

## Polyinsertion – Ziegler-Natta

### 1. Einführung

Unter Polyinsertion versteht man das Einlagern von Monomereinheiten in Polymere durch Polymer-Katalysatorkomplexe. Ein solcher Komplex verfügt prinzipiell über eine Koordinationslücke und eine ungleichmäßige Elektronenverteilung. Dies sind beispielsweise Komplexe aus zwei verschiedenen Metallen (siehe 3.), 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 Polyinsertionskatalysatortypen sind bekannt:

- enzymatisch
- Ziegler-Natta (typisch heterogen, Suspension)
- Metallocen (homo,- und heterogen)
- Metathese

Der erste Schritt ist die Anlagerung des Monomers an den Komplex, die anionisch oder kationisch erfolgen kann (Lewis Säure/Base Charakter des Metalls). Anschließend erfolgt der eigentliche Polyinsertionsschritt welcher weder anionisch noch kationisch verlaufen kann. An der Polyinsertion sind weder Ionen noch Radikale beteiligt.

Im Gegensatz zu den bekannten Polymerisationsarten (anion./kation./rad.) werden die Monomere bifunktionell und nicht monofunktionell eingelagert. Daher ist der Chemismus der Insertion weit selektiver und benötigt genau aufeinander abgestimmte Reaktanden.

### 2. Geschichte

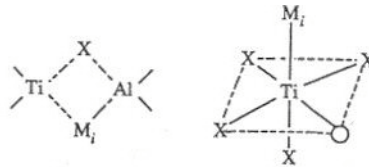
1953: Karl Ziegler (Max-Planck-Institut für Kohleforschung);  
Aufbau von höheren Aluminiumalkylen durch Anlagern von Olefinen;  
→ unerwartete chem. Umformung der Olefine – Grund: Ni-Spuren im Autoklaven

1954: Natta:  
Ziegler-Katalysatoren mit Propen führen zu hochmolekularen, linearen,  
stereoregulären Polymeren

### 3. Katalysatorstruktur

Ziegler-Natta-Katalysatoren setzen sich aus einer Kombination von Haupt- und Nebengruppenmetallen zusammen. Technische Katalysatorsysteme bauen sich aus  $\text{Et}_3\text{-Al}$  und  $\text{TiCl}_4$  auf. Neuerdings auch aus  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Et}_3\text{-Al}$  und  $\text{TiCl}_4$ .

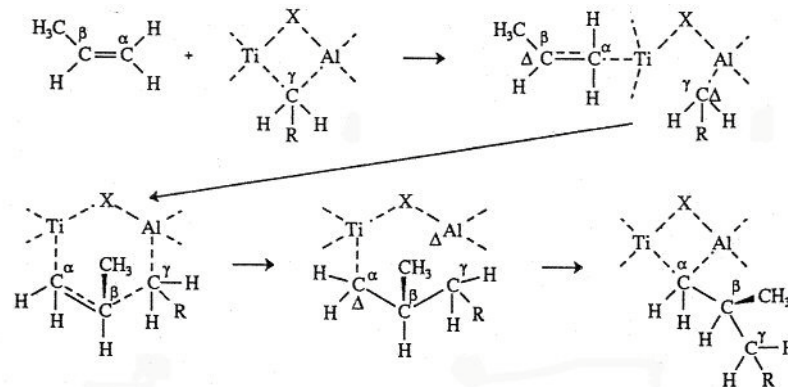
Die verwendeten Aluminiumalkyle sind Reduktionsmittel und sind in der Lage die Oxidationsstufe des Titans in  $\text{TiCl}_4$  zu erniedrigen. Die daraus entstehenden Produkte stellen gleichfalls aktive Zentren dar. Man spricht von unterschiedlich gealterten Katalysatoren. Folgende Komplexstrukturen können entstehen.



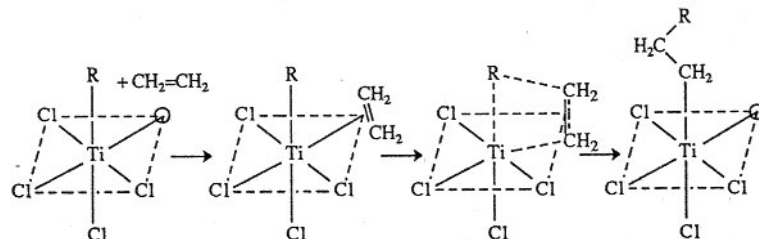
### 4. Mechanismen

Das Wachstum kann über mono- oder bimetallische Mechanismen erfolgen.

#### (a) Patat-Sinn (bimetallisch)



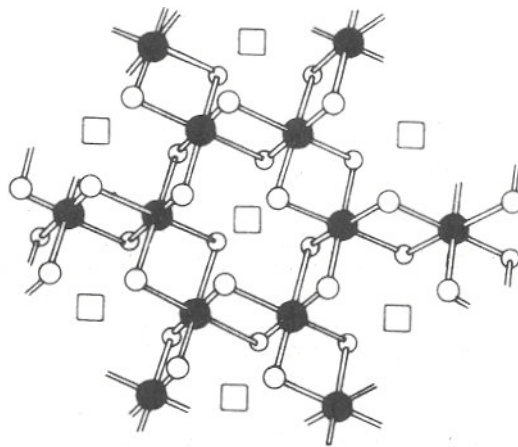
#### (b) Cossee-Arlman (monometallisch)



