

Angaben zur Bildung von stereospezifischen Katalysatoren

Von

A. Simon, L. Kollár und L. Böröcz

Aus dem Forschungsinstitut für die Plastindustrie, Budapest XIV.

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 4. März 1964)

Um eine Einsicht in den Mechanismus der stereospezifischen Polymerisation zu gewinnen, wurde die Wechselwirkung zwischen TiCl_3 und AlEt_3 ($\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$) untersucht. Obwohl verschiedene Ansichten über diese Reaktion veröffentlicht wurden, ist die Frage im wesentlichen noch ungelöst, was hauptsächlich den experimentellen Schwierigkeiten zuzuschreiben ist. Während nämlich im Falle des TiCl_4 und AlEt_3 eine sichtbare Reaktion mit großer Geschwindigkeit stattfindet (über deren Verlauf und über die dabei gebildeten Produkte noch immer diskutiert wird), ist noch nicht eindeutig geklärt, ob zwischen TiCl_3 und AlEt_3 überhaupt eine chemische Reaktion vor sich geht oder, wie einige Verfasser behaupten — das AlEt_3 an der Oberfläche des TiCl_3 nur sorbiert wird. Andere wieder geben an, daß Reaktion erst bei höheren Temperaturen stattfindet¹⁻⁶.

Auf Grund unserer Versuche kamen wir zu der Überzeugung, daß das TiCl_3 mit dem AlEt_3 auch chemisch reagiert, u. zw. nicht nur bei höheren Temperaturen, sondern in einem gewissen Maße auch bei Zimmertemperatur, und daß wahrscheinlich das in dieser chemischen Reaktion entstehende Produkt als Basis der Polymerisationsfähigkeit zu betrachten ist. In unseren Versuchen verfolgten wir die Reaktion zwischen TiCl_3

¹ M. H. Jones, *Canad. J. Chem.* **38**, 2303 (1960).

² G. Natta, *Actes du 2ème Congrès Internat. Catalyse, Paris* (1960).

³ G. Natta, *Chimica e Industria* **42**, 1207 (1960).

⁴ L. Rodriguez, *Tetrahedron Letters* **17**, 7 (1959).

⁵ L. Rodriguez und J. Gabant, *J. Polymer Sci.* **57**, 883 (1962).

⁶ G. M. Fontane und R. J. Osborne, *J. Polymer Sci.* **47**, 522 (1960).

und AlEt_3 , und untersuchten die entstandenen Produkte in ihrer Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, der Reaktionsdauer, dem Molverhältnis der Komponenten und der Dispersität. Hierbei benutzten wir die Methoden, die für die Untersuchung der TiCl_4 — AlEt_3 -Reaktion früher von uns erarbeitet wurden, ebenso die dort gesammelten Erfahrungen. Wir fanden eine gewisse Parallelität bei der Auswertung der Ergebnisse.

Experimenteller Teil

A. Analyse des Katalysators

Wir verwendeten in unseren Versuchen α - TiCl_3 . Das TiCl_3 wurde mit AlEt_3 in einem Glaskolben unter N_2 ohne Lösungsmittel bei Zimmertemp. bzw. bei 70—110°C in Reaktion gebracht. Höhere Temperatur erleichterte nicht nur die Versuche, sondern schien auch deswegen zweckmäßig, weil dabei die Verhältnisse bei der Polymerisation reproduziert werden. Die gebildeten gasförmigen Produkte wurden fortlaufend abgeleitet, so daß die Reaktion soweit wie möglich fortschreiten konnte. Nach der gewählten Reaktionszeit wurde O_2 -freies Leichtbenzin in den Kolben eingeführt, vermischt, und das ausgefällte Produkt durch Zentrifugieren am Boden des Kolbens gesammelt. Das Leichtbenzin wurde von dem Ti und Al enthaltenden Zentrifugat dekantiert, und der Niederschlag so lange mit immer frischem Lösungsmittel gewaschen, bis in dem dekantierten Benzin Al nicht mehr nachweisbar war. Das Präzipitat wurde im Vak. in Ampullen getrocknet. Die Ergebnisse der Analyse zeigen Abb. 1 a, 1 b und 1 c in Abhängigkeit von der Temperatur, Abb. 2 a und 2 b in Abhängigkeit von der Anreibezeit, Abb. 3 in Abhängigkeit vom Molverhältnis. Es soll noch erwähnt werden, daß in jenen Fällen, in denen die Reaktion weiter vorge-schritten war, das an der Wand des Reaktionsgefäßes haftende, fein verteilte weiße Pulver als Polyäthylen identifiziert wurde.

