

629

423

SONDERDRUCK

aus der

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
ZEITSCHRIFT FÜR POLYMERE

Band 182, Heft 1-2, Seite 50-60 (1962)

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag · Darmstadt

Aus dem Istituto di Chimica Industriale del Politecnico Milano (Italien)

Stereospezifische alternierende Copolymerisation von Äthylen mit Buten-2

Von G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti und F. Ciampelli

Mit 7 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 23. Dezember 1961)

Einführung

An unserem Institut sind in den letzten Jahren verschiedene Forschungsarbeiten über die Darstellung von alternierten Copolymeren durchgeführt worden (1). Von besonderem

Interesse sind dabei die kristallinen alternierten Copolymeren, die durch Polyaddition von Äthylen mit Olefinen mit innenständiger Doppelbindung gewonnen wurden.

In einer kürzlich erschienenen vorläufigen

Mitteilung (2) und anlässlich des IUPAC-Kongresses in Montreal (3) haben wir zum ersten Mal die mit anionisch-koordinativem Mechanismus ablaufende Copolymerisation eines Olefins mit innenständiger Doppelbindung (Buten-2) mit Äthylen beschrieben.

Wir wollen nun hier den zur Herstellung dieser Copolymeren beschrittenen Weg und die zur Aufklärung ihrer Struktur durchgeführten Untersuchungen genauer beschreiben.

Aus der Literatur sind die großen Schwierigkeiten der Herstellung von Hochpolymeren von Olefinen mit innenständiger Doppelbindung bekannt. Im allgemeinen sind Olefine, wie Buten-2, Propenylbenzol, Stilben und deren Homologen, entweder nicht befähigt, Polymere zu bilden oder sie liefern bestenfalls niedermolekulare Produkte, die im Fall von aliphatischen Monomeren meist ölige Konsistenz besitzen (4).

So kennt man z. B. keine hochmolekularen Homopolymeren des Buten-2 (β -Buten), sondern lediglich ölige Polymerisationsprodukte mit niedrigem Molekulargewicht. Diese Öle sind meist keine echten Homopolymeren des β -Butens. Die hohen Temperaturen, bei denen diese Polymerisationen durchgeführt werden (z. B. 300 °C), oder die Anwesenheit von sauren Katalysatoren (AlCl_3 , H_3PO_4) begünstigen nämlich die Isomerisation des β -Butens zu α -Buten und zu Isobutylen, wie bereits *Ipatieff* (5) und *Farkas* (6) gezeigt haben. Die öligen Polymerisationsprodukte, die man unter diesen Bedingungen erhält, bestehen daher wohl meist aus Copolymeren dieser Monomeren (7).

Auch mittels Katalysatorsystemen, die über einen anionisch-koordinativen Mechanismus wirken und die bei der Polymerisation der α -Olefine aktiv sind, war es bisher nicht möglich gewesen, hochmolekulare Homopolymere oder Copolymere von Olefinen mit innenständiger Doppelbindung zu gewinnen.

Copolymerisations-Bedingungen

Die großen Schwierigkeiten der Polymerisation von Olefinen mit innenständiger Doppelbindung können auf zwei verschiedene Weisen erklärt werden:

1. Der durch die interne Lage bedingte Gleichgewichtszustand der Doppelbindungselektronen erschwert deren Polarisierung und inhibiert dadurch die Polymerisation, speziell bei ionischem Ablauf.

2. Das Vorliegen von voluminösen Substituenten an beiden Kohlenstoffatomen der

Doppelbindung erschwert die Polymerisation infolge sterischer Hinderung.

Die Untersuchungen über die Copolymerisation des Äthylens mit α -Olefinen, und insbesondere die Tatsache, daß dabei das Buten-1 eine viel geringere Reaktivität zeigt als das Propylen, haben gezeigt, daß Faktoren sterischer Natur die Reaktivität der Monomeren bei anionisch-koordinativem Polymerisationsmechanismus stark beeinflussen können.

Von der Vermutung ausgehend, daß die Schwierigkeiten der Polymerisation der Olefine mit innenständiger Doppelbindung vor allem durch sterische Hinderung bedingt seien, nahmen wir an, daß die Einführung von Äthyleneinheiten, deren Kohlenstoffatome ja keine voluminösen Gruppen gebunden tragen, in die wachsende Polymerenkette zur Überwindung der besagten Schwierigkeiten hätte führen können. Wir haben daher die Copolymerisation des Buten-2 mit Äthylen untersucht.

Da wir die Reaktionsfähigkeit einer Verbindung wie Buten-2 in jedem Fall als gering erachteten und da wir andererseits die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit des Äthylens mit Katalysatoren vom anionisch-koordinativen Typ kannten, haben wir Reaktionsbedingungen gewählt, die ständig eine hohe Buten-2-Konzentration und eine sehr niedrige Äthylenkonzentration in der flüssigen Phase gewährleisteten. Um ein Copolymeres von konstanter Zusammensetzung zu erhalten, waren wir außerdem bestrebt, ein möglichst konstantes Buten-2/Äthylenverhältnis während der Polymerisation aufrecht zu erhalten.

Unter den verschiedenen, aus Verbindungen von Zwischenschalenelementen und metallorganischen Verbindungen bestehenden Katalysatorsystemen mit anionisch-koordinativem Polymerisationsmechanismus, die wir in Erwägung gezogen haben, haben wir denjenigen den Vorzug gegeben, die sich besonders für die Random-Copolymerisation des Äthylens mit Propylen eignen (8) und die keine oder nur sehr geringe Stereospezifität bei der Homopolymerisation der α -Olefine zeigen. Diese Katalysatorsysteme sind dadurch gekennzeichnet, daß sie entweder kolloidal verteilt sind oder daß sie in der flüssigen Polymerisationsphase gelöst vorliegen.

Es war anzunehmen, daß die Anwesenheit einer kristallinen heterogenen Phase im Katalysatorsystem (z. B. die typischen stereospezifischen Katalysatoren der Poly-

merisation der α -Olefine) viel leichter eine Polarisation der innenständigen Doppelbindung hervorgerufen hätte, doch sind solche Systeme andererseits empfindlicher gegenüber sterischen Faktoren. Aus diesem Grund schienen uns die hochdispersen Katalysatorsysteme angebrachter zu sein.

Wir haben einige Serien von Copolymerisationsproben unter Verwendung der folgenden Katalysatorsysteme durchgeführt:

1. Katalysator mit kolloider Verteilung im Copolymerisationsmedium, hergestellt aus Vanadium-tetrachlorid und Aluminium-tri-n-hexyl.

2. Im Copolymerisationsmedium gelöster Katalysator, hergestellt aus Vanadium-triacetylacetonat und Aluminium-diäthylmonochlorid.

Die Proben sind bei -30°C durchgeführt worden, da bei dieser Temperatur die genannten Katalysatoren während langer Zeiten eine hohe Polymerisationsaktivität für Äthylen beibehalten. Die Anwendung einer tiefen Polymerisationstemperatur war auch angezeigt, um Verluste von Buten-2 durch Verdampfen zu verhindern, ohne hohe Drucke anwenden zu müssen. (Apparative Einzelheiten und die Arbeitsbedingungen sind im experimentellen Teil angegeben.)

