

Καταλυτικοί Πολυμερισμοί

***Καταλύτες Ziegler-Natta
Μεταλλοκενικοί Καταλύτες***

Καταλυτικοί Πολυμερισμοί με Καταλύτες Ziegler-Natta

- **1920** μακρομοριακή θεώρηση από τον Staudiger
- **1933** ριζικός πολυμερισμός του αιθυλενίου για παραγωγή πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας, LDPE από τους Fawcett και Gibson στην εταιρεία ICI (θερμοκρασία 200°C και πίεση μεγαλύτερες από 1000 bar)
- **1953** πολυμερισμός αιθυλενίου από τον K. Ziegler στο Ινστιτούτο Max-Planck. Μικτοί καταλύτες (metallorganische mischkatalysatoren) ή καταλύτες Ziegler

Καταλυτικοί Πολυμερισμοί με Καταλύτες Ziegler-Natta

- **1954** συμπολυμερισμός αιθυλενίου-προπυλενίου προς κομμώδη προϊόντα με καταλύτες του βαναδίου
- **1954** πολυμερισμός του προπυλενίου από τον G. Natta
- **1963** απονομή του βραβείου Nobel στους Ziegler και Natta

Μηχανισμός του Πολυμερισμού

Καταλύτες δύο συστατικών

Χλωρίδιο, αλκοξείδιο ή άλλο παράγωγο μετάλλου μετάπτωσης των ομάδων IV-VIII του περιοδικού πίνακα (Καταλύτης)

Οργανομεταλλική ένωση ή υδρίδιο στοιχείου των ομάδων I-III του περιοδικού πίνακα (Συγκαταλύτης)



