

erschließt, wenn auch Abschnitt VII teilweise Vorkenntnisse

beim VORGÄNGE BEIM POLYMERISATIONSVERFAHREN UND

dem AUFBAU DER SYNTHETISCHEN ÖLE

sein, wenn sie die Olefine mit ungesättigten Seitenketten

entstehen. Im Zusammenhang mit dem Wesen der Polymeri-

sationsreaktion ist Nachstehendes besonders zu beachten:

1. Die Reaktion schreitet so fort, daß in ihrem

Verlauf Moleküle mit Seitenketten gebildet

werden; diese Moleküle werden

2. die Durchschnittsgröße der endgültigen Moleküle

ist in dem Verhältnis kleiner, als die Reaktions-

temperatur höher wird. Je höher die Temperatur

Auf den folgenden Seiten lassen wir die stören-

den Wirkungen von Verschmutzungen, wie z.B. Diolefine,

Aromaten usw., außerhalb der Betrachtung und beziehen

uns nur auf die Polymerisation reiner Olefine.

1) werden flüssige Olefine mit $AlCl_3$ polymeri-

siert, dann werden unter allen Umständen flüssige Polymere

erzielt, wenn auch das durchschnittliche Molekulargewicht sehr hoch sein kann (z.B. 11300-14300 bei Ceten). Ist die Struktur der Ketten normal, und das kann nur der Fall sein, wenn sie aus Olefinen mit endständiger Doppelbindung entstanden sind, dann würden diese Polymere bei Zimmertemperaturen fest sein, mit anderen Worten, die Polymerisation schreitet so fort, daß sich Seitenketten bilden.

Es herrscht im allgemeinen die Meinung, daß lange Ketten durch schrittweises Zusammenwachsen gebildet werden, d.h. daß ein Polymer nur mit einem Monomer weiterreagiert und nicht mit einem Polymer^{*)}.

Die Anzahl der Seitenketten pro Molekül hängt von der Molekülgröße des ursprünglichen Olefins ab; ist diese hoch, dann hat das Polymermolekül im Verhältnis weniger Seitenketten pro Molekül als ein entsprechendes Polymermolekül eines niedrigeren Olefins; dieser Struktur-

^{*)} G.V. Schulz, Zt. Phys. Chem. (Abt. B) 30, 381 (1935)

unterschied wird offensichtlich im Viskositäts/Temperatur-Verhalten: ein Spaltbenzin ergibt ein synthetisches Öl mit einem höheren Viskositäts/Temperatur-Verhältnis in dem Maße wie höhere Olefine vorhanden sind. So ergibt die Fraktion bis zu 130°C , $100-200^{\circ}\text{C}$ und $200-300^{\circ}\text{C}$ aus einem Spaltbenzin aus weißem E.P.-Paraffin 10°E-Öle mit Viskositätspolhöhen von 95, 117 bzw. 128. Dieser Unterschied in der Viskositätspolhöhe beruht in der Hauptsache auf einer Verschiedenheit in der Bildung von Seitenketten, jedoch nicht ausschließlich; denn es stellte sich bei den Ringanalysen heraus, daß die synthetischen Öle aus den niedrigeren Fraktionen einen merklichen Ringgehalt besaßen. Hierauf kommen wir später zurück.

2) Synthetische Bright Stocks werden bei etwa 20°C , synthetische Öle mit E 50 = 10 bei etwa 100°C hergestellt. Bei 20°C wird deshalb ein Polymerisat gewonnen, das ein erheblich höheres Durchschnittsmolekulargewicht aufweist als bei 100°C . Für die geringere

durchschnittliche Länge der Ketten bei höheren Temperaturen können verschiedene Ursachen angegeben werden:

Wie bereits erwähnt, betrachten die Untersuchenden das Polymerisationsverfahren als eine Kettenreaktion, bei der zuerst ein monomeres Molekül aktiviert wird, das dann mit einem zweiten monomeren Molekül reagiert, wobei die Aktivierung auf dieses zweite Molekül übergeht. So wird ein aktiviertes Dimer gebildet, das mit einem Monomer reagiert usw. Dieses Verfahren läuft fort, bis aus Grund oder einer oder anderen Ursache die Aktivierung des zuletzt hinzugesetzten Moleküls verloren geht. Daher lassen sich folgende Reaktionen unterscheiden:

(1) die Aktivierungsreaktion, bei welcher

(2) die Polymerisationsreaktion, an sich

(3) die Inaktivierungsreaktion, bei welcher

(Beendigung der Kettenbildung) findet,

Nach Staudinger und Frost ¹⁾ läuft die Reaktion

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 55, 1990 (1933)

²⁾ Berichte 63, 2351 (1935)