Ergebnisse der Copolymerisations-Proben

Die Proben sind unter Variation der folgenden Parameter durchgeführt worden:

- Katalysatortyp ($\text{Al}(\text{hexyl})_3\text{-VCl}_4$ oder $\text{Al}(\text{äthyl})_2\text{Cl-V}(\text{acetyl-acetonat})_3$);
- β -Buten-Isomeres (cis oder trans);
- Äthylen-Partialdruck, wobei der Molenbruch an Buten-2 und der des Äthylens in der flüssigen Phase annähernd konstant gehalten wurden.

Bei allen so durchgeführten Proben haben wir Polymere isoliert, die sich auf Grund von radiochemischen und IR-Analysen als Copolymere des Buten-2 mit Äthylen erwiesen haben.

Bei der radiochemischen Analyse wurde zur Bestimmung der Zusammensetzung des Copolymeren mit ^{14}C markiertes Äthylen benutzt (siehe experimentellen Teil).

Die IR-Methode beruht auf der Bestimmung der Extinktion der durch die Methylgruppen hervorgerufenen Absorptionsbande bei $7,25\ \mu$. Auf Grund des Fehlens der Bande bei $12,95\ \mu$ (die für die in den Polymeren des Buten-1 vorhandenen Äthylgruppen charakteristisch ist) und auf Grund der Tatsache, daß Homopolymere des Äthy-

lens, die mit den gleichen Katalysatoren hergestellt wurden, keine merkliche Absorption in den für die Methylgruppen charakteristischen Lagen zeigen, kann man die Anwesenheit von Buten-1-Einheiten und von nennenswerten Mengen an Äthylen-Verzweigungen im Copolymeren ausschließen und daher die gesamte Absorption im Gebiet von $7,25\ \mu$ den aus den Buten-2-Einheiten stammenden Methylgruppen zuschreiben.

Die beiden Methoden liefern gut übereinstimmende Werte. Zwecks Ausgleichung kleiner, wahrscheinlich durch Verunreinigungen hervorgerufener Unterschiede wurden für die folgenden Auswertungen Mittelwerte der beiden experimentellen Ergebnisse benutzt.

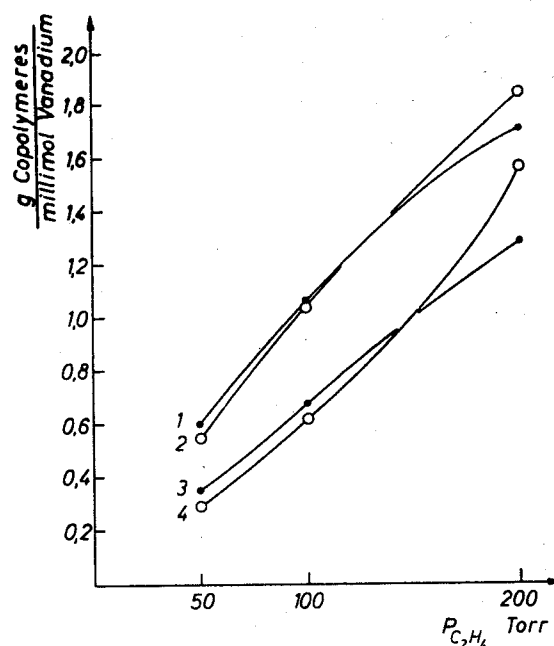


Abb. 1. Menge an Äthylen-Buten-2-Copolymeren in Funktion des C_2H_4 -Druckes. Temperatur: -30°C , Dauer: 500 min, monomeres Buten: 10 g. - (1) = cis-Buten-2; 9 mmol $\text{Al}(\text{hexyl})_3$ + 3,6 mmol VCl_4 - (2) = cis-Buten-2; 18 mmol $\text{Al}(\text{äthyl})_2\text{Cl}$ + 3,6 mmol $\text{V}(\text{acetylacetonat})_3$ - (3) = trans-Buten-2; 9 mmol $\text{Al}(\text{hexyl})_3$ + 3,6 mmol VCl_4 - (4) = trans-Buten-2; 18 mmol $\text{Al}(\text{äthyl})_2\text{Cl}$ + 3,6 mmol $\text{V}(\text{acetylacetonat})_3$

Die Kurven, die die in einer festgelegten Zeit erhaltenen Mengen an Copolymeren in Funktion des Äthylen-Partialdruckes darstellen, sind in Abb. 1 wiedergegeben. Die Buten-2-Konzentration kann dabei als praktisch konstant betrachtet werden. Diese Kurven erlauben die folgenden Aussagen zu machen:

- Die Menge an Copolymeren, die man in einer festgelegten Zeit erhält, nimmt bei sonst gleichen Bedingungen mit dem Anwachsen des Äthylen-Partialdruckes zu.

b) Die Menge an Copolymeren hängt, bei gleicher Polymerisationsdauer und gleichem Äthylen-Partialdruck von der sterischen Konfiguration des angewandten Buten-2-Isomeren (cis oder trans) ab. Die Copolymerisation mit cis-Buten-2 verläuft mit höherer Geschwindigkeit als die mit trans-Buten-2.

c) In dem untersuchten, relativ engen Bereich von Äthylen-Partialdrücken scheint der Katalysatortyp (zumindest was die beiden untersuchten Typen anbelangt) keinen wesentlichen Einfluß auf die Menge an erzeugtem Copolymeren zu haben.

Wenn man die Variation des Prozentgehaltes an Buten-2 in den Copolymeren in Funktion des Äthylen-Partialdruckes veranschaulicht (Abb. 2), so kann man die folgenden Feststellungen machen:

a) Das Copolymere ist um so reicher an Buten-2, je niedriger der angewandte Äthylen-Partialdruck ist, d. h. je höher das Molverhältnis Buten-2/Äthylen in der flüssigen Phase ist.

b) Bei gleichem Äthylen-Partialdruck sind die mit cis-Buten-2 erhaltenen Copolymeren reicher an Butan als die mit dem trans-Isomeren gewonnenen.

c) Bei gleichem Äthylen-Partialdruck sind die mit dem Katalysatorsystem $\text{Al}(\text{hexyl})_3\text{-VCl}_4$ erhaltenen Copolymeren reicher an Buten als die mit dem System $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl-V}(\text{acetylacetonat})_3$ erhaltenen.

d) Die Kurven, die den Buten-2-Gehalt wiedergeben, zeigen die Neigung, sich bei abnehmendem Äthylen-Partialdruck asymptotisch einer Grenzzusammensetzung zu nähern, die einem Molverhältnis $\text{C}_4\text{H}_8/\text{C}_2\text{H}_4$ gleich eins im Copolymeren entspricht.

Die in einer festgelegten Zeit copolymerisierte Äthylenmenge hängt, bei Gleichheit anderer Bedingungen, nicht vom eingesetzten Buten-2-Isomeren ab, wie sich aus Abb. 3 ergibt. Sie ist dagegen vom angewandten Katalysatorsystem abhängig. Man stellt fest, daß im Fall der hier beschriebenen Copolymerisation das Äthylen in Gegenwart eines homogenen Katalysatorsystems eine größere Reaktivität zeigt.

