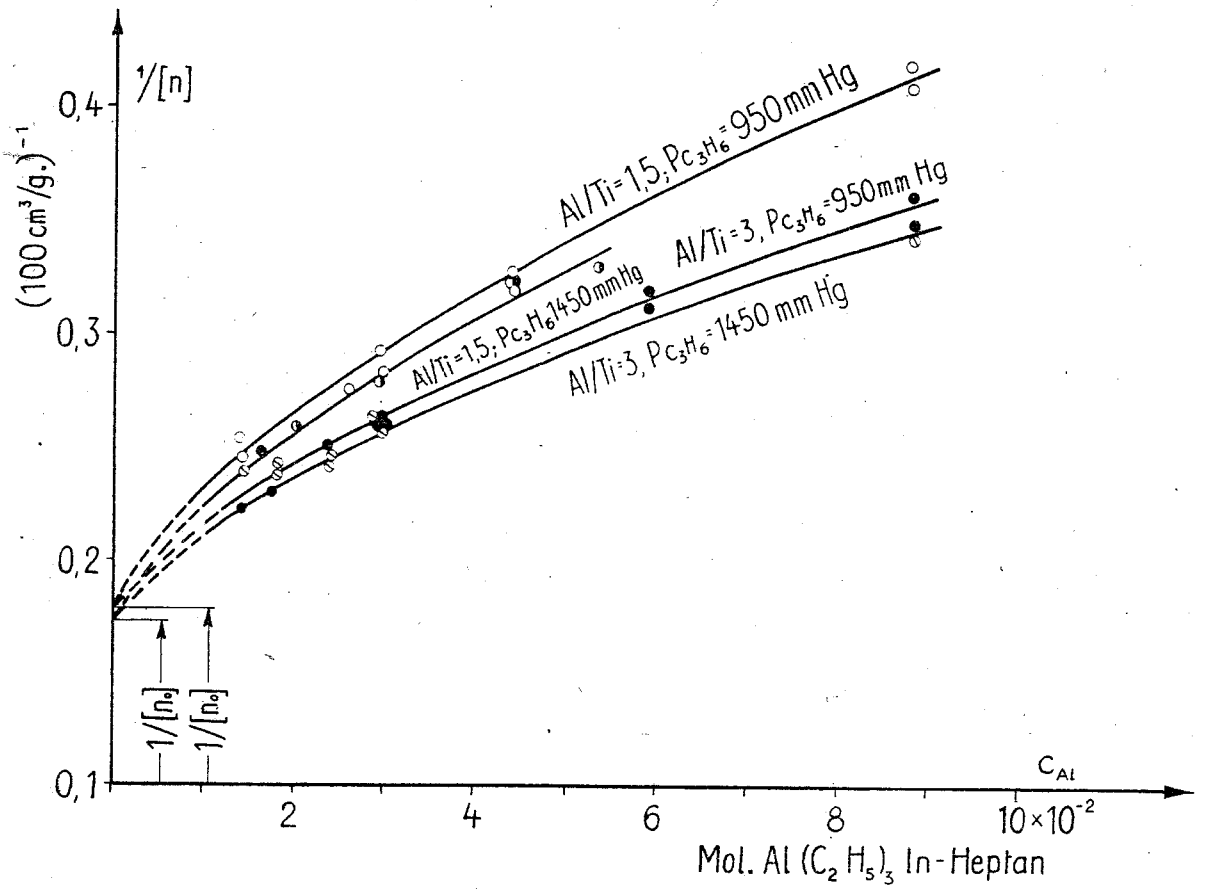

Fig. 15. Reziprokwert der Grenzviskosität ($1/[\eta]$) der bei Zimmertemperatur in n-Heptan unlöslichen Polymerenfraktion (vorwiegend isotaktisch) als Funktion der Konzentration an Aluminiumtriäthyl bei $p_{C_3H_6}$: 950 und 1450 Torr (t: 70° C).

Interpretierung der erhaltenen Ergebnisse

Bei einem heterogenen Polymerisationsprozeß ist, falls man voraussetzt, daß alle aktiven Zentren die gleiche Aktivität besitzen, der Polymerisationsgrad des bis zur Zeit τ entstandenen Polymeren durch die folgende Gleichung gegeben:

$$(1)\quad PG = \frac{\text{Mole des bis zur Zeit } \tau \text{ reagierten Monomeren}}{\text{Gesamtzahl der zur Zeit } \tau \text{ im System vorhandenen Polymerketten}}$$

Angenommen, man arbeitet in kontinuierlicher Weise und unter solchen Bedingungen, daß die Geschwindigkeit der einzelnen, die Polymerisation bestimmenden Elementarprozesse zeitkonstant ist, und vorausgesetzt, daß man die Zahl der wachsenden Polymerenketten gegenüber der Gesamtzahl vernachlässigen kann, so gilt:

Tabelle VII. Einfluß der Polymerisationsdauer auf das bei der Polymerisation des Propylens erhaltene, vorwiegend isotaktische Polymere