1 viel langsamer ab als die Reaktion 2, so daß der alleinige Einfluß, der auf die Länge der Ketten maßgeblich einwirkt, das Geschwindigkeitsverhältnis zwischen Reaktion 2 und 3 ist. Um den Einfluß der Temperatur zu erklären, kann angenommen werden, daß bei höheren Temperaturen eine verhältnismäßig stärkere Entaktivierung eintritt, so daß das Geschwindigkeitsverhältnis zwischen der 2. und 3. Reaktion zugunsten der 3. Reaktion verändert wird. Bei höheren Temperaturen ist daher die durchschnittliche Kettenlänge kleiner. Neben dieser Theorie von Staudinger und Frost läuft die Theorie von Dostal und Mark^{*)}, nach der die durchschnittliche Kettenlänge durch das Geschwindigkeitsverhältnis der Kettenbildung (Aktivierungsreaktion) und der Kettenbildung an sich (Polymerisationsreaktion) bestimmt wird. Diese Forscher nehmen daher nicht an, daß die Reaktion 3 stattfindet, ~~sondern~~ als Reaktion 2), aber

^{*)} Z. phys. Chem. 29, 299 (1935) Zbl. 61, 100 (1935)

d.h. daß die Moleküle fortfahren, zu wachsen, bis das gesamte Monomer aufgebaut ist. Bei dieser Theorie muß die Erklärung für den Temperatureinfluß in der Veränderung des Geschwindigkeitsverhältnisses zwischen dem Beginn der Kettenbildung und der eigentlichen Kettenbildungsreaktion in der Weise gesucht werden, daß bei dem Zunehmen der Temperatur die erstere schneller als die letztere vorstatten geht. Dies ist jedoch nicht sehr wahrscheinlich, da nach der Ansicht der gleichen Forscher die Aktivierungsreaktion besonders dann, wenn ein Katalysator verwendet wird, Temperaturveränderungen gegenüber sehr wenig anspricht, so daß die gegenteilige Wirkung eher von einer Temperaturerhöhung zu erwarten ist. Es scheint deswegen notwendig zu sein, eine Entaktivierungsreaktion anzunehmen. Nach Schult (wörtlich wiedergegeben) ist "dies am besten aufzufassen als eine Reaktion des aktivierten Kettenmoleküls mit einem Monomer (d.h. als Reaktion 2), aber so, daß die Aktivierung verlorengeht", 2, 250 (1937).

In einer kürzlich herausgegebenen Abhandlung über die Vorgänge bei der C_2H_3 (Vinyl)-Polymerisation nimmt auch Flory *) die Reaktion so, wie sie Schulz mit 1, 2 und 3 angibt, an, fügt aber eine vierte Reaktion hinzu, nämlich die Überleitung der Aktivierung auf ein anderes Molekül und damit einsetzende Bildung einer neuen Kette. Hierbei handelt es sich um eine Art Beendigung der Kettenbildung, aber ohne Verlust der Aktivierung. Es scheint, als wenn durch diese Annahme der Reaktionsübertragung der Polymerisationsvorgang noch besser als durch die Theorie nach Schulz erklärt werden könnte.

Was nun den Einfluss der Temperatur auf die Kettenlänge anbelangt, der in unserem Falle der reizvollste ist, so lässt sich erwarten, dass die Kettenumwandlung (wie auch die Kettenbeendigung mit Verlustaktivierung) durch die höheren Temperaturen aufgehoben wird, wodurch die

„Kettenumwandlung“ aufgehoben werden kann, kann sein

*) Paul J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 59, 250 (1937)

Bildung kleiner Polymermoleküle erfolgt.

b) In einem gegebenen Augenblick kann eine Ringbildung der Kettenmoleküle einsetzen, wodurch der Ablauf der eigentlichen Kettenbildungsreaktion unterbrochen wird. Dies ist also eine besondere Art der Deaktivierungsreaktion (Beendigung der Kettenbildung), von der angenommen werden kann, daß sie stärker beschleunigt wird durch eine Temperaturerhöhung als die Polymerisationsreaktion.

c) Auf Grund der begünstigenden Wirkung des $AlCl_3$ kann eine vollkommene Sättigung der Kettenmoleküle einsetzen, wodurch ein anderes Molekül veranlaßt wird, Wasserstoff abzugeben. Es ist allgemein bekannt, daß eine derartige Reaktion unter dem Einfluß des $AlCl_3$ stattfinden kann, besonders bei hohen Temperaturen. Diese Möglichkeit, die auch als eine Art der "Beendigung der Kettenbildungsreaktion" angesehen werden kann, kann kein

wichtiger Faktor sein, da auch bei der Polymerisations-

reaktion ohne Katalysator (oder mit anderen Katalysatoren als AlCl_3) beobachtet wird, das kürzere Ketten mit dem Ansteigen der Temperatur gebildet werden.