Fraktionierung der Äthylen-Buten-2-Copolymeren und Isolierung von kristallinen alternierten Copolymeren

Wir haben festgestellt, daß die Zusammensetzung der Rohcopolymeren bei abnehmendem Äthylen-Partialdruck einer Grenzzusammensetzung zustrebt, die einem Molverhältnis Buten-2/Äthylen = 1 entspricht.

Wir haben weiterhin gesehen, daß die von uns verwendeten Katalysatorsysteme unter den von uns angewandten Experimentalbedingungen keine Homopolymeren des Buten-2, nicht einmal solche mit niedrigem Molekulargewicht liefern. Auch in den hier beschriebenen Copolymeren dürften daher keine direkten Verknüpfungen von zwei oder mehr Buten-2-Einheiten vorhanden sein.

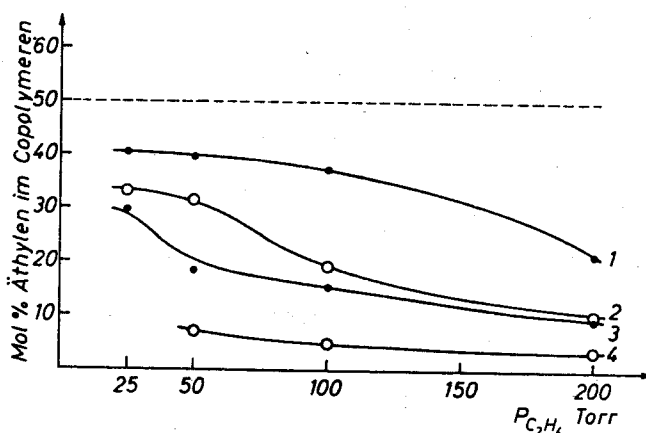


Abb. 2. Äthylengehalt des Copolymeren in Funktion des C_2H_4 -Druckes (Bedingungen und [1]-(4) wie in Abb. 1)

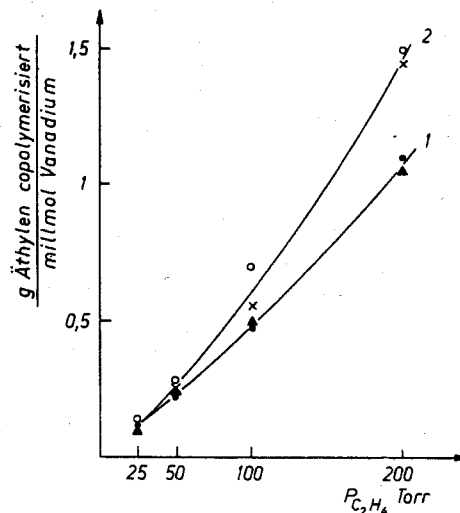


Abb. 3. Copolymerisierte Äthylenmenge in Funktion des C_2H_4 -Druckes (Bedingungen wie in Abb. 1) -

- (1) $\left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ cis-Buten-2} \\ \blacktriangle \text{ trans-Buten-2} \end{array} \right\}$ Katalysator $\text{Al}(\text{hexyl})_3 + \text{VCl}_4$
 (2) $\left\{ \begin{array}{l} \circ \text{ cis-Buten-2} \\ \times \text{ trans-Buten-2} \end{array} \right\}$ Katalysator $\text{Al}(\text{äthyl})_2\text{Cl} + \text{V}(\text{acetylacetonat})_3$

Man konnte daher annehmen, daß die besagte Grenzzusammensetzung der Äthylen-Buten-2-Copolymeren einem regelmäßig alternierten Copolymeren entsprechen würde.

Diese Hypothese wurde durch die Tatsache bestärkt, daß einige der Rohcopolymeren mit hohem Buten-2-Gehalt, insbesondere diejenigen, die aus cis-Buten-2 mit dem

Katalysatorsystem $\text{Al}(\text{hexyl})_3\text{-VCl}_4$ hergestellt worden waren, bei der Röntgenuntersuchung neben Kristallinitätsbanden, die für Polyäthylen typisch sind, noch einen anderen Typ von Kristallinität zeigten, der bisher unbekannt war.

Um die Zusammensetzung und die Struktur der Copolymeren besser kennen zu lernen und um aus ihnen jene Fraktion zu isolieren, die durch diesen neuen Typ von Kristallinität charakterisiert ist, haben wir die Rohcopolymeren durch aufeinanderfolgende Extraktionen mit siedenden Lösungsmitteln mit steigendem Siedepunkt gemäß einer bereits beschriebenen Technik (9) extrahiert. Wir haben so die Roh-Copolymeren in die folgenden Fraktionen aufgetrennt:

- Ätherextrakt
- n-Hexanextrakt
- n-Heptanextrakt
- Extraktionsrückstand.

In der folgenden Tabelle 1 werden die bei dieser Art von Fraktionierung erhaltenen Ergebnisse wiedergegeben. Es werden dabei die Ergebnisse der Fraktionierung an vier typischen Rohcopolymeren, die bei gleichem Äthylen-Partialdruck erhalten worden waren, beispielshalber verglichen.

Aus den Ergebnissen der Tabelle 1 und aus anderen, die an bei verschiedenen Äthylen-Partialdrucken gewonnenen Copolymeren erhalten wurden, lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

Die Extraktionsrückstände und die n-Heptanextrakte bestehen aus äthylenreichen hochmolekularen Äthylen-Buten-2-Copolymeren. Während die Extraktionsrückstände

im allgemeinen 2 bis 5 Mol% an Buten-2 enthalten, liegen die entsprechenden Werte für die n-Heptanextrakte zwischen 5 und 15 Mol%. Alle diese Fraktionen zeigen Kristallinität vom Polyäthylen-Typ und besitzen eine Schmelztemperatur, die niedriger liegt als die der reinen linearen Polyäthylene, was auf Grund der Random-Verteilung der Buten-2-Einheiten in der Copolymerenkette voraussehbar war. Mit steigendem Buten-2-Gehalt findet man im allgemeinen eine Abnahme des Kristallinitätsgrades und der spezifischen Viskosität. Die prozentualen Anteile dieser beiden Fraktionen steigen mit zunehmendem Äthylen-Partialdruck sowie beim Übergang vom cis- zum trans-Isomeren und, im allgemeinen, wenn man das lösliche an Stelle des kolloiden Katalysatorsystems verwendet.

