

Praktikum Makromolekulare Chemie  
Studiengang: Chemie-Ingenieurwesen  
Technische Universität München SS 2004

# Ziegler-Natta

## Darstellung von isotaktischem Polystyrol

Jacob Münster  
Oliver Gobin

9 July 2004

Betreuer: Dr. Fritz Wetzel

# 1 Aufgabenstellung

In diesem Versuch soll isotaktisches Polystyrol (PS) katalytisch mittels Ziegler-Natta Verfahren dargestellt werden.

## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Polyinsertion

Polyinsertions-Polymerisationen, dazu gehört auch die hier eingesetzte Ziegler-Natta Polymerisation, ist ein koordinatives Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit streng definierter Taktizität.

Allgemein versteht man unter Polyinsertion das Einlagern von Monomereinheiten in Polymere durch Polymer-Katalysator Komplexe. Ein solcher Komplex verfügt prinzipiell über eine Koordinationslücke und eine ungleichmäßige Elektronenverteilung. Dies sind beispielsweise Komplexe aus zwei verschiedenen Metallen (siehe 2.2.1.), aus zwei Spezies eines Metalls in unterschiedlicher Oxidationsstufe, z.B. Ti(II) und Ti(III), oder aus zwei gleichen Metallen in gleichen Oxidationsstufen jedoch mit einer unterschiedlichen Ligandenhülle.

Folgende Polyinsertionskatalysator Typen sind bekannt:

- Ziegler-Natta (typisch heterogen, Suspension, Mehrzentren)
- Metallocen (homo,- und heterogen, Einzentren)
- Metathese (Disproportionierungs- oder Austauschreaktion)
- Enzymatisch

Allgemein kann man noch sagen, dass der erste Schritt die Anlagerung des Monomers an den Komplex ist, welche anionisch oder kationisch erfolgt (Lewis Säure/Base Charakter des Metalls). Anschließend folgt der eigentliche Polyinsertionsschritt, welcher weder anionisch noch kationisch verläuft sondern Koordinativ. An der Polyinsertion sind daher weder Ionen noch Radikale beteiligt.

Da nicht jeder Koordination auch eine Insertion der Monomer-Einheit folgt, beschreibt der Ausdruck 'Polyinsertion' am präzisesten diese Verfahren.

Im Gegensatz zu den 'klassischen' Polymerisationsarten (anionisch/kationisch/radikalisch) werden die Monomere bifunktionell und nicht monofunktionell eingelagert. Daher ist der Chemismus der Insertion weit selektiver und benötigt genau aufeinander abgestimmte Reaktanden und Reaktionsbedingungen, dies soll im folgenden speziell am Ziegler-Natta Typ behandelt werden.

### 2.2 Ziegler-Natta Polymerisation

#### 2.2.1 Katalysatorstruktur

Ziegler-Natta-Katalysatoren setzen sich aus einer Kombination von Metallverbindungen der IV-VIII Nebengruppe mit Hydriden, Alkyl- oder Acrylverbindungen von Metallen der I-III Hauptgruppe zusammen.

Folgendes sind einige Beispiele für technische Katalysatorsysteme:

- $\text{Et}_3\text{Al} / \text{TiCl}_4$
- $\text{Et}_3\text{Al} / \text{VCl}_5$
- $\text{MgCl}_2 / \text{Et}_3\text{Al} / \text{TiCl}_4$

Die verwendeten Aluminiumalkyle sind Reduktionsmittel und sind in der Lage die Oxidationsstufe des Titans in  $\text{TiCl}_4$  zu erniedrigen. Die daraus entstehenden Produkte stellen gleichfalls aktive Zentren dar. Man spricht von unterschiedlich gealterten Katalysatoren. Die Kunst ist es nun für eine bestimmte Reaktion den passenden Katalysator zu finden und die Reaktionsbedingungen zu optimieren, da Oxidationsgrad und Löslichkeit jeweils von diesen Parametern abhängt. So kann ein Katalysatorsystem bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  noch homogen sein, bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  jedoch heterogen und gut für eine bestimmte Reaktion (Beispiel:  $\text{i-Bu}_3\text{Al/TiCl}_4$ ).

