

In Tabelle 1 sind einige Eigenschaften von nach dem PHILLIPS-Verfahren erhaltenen Äthylen-Homopolymerisaten sowie von Copolymerisaten aus Äthylen mit einigen Prozent Buten-1 aufgeführt. Diese Copolymerisate zeigen eine etwas niedrigere Dichte und als hervorsteckende Eigenschaft eine wesentlich verbesserte Beständigkeit gegen Spannungsrißkorrosion bei vergleichbarem Schmelzindex.

Tabelle 2 enthält Handelsnamen und Hersteller sowie Produktionszahlen für PHILLIPS-Polyäthylen.

**Physiologische Eigenschaften** s. S. 304.

**Literatur zu Niederdruckpolyäthylen (Polymerisation mit festen Katalysatoren)**  
S. a. die allgemeine Literatur zu „Polymerisate“ S. 309

N. G. GAYLORD, H. F. MARK: *Linear and Stereoregular Addition Polymers*, Interscience Publ., New York 1959 (ausführliche Darstellung des Phillips- und Standard-Oil-Verfahrens mit besonderer Berücksichtigung der Katalysatoren; Tabellen mit zahlreichen Patentbeispielen) – H. HAGEN, H. DOMNINGHAUS: *Polyäthylen und andere Polyolefine*, 2. Aufl., Brunke Garrels, Hamburg 1961 (Eigenschaften und Verarbeitung insbes. von Polyäthylenen) – HOUBEN-WEYL, Bd. 14/I, S. 573 ff.

Publikationen der PHILLIPS: A. CLARK, I. P. HOGAN, R. L. BANKS, W. C. LANNING, Marlex Catalyst Systems, *Ind. Engng. Chem.* 48, 1152/55 [1956] – R. V. JONES, P. J. BOEKE, Properties of Marlex 50 Ethylene Polymer, *ebenda* 48, 1155/61 [1956] – D. C. SMITH, Molecular Structure of Marlex Polymer, *ebenda* 48, 1161/64 [1956].

Publikation der STANDARD OIL OF INDIANA: M. FELLER, E. FIELD, Promoted Metal Oxide Catalysts for Ethylene Polymerization, *Ind. Engng. Chem.* 51, Nr. 2, S. 155/56 [1959].

H. Weber

## POLYPROPYLEN

<b>Polymerisate mit stereospezifischer Struktur</b> . . . . .	164	<b>Eigenschaften</b> . . . . .	168
<b>Katalysatoren</b> . . . . .	165	<b>Verarbeitung und Verwendung</b> . . . . .	170
<b>Kristallstruktur</b> . . . . .	166	<b>Handelsprodukte</b> . . . . .	171
<b>Technische Herstellung</b> . . . . .	167	<b>Literatur</b> . . . . .	171

Vor Entdeckung der stereospezifischen Arbeitsweise wurden bei der Polymerisation von Propylen und höheren  $\alpha$ -Olefinen lediglich niedermolekulare, flüssige, mehr oder weniger viskose Polymere erhalten. Nur bei sehr tiefen Temperaturen von etwa  $-80^{\circ}\text{C}$  war es gelungen (C. M. Fontana u. Mitarb., *Ind. Engng. Chem.* 44, 1688, 2955 [1952]), höhermolekulare Polymere des Propylens, die amorphe, gummiartige Fraktionen enthielten, zu gewinnen. Die bei höheren Temperaturen durch kationische Polymerisation erhaltenen Produkte bestanden aus Gemischen mit chemisch unregelmäßiger Struktur, während die bei tieferer Temperatur hergestellten zwar chemisch einheitlicher, aber infolge der Unregelmäßigkeit ihrer sterischen Struktur amorph waren. Diese Unregelmäßigkeit der sterischen Struktur wird dadurch hervorgerufen, daß die tertiären Kohlenstoffatome der Hauptkette willkürlich die eine oder die andere der möglichen enantiomorphen Konfigurationen annehmen können.

**Polymerisate mit stereospezifischer Struktur.** Erst 1954 gelang es G. NATTA und seinen Mitarbeitern am Polytechnikum von Mailand, lineare kopf-schwanz-verknüpfte Hochpolymere der  $\alpha$ -Olefine mit hoher Schmelztemperatur zu gewinnen, die außer einer chemischen auch eine sterische Regelmäßigkeit besitzen. Die Molekel dieser Hochpolymeren, oder mindestens lange Abschnitte der Hauptkette, bestehen aus Folgen von tertiären Kohlenstoffatomen, die alle die gleiche sterische Konfiguration besitzen (G. Natta, *Atti Accad. Naz. Lincei, Memorie* [8] 4, 61 [1955], *J. Polymer Sci.* 16, 143 [1955], *Makromol. Chemie* 16, 213 [1955], *Angew. Chem.* 68, 393 [1956]; G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, *Chim. e Ind.* [Milano] 37, 927 [1955], *Gazz. Chim. Ital.* 87, 528 [1957]).

In Abb. 1, Formel a, sind schematisch die auf einer Ebene ausgestreckten (stretched) Kettenabschnitte eines derartigen Polypropylens wiedergegeben; alle Methylgruppen liegen in regelmäßiger Anordnung entweder ober- oder unterhalb der Ebene. Auf dieser Strukturregelmäßigkeit der einzelnen Kettenmolekeln, die von G. NATTA und P. CORRADINI (*Atti Accad. Naz. Lincei, Memorie* (8) 4, 73 [1955]) als isotaktisch definiert wurde, beruht die Kristallisationsfähigkeit der Produkte (vgl. S. 166).

Außer dem isotaktischen Polypropylen wurden auch syndiotaktische Polymere des Propylens (Formel b in Abb. 1), bei denen die aufeinanderfolgenden Methylgruppen einmal ober- und einmal unterhalb der Kettenebene liegen, in kristalliner Form dargestellt (G. Natta, *Makromol. Chem.* 35, 93 [1960]; G. Natta, I. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegoraro u. A. Zambelli, *Rend. Accad. Naz. Lincei* [8] 28, 539 [1960]).

Formel c in Abb. 1 zeigt eine ataktische Kette, in der die Methylgruppen willkürlich ober- oder unterhalb der Kettenebene angeordnet sind. Diese Polymeren sind trotz ihrer linearen Kopf-Schwanz-Struktur amorph.

Neben diesen drei Formen wurden noch Polymere isoliert, die eine Mittelstellung zwischen den isotaktischen und den ataktischen Produkten einnehmen. In ihnen liegen mehr oder weniger lange isotaktische Kettenabschnitte vor, die sich durch Inversion der sterischen Konfiguration voneinander unterscheiden (Stereoblock-Polymere). Je nach der Häufigkeit der Inversion findet man eine allmähliche Abnahme des Kristallinitätsgrades und der Schmelztemperatur (G. Natta, G. Mazzanti, G. Crespi, G. Moraglio, *Chim. e Ind.* [Milano] 39, 275 [1957]) bis zur Bildung amorpher Produkte, deren Eigenschaften denen des idealen ataktischen Polymeren ähneln.

Eine begrenzte Anzahl von Inversionen der sterischen Konfiguration verändert die Kristallinität und die physikalischen Eigenschaften nur wenig, weshalb man auch Produkte, die nur 5–10°C tiefer als das ideal isotaktische Polypropylen (Schmelztemp. 177°C) schmelzen, noch als isotaktisch betrachtet.

**Katalysatoren für die stereospezifische Polymerisation.** Für die erste Synthese eines isotaktischen Polypropylens wurde ein Katalysator vom ZIEGLER-Typ verwendet, der durch Reaktion zwischen einer metallorganischen Verbindung (z. B. Aluminiumtriäthyl) und dem Halogenid eines Zwischenschalenmetalls (z. B. Titan-tetrachlorid) erhalten worden war. Derartige Katalysatoren hatte K. ZIEGLER bereits 1953 für die Niederdruckpolymerisation des Äthylens verwendet (s. S. 149). Da das Polyäthylens keine tertiären Kohlenstoffatome enthält, sind die vorwiegend linear gebauten Polymeren unabhängig vom verwendeten Katalysator hochgradig kristallin. Beim Propylen dagegen bestehen die mit solchen Katalysatoren erhaltenen Polymeren aus einem Gemisch von Makromolekeln mit verschiedener sterischer Konfiguration. Der ätherlösliche Anteil ist amorph (ataktische Polymere) und der in Äther unlösliche, aber in siedendem n-Heptan lösliche Anteil niedrigkristallin (Stereoblock-Polymere), während der in siedendem n-Heptan unlösliche Rest ein kristallines Röntgenbild zeigt.

Die kristalline, in siedendem n-Heptan unlösliche Fraktion hat eine Schmelztemperatur von 170–175°C. Röntgen- und Infrarot-Untersuchungen haben gezeigt, daß sie aus linearen Makromolekeln des Polypropylens mit Kopf-Schwanz-Struktur und hohem Molekulargewicht besteht und eine „isotaktische“ Struktur hat. Näheres zur Kristallstruktur des isotaktischen Polypropylens s. S. 166.

Wenig später haben G. NATTA u. Mitarb. spezielle Katalysatorsysteme aufgefunden, mit deren Hilfe es möglich ist, Polypropylene zu erhalten, deren Rohprodukte bereits im wesentlichen aus kristallinem Material bestehen (G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, Montecatini, *It. P.* 526 101, 545 332, 1954; G. Bier, *Kunststoffe* 48, 118 [1958]).

Die Ursache der gleichzeitigen Anwesenheit von Makromolekeln mit verschiedener sterischer Struktur in den mit typischen ZIEGLER-Katalysatoren erhaltenen Polypropylenen ist die Heterogenität dieser Katalysatoren hinsichtlich der aktiven Zentren. Geht man statt von  $TiCl_4$ -Aluminiumtrialkyl von  $TiCl_3$  mit kristallinem Schichtgitter aus, so tritt eine Erhöhung der Stereospezifität des Katalysators ein. In diesem Fall bilden sich die aktiven Zentren an

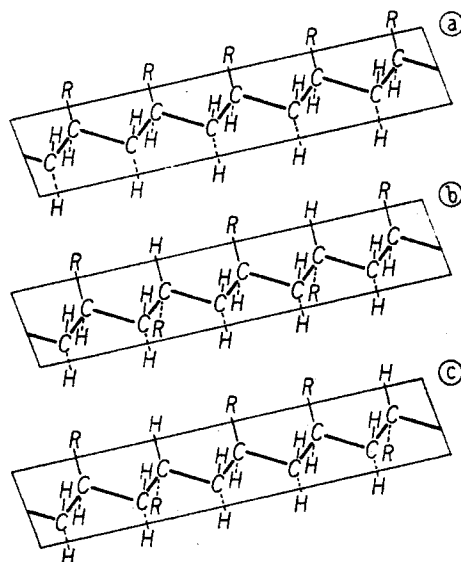


Abb. 1. Isotaktische (a), syndiotaktische (b) und ataktische (c) Form des Polypropylens (schematische Darstellung)

der Oberfläche des  $TiCl_3$  durch Absorption von Aluminiumalkyl-Molekeln, die in epitaktischer Weise angelagert werden.

Die ersten hochgradig stereospezifischen Katalysatoren wurden aus der  $\alpha$ -Modifikation  $TiCl_3$ , das bei hoher Temperatur hergestellt wird, gewonnen. Mit diesen Katalysatoren ist die Aktivität zeitkonstant, und der Polymerisationsvorgang sowie die Regulierung des Molekulargewichts finden über Prozesse statt, die kinetisch geklärt sind (G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, *Chim. e Ind.* [Milano] 39, 993, 1002 [1957]; 40, 97; G. Natta, I. Pasquon, E. Giachetti, G. Pajaro, *ibenda* 267; G. Natta, *J. Polymer Sci.* 34, 21 [1959]; G. Natta, I. Pasquon, *Advances in Catalysis*, Bd. 11, S. 1 [1959], Academic Press, New York).

Wenn das  $TiCl_3$  nach O. RUFF und F. NEUMANN durch Reduktion von  $TiCl_4$  mit Aluminium hergestellt wird, so enthält es Aluminiumtrichlorid in fester Lösung. Auch durch Reduktion von  $TiCl_4$  mit Aluminiumtriäthyl im Unterschluß bei relativ hoher Temperatur erhält man ein  $TiCl_3$ , das  $AlCl_3$  in fester Lösung enthält ( $\gamma$ -Modifikation).