Die n-Hexan- und die Ätherextrakte besitzen Zusammensetzungen und Eigenschaften, die sich ganz erheblich unterscheiden von denen der anderen beschriebenen Fraktionen. Viele dieser Extrakte besitzen nämlich einen Buten-2-Gehalt, der sehr nahe bei 50 Mol-% liegt. Dies gilt insbesondere für die Polymeren, die aus Äthylen und cis-Buten-2 mittels des Katalysatorsystems $\text{Al}(\text{hexyl})_3\text{-VCl}_4$ erhalten wurden. Diese Roh-Copolymeren liefern, bei allen Proben, die im Gebiet von Äthylen-Partialdrucken von 25 bis 200 Torr durchgeführt worden sind, Äther- und n-Hexanextrakte, deren Buten-2-Gehalt annähernd 50 Mol-% beträgt. Die Viskositätsmessungen lassen erkennen, daß mit der Erhöhung des Buten-2-Gehaltes dieser Fraktionen eine weitere Abnahme des Molekular-

Tabelle 1

Vergleich der Ergebnisse der Fraktionierung von 4 typischen Äthylen-Buten-2-Copolymeren (Copolymerisationsbedingungen: -30°C ; Dauer 500'; $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 50$ Torr)

Katalysatorsystem		Mol $\text{Al}(\text{hexyl})_3 = 2,5$ Mol VCl_4		Mol $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} = 5$ Mol $\text{V}(\text{acetylacetonat})_3$	
		cis-Buten-2	trans-Buten-2	cis-Buten-2	trans-Buten-2
Äther- Extrakt	Buten-2-Isomeres				
	Gew.-% des Gesamtpolymeren	39,3	49,5	81,5	8,6
	$[\eta]^*$	0,17	0,17	0,41	n. b.
	Mol.-% Buten-2	47	48	47	26
n-Hexan- Extrakt	Gew.-% des Gesamtpolymeren	42,3	6,4	5,5	8,4
	$[\eta]^*$	0,43	0,53	0,83	0,78
	Mol.-% Buten-2	48	14	27	14
n-Heptan- Extrakt	Gew.-% des Gesamtpolymeren	8,8	19,5	12,3	68,6
	$[\eta]^*$	1,19	0,65	1,48	0,98
	Mol.-% Buten-2	16	10	11	7
Extraktions- Rückstand	Gew.-% des Gesamtpolymeren	9,7	24,6	0,7	14,5
	$[\eta]^*$	4,7	2,2	n. b.	n. b.
	Mol.-% Buten-2	2,5	1,6	n. b.	1,5

* $[\eta]$ Bestimmt in Tetralin bei 135°C .

gewichts der Copolymeren verbunden ist. Die niedrigsten Viskositäten findet man in den Ätherextrakten.

Diese Abnahme des Molekulargewichts bei Zunahme des Buten-2-Gehalts der Fraktionen kann einem größeren Wert des Verhältnisses zwischen Kettenübertragungsgeschwindigkeit und Wachstumsgeschwindigkeit der Polymerketten zugeschrieben werden, wenn die letzte in die Kette eingetretene Monomereinheit Buten-2 ist. Die statistische Wahrscheinlichkeit des Kettenabbruchs wird folglich bei Buten-2-reichen Copolymeren besonders hoch sein.

Ein analoges Verhalten war schon bei der Copolymerisation des Äthylens mit α -Olefinen beobachtet worden und kann der größeren Beweglichkeit des an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms zugeschrieben werden, da durch diese größere Beweglichkeit die Kettenübertragungsprozesse begünstigt werden (10).

Röntgenographische Untersuchungen

Das mit Geigerzähler registrierte Röntgenbeugungsspektrum der in siedendem *n*-Hexan löslichen und in siedendem Äther unlöslichen Fraktion des mit $\text{Al}(\text{hexyl})_3\text{-VCl}_4$ als Katalysator hergestellten Äthylen-cis-Buten-2-Copolymeren ist in Abb. 4 wiedergegeben. Diese Fraktion stellt 45 Gew.-% eines Rohcopolymeren dar, das in Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels hergestellt wurde. Die hauptsächlichsten Banden dieses Spektrums findet man bei Einfallswinkeln

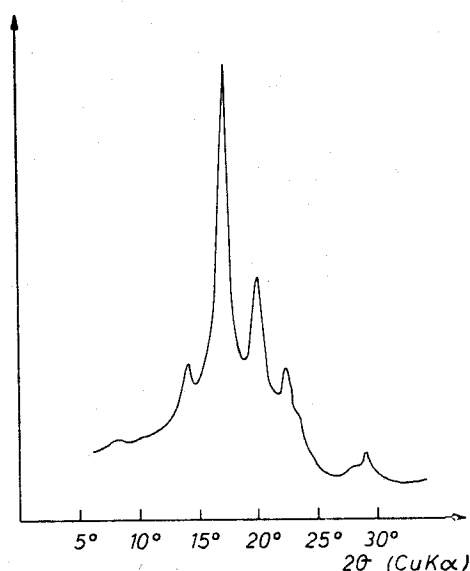


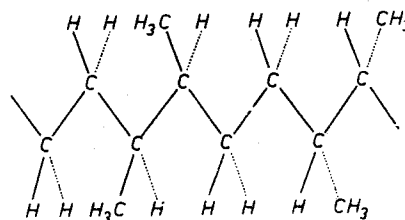
Abb. 4. Mit Geigerzähler registriertes Röntgenbeugungsspektrum des alternierten Äthylen-cis-Buten-2-Copolymeren

2 θ ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) von $14,1^\circ$; $17,2^\circ$; $20,0^\circ$; $22,4^\circ$ und $29,0^\circ$. In diesem Spektrum finden sich keine Kristallinitätsbanden, die für Polyäthylen charakteristisch sind. Die beobachteten Banden können jedoch ebenfalls nicht einem hypothetischen Poly-Buten-2 zugeschrieben werden. Dies letztere entspräche dem Polyäthyliden, dessen disyndiotaktische Form von *Nasini* (11) durch Polymerisation von Diazoäthan synthetisiert und dessen Struktur in unserem Institut untersucht worden ist.

Der Kristallinitätsgrad steigt um so mehr an, je mehr sich die Zusammensetzung der Copolymerenfraktion dem äquimolekularen Wert nähert. Dies scheint zunächst im Widerspruch mit dem zu stehen, was die bisher bekannten Copolymeren der aliphatischen Olefine mit Random-Verteilung der Monomereinheiten gezeigt haben, da bei diesen ein äquimolekulares Zusammensetzungsverhältnis von zwei Monomeren in einem Copolymeren normalerweise durch völlig amorphe Copolymere gekennzeichnet ist.

Nur das Vorliegen eines regelmäßig alternierten Copolymeren mit sterisch regelmäßigem Aufbau kann in unserem Falle die von uns beobachtete Kristallinität der Äthylen-cis-Buten-2-Copolymeren erklären.

Die Röntgenbeugungs-Untersuchungen an gestreckten Fasern hat diese Annahme bestätigt. Sie hat gezeigt, daß hier ein regelmäßig alterniertes Copolymeres mit sterisch regelmäßigem Bau vorliegt. Es besitzt threo-disyndiotaktische Struktur mit einer Identitätsperiode von 9,1 Å. Die auf die Zeichenebene ausgebreitete gedachte Polymerenkette zeigt das folgende Bild:



Die Überlegungen, die die Zuordnung dieser Struktur gestattet haben, sind anlässlich des IUPAC-Kongresses in Montreal (3) bereits kurz diskutiert worden und werden demnächst in ausführlicher Darlegung veröffentlicht werden. Das hier beschriebene Copolymeres wäre identisch mit einem hypothetischen, sterisch regelmäßig gebauten threo-disyndiotaktischen Polypropylen mit Kopf-Kopf-Schwanz-Schwanz-Verknüpfung.