## 2.2.2 Reaktionsmechanismen

Da also herstellungsbedingt mehrere Strukturen nebeneinander vorliegen, ist es nur sehr schwer die genaue reaktive Struktur aufzuklären. Daher ist man sich nicht einig über den Reaktionsmechanismus, da allerdings die Reaktion auch ohne die Hauptgruppen-Zentren abläuft, nur viel schlechter, ist man dazu geneigt den monometallischen Reaktionsmechanismus (Cossee-Arlman) dem mehrzentren Mechanismus (Patat-Sinn) vorzuziehen. Die Abbildungen 1 und 2 stellen beide Mechanismen dar. Kurz erklärt koordiniert beim Cossee-Arlman Mechanismus die Monomereinheit mit ihren  $\pi$ -Elektronen an den Ti-Komplex (Lewis-Saure/Base Anlagerung), wobei die Bindung zum elektronenschwächsten Liganden geschwächt wird, was die dative Bindung zum Polymerrest ist. Nun kann die Monomereinheit in den Polymerrest inseriert werden und diesen so um eine Einheit, immer von der gleichen Seite kommend, zu verlängern. Es entstehen Polymere mit definierter Taktizität.

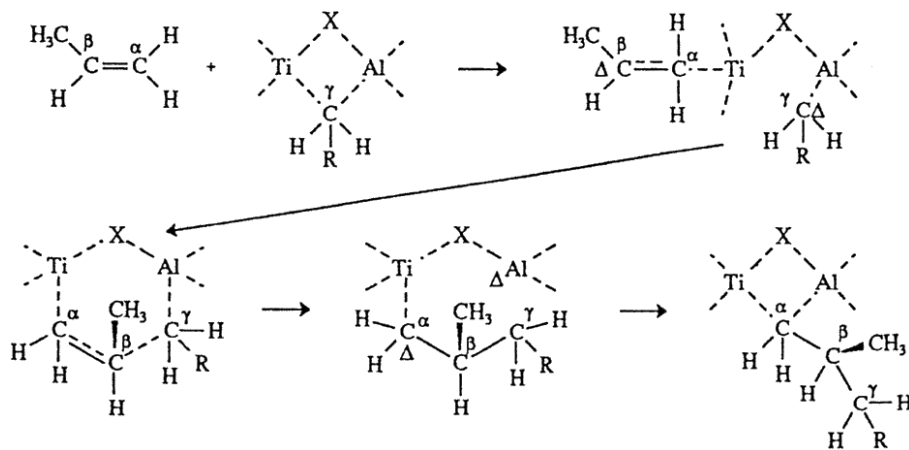


Abbildung 1: Reaktionsmechanismus nach Patat-Sinn

Auf die weiteren Formen der Strukturkontrolle soll nicht weiter eingegangen werden, nur soviel, dass sowohl die asymmetrisch substituierten und damit chiralen Metallzentren, ihre Kristallstruktur, die Kopf-Schwanz Einlagerung und die Art der Öffnung der Doppelbindung der Monomereinheit eine Rolle spielen.

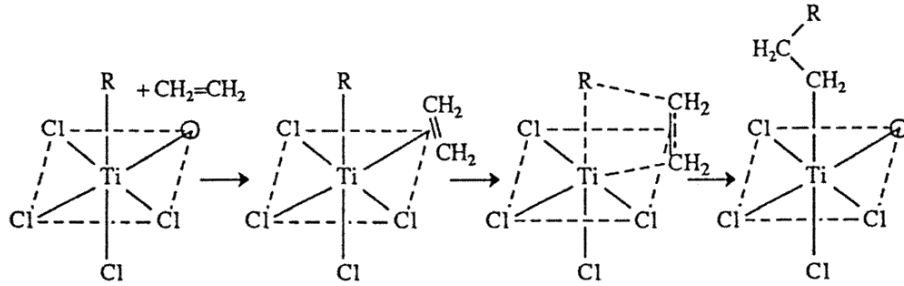


Abbildung 2: Reaktionsmechanismus nach Cossee-Arman

**Nebenreaktionen** Folgende Übertragung- und Abbruchsreaktionen können auftreten oder werden zur Molmassenregelung bzw. als Abbruchsreaktion genutzt:

1. Abbruch durch  $\beta$ -H-Eliminierung (selten):  

$$M-CH_2-CH_2-R \longrightarrow M-H + H_2C=CHR$$
2. Übertragung auf das Monomere:  

$$M-CH_2-CH_2-R + CH_2 = CH_2 \longrightarrow M-CH_2-CH_3 + H_2C=CHR$$
3. Molmassenregelung durch  $H_2$ :  

$$M-CH_2-CH_2-R + H_2 \longrightarrow M-H + H_3C-CH_2-R$$

### 2.3 Stereoregularität und physikalische Eigenschaften

Wie bereits erwähnt ist es möglich die Taktizität zu beeinflussen. In isotaktischen Polymeren haben alle Kohlenstoffatome die gleiche absolute Konfiguration (-RRRRR- oder -SSSSS-), in syndiotaktischen Ketten haben sie eine alternierende absolute Konfiguration (-RSRSRS-) und ataktische Ketten zeigen eine statistische Verteilung auf. Die absolute Konfiguration ist selbstverständlich nur sichtbar wenn eines der Wasserstoffatome des Ethens gegen Deuterium oder einen anderen Rest ersetzt wurde. In unserem Fall betrachten wir die Konfiguration der Kohlenstoffatome an den Styroleinheiten. Folgende Abbildungen zeigen den dreidimensionalen Kettenaufbau von Polystyrol:

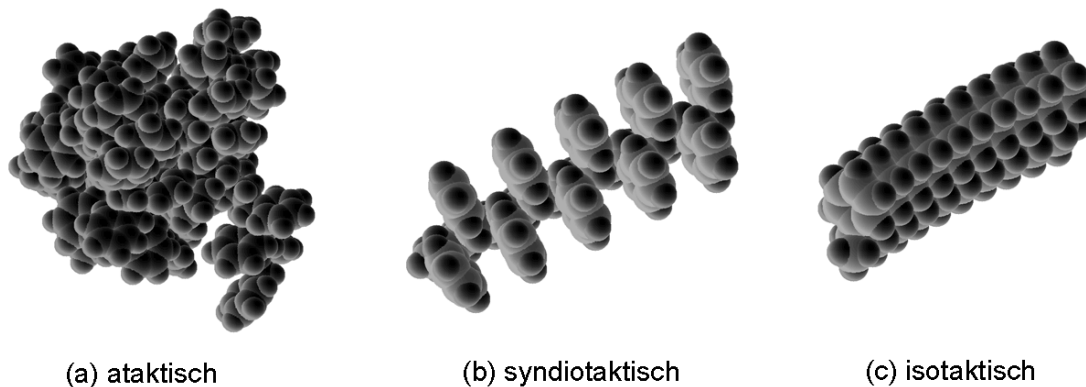


Abbildung 3: Dreidimensionale Strukturen von Polystyrol

Isotaktisches Polystyrol (c) ist am dichtesten gepackt, syndiotaktisches (b) weist eine dreifach helicale Struktur auf und ataktisches (a) zeigt, wie erwartet, keine bestimmte Orientierung

auf. Aufgrund dieser Eigenschaften ist es möglich Isotaktisches PS von den beiden anderen Strukturen mit Methylethylketon zu trennen. Methylethylketon löst syndiotaktisches und ataktisches, da die Angriffsfläche groß genug ist, isotaktisches jedoch nicht (Frage 1).