B. Messung des bei der Umsetzung entstandenen Gases

Wenn TiCl_3 mit AlEt_3 reagiert, wird Gas entwickelt, dessen Messung zur Verfolgung des Ablaufes der Reaktion dienen kann. Die Messungen wurden in einer Gasbürette, die mit dem Reaktionsgefäß verbunden war, durchgeführt. Die Gasbürette war thermostatierbar und hatte einen Quecksilberschluß (Abb. 4). Zur Mischung wurde ein elektromagnetisches Rührwerk benutzt; die Ergebnisse stimmten praktisch mit denen von Versuchen, bei denen nicht gerührt wurde, überein.

Die Ergebnisse sind als Funktion der Temperatur in Abb. 5, als Funktion der Anreibezeit in Abb. 6, und als Funktion des Molverhältnisses der Komponenten in Abb. 7 dargestellt. Wie aus Abb. 8 ersichtlich, nähert sich die Menge des entwickelten Gases bei sehr langer Reaktionszeit dem Wert 3 Mol pro g Atom Ti. Ein Blindversuch wurde in Gegenwart von AlEt_3 allein durchgeführt. In diesem Falle entwickelte sich binnen 1—2 Stdn. 0,012 bis 0,014 Mol Gas je Mol AlEt_3 , und diese Menge änderte sich nicht weiter. Die Ursache der Gasentwicklung ist in einer geringen Verunreinigung des Aluminiumtriäthyls zu suchen. Die Ergebnisse der Blindversuche wurden von den Messungen abgezogen.