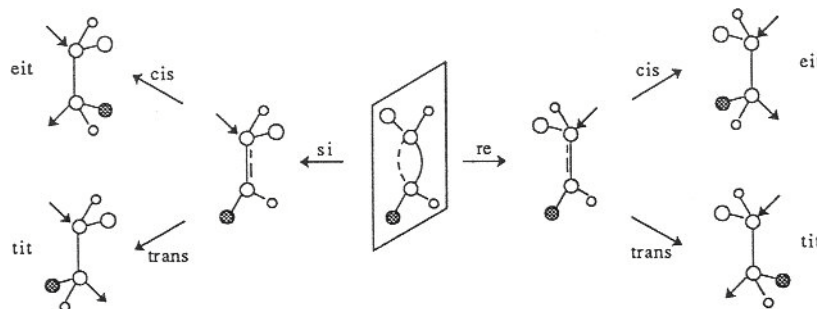
## 5. Strukturkontrolle

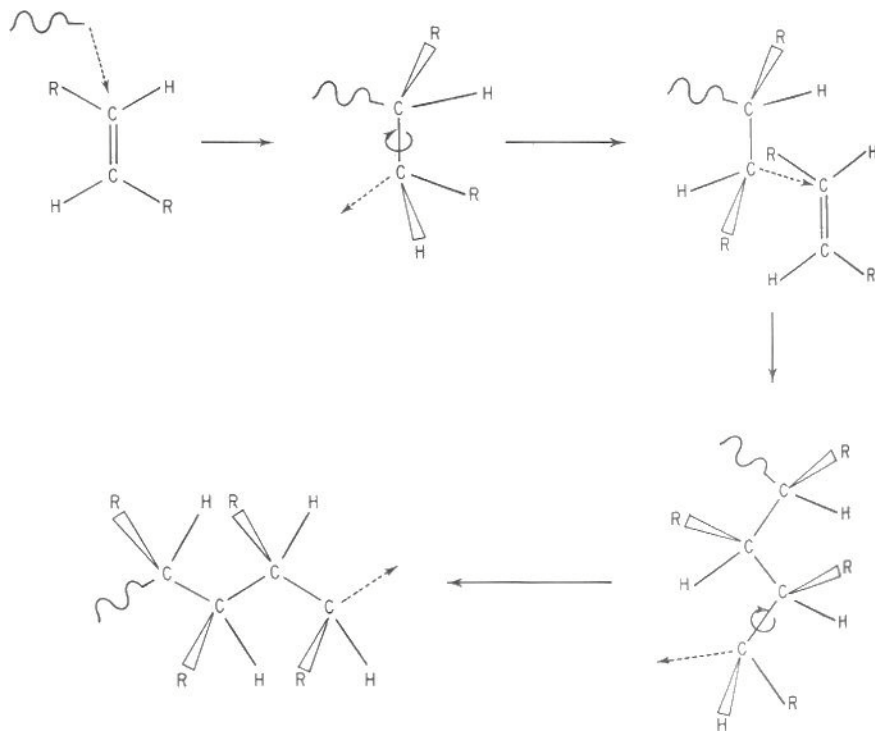
Der Aufbau einer Polymerkette lässt sich auf vier Faktoren zurückführen.

- (a) Falls die aktiven Zentren asymmetrisch aufgebaut sind, sind sie chiral, und können die Konfiguration der C-Atome der wachsenden Kette bestimmen. Ist an den Zentren keine Chiralität vorhanden, so erfolgt die Strukturkontrolle durch die Kettenenden (statistische Verteilung).
- (b) Olefine sind prochirale Verbindungen. Die Monomere können sich mit si- oder re-Seite nähern. Bedingt durch die Oberfläche des Kristalls kann sich ein Monomer immer nur mit der gleichen Seite nähern. Die Abbildung zeigt die möglichen Anlagerungsstellen in einem  $\alpha$ -TiCl<sub>3</sub> Komplex.



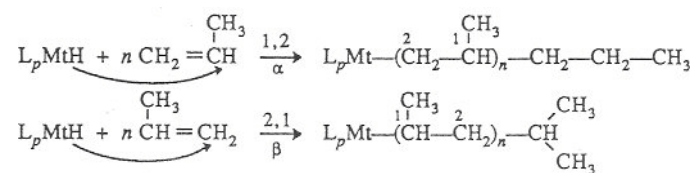
- (c) Olefine können in cis- oder trans-substituiert sein. Bei cis-Monomeren entstehen isotaktische Polymere, bei trans-Monomeren syndiotaktische Polymere





Mechanismus der Öffnung eines trans-Monomers zu einem syndiotaktischen Polymer

- (d) Das Monomer kann jeweils zuerst mit dem Kopf oder Schwanz in die Polymerkette eingefügt werden. Es entstehen stets Kopf-Schwanz-Strukturen.



## 6. Technische Anwendung

Generell sind alle Olefine, halogenierte Olefine und Cycloolefine Verbindungen Ziegler-Natta polymerisierbar, wobei Ethen und Propen am häufigsten zum Einsatz kommt (PP ist nur ZN polymerisierbar). Besonders interessant ist die Polymerisation von Ethen bei Normalbedingungen, was zu einem besonders kristallinen, isotaktischen Polymer führt.

Mit dieser Methode lassen sich auch Blockpolymere synthetisieren (z.B. PP+PE). Die ZN-Polymerisation ist eine lebende Polymerisation. Die Kinetik ohne Übertragung und Abbruch entspricht der Michaelis Menten Enzymkinetik.