Isotaktisches PS hat daher gegenüber dem ataktischen eine etwas größere Dichte und ist kristallin aufgebaut. Die Glasumwandlungstemperatur, welche die Temperatur bezeichnet, wo Polymere vom flüssigen oder gummielastischen Zustand in den hartelastischen oder glasigen Zustand übergehen (Frage 5), ist daher höher als die vom ataktischen ( $T_g(atak) = 70-100\text{ °C}$ ). Auch die Schmelztemperatur ist deutlich höher ( $T_m(iso) = 230\text{ °C}$ ). Eine weitere veränderte physikalische Eigenschaft ist die schon erwähnte veränderte Löslichkeit gegenüber Lösemittel.

Ein Beispiel für ein typisches technisches Polymer ist HDPE (high density polyethylen), welches im Niederdruckverfahren hergestellt wird und sehr hohe Kristallitäten von 60-80 % aufweist. Die Polymerisation wird bei Drücken von 2-10 bar und kleiner und Temperaturen von 50-180 °C in der Gasphase oder in Suspension mittels Katalysatoren durchgeführt (Verfahren: Ziegler, Phillips, Unipol). Dahingegen wird LDPE (low density polyethylen) im Hochdruckverfahren bei ca. 1400-3500 bar und 150-350 °C hergestellt. Es ist hoch verzweigt und wird radikalisch mit Peroxiden oder Sauerstoff als Initiatoren polymerisiert. Problem dabei ist u.a., dass es bei solchen Temperaturen zur Spaltung der Makromoleküle kommt. LDPE ist wachsartig, sehr flexibel und besitzt geringe Dichten von 0.915 bis 0.924 g/cm<sup>3</sup>. Dagegen ist HDPE steif, zäh, unzerbrechlich, schweißbar und klebbar. Es hat Dichten von 0.945 bis 0.960 g/cm<sup>3</sup> und kann in Form von Pulver-Granulat gekauft werden (Frage 2).

### 3 Versuchsdurchführung

Es durfte während des gesamten Versuchs kein Wasser in die Reaktionsgefäße gelangen, da dies sehr heftig mit den Aluminiumalkylen reagieren würde. Die Apparatur (250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer) wurde daher zuerst unter Vakuum ausgeheizt und dann mehrmals mit Stickstoff befüllt und evakuiert. Nach dem Abkühlen wurde 50 ml absolutes Heptan vorgelegt. Mit einer Spritze wurden 1.5 ml (0.014 mol) Titan-tetrachlorid unter N<sub>2</sub>-Gegenstrom zugegeben. Der Cokatalysator TIBA (Triisobutylaluminium) wurde mit Hilfe eines Tropftrichters in einem Zeitraum von 20 min zugetropft. Die Reaktion der Katalysatorkomponenten verläuft stark exotherm und muss mit einem wasserfreien Kältebad (Trockeneis/Aceton) abgefangen werden. Nach etwa 10 min Alterungszeit, wurden 30 ml (0.261 mol) Styrol zugegeben und die Innentemperatur auf 75 °C erhöht. Damit beträgt das Stoffmengenverhältnis der Katalysatorkomponenten im Reaktionsansatz:  $n(\text{Ti/S}) = 0.053$  (Frage 3). Am nächsten Tag wurde die Polymerisation mit Isopropanol und methanolischer HCl abgebrochen. Das Polymer wurde mit einer Nutsche von der Lösung befreit und mit Methanol gewaschen und über Nacht getrocknet. Die Extraktion wurde, wieder über Nacht, mit 160 ml Methylethylketon und Portionsweise zugegebenem Toluol (40 ml) durchgeführt. Das mit Methylethylketon gewaschene Polymer wurde dann im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Das Produkt wurde mit DSC und NMR weiterhin untersucht.