t (0°C)	pC_3H_6 (Torr)	$[C_3H_6]$ (Mol/l)	$[Al(C_2H_5)_3]$ (Mol/l)	$TiCl_3$ (g/l)	$\frac{Al}{Ti}$ (Mol)	Dauer (h)	In n-Heptan bei Zimmertemperatur unlösliche Polymerenfraktion in %	Grenzviskosität der in n-Heptan bei Zimmertemperatur unlöslichen Polymerenfraktion $[\eta]$ (100 ccm/g)	Konvention. Molekulargewicht der in n-Heptan bei Zimmertemperatur unlöslichen Polymerenfraktion
31	700	0,57	$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	14	89	4,40	311000
31	700	0,57	$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	31	88,5	4,34	304500
31	1450	1,18	$2{,}94\times10^{-2}$	3,00	1,5	1	85	4,66	339000
31	1450	1,18	$2{,}94\times10^{-2}$	3,00	1,5	4	86	4,65	338000
31	1450	1,18	$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	8	86	4,70	340000
31	1450	1,18	$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	17	84	4,90	368000
51	1110	0,63	$1{,}47\times10^{-2}$	0,30	7,5	8	87	4,50	320000
51	1110	0,63	$1{,}47\times10^{-2}$	0,30	7,5	24	87	4,45	315000
70	450	0,19	$2{,}36\times10^{-2}$	1,20	3	10	90	3,56	225000
70	450	0,19	$2{,}36\times10^{-2}$	1,20	3	15	90	3,47	217000
70	450	0,19	$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	4	91	3,28	197000
70	450	0,19	$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	7	91	3,14	183000
70	450	0,19	$7{,}36\times10^{-2}$	11,30	1	1/3	91	2,18	107000
70	450	0,19	$7{,}36\times10^{-2}$	11,30	1	1	90	2,13	104000
70	950	0,41	$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	1/2	88,5	3,84	253000
70	950	0,41	$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	2	88,5	3,78	247000
70	950	0,41	$2{,}94\times10^{-2}$	1,50	3	6	88	3,84	253000
70	1450	0,62	$1{,}77\times10^{-2}$	0,91	3	4	88	4,16	286000
70	1450	0,62	$1{,}77\times10^{-2}$	0,91	3	7	87	4,20	290000

Mole des bis zur Zeit τ reagierten Monomeren $= k_p C^* m \tau$

Zahl der bis zur Zeit τ gebildeten Polymerketten $= \Sigma_i k_i C^* X_i^\alpha \tau$

wobei k_p: Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums

C^*: Konzentration an aktiven Zentren

m: Monomeren-Konzentration

k_i: Geschwindigkeitskonstante eines allgemeinen Abbruchsstadiums der wachsenden Ketten

X_i: Konzentration eines allgemeinen Kettenabbrechers (Im Fall von Spontanabbruch ist $X_i = 1$)

α: Zu bestimmender Exponent.

Aus der Gleichung (1) kann man folglich entnehmen, daß

$$(2) \qquad \frac{1}{PG} = \frac{\Sigma_i k_i C^* X_i^\alpha}{k_p C^* m}$$

und falls α gleich 1 ist, gilt

$$(3) \qquad \frac{1}{PG} = \frac{\Sigma_i k_i X_i}{k_p m}$$

Mangels einer exakten Beziehung zwischen dem Polymerisationsgrad und der Grenzviskosität $[\eta]$ haben wir es in dieser Arbeit vorgezogen, uns auf die Größe $1/[\eta]$ anstatt auf $1/PG$ zu beziehen.