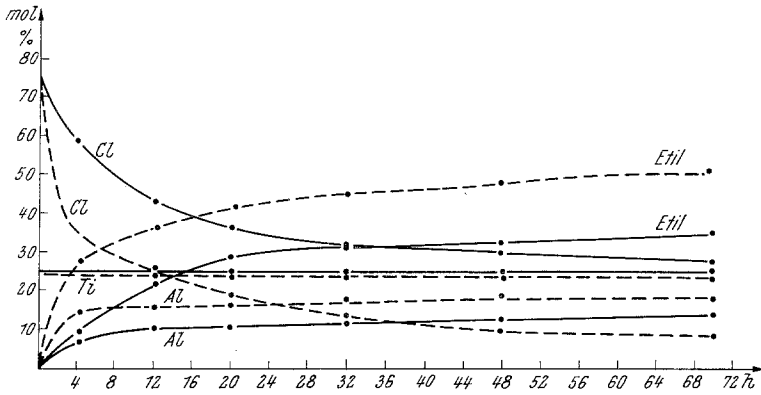


Abb. 1 a

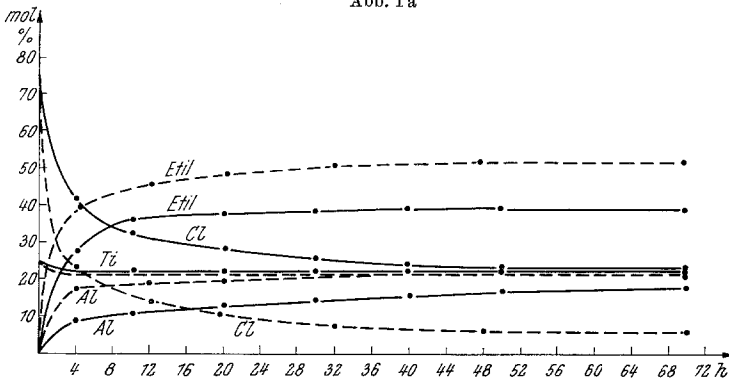


Abb. 1 b

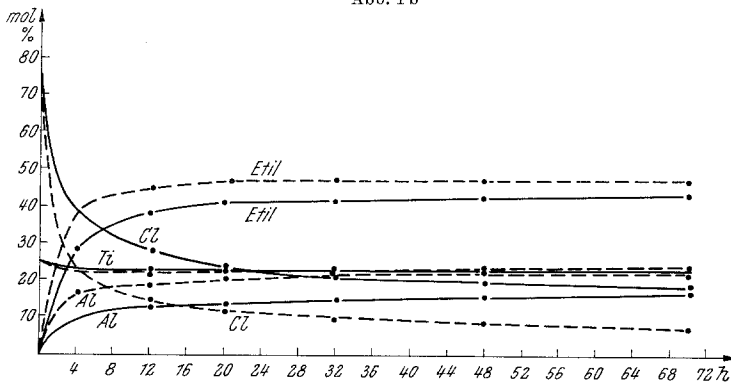


Abb. 1 c

Abb. 1a, 1b, 1c. Die Zusammensetzung des aus $TiCl_3$ und $AlEt_3$ gebildeten Katalysators in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Werte bei $90^\circ C$: ———

Werte bei $110^\circ C$: - - - -

Molverhältnis $AlEt_3/TiCl_3 = 5$

Mahlungszeit: Abb. 1a: 0 Stdn., Abb. 1b: 51 Stdn., Abb. 1c: 100 Stdn.

C. Messung der Reduktion

Das Ausmaß der Reduktion des Titans liefert eine sehr wichtige Angabe zur Beurteilung der Reaktion zwischen den beiden Katalysatorkomponenten. Die Messung der Reduktion ist jedoch dadurch erschwert, daß bei mehr

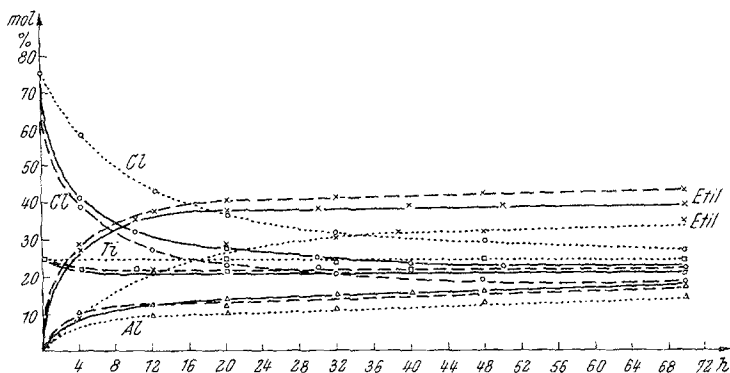


Abb. 2a

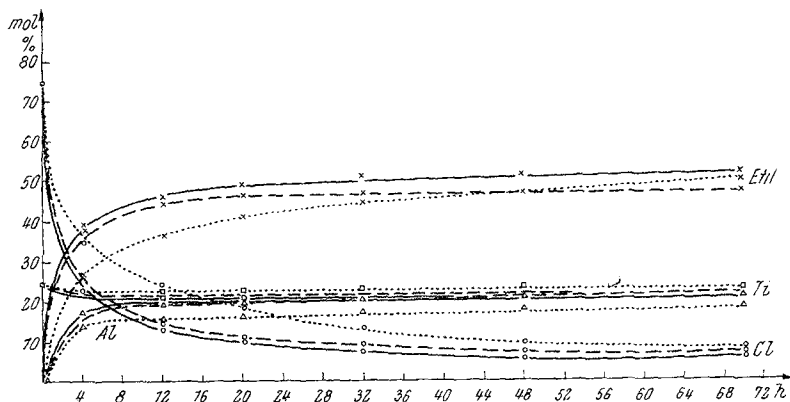


Abb. 2b

Abb. 2a und 2b. Die Zusammensetzung des aus TiCl_3 und AlEt_3 gebildeten Katalysators in Abhängigkeit von der Mahlzeit