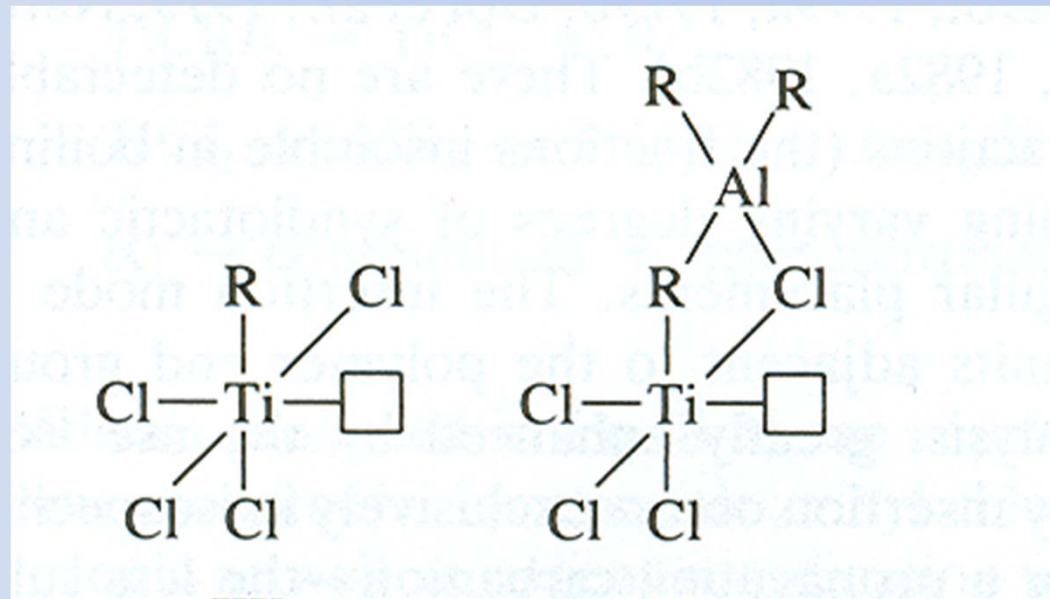
Καταλύτης



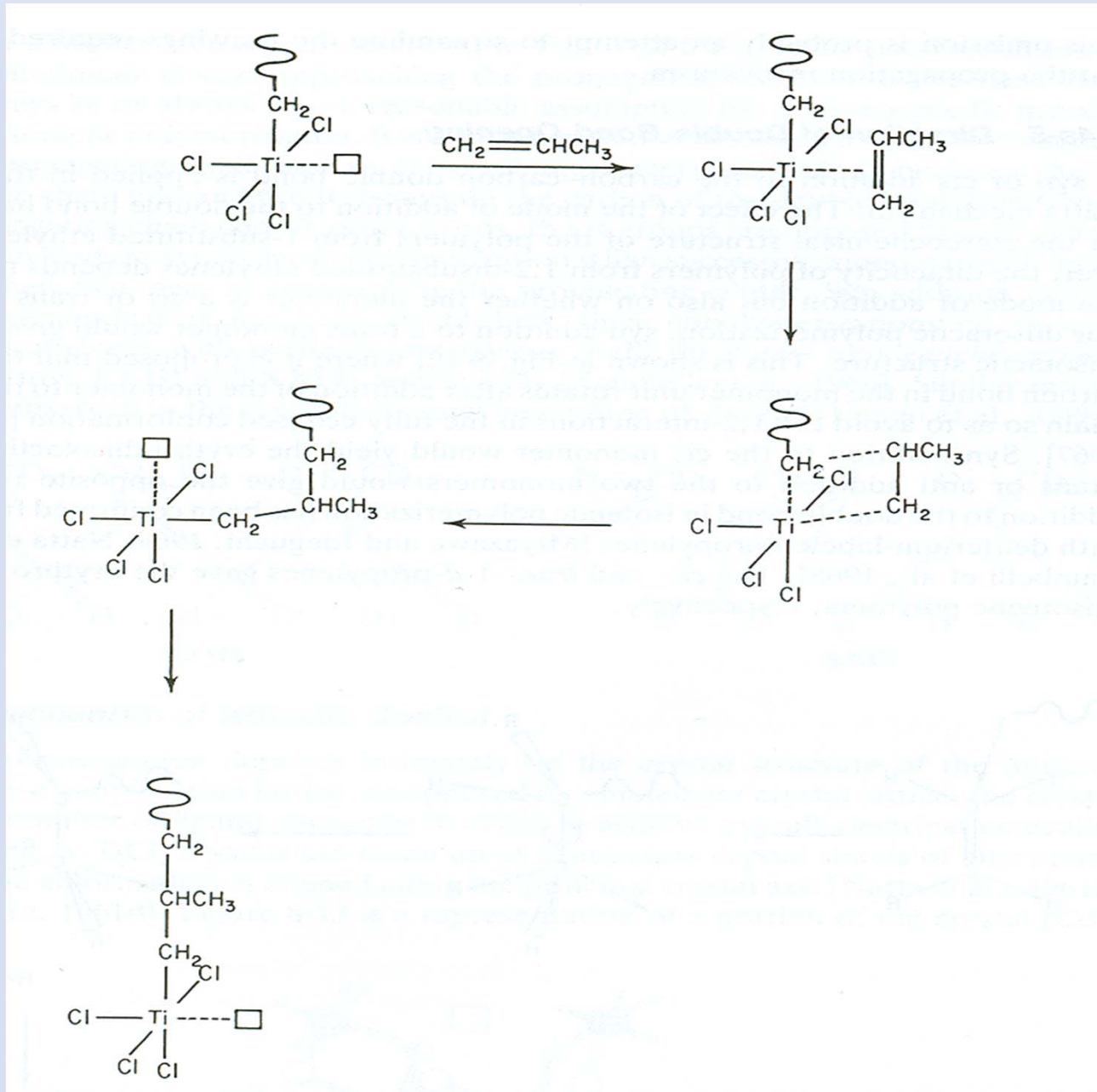
Περισσότερο μελετημένα συστήματα: $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ και $\text{TiCl}_4/\text{AlClEt}_2$

Μηχανισμός του Πολυμερισμού

- Αναγωγή του TiCl_4 σε TiCl_3 από τον συγκαταλύτη
- Ο πολυμερισμός πραγματοποιείται σε ατέλειες και ακμές της επιφάνειας του TiCl_3
- Ετερογενής πολυμερισμός
- Μονομεταλλικές και διμεταλλικές δομές ενεργών κέντρων