Zur Darstellung dieser regelmäßig alternierten kristallinen (und daher sterisch regelmäßig gebauten) Copolymeren des Äthylens mit Buten-2 sind vor allem zwei Faktoren notwendig: Die Verwendung von cis-Buten-2 und eines heterogenen, eine feste Phase enthaltenden Katalysatorsystems, auch wenn dieses kolloidal verteilt ist.

Die Verwendung von trans-Buten-2 kann ebenfalls zur Bildung von alternierten Copolymeren führen (s. Tabelle 1), doch haben sich diese bisher noch in keinem Fall als kristallin erwiesen, was auf das Vorliegen ataktischer Strukturen hindeutet.

Auch die Anwesenheit eines heterogenen Katalysators scheint von grundlegender Bedeutung für das Entstehen eines kristallinen alternierten Copolymeren Äthylen-cis-Buten-2 zu sein. Stellt man solche Copolymeren nämlich mittels eines löslichen Katalysatorsystems dar ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl-V}(\text{acetylacetonat})_3$), so erhält man zwar auch Copolymeren-Fractionen mit der Zusammensetzung eines alternierten Copolymeren, doch sind diese im allgemeinen entweder völlig amorph oder sie zeigen nur eine sehr schwache Kristallinität von dem in Abb. 4 wiedergegebenen Typ.

Es dürfte von Interesse sein, die hier dargelegten Ergebnisse mit denen zu vergleichen, die man bei der Homopolymerisation des Propylens mit den genannten Katalysatorsystemen erhält. Die genannten heterogenen, kolloidal verteilten Katalysatoren liefern nur amorphes Polypropylen, während die genannten löslichen Katalysatoren Polypropylene mit syndiotaktischer Struktur liefern.

Die in siedendem Äther löslichen Fraktionen der mittels heterogener Katalysatoren erhaltenen Äthylen-cis-Buten-2-Copolymeren bestehen ebenfalls aus regelmäßig alterniertem Copolymerem. Sie zeigen stets eine Kristallinität von dem in Abb. 4 gezeigten Typ, doch ist ihr Kristallinitätsgrad wesentlich geringer als im Fall der Copolymeren der n-Hexanextrakte. Sie bestehen wahrscheinlich aus einem Gemisch von ataktischem und disyndiotaktischem Copolymerem mit niedrigem Molekulargewicht oder aus Makromolekeln mit geringer sterischer Reinheit, d. h. aus kurzen Abschnitten mit disyndiotaktischer Struktur.

Ultrarot-Untersuchungen

Zwecks Bestätigung der chemischen Struktur, die wir dem oben beschriebenen kristallinen alternierten Copolymeren des Äthylens mit cis-Buten-2 zugeschrieben haben, haben

wir die Ultrarot-Absorptionsspektren dieses Polymeren untersucht.

In Abb. 5 ist der mit Calciumfluorid-Optik erhaltene Spektralbereich zwischen 3,2 und 3,7 μ , der den C-H-Valenzschwingungen entspricht, wiedergegeben. Man beobachtet das Vorliegen der für die Methyl- (Buten-2-Einheiten) und für die Methylengruppen (Äthyleneinheiten) charakteristischen Banden bei 3,38 bzw. 3,48 μ sowie bei 3,42 bzw. 3,50 μ . Die vergleichbar großen Intensitäten der Bandenpaare bei 3,38 und 3,42 μ sowie bei 3,48 und 3,50 μ beweisen das Vorliegen der beiden Gruppen in etwa gleich großer Menge.

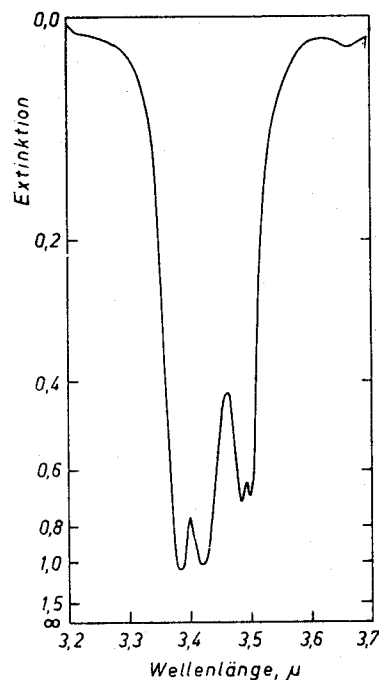


Abb. 5. Gebiet der C-H-Valenzschwingungen im UR-Spektrum des alternierten Äthylen-cis-Buten-2-Copolymeren (CaF_2 -Optik)

Die Methylengruppen verursachen bekanntlich auch Absorptionsbanden im Gebiet von 13–14 μ . Die exakte Lage dieser Banden hängt dabei von der Länge der Methyleneinheiten ab (12). Sequenzen von zwei Methyleneinheiten entspricht so die Bande bei 13,29 μ . Eine solche Bande, wenn auch mit relativ schwacher Intensität, war bereits in ataktischen Polymeren des Propylens mit sehr unregelmäßiger Struktur beobachtet worden und wird in jenem Fall durch Inversion der normalen Kopf-Schwanz-Verkettung hervorgerufen. Sequenzen von mehr als zwei Methylengruppen rufen dagegen Absorptionen bei höheren Wellenlängen hervor. Die Lage dieser Absorptionen verschiebt sich

progressiv mit Zunahme der Zahl der Methylgruppen in den Sequenzen bis zur Grenze von $13,9 \mu$ hin. In Abb. 6 sieht man, daß die durch Sequenzen von zwei Methylgruppen verursachte Bande eine erhebliche Intensität besitzt, während das durch größere Sequenzen hervorgerufene Maximum nur sehr schwach ausgeprägt ist. Man kann daher

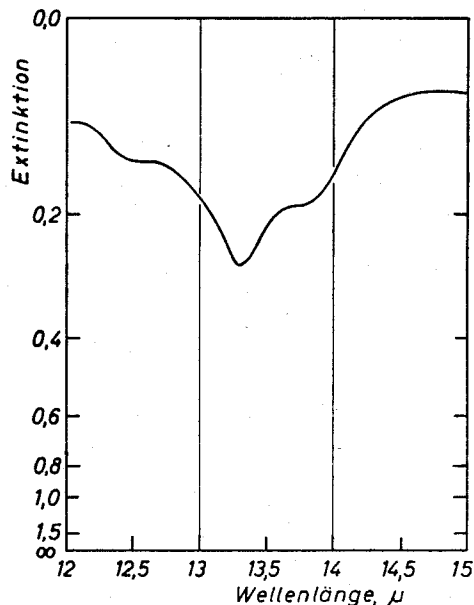


Abb. 6. Gebiet der Methylgruppen-Sequenzen im UR-Spektrum des geschmolzenen alternierten Äthylen-cis-Buten-2-Copolymeren (NaCl-Optik)

feststellen, daß in der untersuchten Copolymerfraktion die Methylgruppen-Sequenzen fast ausschließlich nur ein Äthylenmonomeres enthalten, was die von uns vorgeschlagene Struktur eines alternierten Copolymeren im wesentlichen bestätigt.