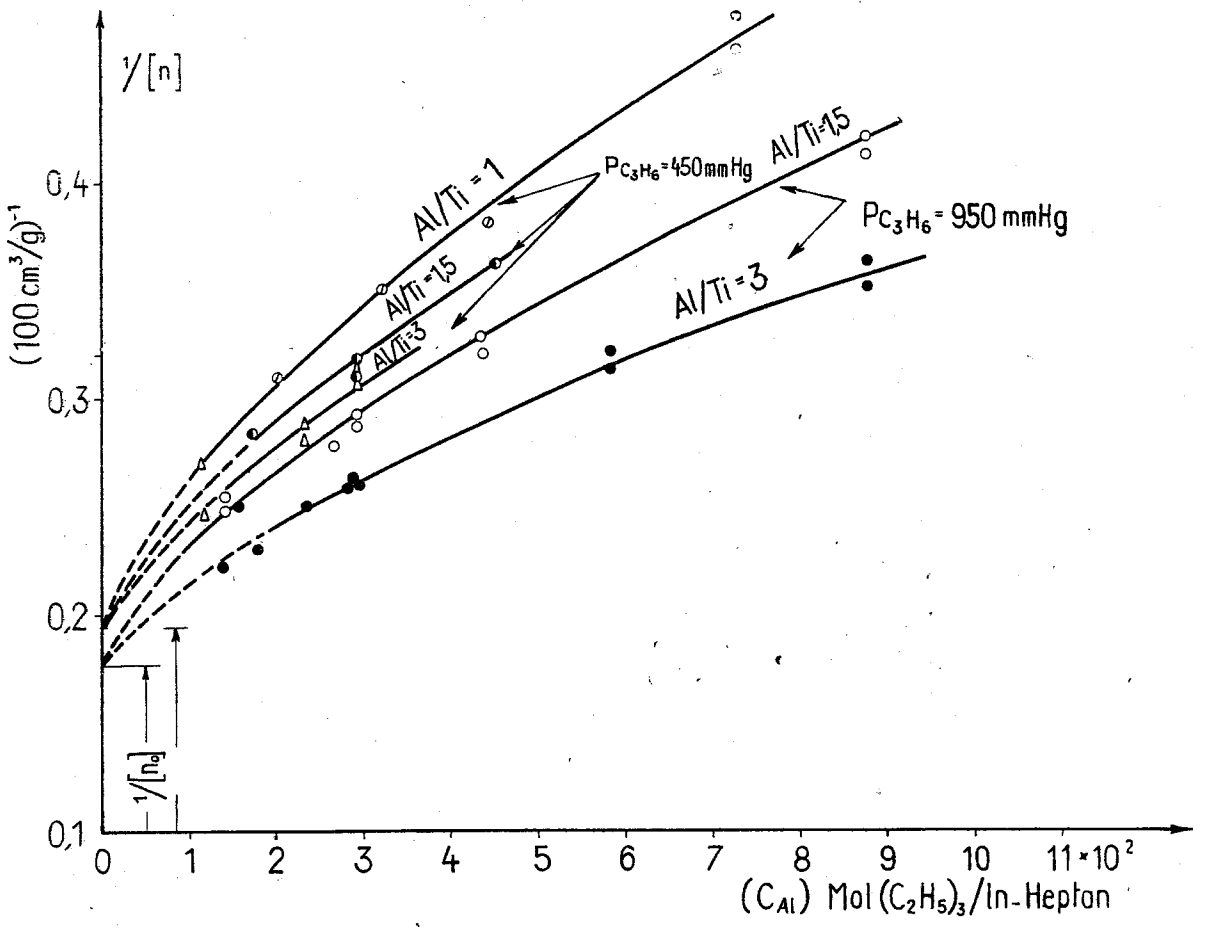

Fig. 16. Reziprokwert der Grenzviskosität ($1/[\eta]$) der bei Zimmertemperatur in n-Heptan unlöslichen Polymerenfraktion (vorwiegend isotaktisch) als Funktion der Konzentration an Aluminiumtriäthyl bei $p_{C_3H_6}$: 950 und 450 Torr (t: 70° C).

Kettenabbruchsprozeß erster Ordnung bezüglich des Monomeren und Dissoziation der aktiven Ketten zu aktivem Hydrid

Man kann die folgenden Prozesse, von denen einige bereits in früheren Arbeiten[6]) angegeben wurden, in Betracht ziehen:

a) Prozesse erster Ordnung bezüglich des Monomeren:

[6]) G. Natta, P. Pino, E. Mantica, F. Danusso, G. Mazzanti und M. Peraldo, Chim. e Ind. [Milano] **38** (1956) 124.

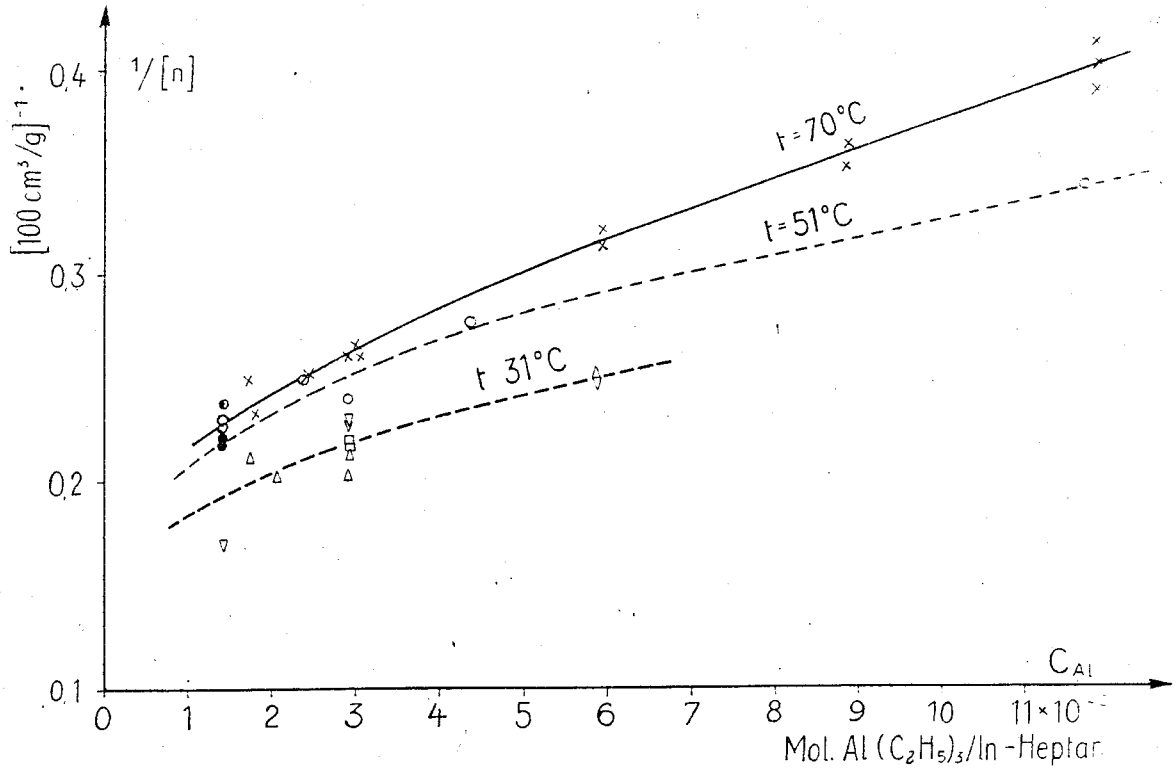

Fig. 17. Reziprokwert der Grenzviskosität ($1/[\eta]$) der bei Zimmertemperatur in n-Heptan unlöslichen Polymerenfraktion (vorwiegend isotaktisch) als Funktion der Konzentration an Aluminiumtriäthyl bei verschiedenen Temperaturen.