Eine weitere Modifikation des  $TiCl_3$  läßt sich durch langdauerndes Zermahlen der Formulierungen  $\alpha$  und  $\gamma$  herstellen. Die Modifikationen  $\gamma$  und  $\delta$  unterscheiden sich von der  $\alpha$ -Modifikation durch die Art der Raumpackung der Schichten des  $TiCl_3$ , während jede einzelne Schicht alle diese drei violetten Modifikationen identisch ist. Die Modifikationen  $\gamma$  und  $\delta$ , die reaktiver sind als das  $\alpha$ - $TiCl_3$ , werden vornehmlich in Gegenwart von Dialkylaluminiummonohalogen verwendet.

Durch Reduktion des  $TiCl_4$  bei tiefer Temperatur oder durch Zersetzung des Monoäthyltitantrichlorids erhält man die  $\beta$ -Modifikation des  $TiCl_3$ , die eine geringe Stereospezifität zeigt. Während die violetten  $TiCl_3$ -Typen aus Schichten aufgebaut sind, von denen jede ein bidimensionales Polymeres des Titanchlorids aufgefaßt werden kann, zeigt die  $\beta$ -Modifikation eine ganz andere Struktur. Sie besteht aus Nadeln, die man sich durch parallele Anordnung linearer Polymerer des  $TiCl_3$  aufgebaut denken kann (G. Natta, *Chim. e Ind.* [Milano] 42, 1207 [1960]; G. Bier, A. Gumboldt, G. Lehmann, *Trans. Plastics Inst.* 28, Nr. 75, S. 3 [1960]).

Die Stereospezifität der drei violetten  $TiCl_3$ -Modifikationen hängt vor allem von der zugesetzten metallorganischen Verbindung ab, sie ist praktisch fast unabhängig vom Typ der violetten Modifikation (G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, *J. Polymer Sci.* 51, 387 [1961]).

Die Aktivität hängt dagegen vom Dispersionsgrad ab und ist größer für die Modifikationen  $\gamma$  und  $\delta$ , die disperser sind als das  $\alpha$ - $TiCl_3$ , deren Aktivität jedoch durch intensives Zermahlen, das eine Umwandlung  $\alpha$ - in die  $\delta$ -Modifikation zur Folge hat, zunimmt.

Mit anderen Katalysatorsystemen war es möglich, völlig ataktische Formulierungen des Propylens zu erhalten (G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, *Chim. e Ind.* [Milano] 40, 183 [1958]); noch andere Katalysatoren lieferten isotaktische Polymere, die im wesentlichen aus langen Stereoblock-Polymeren bestehen (I. Pasquon, *Chim. e Ind.* [Milano] 41, 534 [1959]; I. Pasquon, M. D. F. Narduzzi, *ibenda* 41, 387 [1959]). Schließlich gelang es auch, Rohpolymer herzustellen, deren kristalline Fraktionen ausschließlich aus Polypropylen aufgebaut sind, das syndiotaktische Struktur zeigt.

**Kristallstruktur** des stereospezifischen Polypropylens. Synthese der sterisch geordneten Polymeren hat die Zahl der bekannten kristallinen Polykohlenwasserstoffe bedeutend erhöht (G. Natta, *Natura Cimento, Suppl.* (10) 15, 3 [1960]; G. Natta, P. Corradini, *ibenda* S. 10). Das isotaktische Polypropylen besitzt eine charakteristische Kristallstruktur. Seine Polymerketten nehmen im Kristallgitter die Form von Wendeln mit ternärer Symmetrie ein (Abb. 2); sie können drehend links- oder rechtsdrehend sein. Im Kristallgitter findet sich, regelmäßig angeordnet, eine gleich große Anzahl von Links- und Rechtswendeln (G. Natta, P. Corradini, *Rend. Accad. Naz. Lincei* [8] 4, 73 [1956]; G. Natta, P. Corradini, M. Cesari, *ibenda* [8] 21, 365 [1956]).

Die Elementarzelle des isotaktischen kristallinen Polypropylens ist monoklin und hat folgende Gitterkonstanten:  $a = 6,65 \text{ \AA}$ ;  $b = 20,96 \text{ \AA}$ ;  $c (\text{Kettenachse}) = 6,50 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 99^\circ 20'$ . Das Volumen der Elementarzelle

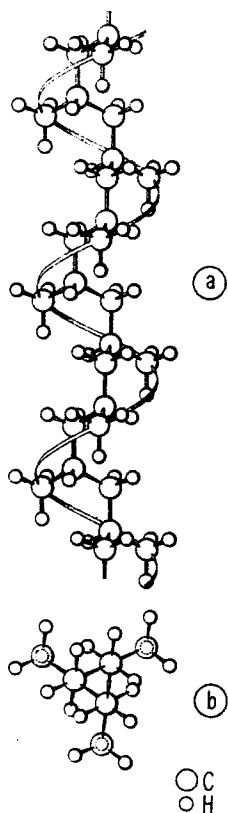


Abb. 2. Projektion der Kette des isotaktischen Polypropylens auf eine Ebene parallel (a) und auf eine normal (b) zur Kettenachse

mit 12 Monomereinheiten ist  $894 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ , die hieraus berechnete Dichte 0,936; die Raumgruppe ist  $C_{2h}^6$ .

Das syndiotaktische Polypropylen unterscheidet sich im kristallinen Aufbau erheblich vom isotaktischen; seine rhombische Elementarzelle hat folgende Gitterkonstanten:  $a = 14,5 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,8 \text{ \AA}$ ;  $c$  (Kettenachse)  $= 7,4 \text{ \AA}$ .

### Technische Herstellung

**Ausgangsstoffe** für die stereospezifische Polymerisation des Propylens. Da der Katalysator aus einem metallorganischen Komplex von Aluminium und Titan besteht, müssen alle Produkte, die für den Polymerisationsprozeß verwendet werden, möglichst frei von Feuchtigkeit, von Verbindungen mit aktivem Wasserstoff, von stickstoff-, sauerstoff- oder schwefelhaltigen Verbindungen sowie von Sauerstoff und Kohlendioxyd sein.

Das Propylen insbes. darf schwefelhaltige Produkte, Wasserstoff, acetylenische Verbindungen oder Diolefine (besonders Allen) nur in Mengen von nicht mehr als einigen  $10^{-5}$  Volumeinheiten enthalten. Die Gegenwart von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, z. B. Propan, wirkt sich nur in einem Verdünnungseffekt aus.

Arbeitet man bei der Polymerisation in einem Lösungsmittel (meist gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5–10 Kohlenstoffatomen), so muß dieses vorher getrocknet und entlüftet werden.

Die metallorganischen Aluminium-Verbindungen, z. B. Aluminiumtriäthyl oder Aluminiumdiäthyl-monochlorid, müssen weniger als 5% Aluminium-diäthyl-monoalkoholat oder Aluminiumdialkyl-monohydrid enthalten. Um die Gefahr von Bränden oder Explosionen durch zufälliges Eindringen von Luft oder Wasser zu vermeiden, werden die metallorganischen Verbindungen im allg. in 20–40%iger Kohlenwasserstofflösung verwendet. In solchen Lösungen sind die Aluminiumalkyle außerdem chemisch beständiger.

Das bei den derzeitigen Synthesen von isotaktischem Polypropylen verwendete Titantrichlorid muß frei von Titantrichlorid sein, da dessen Anwesenheit eine Zunahme des Anteils an ataktischem Polymeren bewirkt. Zur Beseitigung eventuell vorhandenen Titantrichlorids wird das Trichlorid mit Benzol oder Petroläther (wasserfrei) gewaschen und anschließend im Stickstoff-Vakuum bei  $70\text{--}80^\circ\text{C}$  getrocknet. Das Vorliegen von kokristallisiertem Aluminiumchlorid im Titantrichlorid (als feste Lösung), das zugegen ist, wenn man das Titantrichlorid durch Reduktion von Titantrichlorid mit Aluminiumpulver herstellt, hat sich für die Synthese des isotaktischen Polypropylens als sehr vorteilhaft erwiesen. Bei Verwendung eines Kokristallisats von Titantrichlorid und Aluminiumchlorid (in einem Molverhältnis nicht oberhalb  $3 \text{ TiCl}_3/\text{AlCl}_3$ ) zusammen mit Diäthylaluminium-monochlorid erhält man einen Katalysator, der sehr aktiv für die Polymerisation des Propylens ist; das sich bildende Polypropylen besteht dann zu mehr als 90% aus Makromolekeln mit isotaktischer Struktur und hat eine Schmelztemperatur von  $173\text{--}175^\circ\text{C}$ .

Für die Gewinnung von isotaktischem Polypropylen in industriellem Maßstab werden im allg. sehr stereospezifische Katalysatorsysteme, die aus einer der violetten Formen des  $\text{TiCl}_3$  und Aluminiumtriäthyl oder -diäthylmonochlorid aufgebaut sind, verwendet. Im folgenden Abschnitt wird z. B. eines der ersten Katalysatorsysteme, die für die diskontinuierliche Polymerisation des Propylens benutzt wurden, angegeben. Später sind andere Systeme für die diskontinuierliche und kontinuierliche Verfahrensweise entwickelt worden, doch fehlen darüber bisher genauere Veröffentlichungen.

**Polymerisation.** Eine Suspension von Titantrichlorid (oder seines Kokristallisats mit Aluminiumchlorid) in einem wasserfreien aliphatischen Kohlenwasserstoff, die etwa  $1 \text{ g TiCl}_3/\text{l}$  Suspension enthält, wird in einem mit Rührwerk und thermostatischem Mantel versehenen Reaktor bei  $70\text{--}80^\circ\text{C}$  gehalten. Man setzt die Aluminiumalkyl-Verbindung, in einem Kohlenwasserstoff gelöst, in solcher Menge zu, daß das Molverhältnis  $\text{Al/Ti}$  1–6 beträgt. Bei Verwendung von  $\alpha\text{-TiCl}_3$  wählt man am besten ein Molverhältnis von 2, bei Verwendung von  $\gamma$ - oder  $\delta\text{-TiCl}_3$  oder  $3 \text{ TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$  dagegen eines von 4. Dann leitet man gasförmiges Propylen unter Rühren ein, bis der Druck im Reaktor 6–8 at erreicht hat. Durch kontinuierliche Speisung mit Monomerem wird der Druck bei einer Polymerisationstemperatur von  $70\text{--}80^\circ\text{C}$  konstant gehalten. Man setzt die Propylenzugabe fort, bis das Rühren infolge Bildung des im Reaktionsmedium unlöslichen Polymeren sehr erschwert ist. Dies beansprucht

im allg. 5–20 h, je nach der Aktivität des Katalysators. Nach Beendigung der Polymerisation entfernt man den größten Teil der flüssigen Phase von der noch warmen Reaktionsmasse durch Zentrifugieren, Dekantieren oder Filtration. Der Rückstand wird zur Zerstörung und Löslichmachung des Katalysators mit einem n-Heptan-Butanol-Gemisch auf das 2–3fache seines Volumens verdünnt und unter energischem Schütteln mit Wasser behandelt, das kleine Mengen an grenzflächenaktiven Stoffen enthält. Auf diese Weise lösen sich die Zersetzungsprodukte des Katalysators in der wäßrigen Phase. Die Kohlenwasserstoffphase, die das Polymere enthält, wird abgetrennt, das Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel durch „stripping“ mit Dampf entfernt und der breiige Rückstand abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in inerter Gasatmosphäre, manchmal bei vermindertem Druck, bei 80–100°C getrocknet.

Das so erhaltene Polypropylen ist ein weißes Pulver, das zu mehr als 85% aus isotaktischem Polymerem besteht. Die Schmelztemperatur beträgt 173–175°C und die „intrinsic viscosity“, bestimmt in Tetralin bei 135°C (vgl. S. 169), liegt zwischen 2,5 und 4.