Mahlzeit: 0 Stunden

Mahlzeit: 51 Stunden ————

Mahlzeit: 100 Stunden - - - - -

Molverhältnis $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_3 = 5$

Reaktionstemperatur Abb. 2a: 90°C

Reaktionstemperatur Abb. 2b: 110°C

vorgeschrittenen und schnelleren Reaktionen (bzw. bei größeren Molverhältnissen, höheren Temperaturen und größerer Dispersität) ein Teil des Ti bis zum Metall reduziert wird, welches bei der angewandten Meßmethode nicht mitbestimmt wird. Dies ist eine zusätzliche Schwierigkeit bei jenen Versuchen, wo die Reduktion bis zu metallischem Titan geht. Davon stammen die Anomalien, die bei den Messungen als Funktion der Mahlzeit und

der Temperatur zu beobachten waren, und die auch den vorangehenden Feststellungen widersprechen. Die Ergebnisse der Messungen der Reduktion als Funktion der Temperatur sind in Abb. 9, als Funktion der Mahlzeit in Abb. 10, als Funktion der Molverhältnisse in Abb. 11 dargestellt.

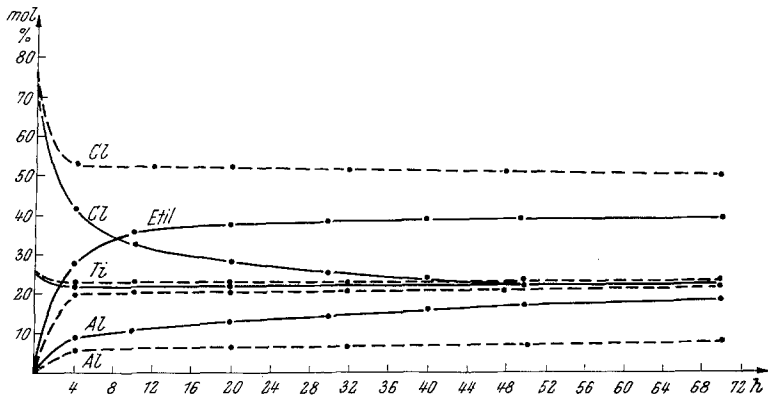


Abb. 3. Die Zusammensetzung des aus TiCl_4 und AlEt_3 gebildeten Katalysators in Abhängigkeit vom Molverhältnis

Molverhältnis $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$ 5 ———

Molverhältnis $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$ 1 - - - - -

Mahlzeit 51 Stunden

Reaktionstemperatur 90°C

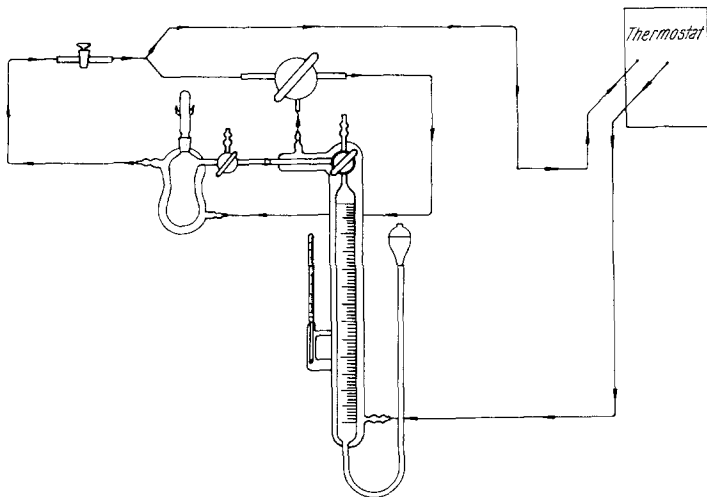


Abb. 4. Apparat zum Messen der Gasmenge

Wir sind noch nicht im klaren, wie weit die Möglichkeit der Gegenwart von einwertigem Titan im Katalysator besteht, obzwar die Messungen solch eine Folgerung nahelegen würden, da teilweise als Durchschnittswalenz 1

erhalten wurde. Es ist immerhin wahrscheinlich, daß der Übergang von der zweiwertigen Stufe in den metallischen Zustand durch eine ziemlich schnelle Reduktion erfolgt.