Al/Ti (Mol)	t °C	$[C_3H_6]$ (Mol/l)	$p_{C_3H_6}$ Torr
▽ 3	31	0,57	700
⊡ 1,5	31	1,18	1450
△ 3	31	1,18	1450
◐ 2	51	0,63	1110
⊙ 3	51	0,63	1110
⊘ 6	51	0,63	1110
● 7,5	51	0,63	1110
× 3	70	0,62	1450

1. Kettenwachstum:

$$[\mathrm{Kat}]^{\oplus}-\overset{\ominus}{C}H_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H(CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H)_{n-1}-C_3H_7 + CH_2{=}CHCH_3 \rightarrow [\mathrm{Kat}]^{\oplus}-\overset{\ominus}{C}H_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H(CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H)_{n}-C_3H_7$$

2. Kettenabbruch, vergleichbar mit einer Kettenübertragung mit dem Monomeren:

$$[\mathrm{Kat}]^{\oplus}-\overset{\ominus}{C}H_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H(CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H)_{n}-C_3H_7 + CH_2{=}CHCH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow [\mathrm{Kat}]^{\oplus}-\overset{\ominus}{C}H_2CH_2CH_3 + CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-(CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H)_n-C_3H_7$$

3. Abbruchsprozeß unter Bildung von aktivem Hydrid:

$$[Kat]-\overset{\oplus\ \ominus}{C}H_2CH(CH_2CH)_n-C_3H_7 + CH_2=CHCH_3 \rightarrow$$
$$\qquad\qquad\quad CH_3 \qquad CH_3$$
$$\rightarrow [Kat]-\overset{\oplus\ \ominus}{H} + CH_2=C-(CH_2CH)_{n+1}-C_3H_7$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \qquad CH_3$$

4. Beginn einer neuen Kette:

$$[Kat]-\overset{\oplus\ \ominus}{C}H_2CH_2CH_3 + CH_2=CHCH_3 \rightarrow [Kat]-\overset{\oplus\ \ominus}{C}H_2CH-C_3H_7$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

oder:

$$[Kat]-\overset{\oplus\ \ominus}{H} + CH_2=CHCH_3 \rightarrow [Kat]-\overset{\oplus\ \ominus}{C}H_2CH_2CH_3$$

b) Dissoziierung zu aktivem Hydrid (Spontanabbruch):

$$[Kat]-\overset{\oplus\ \ominus}{C}H_2CH(CH_2CH)_nC_3H_7 \rightarrow [Kat]-\overset{\oplus\ \ominus}{H} + CH_2=C(CH_2CH)_nC_3H_7$$
$$\qquad\qquad\quad CH_3 \qquad CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \qquad CH_3$$

Die Reaktion b) ist durch eine sehr hohe Aktivierungsenergie gekennzeichnet, was durch die starke Variation des Molekulargewichtes bei Temperaturen oberhalb 100° C bewiesen wird.

Es ist jedoch möglich, daß eine Aktivierung dieser Reaktion durch die Wärmetönung des Elementarprozesses der Addition des Monomeren in dem kurzen Zeitraum stattfindet, der notwendig ist, um diese Wärme an die Umgebung weiter zu leiten. Eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion aus diesem Grunde ist von einem von uns bei anderen Folgereaktionen experimentell bewiesen worden[7]).

Der Kürze halber werden wir jene Abbruchsprozesse, bei denen das Monomere mitwirkt, als „Kettenübertragung mit dem Monomeren" bezeichnen.

Um die Existenz und die relative Bedeutung dieser beiden Abbruchsprozesse zu bestimmen, ist es angebracht, sich auf die hypothetischen Grenzkonzentrationen von Aluminiumtriäthyl und Titantrichlorid gleich null zu beziehen, da, wie bereits beobachtet, die Konzentrationen dieser beiden Stoffe die Molekulargewichte etwas beeinflussen. Das Auftreten der Werte $1/[\eta]_0$ (wo $[\eta]_0$ hypothetischen Aluminiumtriäthyl- und Titantrichlorid-Konzentrationen gleich null entspricht) verschieden von null und nur wenig vom Propylen-Partialdruck beeinflußt (Figg. 12, 15, 16),

[7]) G. Natta u. E. Mantica, J. Amer. chem. Soc. 74 (1952) 3152.

bestätigt das Vorliegen eines Kettenübertragungsprozesses mit dem Monomeren.

Setzt man in die Gleichung (3) die Werte $k_a C^* m$ und $k_b C^*$ der Geschwindigkeit der Kettenübertragung mit dem Monomeren bzw. des Spontanabbruchs ein, so erhält man:

$$\frac{1}{(PG)_0} = \frac{k_a}{k_p} + \frac{k_b}{k_p m}$$

wobei $(PG)_0$ den hypothetischen Grenzbedingungen

$$[Al(C_2H_5)_3] = 0 \text{ und } [TiCl_3] = 0$$

entspricht.

Bei 70° C sind die Werte von $1/[\eta]_0$ für Propylen-Partialdrucke von 1450 Torr und 950 Torr praktisch gleich (Fig. 15). Man muß infolgedessen annehmen, daß für Partialdrucke >950 Torr und Temperaturen $<80°C$ der Ausdruck $k_b/k_p m$ verglichen mit dem Ausdruck k_a/k_p vernachlässigbar ist; infolgedessen ist unter diesen Bedingungen der Kettenübertragungsprozeß mit dem Monomeren vorherrschend.

Bei Druckabnahme nimmt die Geschwindigkeit der Kettenübertragung mit dem Monomeren proportional ab, und bereits bei einem Propylen-Partialdruck von 450 Torr scheint der Ausdruck $k_b/k_p m$ nicht mehr vernachlässigbar. Aus Figur 16 kann man in der Tat entnehmen, daß der Wert von $1/[\eta]_0$ bei $p_{C_3H_6} = 450$ Torr höher liegt als der entsprechende Wert bei $p_{C_3H_6} = 950$ Torr.

Es scheint folglich ein relativ langsamer Abbruchsprozeß aufzutreten, bei dem das Monomere keine Rolle spielt, und der nur bei niederen Partialdrucken nachweisbar ist, wenn man bei Temperaturen unterhalb von 80°C arbeitet. In Analogie zu den Beobachtungen beim kinetischen Studium der Polymerisation des Äthylens in Gegenwart von Aluminiumtriäthyl[3]) nehmen wir an, daß dieser letztere Kettenabbruchsprozeß ein Spontanabbruch ist, bei dem eine Dissoziation der aktiven Ketten zum Hydrid gemäß dem oben wiedergegebenen Schema b) eintritt.