## 4 Auswertung und Diskussion

Etwa 2 g isotaktisches Polystyrol konnten wir darstellen, was einer Ausbeute von etwa 7 % entspricht. Die geringe Ausbeute kann viele Gründe haben. Polystyrol kann selbstinitiiert durch thermische Anregung radikalisch polymerisieren, was zu ataktischen PS führt. Dies kann durchaus bei 80 °C passieren. Ein weiterer Grund ist, dass der Katalysatorkomplex mit der Zeit verschmutzen kann und somit die Reaktionsrate kleiner werden lässt. Auch steigt die Viskosität der Lösung während der Reaktion stark an, was zu einer Änderung der Reaktionsbedingungen führt und somit den Katalysatorwirkungsgrad beeinflusst oder die selbstinitiierte Polymerisation begünstigt. Weiterhin geht bei jedem Versuchsschritt eine gewisse Menge des Polymers, wegen seiner schlechten Verarbeitbarkeit, in den Reaktionsgefäßen verloren.

Aus der DSC Messung (siehe Abbildung 4, Anhang) können wir einen Schmelzpunkt von etwa  $T_m = 206$  °C ermitteln, was etwas unter den erwarteten 230 °C für isotaktisches PS liegt. Grund dafür sind wahrscheinlich Verunreinigungen wie Reste vom Lösungsmittel. Aber auch amorphe Anteile im kristallinen PS würden zu einer Senkung des Schmelzpunktes führen.

Das  $^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum in Abbildung 5 im Anhang zeigt folgende Verschiebungen auf:

- $\delta = 0.0$ : TMS
- $\delta = 1.0 - 2.3$  (multiplett): Polystyrol Rundgerüst
- $\delta = 6.3, 7.1$  (singulets): aromatische Phenyl-Einheiten
- $\delta = 7.4$  (singulett):  $\text{CDCl}_3$

Aus den Grundgerüstpeaks ist es somit möglich die verschiedenen Konfigurationen voneinander zu unterscheiden. Rein isotaktisches PS sollte scharfe Multipletts bei 1.6 und 2.4 ppm, syndiotaktisches scharfe Multipletts bei 1.4 und 1.9 aufzeigen. Breite Signale bei 1.6 - 2.0 ppm sollten bei ataktischem PS entstehen. Da wir ein scharfes Signal bei etwa 1.4 ppm und ein breites Rauschen über den Bereich von 1.0 bis 2.3 ppm haben, schliessen wir daraus, dass wir neben kristallinen syndiotaktischen auch amorphe Anteile an ataktischen Polystyrol in unserem Produkt haben. Über die prozentualen Mengen lässt sich nur schwer eine Aussage treffen, jedoch sollten die isotaktischen Anteile wegen dem hohen Schmelzpunkt deutlich überwiegen.

## 5 Literatur

- [1] H.G. Elias, Makromoleküle, 6 Auflage, Band 1+3, 2001
- [2] G. Odian, Principles of Polymerisation, 3rd edition, 1991
- [3] The Macrogalleria, <http://www.psrc.usm.edu/macrog/index.htm>