Soweit als zur Zeit Angaben, nach denen man sich richten kann, vorliegen, sind bei hohen Temperaturen Anzeichen vorhanden für die Ringbildung als auch für die Beendigungsreaktion. Denn die Polymerisation bei 100°C der Fraktionen bis zu 100° , $100-200^\circ$ und $200-300^\circ\text{C}$ aus Spaltbenzin von weißen B.P.-Paraffin (diese Fraktionen bestehen aus 100 % Olefinen) zeitigte folgende Ergebnisse:

Beschickungsgut, fr. $^\circ\text{C}$	-100°	$100-200^\circ$	$200-300^\circ$
Polymerisation:			
Temperatur $^\circ\text{C}$	100	100	100
AlCl_3 , Gew. %	4,5	4,0	4,0
Ausbeute:			
Kopfschicht, Gew. %	87,8	88,3	88,6
Konz. auf Kopfschicht Gew. %	64,2	78,4	82,3
Konz. auf Spaltfraktion Gew. %	56,3	69,2	72,9
Beschaffenheit des Konzentrates:			
E 50	10,2	10,3	12,3
Saybolt Visk. 210°F ($98,89^\circ\text{C}$)	71,9	79,6	96,7
Viskositätspolhöhe	95	117	128
durchschn. Molekulgewicht	610	602	802
n_D^{20}	1,4762	1,4745	1,4732
$d_{20/4}$	0,8596	0,8543	0,8476
Anilinpunkt $^\circ\text{C}$	120,8	130,0	143,0
% C in aromatischen Ringen	5,5	0	0
% C " naphthenischen "	16	13	0
% C " Paraffinketten	78,5	87	100
Anzahl der Ringe pro Molekül	1,9	1,0	0

Daher enthielten die synthetischen Oele aus den Fraktionen bis zu 100°C , $100-200^{\circ}\text{C}$ einen erheblichen Anteil an Ringen, aber die Oele der $200-300^{\circ}\text{C}$ -Fraktion keinen. Das letztere Öl kann eine endständige Doppelbindung pro Molekül enthalten, jedoch hat dies keine nachweisbare Wirkung auf die physikalischen Konstanten, die tatsächlich genau dieselben sind, wie die bei einem paraffinischen Kohlenwasserstoff mit einem Molekulargewicht von 800. Da alle drei ursprünglichen Fraktionen vollkommen aus Olefinen bestanden, muß die Ringbildung in den Fraktionen bis zu 100°C und $100-200^{\circ}\text{C}$ stattgefunden haben; in Übereinstimmung hiermit wurde bei diesen Fraktionen eine erheblich niedrigere Ausbeute an 10°E -Oelen erzielt, d.h. also, daß eine größere Menge an Polymeren in den Leuchtoel- und Gasöl-Fractionen gebildet wird. Bei diesen niedrigen Fraktionen müssen wir annehmen, daß die Ringbildung die Ursache des Aussetzens der Polymerisation zu so früher Zeit verursacht, so einer gewissen Größe hergestellt

andererseits beweist der Aufbau des synthetischen Oeles aus der 200-300°C-Fraktion, daß ein Polymer verhältnismäßig niedriger Viskosität ($\eta_{sp}/c = 12,3$) auch ohne daß Ringbildung einsetzt, gebildet werden kann und sogar mit einer sehr hohen Ausbeute (82 % auf die obere Schicht). Um diese Tatsache zu erklären, muß eine der unter a) angeführten Theorien angenommen werden.

Durch Annahme einfacher Ringbildung kann nicht erklärt werden, wie hoch der hohe Ringgehalt des synthetischen Oeles aus der Fraktion bis zu 100°C (1,9 Ringe-Mol.) entstand. Es müssen also neben der einfachen Polymerisation andere Reaktionen stattgefunden haben. Es ist nicht unmöglich, daß die Ursache hierzu der geringe Gehalt an nicht Ethenen in der Fraktion bis zu 100°C ist. Grundsätzlich kann man diesen Polymerisationsvorgang bei niedrigen Temperaturen anbelangt, so sind die folgenden Beobachtungen von Bedeutung: Durch Polymerisieren von B.P.-Spaltbenzin können Moleküle bis zu einer gewissen Größe hergestellt

werden, und es ist nicht möglich, diese Größe durch schrittweises Zusetzen des Spaltbenzins gegen Ende des Polymerisationsverfahrens zu erhöhen. Die kleineren zugesetzten Moleküle reagieren untereinander in gleicher Weise wie die ursprünglich anwesenden. Zudem enthalten die höheren Polymere endständige Doppelbindungen, was aus der Tatsache klar wird, daß Naphthalin, wenn es zu der Reaktionsmischung nach normaler Polymerisation hinzugefügt wird, absorbiert wird. So unterstützt dieser Vorgang die Theorie der Beendigung der Kettenbildung, wie sie von Staudinger aufgestellt wird: Der Ausgangsstoff enthält immer noch endständige Doppelbindungen, so daß die Beendigung der Kettenbildung für diese Moleküle nicht auf eine Nebenreaktion zurückzuführen ist. Offensichtlich können diese größeren Moleküle veranlaßt werden, in einem so leicht zur Reaktion neigenden Stoff wie z.B. Naphthalin zu reagieren.