Kettenabbruchsprozesse, die vom Aluminiumtriäthyl abhängen

Die erhaltenen Ergebnisse beweisen, daß das Aluminiumtriäthyl an einem Kettenabbruchsprozeß teilnimmt, ohne allerdings in meßbarer Menge dabei verbraucht zu werden, wie durch die Unabhängigkeit des Molekulargewichtes von der Reaktionsdauer deutlich wird. Da die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch nicht von der Aluminiumalkyl-Konzentration und von der Zeit beeinflußt wird, kann man außerdem fest-

legen, daß der untersuchte Abbruchsprozeß kein Prozeß ist, der mit einer Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden ist.

Wir haben, auch auf Grund von demnächst zu veröffentlichenden Untersuchungen*) mit markiertem Kohlenstoff, eine lineare Abhängigkeit von $1/[\eta]$ von der Quadratwurzel der Aluminiumalkyl-Konzentration beobachtet (Fig. 13). Zu demselben Schluß kann man auch bei Prüfung der Figur 14, die $1/[\eta]$ als Funktion der im Reaktionssystem vorliegenden Titantrichlorid-Menge bei verschiedenen Werten der Aluminiumalkyl-Konzentration wiedergibt, gelangen; die aus der Figur 14, für einige Aluminiumtriäthyl-Konzentrationen und für den Grenzwert einer Titantrichlorid-Konzentration gleich null, entnommenen Werte von $1/[\eta]_0$ sind in der Tat eine lineare Funktion der Quadratwurzel der Aluminiumtriäthyl-Konzentration (Fig. 13).

Die Abbruchsgeschwindigkeit des zur Frage stehenden Prozesses kann daher durch die Beziehung

$$v = k_c C^* \sqrt{C_{Al}}$$

ausgedrückt werden, wobei man unter C_{Al} die molare Konzentration an Aluminiumtriäthyl versteht.

Setzt man diesen Ausdruck in die Gleichung (3) ein, so erhält man, wenn man insbesondere die Unabhängigkeit der Molekulargewichte von der Reaktionsdauer berücksichtigt,

$$\frac{1}{PG} = A + \frac{k_c \sqrt{C_{Al}}}{k_p m}$$

wobei k_c: Geschwindigkeitskonstante des vom Aluminiumtriäthyl abhängenden Abbruchsprozesses,

A: Ausdruck für die vom Aluminiumtriäthyl unabhängigen Abbruchsprozesse.

Es ist bekannt, daß das Aluminiumtriäthyl vorwiegend dimer vorliegt, und daß seine Dissoziationskonstante klein ist[8]). Man könnte z. B. unter Berücksichtigung des von BONITZ vorgeschlagenen Gleichgewichts[9]) den folgenden Mechanismus in Betracht ziehen:

*) In Zusammenarbeit mit G. PAJARO.

[8]) A. W. LAUBENGAYER und W. F. GILLIAN, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 477. K. S. PITZER und H. S. GUTOWSKY, J. Amer. chem. Soc. **68** (1946) 2204.

[9]) E. BONITZ, Angew. Chem. **67** (1955) 525.

$$\left[Al_2(C_2H_5)_6 \rightleftharpoons [Al(C_2H_5)_2]^{\oplus} + [Al(C_2H_5)_4]^{\ominus}\right]$$

$$[Kat]^{\oplus\ominus}-CH_2\underset{CH_3}{CH}(CH_2\underset{CH_3}{CH})_nC_3H_7 + [Al(C_2H_5)_2]^{\oplus} \rightarrow$$

$$\rightarrow [Kat]^{\oplus} + (C_2H_5)_2Al-CH_2\underset{CH_3}{CH}(CH_2\underset{CH_3}{CH})_nC_3H_7$$

$$[Kat]^{\oplus} + [Al(C_2H_5)_4]^{\ominus} \rightarrow [Kat]^{\oplus\ominus}-CH_2CH_3 + Al(C_2H_5)_3$$

Der Katalysator würde auf diese Weise regeneriert, während das monomere Aluminiumalkyl am Assoziationsgleichgewicht mit den anderen in Lösung befindlichen Aluminiumalkylen teilnehmen würde.

Das gemischte Aluminiumalkyl, das die Polymerenkette enthält, könnte ein niedermolekulares Aluminiumalkyl regenerieren, gemäß einem der folgenden Schemata, ähnlich denen, die beim Studium des kinetischen Verhaltens der Äthylenpolymerisation in Gegenwart von Aluminiumtriäthyl angegeben worden waren[3]), d. i. entweder durch eine Dissoziation zum Hydrid:

$$(C_2H_5)_2Al-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-(CH_2-\underset{CH_3}{CH})_n-C_3H_7 \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_2H_5)_2Al-H + CH_2=\underset{CH_3}{C}-(CH_2-\underset{CH_3}{CH})_n-C_3H_7$$

oder durch eine Kettenübertragungsreaktion mit dem Monomeren:

$$(C_2H_5)_2Al-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-(CH_2-\underset{CH_3}{CH})_n-C_3H_7 + CH_2=CH-CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_2H_5)_2Al-CH_2-CH_2-CH_3 + CH_2=\underset{CH_3}{C}-(CH_2-\underset{CH_3}{CH})_n-C_3H_7$$

Da der letztere Prozeß bei tiefer Temperatur stärker in Betracht gezogen werden muß, folgt, daß die Regenerierung des niedermolekularen Alkyls ein Prozeß ist, der erster Ordnung bezüglich der Propylen-Konzentration sein müßte. Was das Aluminiumtripropyl und die gemischten Aluminiumäthylpropyl-Alkyle anbelangt, so ist bereits beobachtet worden[10]), daß diese sich als Initiatoren der Propylen-Polymerisation in fast identischer Weise wie das Aluminiumtriäthyl verhalten.