Aus dem rohen Polypropylen lassen sich durch Extraktion mit Lösungsmitteln leicht zwei weitere Polymertypen isolieren. Die mit siedendem Diäthyläther extrahierbare Fraktion besteht aus ataktischem Polypropylen von gummiartigem Aussehen, dessen Erweichungstemperatur 70–80°C beträgt. Eine mit siedendem n-Heptan extrahierbare Fraktion, die in Diäthyläther unlöslich ist, zeigt bei der Röntgenuntersuchung eine gewisse Kristallinität, auch wenn ihre Schmelztemperatur nie höher als 160–165°C liegt. Diese Fraktion besteht offenbar aus Makromolekeln mit „isotaktischer Stereoblockstruktur“. Dies bedeutet, daß jede Makromolekel Kettenabschnitte enthält, die isotaktische Struktur aufweisen, während die übrigen Kettenabschnitte aus ataktischem Polypropylen bestehen. Die Kettenabschnitte mit isotaktischer Struktur machen die Ausbildung eines Kristallgitters möglich. Man hat daher ein kristallines Polymeres, dessen Schmelztemperatur um so höher ist, je größer der Überschuß und die Regelmäßigkeit der Kettenabschnitte mit isotaktischer Struktur gegenüber denen mit ataktischer Struktur sind.

Wenn das Polymere für Spinnzwecke verwendet werden soll und daher seine Viscosität möglichst nicht höher als 1,5–2 liegen darf, muß das Molekulargewicht bei der Polymerisation reguliert werden. Zu diesem Zweck sind z. B. Zusätze von wenig Wasserstoff (Wasserstoff-Partialdruck 0,4–1 at) oder von Agentien wie Diäthyl-zink geeignet, die die Übertragungsprozesse zwischen den wachsenden Polymerketten und den in metallorganischer Bindung vorliegenden Alkylgruppen fördern, oder auch besondere Temperaturbedingungen oder spezielle Katalysatoren (*G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, F. Bernardini, Chim. e Ind. [Milano] 41, 519 [1959]; G. Natta, E. Giachetti, I. Pasquon, G. Pajaro, ebenda 42, 1091 [1960]*).

**Gewerbetoxikologie.** Vgl. hierzu die Angaben über Polyäthylen S. 304.

### Eigenschaften

Die mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften der verschiedenen Typen von Stereoisomeren unterscheiden sich erheblich voneinander. Das ataktische Polypropylen ist eine gummiartige Masse, die sich bei Zimmertemperatur in Äther und in Kohlenwasserstoffen löst; seine Härte ist gering, und die mechanischen Eigenschaften sind minderwertig. Es kann durch geeignete Prozesse vernetzt und in ein vulkanisiertes Elastomeres umgewandelt werden (*G. Natta, G. Crespi, M. Bruzzone, Chim. e Ind. [Milano] 42, 463 [1960]*).

Das isotaktische Polypropylen hingegen ist ein thermoplastisches Material mit hoher Schmelztemperatur, das eine hohe Zähigkeit, Steifheit und Oberflächenhärte aufweist. Es ist unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, auch bei Temperaturen von 100–130°C, und nur bei hoher Temperatur in aromatischen Kohlenwasserstoffen und in Chlorkohlenwasserstoffen löslich.

Ein Zwischenverhalten zeigen die Stereoblock-Polypropylene, deren Schmelztemperatur tiefer und deren Löslichkeit höher sind als die des isotaktischen Polymeren.

Einen Vergleich der Röntgendiagramme der drei Typen von Polypropylenen zeigt Abb. 3, einen Vergleich der Zug-Dehnungs-Diagramme Abb. 4.

Für die industrielle Verwertung hat das Polypropylen mit einem hohen Gehalt an isotaktischem Polymerem am meisten Interesse. Seine physikalischen und chemischen Eigenschaften machen es zu einem besonders wertvollen Werkstoff. Die mechanischen Eigenschaften sind sehr gut und ähneln denen der Polyamide. Die elektrischen Eigenschaften erlauben einen Vergleich mit den besten Isoliermaterialien (*G. Crespi, Material in Design Engng., Januar 1958, S. 110; A. Schley, F. Schülde, Kunststoffe 49, 102 [1959]*).

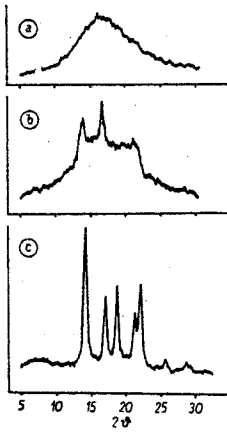


Abb. 3. Vergleich der Röntgendiagramme des ataktischen (a), Stereoblock- (b) und isotaktischen (c) Polypropylens (Geigerzähler-Registrierung der Pulverspektren)

Die physikalischen Eigenschaften hängen hauptsächlich von folgenden drei Faktoren ab (G. Crespi, F. Ranalli, *Plastics Inst. Trans.* 27, 68 [1959]):

1. Gehalt an isotaktischem Polypropylen und an Stereoblock-Polymerem mit langen isotaktischen Kettenabschnitten, d. h. Anteil an kristallisierbarem Polymerem.
2. Gehalt an ataktischem Polymerem.
3. Mittleres Molekulargewicht und seine Verteilung.

Der als isotaktisch anzusehende Anteil des Polymeren wird durch Extraktion mit siedendem n-Heptan bestimmt, er entspricht dem unlöslichen Rückstand dieser Extraktion.

Das mittlere Molekulargewicht kann durch Viskositätsmessungen in Tetralin-Lösungen bei 135°C, gemäß der Formel  $[\eta] = 1,93 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_v \cdot 0,74$  (G. Moraglio, *Chim. e Ind.* [Milano] 41, 879 [1959]), bestimmt werden.

Man muß außerdem berücksichtigen, daß die physikalischen Eigenschaften

von der Kristallform, die sich während der Kristallisation ausbildet, abhängen. Langsames Abkühlen des geschmolzenen Polymeren fördert ein maximales Auswachsen der monoklinen Kristalle, die sich zu großen Sphärolit-Strukturen aggregieren. Bei raschem Abkühlen findet man eine Kristallform vom smektischen Typ, in der die rechts- und linksdrehenden Ketten des Polymeren in ungeordneter Weise (random) verteilt sind. Dünne Filme, die diese Modifikation enthalten, sind völlig transparent und haben eine Dichte (0,88 g/cm<sup>3</sup>), die nur wenig höher ist als die des amorphen Polymeren (0,85 g/cm<sup>3</sup>).

In Tab. 1 sind die wichtigsten mechanischen Eigenschaften des Polypropylens mit hohem Gehalt an isotaktischer Struktur (80–95%) angegeben. Bei Zunahme des Gehaltes an

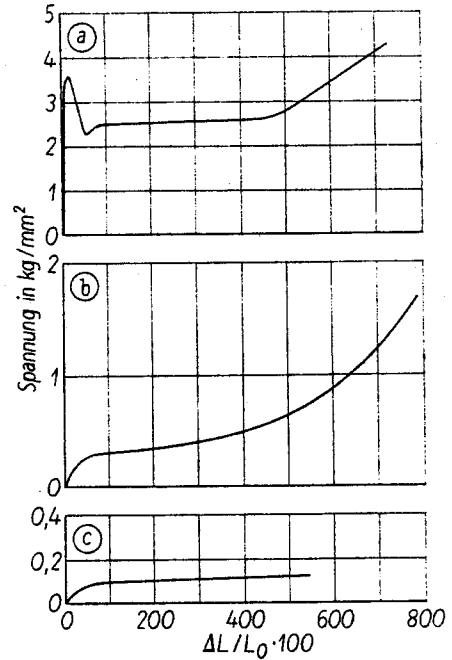


Abb. 4. Zug-Dehnungs-Diagramme von isotaktischem (a), Stereoblock- (b) und ataktischem (c) Polypropylen

Tabelle 1. Physikalische und mechanische Eigenschaften des kristallinen Polypropylens

Eigenschaft	Meßmethode*)	Meßeinheit	Intervall der Meßwerte
Dichte	ASTM D 792	g/cm <sup>3</sup>	0,90–0,91
Zugfestigkeit (50 mm/min)	ASTM D 638	kg/cm <sup>2</sup>	300–360
Zerreißfestigkeit	ASTM D 638	kg/cm <sup>2</sup>	300–400
Bruchdehnung	ASTM D 638	%	500–700
Elastizitätsmodul (Zugversuch)	—	kg/cm <sup>2</sup>	12 000–18 000
Biegeelastizitätsmodul	ASTM D 790	kg/cm <sup>2</sup>	9 000–15 000
Rockwell-Härte (Skala R)	ASTM D 785		85–95
Schlagfestigkeit (Izod, ohne Kerbe)	ASTM D 256	kg·cm/cm <sup>2</sup>	> 80
Druckfestigkeit	ASTM D 695	kg/cm <sup>2</sup>	700–1 000
Wasseraufnahme	ASTM D 570		praktisch null

\*) Vgl. dazu „Kunststoffe“, 11. Bd., S. 94.

isotaktischem Polymerem nehmen die Zugfestigkeit, die Oberflächenhärte und die Biegefestigkeit zu. Eine Abnahme des Molekulargewichtes, bei gleichem Gehalt an isotaktischem Polymerem, verursacht eine Abnahme der Schlagfestigkeit und eine geringe Zunahme der Oberflächenhärte, der Biegefestigkeit und der Zugfestigkeit. Die Gegenwart von Stereoblock-Polymerem erhöht die elastischen Eigenschaften und die Reißfestigkeit.

Die elektrischen Eigenschaften des isotaktischen Polypropylens sind gleichwertig mit denen der besten Isoliermaterialien (Tab. 2). Da seine Wasseraufnahme praktisch null

Tabelle 2. Elektrische Eigenschaften des Polypropylens

Eigenschaft	Meßmethode	Meßeinheit	Intervall der Meßwerte
Dielektrizitätskonstante (10 <sup>6</sup> Hz)	ASTM D 150		2,0–2,1
Dielektrischer Verlustfaktor (10 <sup>6</sup> Hz) .....	ASTM D 150		0,0002–0,0003
Durchschlagfestigkeit .....	ASTM D 495	kV/mm	30–35
Spez. Durchgangswiderstand.....	ASTM D 257	Ω·cm	> 10 <sup>16</sup>

ist, werden die elektrischen Eigenschaften nicht merklich durch die äußeren Bedingungen beeinflusst.

In Tab. 3 sind die wichtigsten thermischen Eigenschaften des Polypropylens mit hohem Gehalt an isotaktischem Polymerem zusammengestellt. Auch hier führt eine Erhöhung des Gehaltes an isotaktischem Polymerem zu einer Erhöhung der Beständigkeit gegen hohe Temperaturen. Da die Schmelztemperatur des kristallinen Polypropylens sehr hoch ist, kann es bis Temperaturen weit über 100°C verwendet werden.

Tabelle 3. Thermische Eigenschaften des Polypropylens

Eigenschaft	Meßmethode*)	Meßeinheit	Meßwerte
Schmelztemperatur	Kristallogr.	°C	170 bis 175
(Umwandlung 1. Ordnung) .....	Mikroskop	°C	–35
Umwandlungstemperatur 2. Ordnung ..	Dilatometer		
Erweichungstemperatur nach VICAT (5 kg) .....	DIN 57302	°C	85 bis 105
Erweichungstemperatur nach VICAT (1 kg) .....	DIN 57302	°C	140 bis 160
Thermischer Ausdehnungskoeffizient.....	ASTM D 696	cm/cm·°C	120·10 <sup>-6</sup>
Spez. Wärme .....		cal/g·°C	0,44
Wärmeleitfähigkeit .....	ASTM D 570	cal/cm·sec·°C	3,3·10 <sup>-4</sup>

\*) Vgl. „Kunststoffe“, 11. Bd., S. 99.

Die Beständigkeit des Polypropylens gegen die üblichen chemischen Agentien (Salzsäure, Schwefelsäure, Natronlauge usw.) ist ausgezeichnet, auch bei hohen Temperaturen. Es erleidet außerdem keine Ribbildungen, wenn es der Einwirkung polarer Flüssigkeiten ausgesetzt wird (environmental stress cracking). Diese Frage spielt z. B. bei Behältern zur Aufbewahrung organischer Flüssigkeiten (Ölbehälter, Parfümflaschen usw.) eine Rolle.