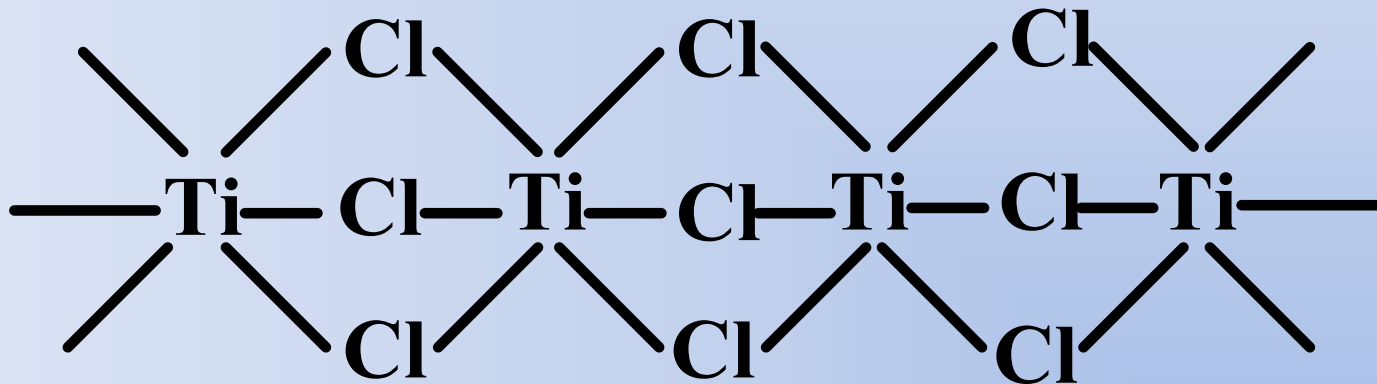
Μηχανισμός των Cossee και Arlman



Μηχανισμός ισοτακτικής διάδοσης

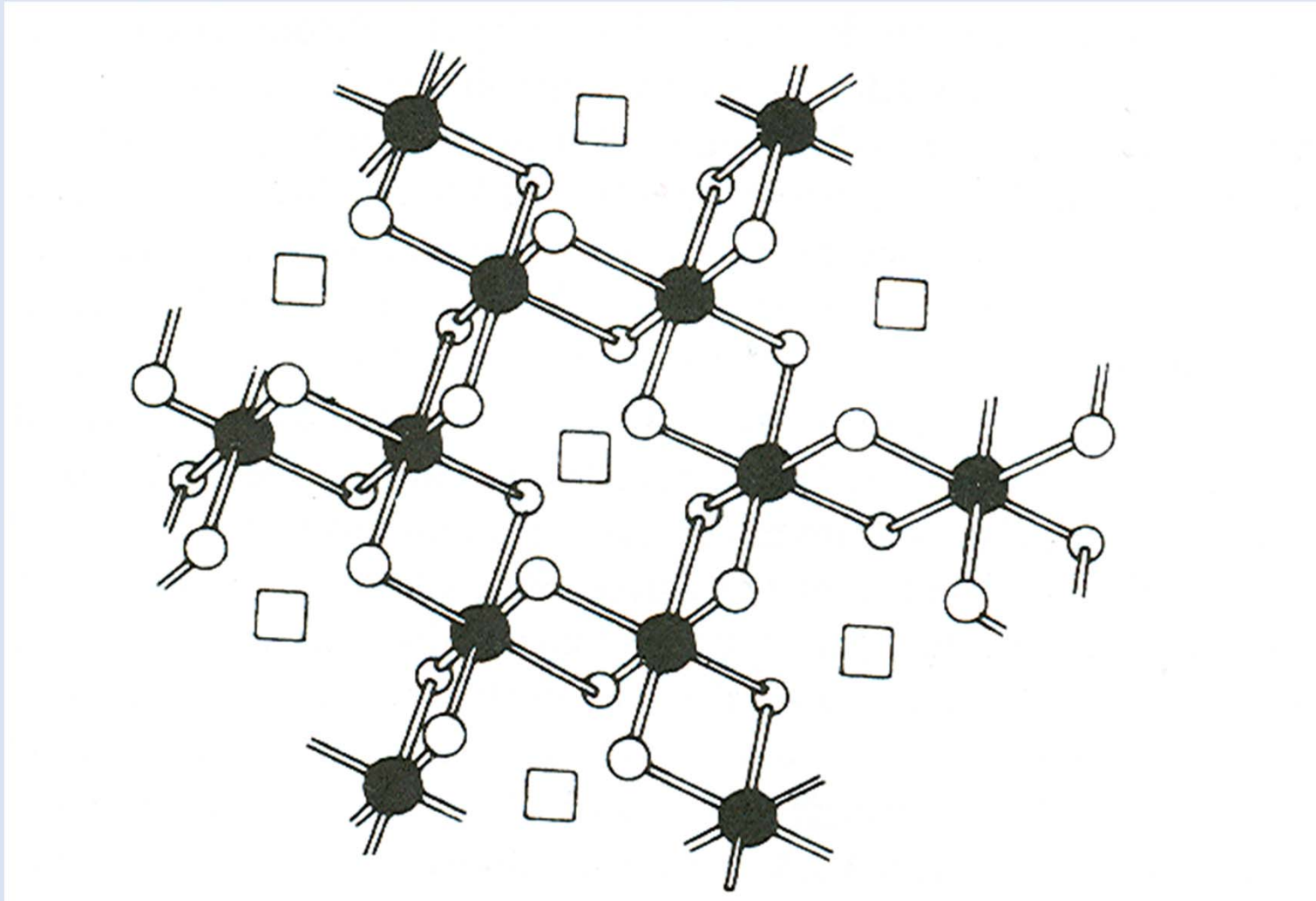
Κρυσταλλικές δομές $TiCl_3$:

- $\beta-TiCl_3$ σκούρο καφέ
- α -, γ - και $\delta-TiCl_3$ βαθυκόκκινα



Κρυσταλλική δομή $\beta-TiCl_3$

Μηχανισμός ισοακτικής διάδοσης



Κρυσταλλική δομή α -TiCl₃. Οι μαύρες σφαίρες παριστάνουν τα άτομα τιτανίου, ενώ οι λευκές τα άτομα του χλωρίου. Τα τετράγωνα παριστάνουν τα κενά στην οκταεδρική διάταξη των ατόμων τιτανίου.

Καταλύτες Ziegler-Natta

Καταλύτες 1^{ης} γενιάς

TiCl₃/AlEt₂Cl

Παραγωγή PP: 90% ισοακτικότητα 5 kg/g Ti

Καταλύτες 2^{ης} γενιάς

Προσθήκη βάσης Lewis, εκχύλιση AlCl₃ με αιθέρα
(πορώδες TiCl₃)

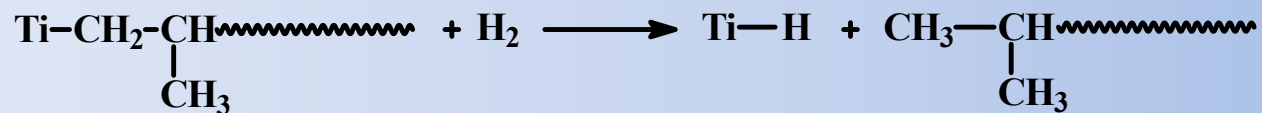
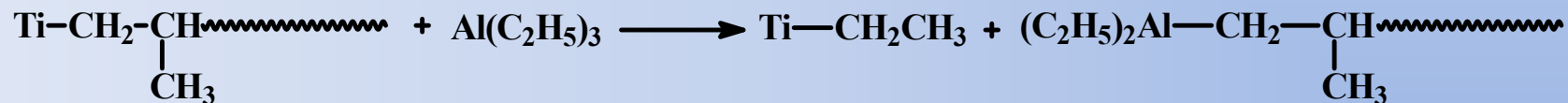
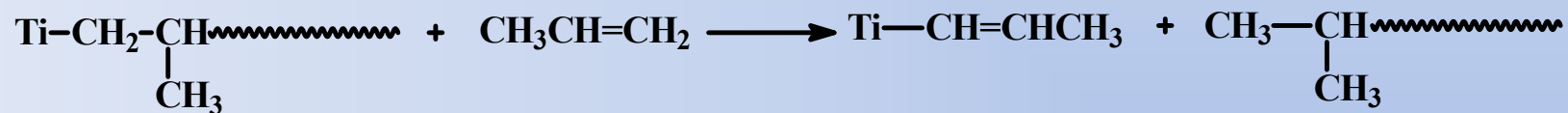
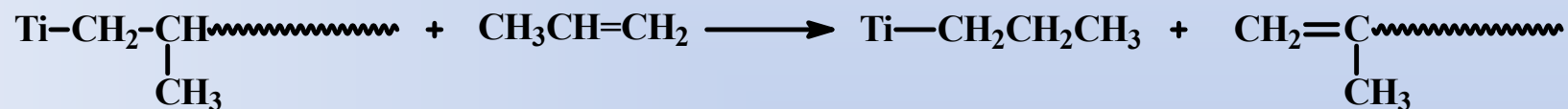
Παραγωγή PP 20 kg/g Ti