Eine weitere Stütze findet die vorgeschlagene Struktur in der Anwesenheit einer anderen für Methylgruppen charakteristischen Absorptionsbande. Wenn die seit-

ständigen Methylgruppen isoliert vorliegen d. h. wenn sie nicht an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, so findet man eine entsprechende Absorptionsbande zwischen $8,63-8,69 \mu$ (z. B. im Polypropylen bei $8,68 \mu$). In der hier untersuchten Polymerenfraktion findet man diese Bande bei höheren Wellenlängen ($8,80 \mu$), was allgemein dann eintritt, wenn zwei an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebundene Methylgruppen vorliegen (12).

Wie bereits gesagt, weist das völlige Fehlen von durch Äthylgruppen hervorgerufenen Absorptionen (bei $12,95 \mu$) darauf hin, daß das Buten-2 keine Isomerisation zu Buten-1 erfahren hat.

Polymere mit sterisch regelmäßiger Struktur zeigen im kristallinen Zustand normalerweise eine Reihe charakteristischer Ultrarot-Absorptionsbanden, neben den normalen Banden, die man auch beim geschmolzenen oder gelösten Polymeren vorfindet. Dies findet man auch im Fall der hier untersuchten kristallinen alternierten Äthylen-cis-Buten-2-Copolymeren. In Abb. 7 werden die Absorptionsspektren dieses Copolymeren im kristallinen und im geschmolzenen Zustand miteinander verglichen.

Wir haben Spektren bei verschiedenen Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 160°C (20° ; 40° ; 60° ; 90° ; 120° ; 160°) untersucht. Da das Copolymer eine niedrige Kristallisationsgeschwindigkeit besitzt, sind die Proben gleich nach ihrer Herstellung nur wenig kristallisiert, und ihr Ultrarotspektrum unterscheidet sich nur wenig von dem des geschmolzenen Polymeren. Es war daher notwendig, die Proben vor der Registrierung des Spektrums jeweils 24–48 Std. lang kristallisieren zu lassen. Man erhält dann ein Spektrum, das sehr reich an scharfen Absorptionsbanden ist, die erst beim Erhitzen

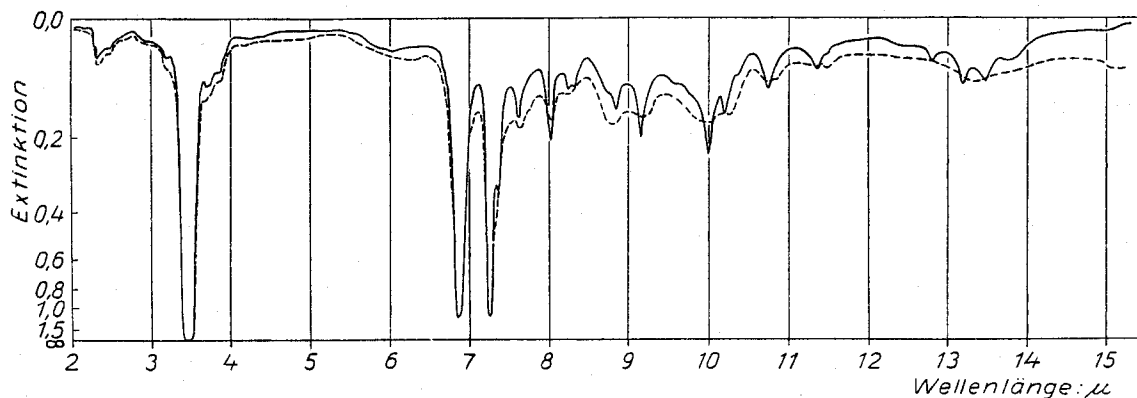


Abb. 7. UR-Spektrum des alternierten Äthylen-cis-Buten-2-Copolymeren (— im kristallinen, - - - - im geschmolzenen Zustand)

verschwinden und die nach erneutem Abkühlen und anschließendem Altern wieder erscheinen.

Die Untersuchung der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Spektren zeigt, daß die auf die kristalline Form des Copolymeren zurückzuführenden Banden beim Übergang von 60° zu 90 °C praktisch verschwinden. Zwischen 90 und 160 °C findet man dann keine weiteren Variationen. Dies steht im Einklang mit einer Schmelztemperatur von 78 bis 80 °C, ein Wert, der bei der Bestimmung mit dem Heizmikroskop gefunden wurde und der auch mittels dilatometrischer Messungen bestätigt werden konnte. Diese Beobachtungen stehen jedoch im Widerspruch mit den Ergebnissen der Röntgenuntersuchungen bei verschiedenen Temperaturen. Auf Grund des Verschwindens der Kristallinitätsbanden im Röntgenspektrum ergab sich nämlich eine Schmelztemperatur von etwa 130 °C.

Das Verschwinden der Kristallinitätsbanden des Ultrarotspektrums unterhalb der Röntgen-Schmelztemperatur ist bereits bei anderen Polymeren beobachtet worden. Im Falle des Poly-1,4-transbutadiens findet man eine analoge Erscheinung, die einer Phasenumwandlung bei 70 °C unterhalb der eigentlichen Schmelztemperatur (145 °C) zugeschrieben wird (13).

Für die kristalline Form charakteristische Ultrarot-Absorptionsbanden sind insbesondere die bei 13,18 μ und bei 13,48 μ , die im geschmolzenen Polymeren zu einer einzigen breiten Bande bei 13,29 μ zusammenfallen. Sie entsprechen den Sequenzen von zwei Methylengruppen. Ähnliches findet man auch beim Polyäthylen und bei langkettigen Paraffinen, bei denen jedoch diese Banden eine etwas verschiedene Lage haben, da sie durch lange Methylen-Sequenzen hervorgerufen werden, deren Bande im geschmolzenen Polymeren bei 13,90 μ liegt.

Andere besonders charakteristische Kristallinitätsbanden liegen bei 12,8 μ (verschwindet völlig oberhalb von 90 °C), bei 11,35 μ , 10,75 μ , 10,20 μ , 10,0 μ und 9,17 μ (sehr scharf im kristallinen Polymeren, aber oberhalb von 90 °C und im geschmolzenen Produkt in sehr breite Banden verwandelt, ohne Verschiebung der Lage des Maximums).

Die Bande bei 8,85 μ , die sich oberhalb 90 °C ebenfalls verbreitert (Maximum bei etwa 8,80 μ), ist den an zwei benachbarte

Kohlenstoffatome gebundenen Methylgruppen zuzuschreiben.