## 6 Anhang

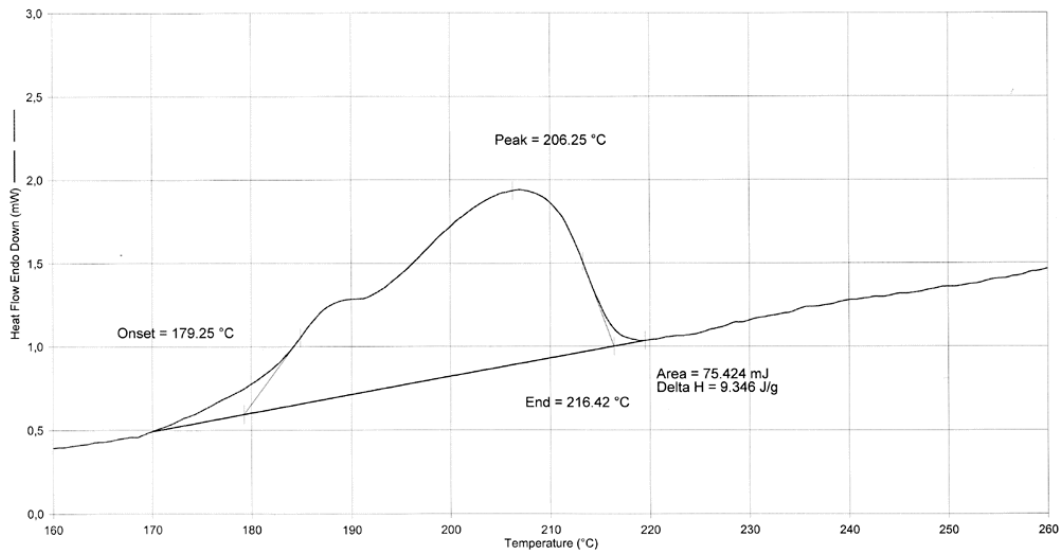


Abbildung 4: DSC-Messung von isotaktischen Polystyrol

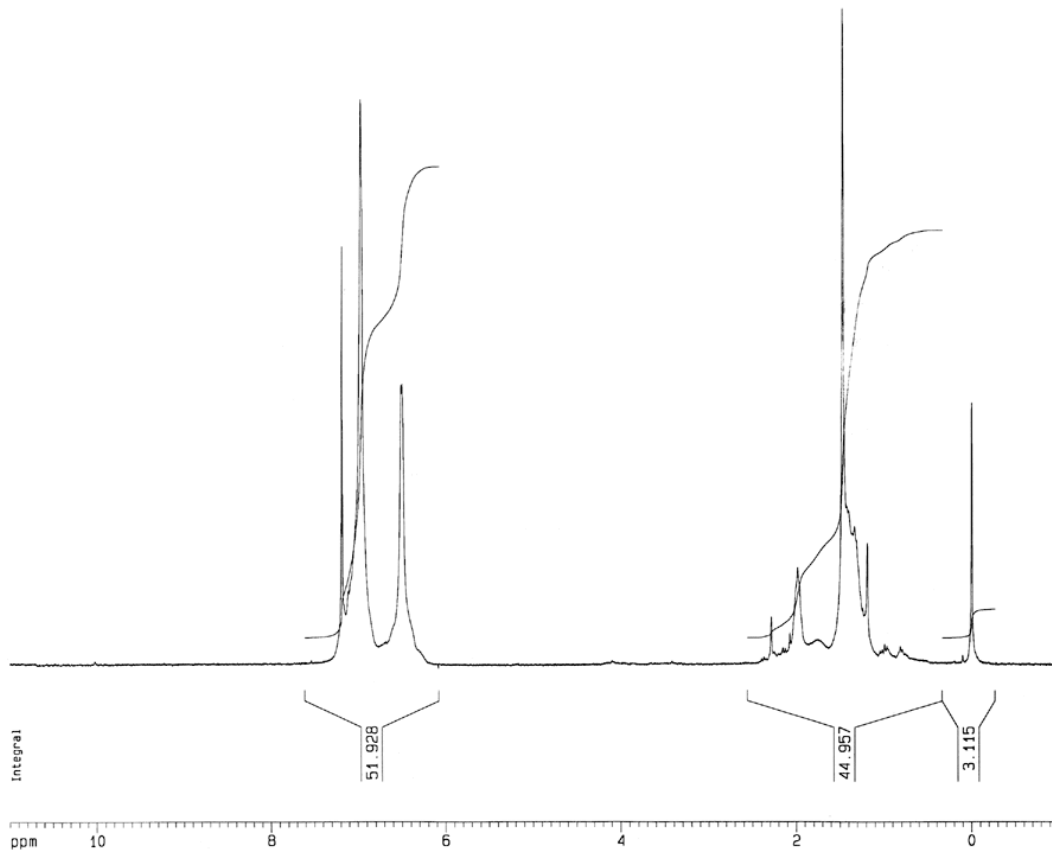


Abbildung 5:  $^1\text{H}$  NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von isotaktischen Polystyrol