Καταλύτες 3^{ης} γενιάς

Υποστήριξη TiCl₄ σε MgCl₂ με αλκυλοαργιλικό
συγκαταλύτη και προσθήκη μίας ή δύο βάσεων
Lewis

Παραγωγή PP: >98% ισοακτικότητα 2400 kg/g Ti

Μοριακά χαρακτηριστικά του πολυμερισμού Ziegler-Natta



Μεταλλοκενικοί Καταλύτες

Ημερομηνίες Ορόσημο για τον Μεταλλοκενικά Καταλυόμενο Πολυμερισμό

1952

Αποσαφήνιση της δομής των μεταλλοκενίων (φερροκένιο) (Fischer, Wilkinson)

1955

Τα μεταλλοκένια εισάγονται ως συστατικά καταλυτικών συστημάτων Ziegler-Natta, αλλά επιδεικνύουν πολύ μικρή δραστικότητα (Natta[1955], Breslow[1958])

1975

Απροσδόκητα εντυπωσιακή αύξηση της δραστικότητας του καταλυτικού συστήματος διμεθυλο τιτανοκένιο /τριμεθυλο αλουμίνιο, μετά την προσθήκη σημαντικής ποσότητας νερού ($\text{Al}:\text{H}_2\text{O} \approx 1:2$)(Kaminsky, Sinn, Mottweiler)

1977

Ανάπτυξη υψηλής δραστικότητας καταλυτικών συστημάτων για τον πολυμερισμό του αιθυλενίου τα οποία συνίστανται σε τιτανοκενικά σύμπλοκα και μεθυλοαλουμινοξάνιο (Kaminsky, Sinn, Woldt[1979])

1982

Σύνθεση χειρόμορφων τιτανοκενικών συμπλόκων C_2 συμμετρίας (Britzinger)

1984

Ο πολυμερισμός του προπυλενίου με χειρόμορφα τιτανοκένια οδηγεί σε ισοτακτικές δομές (Ewen)

Ο πολυμερισμός του προπυλενίου με χειρόμορφα ζirkονοκένια οδηγεί σε υψηλής ισοτακτικότητας πολυπροπυλένιο (Kaminsky, Britzinger)

1988

Σύνθεση συνδιοτακτικού πολυπροπυλενίου με C_s συμμετρίας ζirkονοκένια (Ewen, Razavi)

1992

Ανάπτυξη επαρκών καταλυτικών συστημάτων, βασιζόμενων σε μεταλλοκενικά σύμπλοκα, για τον πολυμερισμό πολικών μονομερών, (μεθ)ακρυλικών (Collins[Ζirkονοκένια], Yasuda[Σαμαροκένια])

1995

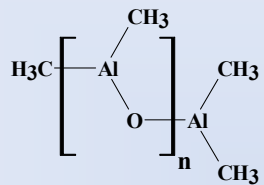
Σύνθεση συμπολυμερών μεθακρυλικών μονομερών με σύνθετες αρχιτεκτονικές (δισυσταδικά, τρισυσταδικά συμπολυμερή)(Yasuda[1995], Novak[1997])

Στερεοχημεία και χαρακτηριστικά των μεταλλοκενικών συμπλόκων

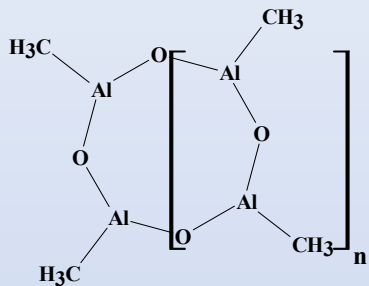
- Διαλυτά σε μια ευρεία ομάδα οργανικών διαλυτών (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF, βενζόλιο, τολουόλιο κλπ)
- Η ισχύς του δεσμού M-C (α -C πολυμερούς), αυξάνει σημαντικά κατά την σειρά: $\text{Hf} > \text{Zr} > \text{Ti}$
- Το μεταλλικό κέντρο σε σύμπλοκα του τύπου: $[\text{L}_2\text{MMe}_2]$, όπου L \equiv π-υποκαταστάτης (π.χ κυκλοπενταδιενυλική ή ινδενυλική ομάδα) και M \equiv μεταλλικό άτομο, βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση M(IV), [απουσία d-ηλεκτρονίων (δομή d^0)]