[10]) Ital. Pat. 526101 (1954) (G. NATTA, P. PINO u. G. MAZZANTI).

Eine andere Möglichkeit, die eintreten kann, ist die der Substitution der Aluminiumalkyl-Verbindung, die an den katalytisch aktiven, das Zwischenschalenelement enthaltenden Komplex gebunden ist, gemäß dem folgenden Schema:

$$TiCl_nAlY_2P + Al(C_2H_5)_3 \rightarrow TiCl_nAl(C_2H_5)_3 + AlY_2P$$

wo: Y = Alkyl; P = Polymer.

Kettenabbruchsprozesse, die von der in das Reaktionssystem eingeführten Menge an Titanverbindung abhängen

Die in Figur 14 wiedergegebenen Ergebnisse beweisen, daß ein Reaktionsteilnehmer existiert, dessen Konzentration eine Funktion der in das Reaktionssystem eingeführten Menge an festem Katalysator ist und der am Abbruch der aktiven Ketten teilnimmt. Auch in diesem Fall läßt die lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Titantrichlorid-Menge annehmen, daß der in Frage stehende Abbruchsprozeß nicht mit einer Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden ist, und daß es sich um eine Kettenübertragung handelt.

Die Geschwindigkeit dieses Abbruchsprozesses kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$v = k_d C^* G_{Ti}^{\beta}$$

wobei β ein Exponent ist, der auf Grund unserer Daten, zwischen 0,5 und 1 liegt, während G_{Ti} die Titantrichlorid-Konzentration in Gramm pro Liter n-Heptan bedeutet.

Trägt man diesen Ausdruck in die Gleichung (3) ein, so erhält man:

$$\frac{1}{PG} = B + \frac{k_d}{k_p m} G_{Ti}^{\beta}$$

wobei B: Ausdruck für die vom Titantrichlorid unabhängigen Abbruchsprozesse.

Die Interpretierung dieses Abbruchsprozesses scheint nicht leicht. Wir haben allerdings beobachtet (unveröffentlichte Versuche), daß die Molekulargewichte der mit verschiedenen Chargen von Titantrichlorid erhaltenen Polymeren vom Reinheitsgrad und von der Kristallinität des Titantrichlorids, und daher von der Löslichkeit der Titanverbindung beeinflußt werden. In der Tat ergibt sich, daß die Molekulargewichte der bei entsprechenden Versuchen erhaltenen Polymeren durchweg um so höher liegen, je größer die Zahl der vorhergehenden Auswaschungen des rohen Titantrichlorids mit wasserfreiem n-Heptan war. Das Anwachsen des

Molekulargewichts strebt dabei offensichtlich einem Grenzwert zu. Man kann infolgedessen annehmen, daß das in dieser Untersuchung verwandte Titantrichlorid trotz Zermahlens und wiederholten Auswaschens reaktivere Bestandteile enthält, die unter der Einwirkung des Aluminiumalkyls in Lösung gehen; dabei entstehen Verbindungen, die als Kettenübertragungs-Agentien wirken oder die die Kettenübertragung mit dem Monomeren katalytisch beeinflussen oder die Regenerierung von Aluminiumtriäthyl aus gemischten Alkylen begünstigen.

Relative Bedeutung der verschiedenen Kettenabbruchsprozesse

Mit Hilfe der erhaltenen experimentellen Ergebnisse ist es möglich, in angenäherter Weise den Prozentsatz an Polymerenketten, die mit jedem der oben wiedergegebenen Abbruchsprozesse erhalten werden, zu berechnen.

In Figur 18 ist das Ergebnis dieser Berechnung wiedergegeben. Man stellt fest, daß bei niederen Konzentrationen an Aluminiumtriäthyl und Titantrichlorid der größte Teil der Polymerenketten infolge Kettenübertragung mit dem Monomeren abgebrochen wird.