Auf dem Vorhandensein von tertiären Kohlenstoffatomen im Polypropylen beruht die relativ geringe Stabilität gegen chemische Agentien mit einer über freie Radikale ablaufenden Oxydationswirkung (vor allem oberhalb 80°C). Das Einmischen von Antioxydantien verhindert die Peroxydation und den darauffolgenden Abbau, auch wenn das Material längere Zeit in Gegenwart von Sauerstoff bei erhöhter Temperatur in Gebrauch ist.

### Verarbeitung und Verwendung

Polypropylen ist nach den gleichen Verfahren verarbeitbar, die für andere thermoplastische Materialien üblich sind. Strangpressen, Schmelzpressen, Spritzgießen, Plattenpressen usw. sind wirtschaftlich durchführbar, wenn optimale Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Druck und Konstruktionsmerkmalen der Verarbeitungsmaschinen eingestellt werden (*F. Ragnalli, G. Crespi, Materie Plastique* 3/4, 181 [1959]; *G. W. Van Raamsdouw, Kunststoffe* 51, 269 [1961]).

Fasern. Das isotaktische Polypropylen eignet sich ausgezeichnet zur Herstellung von Textilfasern nach dem Schmelzspinnverfahren. Die Fasern besitzen eine hohe Kristallinität und hervorragende mechanische Eigenschaften (Tab. 4). Für den praktischen Gebrauch besonders hervorzuheben sind die hervorragenden Werte für die Zähigkeit und Elastizität und die geringe Dichte (0,90–0,91), die tiefer liegt als bei allen anderen natürlichen und synthetischen

Textilfasern. Diese Vorzüge und der niedrige Preis lassen weite und wichtige Anwendungsmöglichkeiten im textilen Sektor vor-aussehen (G. Natta, *Chim. e Ind.* [Milano] 41, 647 [1959]).

Normalerweise verwendet man zur Faserherstellung Polymere mit nicht allzu hohem Molekulargewicht ( $[\eta] < 1,5$ ), um das Verspinnen zu erleichtern; derartige Fasern haben eine textile Zähigkeit von 5–6 g/den. Durch Verwendung von höher molekularen Polymeren sind Fasern mit sehr hoher textiler Zähigkeit (10–15 g/den) erhältlich.

Zur Färbung der Fasern sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden. Diese betreffen entweder die Verwendung besonderer Farbstofftypen oder die Modifizierung der Faser durch Zusatz makromolekularer, stickstoffhaltiger, im geschmolzenen Polypropylen löslicher Substanzen vor dem Verspinnen.

Filme und Folien. Ein weiteres Verwendungsgebiet von hohem Interesse sind Filme und Folien aus Polypropylen. Mit Breitschlitzdüse hergestellte Folien besitzen ausgezeichnete mechanische Eigenschaften und gute Transparenz und sind durch Erhitzen auf Temperaturen von mehr als 100°C sterilisierbar.

Über die Textur und die Eigenschaften von Fasern und Filmen aus isotaktischem Polypropylen s. M. COMPOSTELLA, A. COEN, F. BERTINOTTI, *Angew. Chem.* 74, 618 [1962].

#### Handelsprodukte

Handelsnamen für Plastomere sind:

Moplen* ( <i>Montecatini</i> ),	Carlona* ( <i>Shell</i> ),	Poly Pro ( <i>Spencer</i> ),
Daplen* ( <i>Danubia</i> ),	Plaskon ( <i>Allied Chemicals</i> ),	Profax ( <i>Hercules</i> ),
Hostalen* PP ( <i>Hoechst</i> ),	Tenite ( <i>Eastman Chem.</i> ),	Avisun ( <i>Avi Sun</i> ),
Propathene ( <i>ICI</i> ),		Escon* ( <i>Enjay</i> ),

für Polypropylen-Fasern: Meraklon (*Montecatini*),

für Polypropylen-Filme: Moplefan (*Montecatini*), Olefane (*Avi Sun*)

#### Literatur

HOUBEN-WEYL, Bd. 14/I, 614ff. – s. a. die allgemeine Literatur zu „Polymerisate“ S. 309.

G. Natta

**Tabelle 4. Eigenschaften von Textilfasern aus isotaktischem Polypropylen („Meraklon“ der *Montecatini*)**

Reißfestigkeit (g/den) . . . . .	5–8
Bruchdehnung (%) . . . . .	20–25
Elastizitätsmodul (g/den) . . . . .	50–65
Mittlere Steifheit (1) (g/den) . . . . .	20–32
Mittlere Arbeitsaufnahme (2) (g/den) . . . . .	0,6–0,8
Verformungsfähigkeitszahl (3) (den/g) . . . . .	0,10–0,18
Reißfestigkeit des nassen Fadens (g/den) . . . . .	5–8
Bruchdehnung des nassen Fadens (%) . . . . .	20–25

$$(1) \text{ Mittlere Steifheit} = \frac{\text{Reißfestigkeit (g/den)}}{\text{Dehnung (\%)}} \times 100$$

$$(2) \text{ Mittlere Arbeitsaufnahme} = \text{halbe Reißfestigkeit (g/den)} \times \text{Dehnung (\%)} \times \frac{1}{100}$$

$$(3) \text{ Verformungsfähigkeitszahl} = \text{zweimal Reziprokwert der Belastung (g/den) bei 10\% Dehnung, minus Reziprokwert der Belastung (g/den) bei 5\% Dehnung}$$

### AMORPHE ÄTHYLEN- $\alpha$ -OLEFIN-COPOLYMERE

<b>Bildung und Struktur der Copolymerisate . . .</b>	<b>172</b>	<b>Eigenschaften . . . . .</b>	<b>175</b>
<b>Technik der Polymerisation . . . . .</b>	<b>173</b>	<b>Vulkanisation . . . . .</b>	<b>177</b>
<b>Analyse . . . . .</b>	<b>175</b>	<b>Literatur . . . . .</b>	<b>179</b>

Äthylen kann mit  $\alpha$ -Olefinen copolymerisiert werden, wobei einerseits amorphe oder kristalline Blockpolymerisate (s. u.) und andererseits Polymerisate mit statistischer Verteilung der monomeren Bausteine erhältlich sind. Bedeutung haben bisher nur die zuletzt genannten Copolymerisate.

Bei statistischer Verteilung der  $\alpha$ -Olefin-Einheiten längs der Polyäthylenketten nimmt die Kristallinität mit zunehmendem  $\alpha$ -Olefingehalt ab; übersteigt dieser Gehalt 20 Mol-%, so erhält man völlig amorphe Copolymere. Besitzen solche amorphen Copolymere ein genügend hohes Molekulargewicht, so zeigen sie elastomere Eigenschaften und sind als synthetischer Kautschuk verwendbar.



Unter den amorphen Copolymeren dieser Art besitzen die Äthylen-Propylen-Copolymeren aus folgenden Gründen bei weitem die größte Bedeutung:

Zur Amorphisierung benötigt man eine relativ kleine Gewichtsmenge Propylen, da das Propylen unter allen  $\alpha$ -Olefinen das geringste Molekulargewicht besitzt;  
das Propylen hat einen sehr niedrigen Preis;  
die Copolymeren haben ausgezeichnete visco-elastische und chemische Eigenschaften.

Die amorphen Äthylen-Propylen-Copolymeren können daher sowohl qualitäts- als auch preismäßig mit den anderen Synthesekautschukarten und mit Naturgummi in Konkurrenz treten.

**Bildung und Struktur der Copolymerisate.** Die ersten amorphen linearen Äthylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymeren, insbes. Äthylen-Propylen- und Äthylen- $\alpha$ -Buten-Copolymere, die frei von Homopolymeren sind und ein hohes Molekulargewicht und elastomere Eigenschaften besitzen, wurden von G. NATTA und Mitarb. (*Montecatini, It. P. 554803*, 1955) erhalten. Als geeignetste Katalysatoren sind hochdisperse Systeme angegeben, die aus kohlenwasserstofflöslichen Vanadiumverbindungen und metallorganischen Verbindungen gewonnen werden und die nur einen Typ von aktiven Zentren enthalten. Diese Katalysatorsysteme begünstigen auch bei der Homopolymerisation der  $\alpha$ -Olefine die Entstehung amorpher Produkte.

Die besten Katalysatoren, vor allem hinsichtlich einer möglichst gleichförmigen Verteilung der beiden Monomeren im Copolymeren, werden nach dem heutigen Stand der Technik aus kohlenwasserstofflöslichen Vanadiumverbindungen und alkylgruppenhaltigen aluminiumorganischen Verbindungen erhalten; die sich dabei bildenden Katalysatorsysteme müssen in hochdisperser Verteilung oder in gelöster Form vorliegen (*Montecatini, It. P. 554803*, 1955, *581418*, 1957, *638656*, *638375*, 1960). Kohlenwasserstofflösliche Vanadiumverbindungen wurden später auch von anderen Firmen angegeben (*Hercules Powder, Belg. P. 583039* [A. Prior. 1959]; *Farbw. Hoechst, Belg. P. 588764* [D. Prior. 1959]).

Wegen der erheblich verschiedenen Reaktivität der beiden Olefine (s. u.) ist die Aufrechterhaltung eines konstanten Äthylen/ $\alpha$ -Olefin-Verhältnisses in der flüssigen Reaktionsphase eine weitere wesentliche Voraussetzung für die Gewinnung von Copolymeren mit homogener Zusammensetzung.

Durch Copolymerisation bei tiefer Temperatur ( $< -10^{\circ}\text{C}$ ) und in Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels (*Montecatini, It. P. 581418*, 1957) werden die Raum-Zeit-Ausbeuten sowie die Ausbeute an Copolymerem pro g Katalysator wesentlich verbessert. Gleichzeitig wird eine erhebliche Herabsetzung oder gar Vermeidung der mit der Entfernung der Katalysatorrückstände verbundenen Reinigungsoperationen erzielt.

Die Verwendung typischer ZIEGLER-Katalysatoren (z. B. aus  $\text{TiCl}_4$  und Aluminium-trialkylen) oder von Katalysatorsystemen, die bei der stereospezifischen Polymerisation der  $\alpha$ -Olefine benutzt werden (z. B. aus  $\text{TiCl}_3$  und Dialkyl-aluminium-monohalogeniden), führt dagegen zur Bildung von Copolymeren mit nicht homogener Zusammensetzung. Da solche Copolymere meist kristalline Polyäthylensegmente, und bei den letztgenannten Katalysatoren auch kristalline Polypropylen-segmente enthalten, besitzen sie keine oder nur sehr schlechte elastomere Eigenschaften. Diese Erscheinung beruht auf dem Vorliegen verschiedener Typen aktiver Zentren in den Katalysatoren mit verschiedener Aktivität, bezogen auf die beiden Monomeren, und verschiedenen Reaktivitätsverhältnissen.

**Tabelle I.**  
Reaktivitätsverhältnisse der Monomeren bei der Äthylen-Propylen-Copolymerisation in Gegenwart verschiedener Katalysatorsysteme

Katalysatorsystem	$r_{\text{C}_2\text{H}_4}$	$r_{\text{C}_3\text{H}_6}$
$\text{VOCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	17,95	0,065
$\text{VCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	7,08	0,088
$\text{VCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	5,61	0,145
$\text{VAc}_3^*) + \text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	15,0	0,04
$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	33,36	0,032
$\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	15,72	0,110
$\text{TiCl}_2 + \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	15,72	0,110

\*)  $\text{VAc}_3$  = Vanadium-triacetylacetonat

Reaktivität der Monomeren. In Tabelle I sind die Reaktivitätsverhältnisse  $r_1$  und  $r_2$  der Monomeren (zu r vgl. S.121/22) bei der Äthylen-Propylen-Copolymerisation in Gegenwart verschiedener Katalysatorsysteme angegeben (*G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Pajaro, Chim. e Ind. 39, 743, 825* [1957]; *G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, ebenda 40, 717, 896* [1958]). Das Reaktivitätsverhältnis des Äthylens ist stets viel höher als das des Propylens, und das Produkt der Reaktivitätsverhältnisse liegt meist nahe bei eins. Man kann daher schließen, daß die relativen Reaktivitäten

der Monomeren nicht von der Natur der endständigen Monomereinheit der wachsenden Kette, sondern nur von der Natur der Monomeren selbst abhängen (*J. Landler, J. Polymer Sci.* 8, 63 [1952]; *G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, G. Pajaro, Chim. e Ind.* 42, 468 [1960]). Je näher das Produkt der Reaktivitätsverhältnisse bei eins liegt, desto homogener ist die Verteilung der Monomeren im Copolymeren. In Tabelle 2 sind auch die Reaktivitätsverhältnisse für die Äthylen- $\alpha$ -Buten-Copolymerisation angegeben (*G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Pajaro, Chim. e Ind.* 41, 764 [1959]).