Ο ρόλος του συγκαταλύτη

- Μεθυλοαλουμινοξάνιο, ΜΑΟ
- Φθορισμένα αρυλοβοράνια

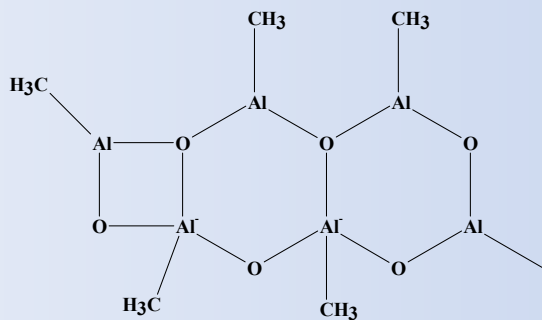


1

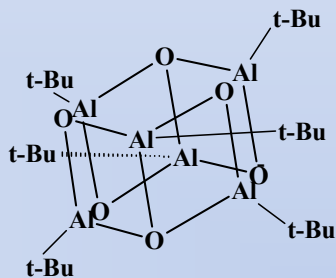


2

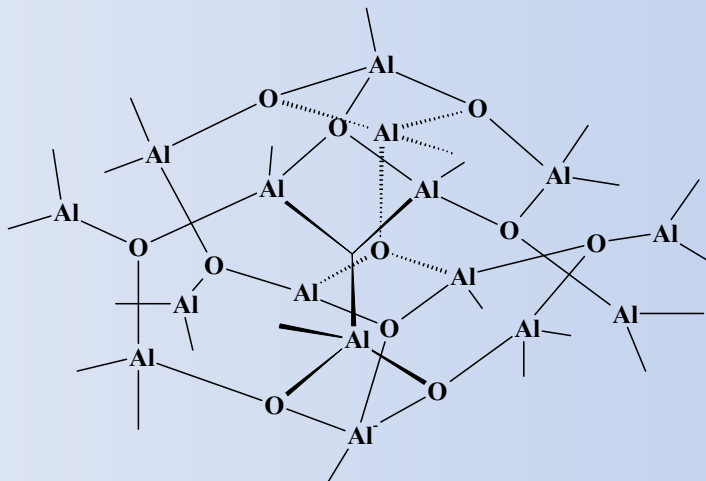
Προτεινόμενες Δομές ΜΑΟ



3

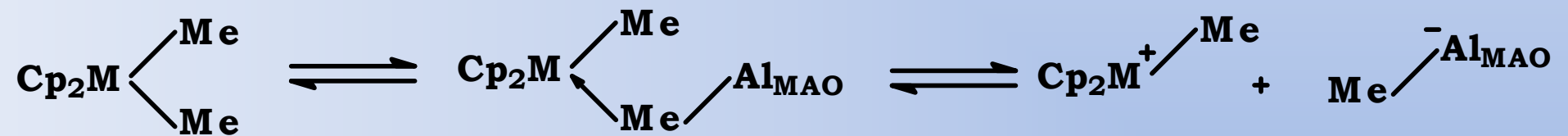
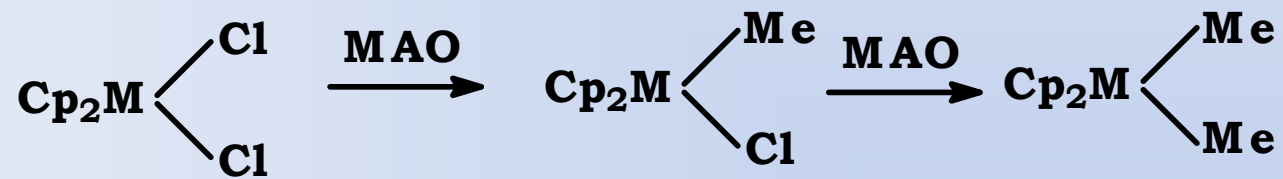