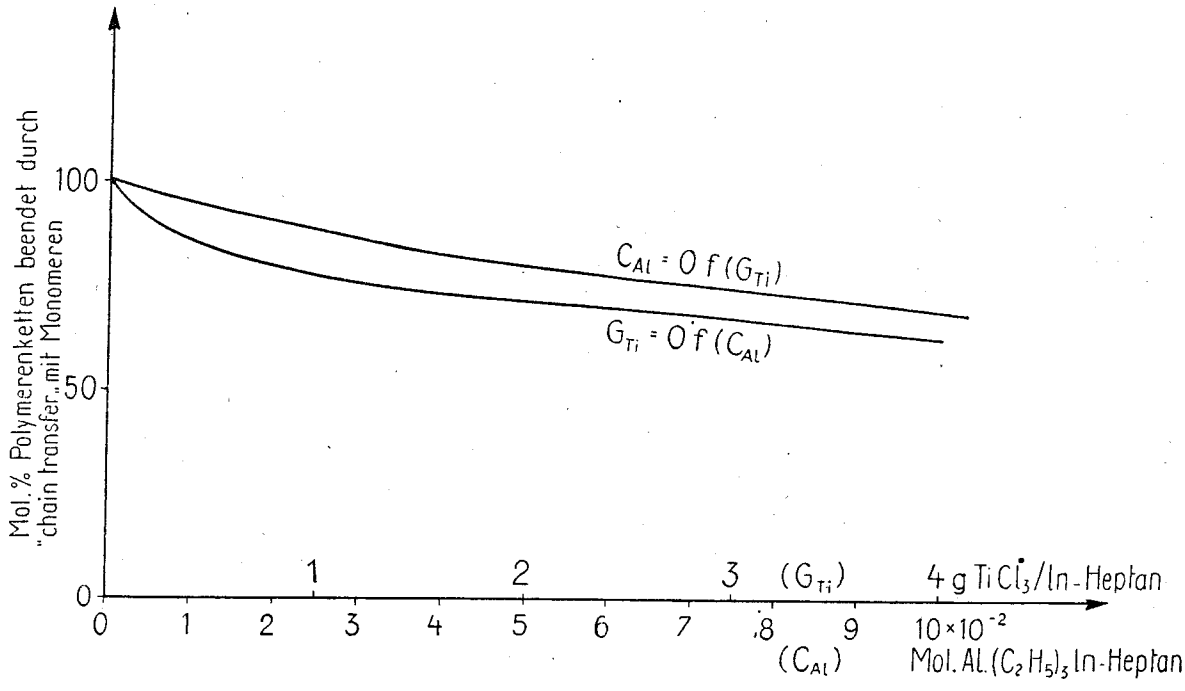

Fig. 18. Mol% Polymerenketten, beendet durch Kettenübertragung mit dem Monomeren, als Funktion der Titantrichlorid-Menge und der Konzentration an Aluminiumtriäthyl (Die Werte der Kurven $G_{Ti}=0$ und $C_{Al}=0$ sind aus den Figuren 13 und 14 mittels der Beziehung $1/[\eta_0]: 1/[\eta]$ entnommen). t: 70° C; $p_{C_3H_6}$: 950 Torr.

Einfluß des Partialdruckes des Propylens auf die von der Konzentration der Katalysator-Bestandteile abhängigen Abbruchsprozesse

Die Figuren 15 und 16 zeigen, daß der Propylen-Partialdruck, insbesondere oberhalb von 950 Torr, nur einen begrenzten Einfluß auf die Molekulargewichte besitzt, auch bei Konzentrationen an Aluminiumtriäthyl und Titantrichlorid verschieden vom Grenzwert null. Daher kann die Gesamtgeschwindigkeit der von C_{Al} und G_{Ti} abhängigen Abbruchsprozesse nicht durch den Ausdruck

$$k_c C^* \sqrt{C_{Al}} + k_d C^* G_{Ti}^{\beta}$$

wo k_c und k_d unabhängig von dem Olefin-Partialdruck sein sollen, ausgedrückt werden. In diesem Falle wäre der Ausdruck

$$\frac{k_c C^* \sqrt{C_{Al}} + k_d C^* G_{Ti}^{\beta}}{k_p C^* m} = \frac{k_c \sqrt{C_{Al}} + k_d G_{Ti}^{\beta}}{k_p m}$$

der den Beitrag der in Frage stehenden Abbruchsprozesse zu $1/PG$ (oder $1/[\eta]$) darstellt, eine lineare Funktion von $1/p_{C_3H_6}$; dies steht im Gegensatz zu dem, was man in Figur 15 beobachtet, wo $1/[\eta]$ für $p_{C_3H_6} >$ 950 Torr hingegen fast unabhängig vom Propylen-Partialdruck erscheint. Dieses Ergebnis beweist daher, daß zumindest einer der in Frage stehenden Abbruchsprozesse vom Partialdruck des Olefins beeinflußt wird, wahrscheinlich gemäß einem Schema, das jenem ähnelt, das in dem den Einfluß des Aluminiumtriäthyls auf die Molekulargewichte behandelnden Abschnitt erläutert worden ist.

Einfluß der Temperatur auf die einzelnen Abbruchsprozesse

Bei Verminderung der Temperatur unterhalb von 70° C stellt man eine geringe Zunahme des Molekulargewichts der erhaltenen Polymeren fest (Fig. 17). Man kann daher annehmen, daß die Aktivierungsenergie des wichtigsten, vom Aluminiumtriäthyl und vom festen Katalysator unabhängigen Abbruchsprozesses, d. h. die Kettenübertragung mit dem Monomeren, praktisch gleich der Aktivierungsenergie E_p des Wachstumsprozesses der Polymerenketten ist. Wenn man annehmen könnte, daß die Zahl der aktiveren Ketten unabhängig von der Temperatur sei, und wenn man für die Reaktionsgeschwindigkeit des Gesamtprozesses den Ausdruck

$$v = k_p C^* m = e^{-E_p/RT} C^* m$$

einsetzt, so wäre E_p gleich 11500 ± 500 cal/Mol.

Auf die gleiche Weise läßt der Vergleich zwischen den in Figur 17 wiedergegebenen Daten, die bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden, erkennen, daß in dem von uns untersuchten experimentellen Bereich auch die Aktivierungsenergien der Abbruchsprozesse, an denen das Aluminiumtriäthyl und das Titantrichlorid teilnehmen, von der Aktivierungsenergie des Wachstumsprozesses der Polymerenketten nicht sehr verschieden sind.

Beziehung zwischen den Wachstums- und den Abbruchsprozessen der verschiedenen Stereoisomeren

Der von uns untersuchte Polymerisationsprozeß liefert eine vorwiegend isotaktische (85–91 % des Gesamtpolymeren) und eine amorphe (9–15 %) Polymerenfraktion. Die prozentualen Anteile der beiden bei jeder Probe getrennten Fraktionen von Stereoisomeren werden von den verschiedenen, untersuchten Variablen nur wenig beeinflußt. Man muß daher annehmen, daß die Wachstums- und Abbruchsprozesse der verschiedenen Stereoisomeren zum gleichen chemischen Typ gehören.