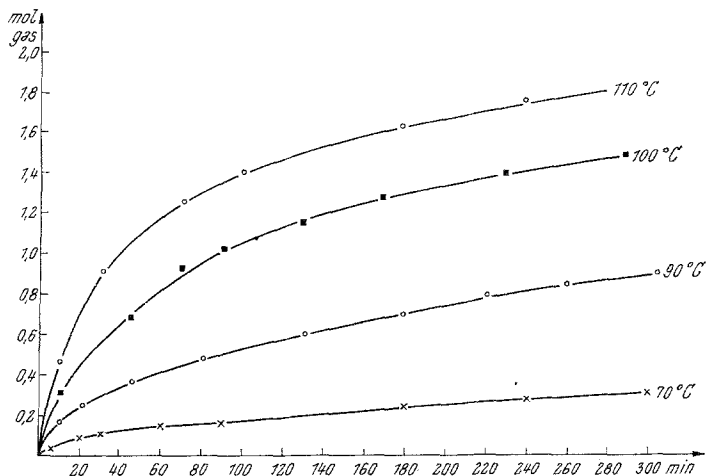


Abb. 5. Die beim Mischen des $TiCl_3$ mit $AlEt_3$ entwickelte Gasmenge als Funktion der Reaktionstemperatur, bez. auf 1 Mol $TiCl_3$. Molverhältnis $AlEt_3/TiCl_3 = 5$. Mahlzeit 51 Stdn.

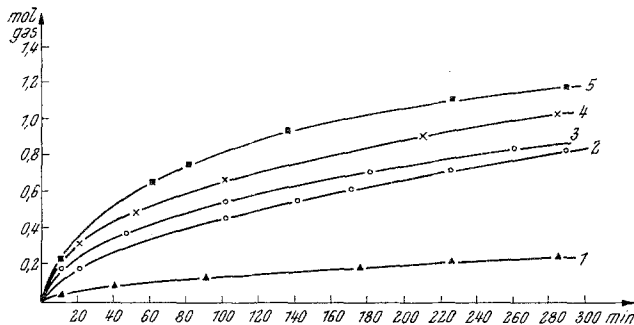


Abb. 6. Die beim Mischen des $TiCl_3$ mit $AlEt_3$ entwickelte Gasmenge als Funktion der Anreibezeit, bezogen auf 1 Mol $TiCl_3$.

Molverhältnis $AlEt_3/TiCl_3 = 5$

Reaktionstemperatur $90^\circ C$

1. Anreibezeit 0 Stunden
2. Anreibezeit 27 Stunden
3. Anreibezeit 51 Stunden
4. Anreibezeit 100 Stunden
5. Anreibezeit 210 Stunden

Diskussion

Teils, weil bei höheren Temperaturen zweifellos eine Reaktion stattfindet, teils, weil auch in den bei Zimmertemperatur gemischten und präparierten Katalysatoren immer Aluminium zu finden war, ziehen wir den Schluß, daß auch im letzteren Fall eine chemische Reaktion sich

vollzogen hat. Wäre nämlich die Al-haltige Komponente nur an die Oberfläche der anderen Komponente gebunden, so würde sich bei erhöhter Temperatur eine Desorption abspielen und infolgedessen sollte sich der Aluminiumgehalt vermindern, oder es müßte — wenn mit stei-

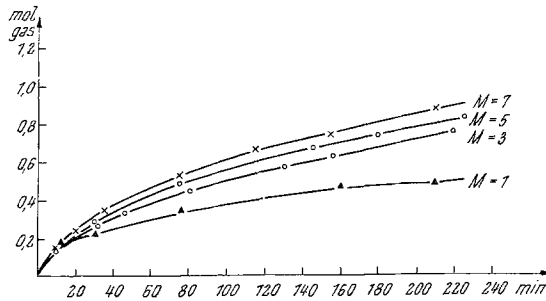


Abb. 7. Die beim Mischen des TiCl_3 mit AlEt_3 entwickelte Gasmenge als Funktion des Molverhältnisses der Komponenten, bezogen auf 1 Mol TiCl_3 . Anreizeit: 51 Stdn. Reaktionstemperatur: 90°C