Andere Kristallinitätsbanden liegen bei 8,25 μ und 8,32 μ . Diese verschwinden völlig oberhalb von 90 °C, während die intensiveren Banden bei 8,03 μ und 7,63 μ bei dieser Temperatur nicht völlig verschwinden und auch noch im völlig geschmolzenen Polymeren verbleiben. Auch für viele andere kristalline Polymere (Polypropylen, Poly- α -buten) charakteristisch ist die Bande bei 7,38 μ , die seitlich auf der Methylgruppen-Bande bei 7,25 μ zu liegen kommt. Im Gebiet zwischen 7,25 μ und 2 μ findet man keine weiteren Kristallinitätsbanden, sondern nur starke CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen-Absorptionen.

Eigenschaften des kristallinen alternierten Äthylen-cis-Buten-2-Copolymeren und Schlußbetrachtungen

Das hier beschriebene Copolymer (n-Hexanfraktion des mittels Al(hexyl)₃-VCl₄ gewonnenen alternierten Äthylen-cis-Buten-2-Copolymeren) besitzt eine Dichte von 0,90, während für das entsprechende amorphe Produkt eine solche von 0,87 gefunden wurde. Es ist löslich in Benzol, n-Heptan, Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol. Es ist dagegen unlöslich, auch bei Temperaturen bis zu 60 °C, in niederen aliphatischen Alkoholen, Aceton, Methyläthylketon, Diäthyläther, Dimethylformamid und Eisessig.

Das hier beschriebene kristalline alternierte Copolymer ist identisch mit einem der sechs voraussehbaren Isomeren von Polypropylenen mit sterisch regelmäßiger Struktur:

- Isotaktisch, Kopf-Schwanz-Verknüpfung
- Syndiotaktisch, Kopf-Schwanz-Verknüpfung
- Threo-diisotaktisch, Kopf-Kopf-Schwanz-Schwanz-Verknüpfung
- Erythro-diisotaktisch, Kopf-Kopf-Schwanz-Schwanz-Verknüpfung
- Threo-disyndiotaktisch, Kopf-Kopf-Schwanz-Schwanz-Verknüpfung
- Erythro-disyndiotaktisch, Kopf-Kopf-Schwanz-Schwanz-Verknüpfung

Nur die ersten beiden dieser sechs Isomeren sind bekanntlich auf Grund von Arbeiten aus diesem Institut durch Direktsynthese bisher zugänglich gemacht worden. Direktsynthesen zur Gewinnung der letzteren vier Isomeren sind bisher nicht bekannt geworden. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß es möglich ist, auf indirektem Wege zumindest eine dieser vier Formen zu synthetisieren.

Vom technischen Standpunkt aus gesehen, ist das hier beschriebene kristalline alternierte Copolymer vergleichbar mit dem isotaktischen Poly- α -buten oder mit dem Hochdruck-Polyäthylen. Höher-schmelzende

kristalline alternierte Copolymere von ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind inzwischen in unserem Institut dargestellt worden und werden demnächst Gegenstand einer ausführlichen Beschreibung sein.

Experimenteller Teil

Herstellung von zwei typischen Katalysatorsystemen für die Äthylen-Buten-2-Copolymerisation

a) Katalysatorsystem mit kolloidaler Verteilung

In einem unter Stickstoff stehenden und auf -30°C abgekühlten Rundkolben werden 19 cm^3 trocknes n-Heptan und $0,38\text{ cm}^3$ (3,6 Millimol) frisch destilliertes VCl_4 gegeben. Man hält die Lösung mittels eines Magnetrührers in ständiger Bewegung und läßt langsam $19,0\text{ cm}^3$ einer $0,58$ molaren $\text{Al}(\text{hexyl})_3$ -Lösung in n-Heptan (entsprechend $9,0$ Millimol $\text{Al}(\text{hexyl})_3$) einfließen. Dieses Katalysatorsystem ist sogleich gebrauchsfertig.

b) Lösliches Katalysatorsystem

Auf die gleiche Weise, wie oben beschrieben, stellt man bei -30°C einen Katalysator aus 30 cm^3 trockenem Toluol, $1,0\text{ g}$ Vanadium-triacetylacetonat und $1,8\text{ cm}^3$ ($14,0$ Millimol) $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ her. Das unverdünnte Diäthylaluminium-monochlorid wird dabei langsam unter Rühren zu der Lösung des Acetylacetonats in Toluol gegeben. Auch dieses Katalysatorsystem ist sogleich gebrauchsfertig.

Herstellung eines Äthylen-cis-Buten-2-Copolymeren

In ein unter Stickstoff stehendes und auf -30°C abgekühltes Schüttelgefäß von 200 cm^3 Fassungsvermögen werden 10 g verflüssigtes cis-Buten-2 (Phillips pure grade) eingefüllt. Durch Abhebern unter Stickstoffdruck setzt man anschließend das unter a) beschriebene kolloidal verteilte Katalysatorsystem zu. Man schließt das Gefäß, verbindet es mit einer Stickstoffleitung und montiert es in das Schüttelgefäß, das auf -30°C thermostatisiert ist. Durch Entlüften des Hahns wird der Stickstoffdruck im Innern des Gefäßes auf den äußeren Atmosphärendruck gebracht. Man verbindet nun das Gefäß mit einer Äthylen führenden Leitung, die unter einem Druck von 100 Torr steht, und setzt die Schüttelvorrichtung in Bewegung. Anhand eines Blasenjäblers kann man die durch Copolymerisation verbrauchte Menge an Äthylen verfolgen. Nach 500 Minuten Reaktionszeit gießt man den Inhalt des Reaktionsgefäßes in 500 cm^3 Methanol, das 10 cm^3 konzentrierte Salzsäure enthält. Nach Stehen über Nacht wird das ausgefällte Copolymere abfiltriert, mehrmals mit heißem Methanol gewaschen und im Vakuum zur Trockne gebracht. Man erhält so $3,85\text{ g}$ eines farblosen körnig-plastischen Äthylen-cis-Buten-2-Copolymeren mit $38\text{ Mol.}\%$ ($55\text{ Gew.}\%$) Buten-2-Gehalt. Seine in Tetralin bei 135°C gemessene Intrinsic-Viskosität beträgt $1,44$, seine Schmelztemperatur (Heizmikroskop) $73-78^{\circ}\text{C}$. Es zeigt sowohl die für das alternierte Äthylen-cis-Buten-2-Copolymere als auch die für das Polyäthylen charakteristischen Kristallinitätsbanden im Röntgenspektrum.

Radiochemische Gehaltsbestimmung

Die Bestimmung des Gehaltes an Äthylen-Monomereinheiten im Copolymeren kann, falls zur Herstellung des Copolymeren mit ^{14}C markiertes Äthylen verwendet wurde, die radiochemische Methode verwendet werden. Als Vergleichssubstanz benutzt man ein Polyäthylen,

das mit dem gleichen radioaktiv markierten Äthylen polymerisiert wurde. Zur Analysetechnik vgl. frühere Arbeiten (14).

Ultrarot-Untersuchungen

Die Ultrarot-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Ultrarotspektrophotometer (Modell 221) mit NaCl - oder CaF_2 -Optik registriert. Die Proben wurden durch Schmelzen zwischen NaCl -Scheiben hergestellt, während zur Registrierung bei hohen Temperaturen eine normale Perkin-Elmer-Heizzelle Verwendung fand. Vor der Messung wurden die Proben 24 Std. lang bei der Meßtemperatur gehalten.