Struktur der Copolymerenkette. Aus der Tatsache, daß das Produkt der Reaktivitätskoeffizienten in allen untersuchten Fällen nahe bei eins liegt, kann man nicht nur auf einen ionischen Polymerisationsmechanismus, sondern auch auf eine „ideale“ Copolymerisation schließen. Die monomeren Einheiten sind in der Copolymerenkette auf rein zufällige Art verteilt ohne Tendenz zur Blockbildung, die man im allg. bei radikalischen Copolymerisationen vorfindet.

Die Wahrscheinlichkeit, daß lange Äthylensequenzen (oder Propylensequenzen) vorkommen, nimmt mit wachsendem Äthylen- (oder Propylen-) Gehalt im Copolymeren zu (*G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, D. Morero, Chim. e Ind.* 42, 125 [1960]). Ein Maximum an Alternierung liegt vor, wenn Äthylen und Propylen in äquimolekularen Mengen im Copolymeren enthalten sind. Äthylensequenzen von solcher Länge, daß Kristallinität auftritt (z. B. Sequenzen von 15 Monomereinheiten), findet man bei Verwendung hochdispenser oder gelöster Vanadiumkatalysatoren erst bei Äthylengehalten von mehr als 80 Mol.-%.

Die Verteilung der Monomereinheiten im Äthylen-Propylen-Copolymeren ist bei Anwendung von homogenen Katalysatorsystemen mit anionisch koordiniertem Reaktionsmechanismus praktisch unabhängig vom verwendeten Katalysatorsystem. Dies folgt aus der bekannten Tatsache, daß die Feinstruktur eines mit solchen Katalysatoren hergestellten Copolymeren bestimmter Bruttozusammensetzung nur vom Produkt  $r_1 r_2$  abhängt und nicht von den Einzelwerten der Reaktivitätsverhältnisse. Da für die untersuchten Katalysatorsysteme dieses Produkt fast stets nahe bei eins liegt, hat man daher, bei gleicher Bruttozusammensetzung, keine merklichen Variationen in der Struktur eines Copolymeren, wenn man das Katalysatorsystem variiert.

### Technik der Polymerisation

**Katalysatoren.** Die technisch verwendeten Katalysatoren werden aus folgenden Komponenten hergestellt:

a) Kohlenwasserstofflösliche Vanadiumverbindungen, insbes. Halogenide ( $VCl_4$ ,  $VOCl_3$ ) und Verbindungen mit organischen Gruppen (Alkoholate, Chlor-alkoholate, Acetylacetonate und Chlor-acetylacetonate des Vanadyls; Acetylacetonate und Chlor-acetylacetonate des Vanadiums; Tetrahydrofuranate und Pyridinate des Vanadiumtrichlorids).

b) Aluminium-trialkyle und Dialkyl-aluminium-monohalogenide, z. B.  $Al(C_2H_5)_3$ ,  $Al(i-C_4H_9)_3$ ,  $AlCl(C_2H_5)_2$ . Halogenhaltige Aluminiumalkyl-Verbindungen scheinen unerlässlich zu sein, wenn die verwendete Vanadiumverbindung kein Halogen enthält (*C. Bier, Angew. Chem.* 73, 186 [1961]; *G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, D. Fiumani, J. Polymer Sci.* 51, 411 [1961]).

c) Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel (Toluol, Cyclohexan, n-Heptan oder das flüssige Äthylen-Propylen-Gemisch selbst, ohne andere Lösungsmittel).

Das Molverhältnis Vanadiumverbindung zu Aluminium-organischer Verbindung liegt zwischen 1:2 und 1:10. Falls man ein Al-trialkyl verwendet, bevorzugt man ein Molverhältnis von 1:3; bei Verwendung eines Dialkyl-Al-halogenids wählt man besser ein Molverhältnis von 1:5.

Die Katalysatoren können in Gegenwart der Monomeren oder schon vorher bei einer Temperatur, die in der Gegend der Polymerisationstemperatur liegt, hergestellt werden.

**Rohstoffe.** Äthylen. Man verwendet normalerweise ein Äthylen aus Crackgasen, das einer selektiven katalytischen Hydrierung zur Entfernung acetylenischer Verbindungen, die eine vergiftende Wirkung auf den Polymerisationskatalysator ausüben, unterworfen wird. Es darf keine schwefelhaltigen Verbindungen enthalten und keinen Wasserstoff, der das Molekulargewicht des Copolymeren beeinflusst.

**Tabelle 2. Reaktivitätsverhältnisse der beiden Monomeren bei der Äthylen- $\alpha$ -Buten-Copolymerisation**

Katalysatorsystem	$r_{C_2H_4}$	$r_{C_4H_6}$
$VCl_4 + Al(C_6H_{13})_3$	29,60	0,019
$VCl_3 + Al(C_6H_{13})_3$	26,96	0,043

Propylen. An das Propylen werden dieselben Anforderungen wie bei isotaktischem Polypropylen gestellt (s. S. 167).

Aluminium-organische Verbindungen. Auch hier gelten dieselben Anforderungen wie beim isotaktischen Polypropylen (s. S. 167).

Vanadium-tetrachlorid muß vor der Verwendung destilliert werden, da es leicht in  $VCl_3$  und elementares Chlor zerfällt.

Lösungsmittel. Sie dürfen keine sauerstoff- oder schwefelhaltigen Verbindungen (z. B. Thiophen) enthalten, und auch die Feuchtigkeit muß durch Absorptionsmittel (z. B. Kieselgel) oder durch azeotrope Destillation entfernt werden.

**Polymerisationsverfahren.** Für die Polymerisation sind kontinuierliche und diskontinuierliche Prozesse bekannt, deren Entwicklung im wesentlichen auf den grundlegenden Erfahrungen der MONTECATINI in Italien beruht. Während bei den kontinuierlichen Verfahren Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel zugegen sein müssen, kann man bei den diskontinuierlichen Verfahren sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit solcher Lösungsmittel arbeiten.

Da das Äthylen eine wesentlich größere Polymerisationsgeschwindigkeit besitzt als die  $\alpha$ -Olefine, muß das Äthylen- $\alpha$ -Olefin-Verhältnis in der flüssigen Phase wesentlich kleiner sein als im herzustellenden Copolymeren.

Da die Polymerisationswärme etwa 20 kcal/Mol beträgt, muß sie abgeführt werden, um stationäre Bedingungen aufrechtzuerhalten, die für die Gewinnung homogener Produkte notwendig sind. Um zu vermeiden, daß das Copolymer ein allzu hohes Molekulargewicht aufweist, werden bei der Polymerisation im allg. Regler zugesetzt, die als Kettenüberträger wirken (z. B. dosierte Mengen Wasserstoff oder Zink-alkyle). Allzu hochmolekulare Copolymere verursachen Schwierigkeiten bei der späteren Verarbeitung, falls man sie nicht mit als Weichmacher wirkenden Mineralölen verstreckt (s. S. 177).

Diskontinuierlicher Prozeß in Abwesenheit von Lösungsmitteln. Der Reaktor besteht aus einem Autoklaven aus nichtrostendem Stahl, der mit einem mechanischen Rührer, Thermometer, Manometer, Zulauföffnungen für die Olefine und für den Katalysator sowie einem Abfuhrstutzen für die verdampfenden Olefine versehen ist.

Im Autoklaven wird flüssiges Propylen vorgelegt, die Temperatur auf  $-10$  bis  $-20^\circ C$  eingestellt und Äthylen bis zu einem bestimmten Druck (gewöhnlich einigen Atmosphären) zugegeben, der von der gewünschten Zusammensetzung des Copolymeren, von der Copolymerisationstemperatur und vom Katalysatorsystem abhängt. Um während der Polymerisation ein konstantes Äthylen/Propylen-Verhältnis aufrechtzuerhalten, muß laufend Äthylen eingespeist werden.

Die in einem Kohlenwasserstoff gelösten Katalysator-komponenten (Vanadiumverbindung und Aluminium-organische Verbindung) können getrennt oder nach vorheriger Mischung und kontinuierlich oder intermittierend zugesetzt werden. Die Gesamt-Katalysator-Konzentration variiert je nach der Zusammensetzung zwischen 0,05 und 0,3 g/l Olefingemisch.

Die Copolymerisationsdauer liegt zwischen 10 Minuten und einer halben Stunde.

Diskontinuierlicher Prozeß in Gegenwart von Lösungsmittel. Im Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel wird ein von der Zusammensetzung des gewünschten Copolymeren abhängiges Anfangsverhältnis Äthylen/Propylen (bzw. Äthylen/Buten-1) eingestellt (s. Abb. 1a und 1b). Nach Auslösung der Copolymerisation durch Zugabe des Katalysators speist man die beiden Olefine kontinuierlich in einem Verhältnis ein, das der Zusammensetzung des herzustellenden Copolymeren entspricht, aber von der Ausgangszusammensetzung verschieden ist.

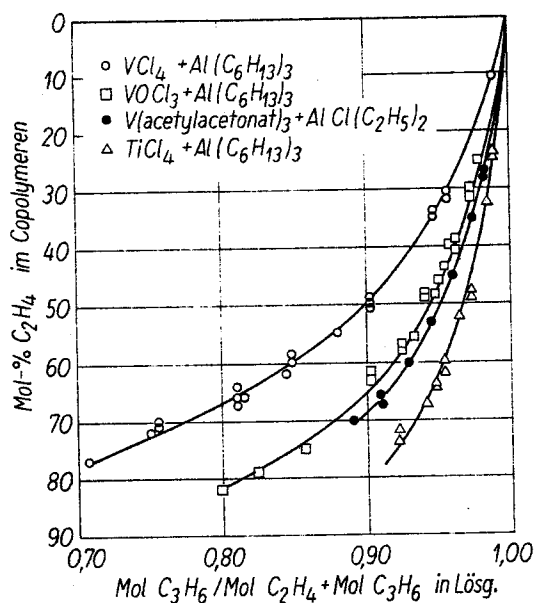


Abb. 1a. Zusammensetzung der Äthylen-Propylen-Copolymeren als Funktion des Molverhältnisses von gelöstem Propylen zu gelösten Gesamtolefinen

Die Kurven beziehen sich auf vier verschiedene Katalysatorsysteme, die aus kohlenwasserstofflöslichen Komponenten hergestellt wurden

Kontinuierlicher Prozeß. Über kontinuierliche Prozesse, die normalerweise die Anwendung eines Lösungsmittels (Paraffine oder Cycloparaffine) erfordern, ist wenig bekannt geworden.

Die verflüssigten Olefine werden kontinuierlich eingespeist. Das aus Lösungsmittel, Katalysator, nicht reagierten Olefinen und Copolymeren bestehende Reaktionsgemisch wird mit Zahnradschneckenpumpen umgewälzt und kontinuierlich aus dem Reaktor abgeführt. Die Umwälzleistung dieser Pumpen pro Minute ist dabei um einige Male höher als das Volumen der reagierenden Flüssigkeit. Die mittlere Aufenthaltsdauer der Reaktionsflüssigkeit im Reaktor beträgt 5–20 min. Die nicht umgesetzten Olefine werden mit einem Kompressor im Kreis geführt, wobei sie außerhalb des Reaktors einen Analysator durchlaufen und ungetrennt in ihn zurückkehren.