5

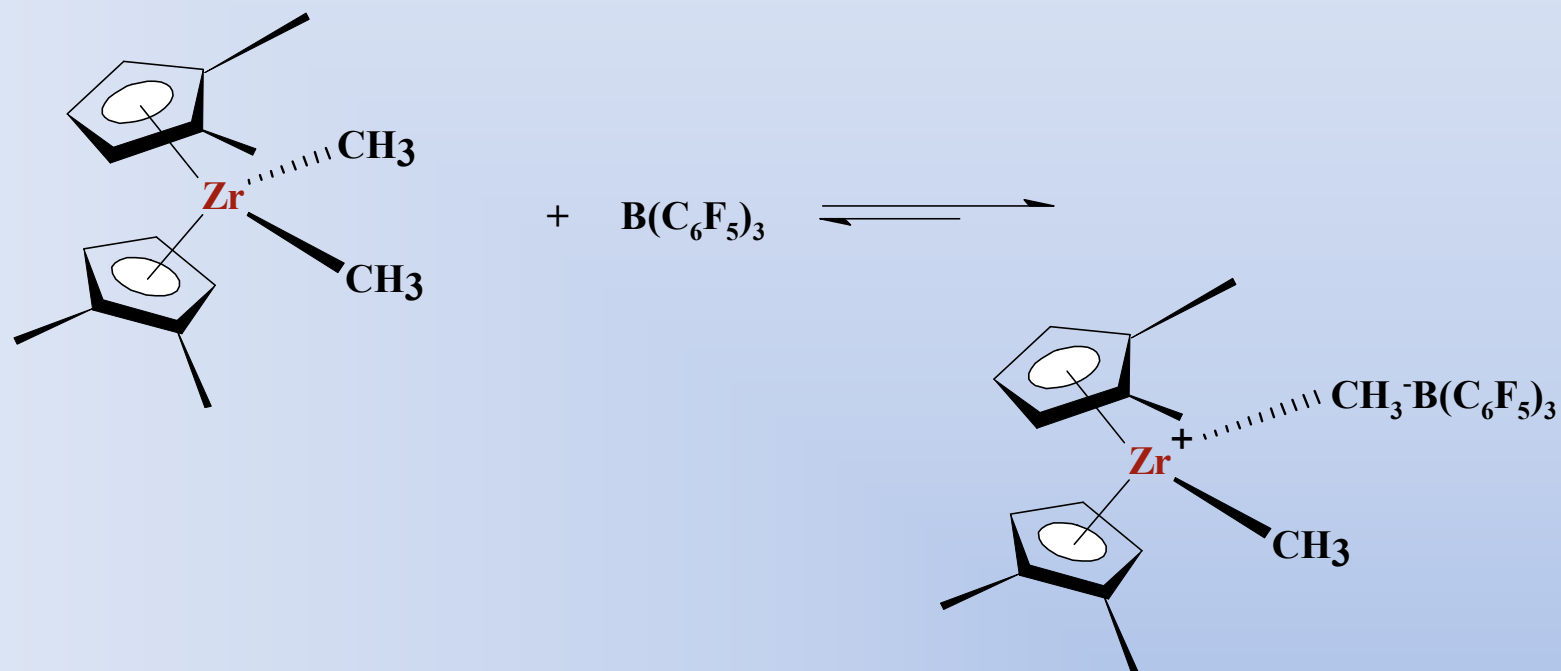


4

Δράση MAO



Φθοριομένα Αρυλο-Βοράνια



Πλεονεκτήματα αρυλο-βορανίων σε σχέση με το MAO

- τα άρυλο-βοράνια προστίθενται στο αντιδρών μίγμα σε στοιχειομετρική αναλογία με τον καταλύτη (1:1)
- τα παραγόμενα, κατά την αντίδραση σχηματισμού των ενεργών καταλυτικών ειδών, βορανικά ανιόντα είναι γενικά ασθενέστεροι συμπλεκτικοί παράγοντες από τα ανιόντα X-MAO⁻
- τα στερεοχημικά και ηλεκτρονιακά χαρακτηριστικά των αρχικών βορανίων επιδέχονται σημαντικές ρυθμίσεις.