Zur Bestimmung des Buten-2-Gehalts im Copolymeren wurde die Absorptionsbande bei $7,25\text{ }\mu$ verwendet, nachdem festgestellt worden war, daß sie nur durch die seitenständigen Methylgruppen der Buten-2-Monomereinheiten hervorgerufen wird. Die Messungen der optischen Dichte wurden an Filmen mit bekannter Schichtdicke oder an CCl_4 -Lösungen vorgenommen. Als Absorptionskoeffizient wurde ein Wert von

$$1,8 \cdot 10^4 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

benutzt.

Zusammenfassung

Olefine mit innenständiger Doppelbindung, wie Buten-2, die praktisch nicht zur Homopolymerisation befähigt sind, können unter bestimmten Bedingungen in Anwesenheit disperser Katalysatorsysteme vom anionisch koordinierten Typ mit Äthylen copolymerisiert werden. Das cis-Buten-2 ist dabei wesentlich polymerisationsfreudiger als das trans-Buten-2. In Gegenwart einer festen Katalysatorphase ist es möglich, kristalline alternierte Copolymere des cis-Buten-2 mit Äthylen zu erhalten. Die Struktur der Polymerketten dieser neuen kristallinen Copolymeren wird an Hand von Röntgenbeugungs- und Ultrarot-Untersuchungen bestimmt, und die Eigenschaften des Polymeren werden beschrieben.

Schrifttum

- 1) Natta, G., G. Mazzanti, G. Pregaglia u. M. Binaghi, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5511 (1960).
- 2) Natta, G., G. Dall'Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Valvassori u. A. Zambelli, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3343 (1961).
- 3) Natta, G., Vortrag am IUPAC-Kongreß in Montreal (Kanada) 1961.
- 4) Sullivan, F. W. Jr., V. Voorhees, A. W. Neeley u. R. V. Shankland, Ind. Engg. Chem. **23**, 606 (1931).
- 5) Ipatieff, V. N., Ind. Engg. Chem. **27**, 1069 (1935); V. N. Ipatieff u. B. B. Corson, Ind. Engg. Chem. **27**, 1067 (1935).
- 6) Farkas, F., Ind. Engg. Chem. **34**, 718 (1942).
- 7) Egloff, G., G. Hulla u. V. I. Komarewsky, Isomerization of Pure Hydrocarbons (New York 1942); R. G. Hall, J. Coull u. P. H. Emmett, Ind. Engg. Chem. **41**, 2811 (1949).
- 8) Mazzanti, G., A. Valvassori u. G. Pajaro, Chim. e l'Ind. [Milano] **39**, 825 (1957).
- 9) Natta, G., Atti Accad. Naz. Lincei, Memorie (8), **4**, 61 (1955).
- 10) Natta, G., G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori u. D. Fiumani, J. Polymer Sci. **51**, 411 (1961).
- 11) Nasini, A. u. G. Saini, Atti Accad. Sci. Torino **90**, 586 (1955-1956).
- 12) McMurry, H. L. u. V. Thornton, Analyt. Chem. **24**, 318 (1952).
- 13) Natta, G., P. Corradini u. L. Porri, Rend. Accad. Naz. Lincei (8), **20**, 728 (1956); V. N. Nikitin, L. A. Volkova, N. V. Mikhailova u. Yu. G. Baklagina, Visokom. Soed **7**, 1094 (1957).

14) Danusso, F. u. G. Pajaro, Rend. Accad. Naz. Lincei (8), 22, 48 (1957); G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori u. G. Pajaro, Chim. e l'Ind. [Milano] 39, 733 (1957).

Diskussion

W. Kern (Mainz):

Nach der Frage, wie es möglich ist, bei so verschiedener Reaktivität der beiden auftretenden, wachsenden Anionen ein alternierendes Copolymeres aufzubauen, wird auf die Autoxydation verschiedener, methylsubstituierter Polymethylene und Polyäthylene eingegangen: Man kann die Beständigkeit bzw. Unbeständigkeit solcher Polymerer schlecht deuten.

G. Dall'Asta (Mailand):

Voraussetzungen für die Gewinnung von alternierten Copolymeren von Olefinen sind einerseits die Unfähig-

keit zur Homopolymerisation eines der beiden Olefine und andererseits das Aufrechterhalten eines hohen Molverhältnisses zwischen diesem letzteren und dem zweiten Monomeren (Äthylen) in der flüssigen Phase. Im Fall des Katalysatorsystems aus VCl_4 und $Al(heyl)_3$, bei einem Molverhältnis cis-Buten-2/Äthylen von 25, bestehen bereits 13 Gew.-% des Gesamtpolymeren aus hochkristallinem alterniertem Copolymerem. Bei einem Molverhältnis von 50 steigt der Anteil auf 28 Gew.-% an, und bei einem Molverhältnis von 100 erreicht er einen Wert von 42 Gew.-%.

Die Stabilität des kristallinen alternierten cis-Butene-2-Äthylen-Copolymeren gegenüber Luftsauerstoff scheint auch bei höherer Temperatur (120 °C) recht hoch zu sein. Nach 24 Stunden stellt man noch keine Sauerstoff-enthaltenden Gruppen im Ultrarotspektrum fest. Quantitative Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

Ergänzung nach Druckbeginn

zur Arbeit

Stereospezifische alternierende Copolymerisation von Äthylen mit Buten-2

Von G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti und F. Ciampelli (Mailand)

Kolloid-Z. u. Z. Polymere 182, 50-60 (1962)

Auf Grund der Identitätsperiode kann der Hauptkette des kristallinen alternierten Äthylen-cis-Buten-2-Copolymeren eine Konformation des Typs A 3 B A 3 C (Terminologie von Bunn) zugeordnet werden. In der oben genannten Arbeit war wegen der großen Abstände zwischen sperrigen Gruppen für eine solche Struktur der Hauptkette eine threosyndiotaktische Anordnung der Methylgruppen angenommen worden. Es hat sich nunmehr gezeigt, daß mit dem gleichen A 3 B A 3 C-Modell der Kette – bei nur geringer Erhöhung der potentiellen Konformationsenergie – auch eine räumliche Anordnung der Methylgruppen vom erythroiso-

taktischen Typ möglich ist, welche einer Aufeinanderfolge antikliner enantimorpher Struktureinheiten entspricht. Detailliertere Strukturberechnungen haben jetzt gezeigt, daß eine solche Struktur besser den beobachteten Röntgenreflexen entspricht. Wir halten daher für das beschriebene kristalline alternierte Äthylen-cis-Buten-2-Copolymere eine erythroisotaktische Struktur für sehr wahrscheinlich. Diese entspräche einer cis-Öffnung der cis-Buten-2-Doppelbindung, wie sie bereits von uns bei anderen diisotaktischen Polymeren beobachtet worden ist. – (Formulierung auf Grund einer telegraphischen Mitteilung der Autoren.)