Reinigung der Copolymeren. Die Äthylen-Propylen-Copolymeren für den Elastomerensektor erfordern keine so gründliche Reinigung von Katalysatorrückständen wie die kristallinen Homopolymeren von  $\alpha$ -Olefinen, die als thermoplastische Kunststoffe oder für Fasern verwendet werden.

Aus dem rohen Reaktionsgemisch werden zunächst das Lösungsmittel und die nicht umgesetzten Olefine mit Dampf abgeblasen. Zur Entfernung der Katalysatorrückstände ist eine feinkörnige Form der Copolymeren zweckmäßig. Die Reinigung ist analog wie beim isotaktischen Polypropylen (s. S. 168). Wenn der Katalysatorgehalt des Roh-Copolymeren genügend niedrig ist (wie beim diskontinuierlichen Prozeß ohne Lösungsmittel), kann sich eine Entfernung der Katalysatorreste erübrigen.

Industrielle Anlagen. Bisher sind nur relativ wenige Industrieanlagen gebaut oder geplant. Eine erste Anlage der MONTECATINI in Ferrara (Norditalien) arbeitet nach einem diskontinuierlichen Verfahren. Eine andere Anlage, deren Kapazität auf 20 000 t/Jahr vorgesehen ist, wird z. Z. von der MONTECATINI in Brindisi (Süditalien) gebaut.

Großes Interesse haben die Äthylen-Propylen-Kautschuke in den USA gefunden. Verschiedene Anlagen sind im Bau oder in Vorbereitung. Für 1965 ist eine Produktion von 65 000 und für 1970 von 300 000 t/Jahr in den USA vorgesehen. Bisher wurden schon Anlagen von der ESSO-ENJAY in Baton-Rouge (Louisiana) und von der U.S.-RUBBER, ebenfalls in Baton Rouge, errichtet. Z. Z. im Bau sind Anlagen von der AVI SUN in Marcus Hook (Pennsylvania) und von der HERCULES POWDER und der DU PONT.

Handelsmarken. Dutral (*Montecatini*) und Nordel (*Du Pont*).

### Analyse

Im Ultrarotspektrum treten charakteristische Banden auf, die in den Spektren der amorphen bzw. geschmolzenen Homopolymeren des Äthylens und des Propylens (unter den gleichen Bedingungen hergestellt) fehlen. Insbes. im Gebiet zwischen 13,3 und 13,8  $\mu$  findet man Banden, die Methylensequenzen verschiedener Länge zuzuschreiben sind. Eine Bande bei etwa 11,2  $\mu$ , die durch die endständigen Vinyliden-Doppelbindungen hervorgerufen wird, ist gleichfalls klar erkennbar.

Auch zur Bestimmung der Zusammensetzung der Äthylen-Propylen-Copolymeren wird in erster Linie das Ultrarotspektrum benutzt. Der Propylengehalt kann auf Grund der Bande bei 7,25  $\mu$ , die den Methylgruppen entspricht, in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung bestimmt werden (*G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Pajaro, Chim. e Ind. 39, 733 [1957]*). Weitere Ultrarot-Analysenmethoden s. P. E. WEI, *Analytic. Chem. 33, 215 [1961]*; J. GÖSSEL, *Makromol. Chemie 42, 1 [1960]*; F. CIAMPELLI, G. BUCCI, T. SIMONAZZI, A. SANTAMBROGIO, *Chim. e Ind. 44, 489 [1962]*.

Andere Analysenmethoden beruhen auf der Isotopen-Verdünnungsmethode mit  $C^{14}$ -markiertem Äthylen, auf der Massenspektroskopie der Pyrolyseprodukte (*E. Bua, P. Manaresi, Analytic. Chem. 31, 2022 [1959]*) und auf der Bestimmung des Mindestwertes der Rückprallelastizität (s. u.).

### Eigenschaften

Die mit den obengenannten Katalysatorsystemen auf Vanadiumbasis gewonnenen Äthylen-Propylen-Copolymeren sind in einem weiten Zusammensetzungsbereich (bis zu 80 Mol-% Äthylengehalt) völlig amorph und in siedendem n-Heptan löslich, sie haben die Eigenschaften

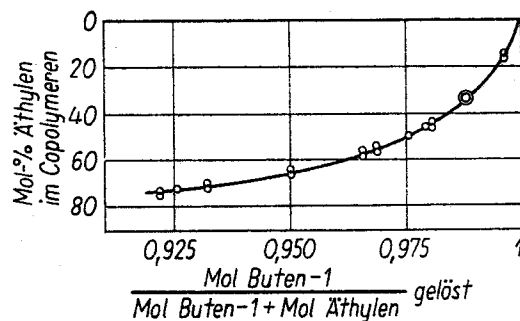


Abb. 1 b. Zusammensetzung von Äthylen-Buten-1-Copolymeren als Funktion des Molverhältnisses von gelöstem Buten-1 zu gelösten Gesamtolefinen

Für die Polymerisation wurde ein aus  $VCl_4$  und  $Al(C_2H_5)_3$  hergestellter Katalysator verwendet

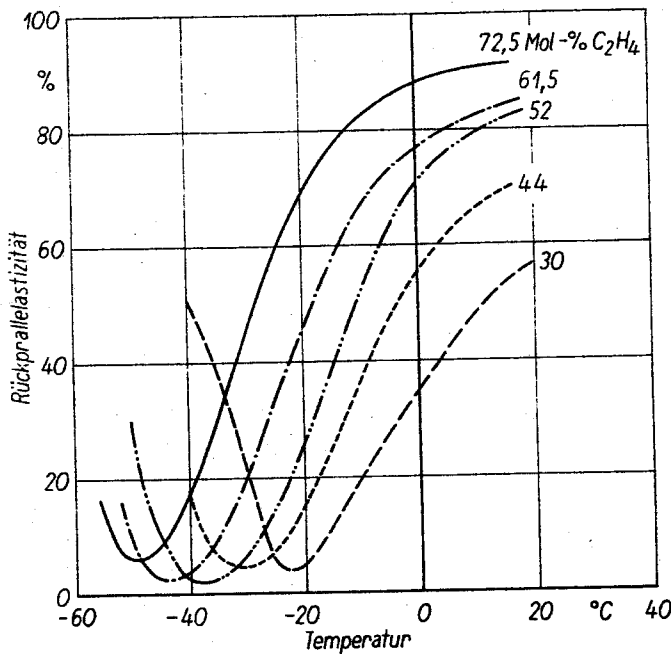


Abb. 2. Rückprallelastizität von Äthylen-Propylen-Copolymeren in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Äthylengehalt

Bereiches nimmt die Biegsamkeit der Gesamtkette infolge Zunahme der Methylensequenzen zu. Dies ruft eine Verbesserung der dynamischen Eigenschaften des Elastomeren hervor.

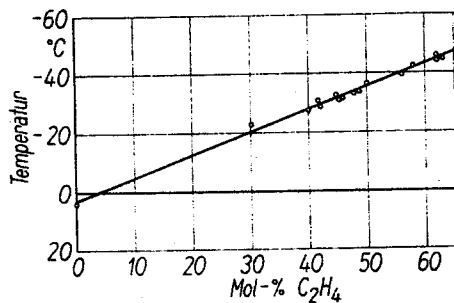


Abb. 3. Temperatur der minimalen Rückprallelastizität von Äthylen-Propylen-Copolymeren in Abhängigkeit vom Äthylengehalt

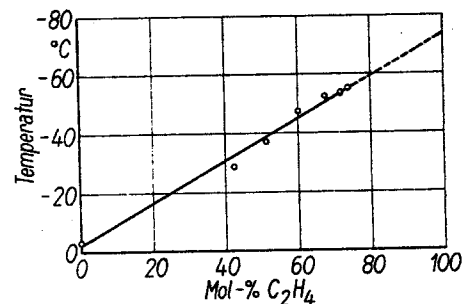


Abb. 4. Temperatur der minimalen Rückprallelastizität von Äthylen- $\alpha$ -Buten-Copolymeren in Abhängigkeit vom Äthylengehalt

Die Rückprallelastizität bei Zimmertemperatur nimmt daher unter sonst gleichen Bedingungen mit dem Äthylengehalt zu (Abb. 2; G. Natta, G. Crespi, *Chim. e Ind.* 41, 123 [1959]).

Die Temperatur mit minimaler Rückprallelastizität nimmt linear mit dem Molgehalt Äthylen im Copolymeren zu (Abb. 3; G. Natta, G. Crespi, *Rev. Générale de Caoutchouc* 37, 1003 [1960]). Eine analoge Beziehung besteht für das amorphe Äthylen- $\alpha$ -Buten-Copolymere (Abb. 4; G. Natta, G. Crespi, M. Bruzzone, *Kautschuk Gummi* 14, WT 54 [1960]).

Copolymere, die aus Makromolekeln bestehen, deren Zusammensetzung um nur 10% verschieden ist, sind untereinander sehr gut verträglich; die Kurven der Rückprallelastizität als Funktion der Temperatur zeigen ein intermediäres Verhalten zwischen denen der homogenen Copolymeren, aus denen das Gemisch besteht (G. Natta, G. Crespi, s. o.).

eines unvulkanisierten Kautschuks. Das Röntgenbeugungsspektrum zeigt ein breites Maximum bei einem Einfallswinkel, der zwischen dem entsprechenden Maximum des amorphen Polypropylens und demjenigen Maximum liegt, das sich für ein amorphes Polyäthylen voraussehen läßt.

Die visco-elastischen Eigenschaften der amorphen Äthylen-Propylen-Copolymeren werden in erster Linie durch folgende Faktoren beeinflusst:

- Mittlere chemische Zusammensetzung
- Homogenität der Zusammensetzung
- Mittleres Molekulargewicht
- Molekulargewichtsverteilung

Die mittlere chemische Zusammensetzung des Äthylen-Propylen-Copolymeren beeinflusst vor allem die dynamischen Eigenschaften des Elastomeren und seine Umwandlungstemperatur 2. Ordnung. Bei Erhöhung des Äthylengehalts im Copolymeren innerhalb des amorphen Bereiches nimmt die Biegsamkeit der Gesamtkette infolge Zunahme der Methylensequenzen zu. Dies ruft eine Verbesserung der dynamischen Eigenschaften des Elastomeren hervor.

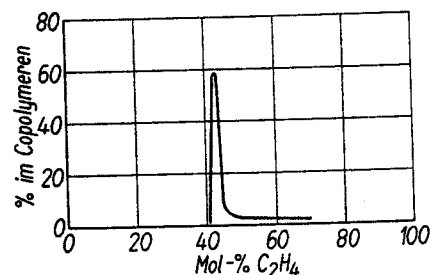


Abb. 5. Verteilungskurve der chemischen Zusammensetzung eines Copolymeren mit einem mittleren Äthylengehalt von 45%

Abb. 5 zeigt die Verteilungskurve eines Copolymeren mit einem mittleren Äthylengehalt von 45 Mol-%. Der Einfluß der Zusammensetzungsverteilung auf die visco-elastischen Eigenschaften hat nur dann Bedeutung, wenn kristallisierbare Kettensegmente vorliegen.

Die Viskosität des Copolymeren und damit seine Verarbeitbarkeit hängen vom mittleren Molekulargewicht und von der Molekulargewichtsverteilung ab. Zu hochmolekulare Copolymeren sind schwer verarbeitbar, schon weil sie bei der Verarbeitung praktisch keinen Abbau erleiden. Gute Eigenschaften hinsichtlich der Verarbeitbarkeit haben Produkte mit einer MOONEY-Viskosität ( $\rightarrow$  Kautschuk, 9. Bd., S. 408) zwischen 30 und 50 (ML 1 + 4 bei 100°C). Eine gute Verarbeitbarkeit auch von hochmolekularen Produkten kann man erzielen, wenn man sie mit erheblichen Mengen an weichmachenden, im wesentlichen gesättigten Mineralölen verstreckt (G. Crespi, E. Di Giulio, Intern. Rubber Conference, Paris, Mai 1962).

Die Molekulargewichtsverteilung soll recht eng sein und neben den zu hohen Molekulargewichten auch die sehr niedrigen ausschließen, die die mechanischen und vor allem die dynamischen Eigenschaften des vulkanisierten Copolymeren sehr nachteilig beeinflussen.