Die in Bezug auf die Polymerisation von Spalt-

bericht

benzin bei niedrigeren Temperaturen vorhandenen Angaben sind nicht sehr erschöpfend. Sicherlich können wir die Polymere von Isobuten und Ceten als maßgeblich für niedrige Moleküle und hoch molekulare Olefine vergleichen mit synthetischem Bright Stock aus Spaltbenzin bis zu 270°C aus Paraffingatsch (aus dem Fischer-Verfahren). Das letztere Benzin enthält sowohl höhere als auch niedrigere Olefine und nimmt daher eine Zwischenstellung ein. In der nachfolgenden Aufstellung werden diese drei Erzeugnisse miteinander verglichen.

Beschickungsgut	Isobuten	Spaltbenzin 270°C	Ceten
Katalysator	AlCl_3 -Nitrobenzol	AlCl_3	AlCl_3
Polymerisationstemp. $^{\circ}\text{C}$	-10	20	25
Beschaffenheit:		aus Fischer Paraffin	
Saybolt Visk. 210°F ($98,89^{\circ}\text{C}$)	391	252	203
" " 100°F ($37,78^{\circ}\text{C}$)	21600 (geschätzt)	3330	1717
Viskositätspolnhöhe	etwa 58	119	130
n_D^{20} Angaben der Analysen	1.4720 ⁴⁰	1.4750	1.4706
$d_{20/4}$	0.8477 ⁴⁰	0.8547	0.8446
r_D^{20} Dichtegewicht zu ungew.	0.3298 ²⁰	0.3294	0.3307
Anilinpunkt $^{\circ}\text{C}$	135	158	165
Molekulargewicht	875	1625	1360

Das Ceten-Polymer kann wahrscheinlich als ein reiner Paraffinkohlenwasserstoff angesehen werden, denn ein Paraffin mit einem Molekulargewicht von 1360 hatte ein n_D^{20} von 0,3310 und einen Anilinpunkt von etwa 165°C . (Die Anwesenheit einer endständigen Doppelbindung pro Molekül hat keinen wahrnehmbaren Einfluß auf die Konstanten.) Andererseits hat das Isobuten-Polymer einen niedrigeren Anilinpunkt und eine niedrigere spezifische Refraktion als ein Paraffin mit einem Molekulargewicht von 875; diese Werte sind für den paraffinischen Kohlenwasserstoff 144°C bzw. 0,331, für das Isobuten-Polymer 135°C bzw. 0,3298. Die absoluten Werte von n_D und die Dichte des Isobuten-Polymers sind ebenfalls höher als die Werte des Ceten-Polymers, wohingegen das Molekulargewicht erheblich niedriger ist. All diese Umstände weisen daher auf einen gewissen Ringgehalt im Isobuten-Polymer hin; wir halten die Angaben der Ringanalyse auf diesem Gebiet des hohen Molekulargewichtes zu ungewiß, um sie in Zahlen festlegen.

zu können. Werden die Eigenschaften des Polymers aus dem Spaltbenzin bis zu 270°C verglichen mit denen des Ceten-Polymers, dann stellt sich heraus, daß das erstere einen niedrigeren Anilinpunkt bei höherem Molakulargewicht hat, mit anderen Worten, auch hier sind Anzeichen für einen niedrigen Ringgehalt vorhanden.

Allgemein gesagt ist also das Wesen der Polymerisation bei niedrigen Temperaturen genau das gleiche wie das bei hohen Temperaturen, nämlich die niedrigeren Olefine zeigen eine größere Neigung zur Ringbildung als die höheren Olefine. Es ist aber vollkommen möglich, daß Isobuten und Ceten in irgendeiner Weise eine besondere Stellung einnehmen und daß ihr Verhalten sich nicht mit den Olefinen der in der Dampfphase gespaltenen Gasöle vergleichen läßt. Wir beabsichtigen daher, die Forschungen über die Polymerisation bei niedrigen Temperaturen auf Erzeugnisse auszudehnen, die durch Polymerisation aus Spaltbenzinfraaktionen aus weißem Paraffin entstanden sind.