Die Molekulargewichte der amorphen Polymerfraktionen liegen z. B. bei 70° C zwischen 10000 und 35000. Wir haben jedoch beobachtet, daß diese im gleichen Sinne variieren wie die zu der isotaktischen Fraktion gehörenden, deren Molekulargewichte unter den gleichen Polymerisationsbedingungen entsprechend zwischen 100000 und 320000 liegen. Man kann infolgedessen annehmen, daß die für das isotaktische Polymere festgestellten Abbruchsprozesse auch für die Abbruchsreaktion des ataktischen Polymeren von Bedeutung sind. Man kann jedoch, in Anbetracht des Unterschiedes der Molekulargewichte der beiden stereoisomeren Fraktionen, feststellen, daß die Verhältnisse zwischen der Geschwindigkeitskonstanten des Wachstumsschrittes und der Konstanten der Abbruchsprozesse für die aktiven Zentren, die zur Bildung von isotaktischen Polymeren führen, Werte annehmen, die verschieden sind von denen, die zur Bildung von ataktischen Polymeren führen.

Die Konstanz der Molekulargewichte des vorwiegend isotaktischen Polymeren, das man bei 70° C schon nach zehn Minuten Polymerisation erhält, beweist, daß die Geschwindigkeit des Wachstumsprozesses der Polymerenketten ziemlich hoch ist. Man kann annehmen, daß die mittlere Dauer des Wachstums einer jeden Kette unter unseren Polymerisationsbedingungen unterhalb der Größenordnung von Minuten liegt.

Schlußfolgerungen

Die Kinetik der Polymerisation des Propylens zu isotaktischen Polymeren in Gegenwart von Aluminiumtriäthyl und eines festen, stereospezifischen Katalysator-Bestandteils, wie kristallines Titantrichlorid, hat die in einer früheren Arbeit über die Kinetik des Gesamt-Polymerisationsprozesses beobachteten Ergebnisse bestätigt:

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im Polymerisationsgebiet konstanter Aktivität und im untersuchten Experimentalbereich:

proportional der im Reaktionssystem vorhandenen Menge an festem Katalysator-Bestandteil (Titantrichlorid),

unabhängig von der Konzentration an Aluminiumtriäthyl,

unabhängig vom Grammatomverhältnis Aluminium/Titan.

proportional dem Partialdruck des Olefins.

Die Aktivierungsenergie, die mittels der Reaktionsgeschwindigkeit im Polymerisationsbereich konstanter Aktivität für gleiche Olefinkonzentrationen gemessen wurde, ergab sich zu 11500 ± 500 cal/Mol.

Der bedeutendste Kettenabbruchsprozeß bei Temperaturen unterhalb von 80° C, bei Drucken oberhalb des Atmosphärendrucks und bei Aluminiumtriäthyl-Konzentrationen bzw. Titantrichlorid-Mengen nicht unterhalb der normalerweise angewandten Grenzen ist ein Prozeß erster Ordnung bezüglich des Monomeren, der als ein direkter Kettenübertragungsprozeß mit dem Monomeren oder mit anderen, kinetisch gleichwertigen Schemata interpretiert werden kann. Neben diesem Prozeß stellten wir allerdings andere, weniger wichtige Abbruchprozesse fest. Diese sind:

Ein vom Monomeren und von den anderen Variablen (mit Ausnahme der Temperatur) unabhängiger Abbruchsprozeß, den wir als einen Spontanabbruchsprozeß der Polymerenketten zu aktivem Hydrid interpretieren, und der bei Temperaturen unterhalb von 80° C nur dann beobachtbar ist, wenn man bei sehr niedrigen Propylen-Partialdrucken arbeitet.

Ein Abbruchsprozeß, der von der Konzentration an disoziiertem Aluminiumtriäthyl, das im Reaktionssystem vorliegt, beeinflußt wird.

Ein Abbruchsprozeß, der von der Menge an angewandter Titanverbindung beeinflußt wird.

Die Schwierigkeit, chemisch reines, völlig kristallisiertes Titantrichlorid zu erhalten, erlaubt es nicht, die beiden letzteren Abbruchsprozesse, und insbesondere den von der in das Reaktionssystem eingeführten Menge an Titanverbindung abhängigen, tiefergehend zu untersuchen. Sie üben jedoch keinen Einfluß auf die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit aus.

Die Geschwindigkeitskonstante aller Abbruchsprozesse, insbesondere der der Kettenübertragung mit dem Monomeren, mit Ausnahme sicherlich des Abbruchsprozesses zu aktivem Hydrid, werden von der Temperatur etwa in der gleichen Weise beeinflußt wie die Geschwindigkeitskonstante des Wachstumsprozesses.

Das bei dieser Polymerisation erhaltene Rohpolymere enthält hauptsächlich isotaktisches kristallisierbares Stereoisomeres neben einer kleinen Fraktion (9–15 %) von amorphen Stereoisomeren. Bei Prüfung des Verhaltens dieser beiden Fraktionen bei Variation der verschiedenen untersuchten Variablen gelangt man zu der Annahme, daß das kinetische Verhalten der Wachstumsprozesse der verschiedenen Stereosiomeren praktisch in beiden Fällen große Ähnlichkeit aufweist, unabhängig von den sterischen Phänomenen. Die Entstehung der verschiedenen Stereoisomeren scheint gleichartigen allgemeinen kinetischen Mechanismen zu folgen; doch ist die Bildung der ataktischen Polymeren durch höhere Verhältniszahlen zwischen Abbruchs- und Wachstumsgeschwindigkeit gekennzeichnet.

Die Unabhängigkeit der Molekulargewichte von der Polymerisationsdauer läßt schließlich annehmen, daß die Dauer der wachsenden Polymerenketten unter den angewandten Polymerisationsbedingungen, bei Temperaturen von etwa 70° C, unterhalb der Größenordnung von Minuten liegt.