Die Copolymeren mit reguliertem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung können sehr gut auf Mischern verarbeitet werden, sie nehmen Füllstoffe mit Leichtigkeit auf und eignen sich ausgezeichnet zur Extrusion von kalibrierten Profiltteilen. Ihre Klebrigkeit ist ausreichend zur Herstellung zusammengesetzter Artikel.

Weitere Eigenschaften. Die Äthylen-Propylen-Copolymeren haben eine sehr tiefe Versprödungstemperatur ( $\sim -100^\circ\text{C}$ ), die geringste Dichte unter allen bekannten Elastomeren ( $0,86-0,87\text{ g/cm}^3$ ), eine ziemlich hohe Gasdurchlässigkeit (ähnlich der des Naturkautschuks) und elektrische Eigenschaften, die denen der besten Isoliermaterialien nicht nachstehen.

### Vulkanisation

Das Problem der Vulkanisation der Copolymeren kann im wesentlichen auf zweierlei Arten gelöst werden:

- Durch Verwendung eines energischen Vernetzungsmittels, das mit Paraffinen zu reagieren vermag.
- Durch Einführung einer begrenzten Anzahl funktioneller Stellen längs der Kette des Copolymeren.

Als Vernetzungsmittel kann man organische Peroxyde verwenden (Dicumolperoxyd, Di-*t*-butylperoxyd und ihre Derivate) (*Hercules Powder, It. P. 600 249*, 1957 [A. Prior. 1957]; *Montecatini, It. P. 587 681*, 1957). Diese Peroxyde zerfallen bei hoher Temperatur unter Bildung sauerstoffhaltiger Radikale, die den polymeren Ketten Wasserstoff entreißen (E. Di Giulio, G. Ballini, *Kautschuk u. Gummi 15*, WT 6 [1962]; G. Natta u. Mitarb., *Rubber Plastics Age 42*, 53 [1961]), sodaß sich Radikalstellen innerhalb der Ketten ausbilden; durch Kombination zweier solcher Radikalstellen untereinander entstehen Vernetzungen. Durch Nebenreaktionen wird die Vernetzungsausbeute erniedrigt. Arbeitet man jedoch in Gegenwart kleiner Mengen von Schwefel, Chinondioxim usw., so tritt eine Verbesserung der Vulkanisation und der physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate ein. Aus Abb. 6 ersieht man, daß der Vernetzungsgrad bis zu einer bestimmten Schwefelkonzentration zunimmt und daß er dann bei weiterer Erhöhung der Schwefelmenge wieder merklich abfällt.

Die hohe Reaktivität der Peroxyde begünstigt Reaktionen mit anderen Zusätzen außer den Füllstoffen, wodurch eine Abnahme der Vulkanisationsspezifität eintritt. Man muß daher bei der Rezeptur Substanzen vermeiden, die mit freien Radikalen Reaktionen eingehen. Bei Verstreckung der Copolymeren mit weichmachenden Mineralölen muß man berücksichtigen, daß auch diese mit den Peroxyden reagieren können, wodurch die Vernetzungsausbeute gleichfalls herabgesetzt wird.

Beispiele für die Einführung reaktiver Gruppen längs der Copolymerenkette sind das Aufpfropfen saurer Substanzen (Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure usw.), wobei man

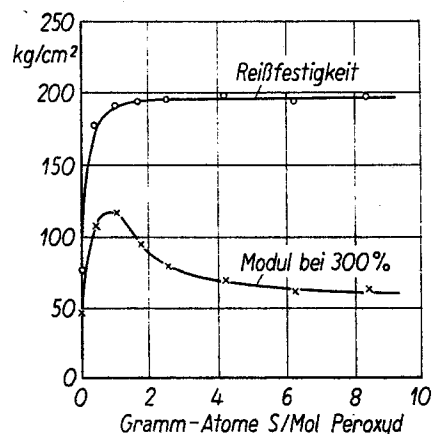


Abb. 6. Vulkanisationseffekt durch Peroxyd in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Schwefel

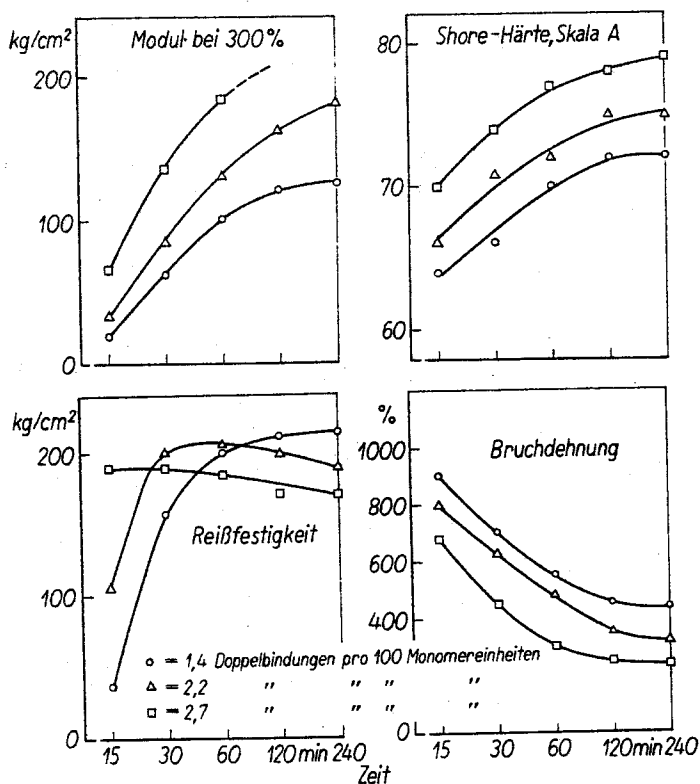


Abb. 7. Eigenschaften der Vulkanisate von Terpolymeren aus Äthylen, Propylen und einer mehrfach ungesättigten Komponente mit verschiedenen Ungesättigtheitsgraden

grade angegeben. Diese Terpolymeren haben insbes. den Vorzug, daß sie, falls ihr Molekulargewicht genügend hoch ist, mit billigem Mineralöl verstreckt werden können.

**Eigenschaften und Anwendung der Vulkanisate.** Die Eigenschaften der aus den neuen Kautschuktypen unter Zusatz von Verstärkerfüllstoffen erhaltenen Vulkanisate sind mit denen der besten Synthesegummiarten vergleichbar. Eine besonders hervorsteckende Eigenschaft ist die hohe Alterungsbeständigkeit der Vulkanisate, bedingt durch den im wesentlichen gesättigten Charakter.

Tab. 3. Eigenschaften eines vulkanisierten Äthylen-Propylen-Copolymerisates (vgl. Text) vor und nach einer Heißluftalterung

	1			2		
	ZerreiBfestigkeit [kg/cm <sup>2</sup> ]	Bruchdehnung [%]	Modul bei 300% Dehnung [kg/cm <sup>2</sup> ]	ZerreiBfestigkeit [kg/cm <sup>2</sup> ]	Bruchdehnung [%]	Modul bei 300% Dehnung [kg/cm <sup>2</sup> ]
Ungealtert	180	390	122	185	520	90
Alterung im Heißluft-Ofen:						
4 d bei 125°C	182	370	125	184	460	116
8 d bei 125°C	174	370	128	185	460	114
16 d bei 125°C	65	300	—	155	440	104
1 d bei 150°C	176	360	110	178	460	96
2 d bei 150°C	142	360	80	153	430	79
4 d bei 150°C	38	240	—	80	400	55

1 = ohne Alterungsschutzmittel

2 = mit Phenyl- $\beta$ -naphthylamin-Zusatz (0,5% bez. auf das Copolymerisat)

zur nachfolgenden Vulkanisation polyvalente Basen benutzt, oder die Chlorierung mit anschließender Dehydrochlorierung, wobei längs der Copolymerenkettens Doppelbindungen entstehen, die eine Vulkanisierung mit Schwefel und Beschleunigern ermöglichen.

Größere praktische Bedeutung besitzt jedoch die Direktsynthese von Polymeren, die außer Äthylen und Propylen kleine Mengen eines dritten Monomeren enthalten, das mehr als eine Doppelbindung enthält (G. Natta u. Mitarb., *Rubber Age* 45, 636 [1961]; G. Natta, G. Mazzanti, 4<sup>th</sup> *Rubber Techn. Conference, London* 1962; E. K. Gladding, B. J. Fisher, J. W. Collette, *Ind. Engng. Chem. P. R. D.* 1, 65 [1962]). Diese Elastomeren besitzen praktisch die gleichen viscoelastischen Eigenschaften wie die Äthylen-Propylen-Copolymeren, können jedoch auf der traditionellen Schwefel-Beschleuniger-Basis vulkanisiert werden. Um vulkanisierte Produkte mit guten Eigenschaften zu erhalten, muß das dritte Monomere homogen verteilt sein. In Abb. 7 sind die wichtigsten Eigenschaften der aus diesen Elastomeren erhaltenen Vulkanisate für verschiedene Ungesättigtheits-

In Tab. 3 sind die Eigenschaften eines mit Dicumylperoxyd (2,6%) und Schwefel (0,3%) vulkanisierten und mit Ruß (50%) gefüllten Copolymerisates (Molverhältnis Äthylen:Propylen etwa 1:1) vor und nach einer Heißluftalterung angegeben.

Die Ozonbeständigkeit ist ausgezeichnet; auch bei sehr langen Einwirkungszeiten hoher Ozonkonzentrationen beobachtet man keinen merklichen Abfall der Eigenschaften. Die Ozonbeständigkeit und die ausgezeichnete Beständigkeit gegen Ionisationseinflüsse in starken elektrischen Feldern ist von besonderem Interesse für die Verwendung als Hochspannungskabel-Ummantelung.

Besonders gut ist die Chemikalienbeständigkeit, z. B. gegen konz. Schwefelsäure und Salpetersäure. Zusammen mit den guten mechanischen Eigenschaften, der hohen Alterungsbeständigkeit und der guten Abriebfestigkeit ergibt sich daraus eine gute Eignung für Transportbänder, die heiße und chemisch aggressive Materialien befördern sollen.

Die Verwendung auf dem Reifensektor ist vielversprechend, vor allem wegen der Alterungsbeständigkeit, der Ozonfestigkeit, der Abriebfestigkeit und der allgemein guten mechanischen Eigenschaften.

*Die Literatur wurde bis März 1962 berücksichtigt.*

#### Literatur

HOUBEN-WEYL, Bd. 14/I, 619ff. – s. a. die allgemeine Literatur zu „Polymerisate“ S. 309.

G. Natta

### ISOTAKTISCHES POLY- $\alpha$ -BUTEN

Vor Entdeckung der isotaktischen Polymeren waren vom  $\alpha$ -Buten nur amorphe Polymere öligler Konsistenz bekannt, die je nach Molekulargewicht mehr oder weniger viscos sind. Einige von ihnen haben als Klebstoffe eine gewisse Anwendung gefunden. Das kristalline Poly- $\alpha$ -buten, das fast gleichzeitig mit dem isotaktischen Polypropylen durch stereospezifische Polymerisation erhalten werden konnte (G. Natta, *Accad. Naz. Lincei, Memorie* (8) 4, 61 [1955]; G. Natta, P. Pino, E. Mantica, F. Danusso, G. Mazzanti, M. Peraldo, *Chim. e Ind.* 38, 124 [1956]; G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, *Makromol. Chemie* 21, 240 [1956]), unterscheidet sich in seinen Eigenschaften ganz wesentlich von den früher bekannten Poly- $\alpha$ -butenen.

Isotaktisches Poly- $\alpha$ -buten wird bisher nicht großtechnisch hergestellt. In seinen physikalischen Eigenschaften ist es anderen, bereits großtechnisch hergestellten Polymeren sehr ähnlich und weist diesen gegenüber keine entscheidenden Vorteile auf. Wenn es sterisch rein ist, liegt seine Schmelztemperatur bei 128–130°C, d. h. zwischen der Schmelztemperatur des Hochdruck- (120–125°C) und der des Niederdruckpolyäthylens (130–138°C). Seine Dichte ist etwas kleiner als die Dichte des Niederdruckpolyäthylens, aber ähnelt der des isotaktischen Polypropylens, von dem es sich jedoch durch eine wesentlich tiefere Schmelztemperatur und durch schlechtere mechanische Eigenschaften unterscheidet (vor allem in der Zugfestigkeit, in der Härte und in der Biegefestigkeit).