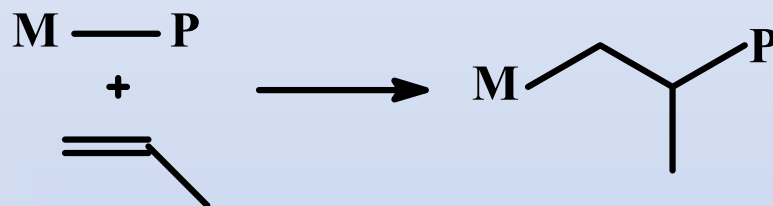
Πολυμερισμός αιθυλενίου

α/α	Καταλύτης	Δραστικότητα kgPE/(molZr.h.[Et])	Μοριακό Βάρος
1	Cp_2ZrCl_2	60.900	620.000
2	Cp_2TiCl_2	34.200	400.000
3	Cp_2HfCl_2	4.200	700.000
4	$\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2$	1.300	1.500.000
5	$[\text{O}(\text{SiMe}_2\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$	57.800	930.000
6	$[\text{Et}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	41.100	140.000
7	$[\text{Et}(\text{Ind})_2]\text{HfCl}_2$	2.900	480.000
10	$[\text{Et}(2,4,7\text{Me}_3\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	78.000	190.000
11	$[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2]\text{ZrCl}_2$	22.200	1.000.000
12	$[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{Me}4,5\text{benzoInd})_2]\text{ZrCl}_2$	7.600	450.000
13	$[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})\text{Cp}]\text{ZrCl}_2$	2.890	630.000
14	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{Flu})\text{Cp}]\text{ZrCl}_2$	2.000	500.000

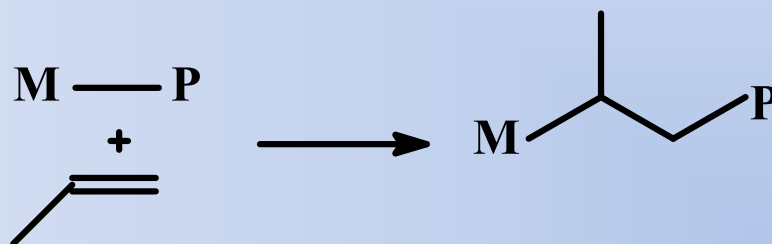
Πολυμερισμός αιθυλενίου

- Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του μοριακού βάρους.
- Αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη οδηγεί σε μείωση του μοριακού βάρους με σχεδόν γραμμική εξάρτηση.
- Ίχνη υδρογόνου αρκούν για τη μείωση του μοριακού βάρους του παραγόμενου πολυαιθυλενίου (7,5% H_2 μειώνει το μοριακό βάρος στο μισό).

Πολυμερισμός προπυλενίου



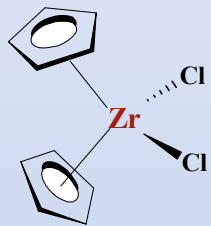
1,2-εισαγωγή (πρωτοταγής)



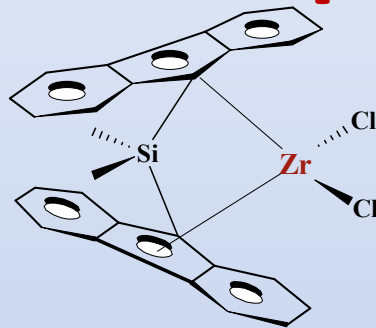
2,1-εισαγωγή (δευτεροταγής)

Πρωτογενής και δευτερογενής εισαγωγή προπυλενίου

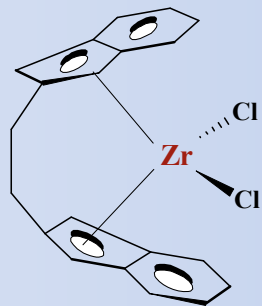
Στερεοχημεία Πολυπροπυλενίου



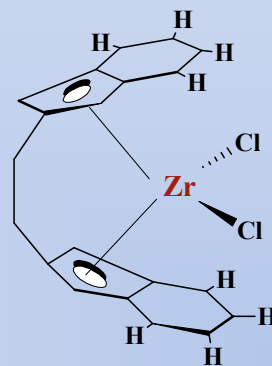
(1)



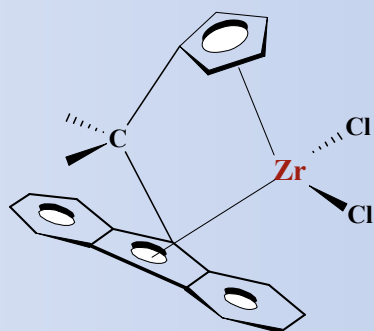
(2)



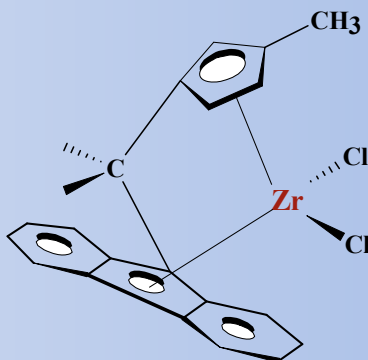
(3)



(4)



(5)



(6)