Die hohe Bruchdehnung der sterisch weniger reinen Poly- $\alpha$ -butene sowie die elastischen Eigenschaften, die bei den Stereoblock-Polymeren (die aus sterisch regelmäßig gebauten, kristallisierbaren Kettensegmenten und aus sterisch weniger reinen, nicht kristallisierbaren Segmenten in der gleichen Kette bestehen) noch deutlicher hervortreten, lassen spezielle Anwendungen für das Produkt, besonders auf dem Gebiet der Filme und Folien, erwarten (vgl. auch S. 180).

Isotaktisches Poly- $\alpha$ -buten mit hoher sterischer Reinheit wird durch Polymerisation in Gegenwart eines Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels (vornehmlich n-Heptan) oder auch in Abwesenheit von Lösungsmitteln erhalten. Das Monomere muß frei von Diolefinen, acetylenischen Verbindungen sowie von sauerstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen sein. Als Katalysatoren werden die Reaktionsprodukte einer der violetten kristallinen Modifikationen des  $\text{TiCl}_3$  (s. S. 166) (im fein zermahlenden Zustand) mit metallorganischen Verbindungen (vornehmlich Diäthyl-aluminium-monochlorid) verwendet.

Die Technik der Polymerisation ist die gleiche wie beim isotaktischen Polypropylen; der einzige Unterschied besteht darin, daß der geringere Dampfdruck des  $\alpha$ -Butens dessen Polymerisation (diskontinuierlich oder kontinuierlich) in Abwesenheit von Lösungsmitteln ohne Anwendung allzu hoher Drucke ermöglicht.



Buten-2, Isobutylen und Butane wirken bei der Polymerisation des Buten-1 nicht störend, sondern nur konzentrationsmindernd; sie verhalten sich dem Katalysator gegenüber als Inerte. Falls bereits Anlagen zur Isolierung des Butadiens, Isobutylens und nötigenfalls des Isobutans aus der  $C_4$ -Fraktion von Crackgasen bestehen, stellt aber eine weitere extraktive Destillation der restlichen  $C_4$ -Fraktion zur Anreicherung des Butens-1 keinen wesentlichen Kostenaufwand dar (zur Trennung von  $C_4$ -Fraktionen vgl. 10. Bd., S. 50, 62, 63, 162, 164 und 166).

**Kristallstruktur.** Das isotaktische Poly- $\alpha$ -buten existiert in drei kristallinen Modifikationen (G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* (8) 19, 453 [1955], *Makromol. Chem.* 21, 240 [1956], *Nuovo Cimento, Suppl.* (10), 15, 68 [1960]; R. Zannetti, P. Manaresi, G. C. Buzzoni, *Chim. e Ind.* 43, 735 [1961]). Die bei Zimmertemperatur stabilste Form I besitzt eine rhomboedrische Elementarzelle mit den Gitterkonstanten:  $a = 17,70 \pm 0,1 \text{ \AA}$ ;  $c$  (Kettenachse) =  $6,50 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . Die Raumgruppe ist  $R\bar{3}c$ , und die Polymerenketten bilden eine ternäre Wendel. Im Kristallgitter ist jede Rechtswendel von drei Linkswendeln umgeben.

Wenn die Form I über ihre Schmelztemperatur erhitzt und anschließend schroff abgekühlt wird, entsteht zunächst quantitativ die Form II, die sich jedoch mit der Zeit spontan in die Form I umwandelt. Bei Zimmertemperatur findet man bereits nach einigen Stunden wieder beide Formen im Röntgendiagramm. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der Form II in die Form I kann durch mechanische Beanspruchung (Druck, Zug) ganz wesentlich erhöht werden.

Fällt man isotaktisches Poly- $\alpha$ -buten bei Zimmertemperatur aus Benzollösungen rasch mit Methanol aus, so erhält man die Kristallmodifikation III. Diese Form ist bei Zimmertemperatur recht stabil und wandelt sich nur beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die Form II und beim anschließenden Abkühlen in die Form I um.

**Eigenschaften und Verarbeitbarkeit.** Die Eigenschaften des isotaktischen Poly- $\alpha$ -butens hängen, außer von der Kristallform (die normalerweise Form I ist), auch von der sterischen Reinheit (Gehalt an isotaktischen Sequenzen) und vom mittleren Molekulargewicht ab. Auch die thermische Vorgeschichte (von der auch der Kristallisationsgrad abhängt) und die Orientierung der Kristalle durch Druck oder Zug haben Einfluß auf die Eigenschaften. Langsame Abkühlung und Orientierung der Kristalle bewirken eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften nicht nur durch Erhöhung des Kristallisationsgrades, sondern auch durch Ausbildung besonderer kristalliner Texturen (Sphärolite).

Das isotaktische Poly- $\alpha$ -buten mit hoher sterischer Reinheit ist ein farbloses, geruchloses thermoplastisches Material. Unter seinen physikalischen Eigenschaften (vgl. Tab. 1) ist besonders die Kombination des niedrigen Elastizitätsmoduls mit der relativ hohen Zerreißfestigkeit zu erwähnen, die dem Produkt hohe Werte der Zähigkeit und der Einreißfestigkeit verleihen. Diese Eigenschaften sind besonders wertvoll für die Herstellung von Filmen. Von Interesse ist auch die reversible elastische Dehnung des verstreckten Produktes, die Werte bis zu 80–100% annehmen kann. Die elektrischen Eigenschaften sind infolge der Kohlenwasserstoff-Natur mit denen der besten Isoliermaterialien vergleichbar.

**Chemische Beständigkeit.** Das isotaktische Poly- $\alpha$ -buten ist ausgezeichnet beständig gegen Säuren, Basen und eine große Anzahl organischer Lösungsmittel (s. Tab. 1). Recht

**Tabelle 1. Eigenschaften des isotaktischen Poly- $\alpha$ -butens mit hoher sterischer Reinheit**

Dichte .....	g/cm <sup>3</sup>	0,89–0,91
Schmelztemperatur .....	°C	128–130
Umwandlungstemperatur 2. Ordnung dilatometrisch. .	°C	– 45
Erweichungstemperatur nach VICAT (1 kg Belastung)	°C	100–120
Versprödungstemperatur (brittle point) .....	°C	–10 bis –20
Zerreißfestigkeit .....	kg/cm <sup>2</sup>	250–350
Bruchdehnung .....	%	300–400
Biegemodul .....	kg/cm <sup>2</sup>	800–2000
Shore-Härte .....	Skala A	85–100
Dielektrizitätskonstante (10 <sup>6</sup> Hz) .....		2–2,1
Dielektr. Verlustwinkel (10 <sup>6</sup> Hz) .....		0,0002–0,0003
Elektr. Durchschlagfestigkeit .....	kV/mm	30–35
Elektr. Durchgangswiderstand .....	$\Omega \cdot \text{cm}$	10 <sup>15</sup>
<b>Chemikalienbeständigkeit</b>		
	bei Zimmer- temperatur	bei hoher Temperatur
gegen aliphatische KW .....	gequollen	gelöst
gegen aromatische KW .....	gequollen	gelöst
gegen Halogen-KW .....	gequollen	gelöst
gegen Ketone, Alkohole .....	ungelöst	ungelöst

gut beständig ist es gegen Aceton und Pflanzenöle, während aliphatische, aromatische und Halogenkohlenwasserstoffe bereits bei Zimmertemperatur quellend wirken. Die Beständigkeit gegen atmosphärische Einwirkungen ist wie bei allen Polykohlenwasserstoffen nicht übermäßig gut, doch kann sie durch Oxydationsschutzmittel auf gute Werte, auch bei hoher Temperatur, gebracht werden.

Verarbeitung. Das isotaktische Poly- $\alpha$ -buten kann auf den normalen Verarbeitungsmaschinen für Thermoplaste, wie Pressen, Strangpressen, Mischer und Kalandr, verarbeitet werden. Man kann es mit anorganischen oder organischen Füllstoffen verstrecken, durch die die Verarbeitbarkeit und die Endigenschaften häufig verbessert werden.

X G. Natta

## POLYISOBUTYLEN

Isobutylene als Rohstoff . . . . .	182	Handelsprodukte . . . . .	186
Polymerisation . . . . .	183	Eigenschaften . . . . .	186
Polyisobutylene-Öle . . . . .	183	Verarbeitung und Verwendung . . . . .	186
Teigartige Polyisobutylene . . . . .	184	Mischpolymerisate . . . . .	187
Feste kautschukartige Polyisobutylene . . . . .	185	Literatur . . . . .	187

Die Polyisobutylene, die technische Bedeutung erlangt haben, lassen sich in vier Gruppen einordnen:

1. Di- und Triisobutylene ( $\rightarrow$  Kohlenwasserstoffe, 10. Bd., S. 51 und 149)
2. Polyisobutylene-Öle
3. Teigartige, klebrige Polyisobutylene
4. Feste, kautschukartige Polyisobutylene.

Eine „ununterbrochene Reihe von polymeren Formen, vom Dimeren bis zu Polymeren von sehr hohem Teilchengewicht“ haben S. W. LEBEDEV und E. P. FILONENKO (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 58, 163/68 [1925]) und LEBEDEV und G. G. KOBLIANSKY (*ebenda* 63, 103/12 [1930]) durch Polymerisation von Isobutylene an Floridin erhalten. Tetra- bis Hexa- und Heptaisobutylene bilden die Übergangsglieder zu den Polyisobutylene-Ölen.

Polyisobutylene-Öle von honigartiger Konsistenz, die in Amerika die irreführende Bezeichnung „Polybutenes“ haben, werden als Isolieröle und Weichmacher verwendet. Sie haben einen hohen Viscositätsindex und eignen sich daher auch als Schmieröle, werden aber für diesen Zweck wegen ihres hohen Preises nur in Sonderfällen benutzt. Verhältnismäßig einheitliche Polyisobutylene-Öle hat zuerst die DE BATAAFSE (*EP. 358068*, 1930) durch Polymerisation von Isobutylene bei Temperaturen zwischen +10 und  $-10^{\circ}\text{C}$  in Gegenwart von Metallhalogeniden erhalten, die in Form gelöster Komplexe vorliegen oder in organischen Lösungsmitteln gelöst sind. Das Molekulargewicht der Öle liegt nach Angaben der verschiedenen Hersteller zwischen 330 und 1600.

Die teigartigen und hochmolekularen festen Polyisobutylene können nur bei sehr niedrigen Temperaturen und mit kräftig wirkenden FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren erhalten werden („Tieftemperaturpolymerisation“). Sie sind zum ersten Male von M. OTTO und M. MÜLLER-CUNRADI durch Polymerisation von Isobutylene unterhalb  $-10^{\circ}\text{C}$  in Gegenwart von flüchtigen, anorganischen Halogeniden hergestellt worden (*I. G., DRP. 641284*, 1931). Über diese Erfindung bestand zwischen der I. G. und der STANDARD OIL DEV. durch die 1930 von beiden Gesellschaften gegründete JOINT AMERICAN STUDY COMP. (*Jasco*) ein reger Erfahrungsaustausch, der durch den Krieg beendet wurde.

Die teigartigen, klebrigen Polyisobutylene sind gute Weichmacher und Klebstoffe. Eine Sonderanwendung haben sie als Viscositätsindex-Verbesserer in Mineralölen. Ihre Molekulargewichte liegen zwischen 8000 und 20000.

Die festen, kautschukartigen Polyisobutylene zeichnen sich durch hohes elektrisches Isolationsvermögen und große Alterungs- und Chemikalienbeständigkeit aus, so daß sie in der Hochfrequenztechnik, besonders in Mischung mit anderen Polyolefinen, und in der Folienfabrikation verwendet werden. Die Molekulargewichte technisch wertvoller hochmolekularer Polyisobutylene bewegen sich zwischen 50000 und 200000.

Erfahrungsgemäß kann Isobutylene für technische Zwecke nur mit sauren Katalysatoren polymerisiert werden.