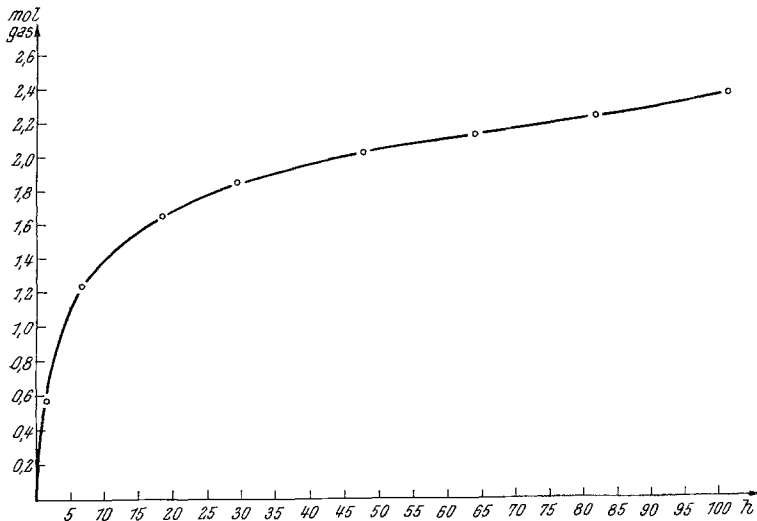


Abb. 8. Die beim Mischen des TiCl_3 mit AlEt_3 entwickelte Gasmenge bei langer Reaktionszeit. Anreizeit: 100 Stdn. Reaktionstemperatur: 90°C . Molverhältnis $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_3 = 5$

gender Temperatur die chemische Reaktion in den Vordergrund tritt — ein Minimum zu beobachten sein. Dies war jedoch nicht der Fall, im Gegenteil nimmt der Aluminiumgehalt monoton mit der Temperatur zu.

So scheint nichts dagegen zu sprechen, daß man die bei höheren Temperaturen gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten auf niedrigere Temperaturen extrapoliert. Wenn der Vorgang als eine chemische

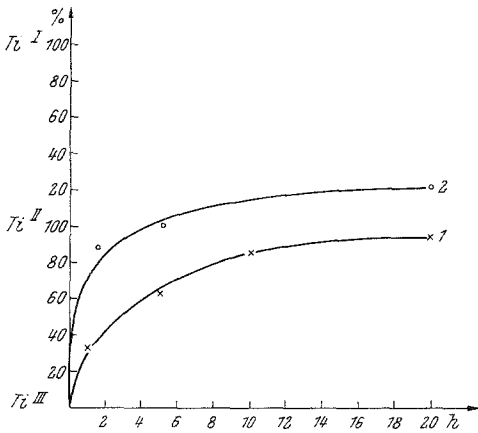


Abb. 9

Abb. 9. Die Valenzerniedrigung des Titans des aus TiCl_3 und AlEt_3 bestehenden Katalysators in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Reaktionstemperatur 90°C (1)
 Reaktionstemperatur 110°C (2)
 Molverhältnis $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_3 = 5$
 Anreibezeit 51 Stdn.

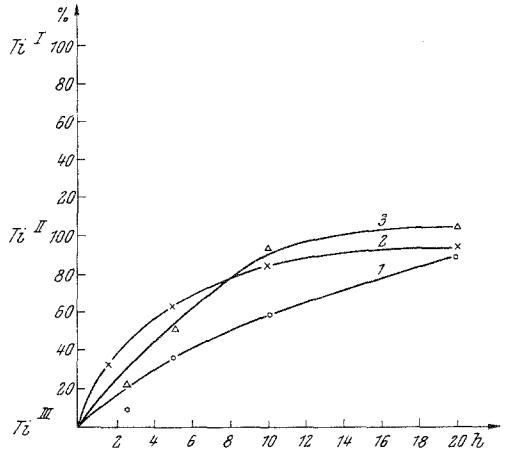


Abb. 10

Abb. 10. Die Valenzerniedrigung des Titans des aus TiCl_3 und AlEt_3 bestehenden Katalysators in Abhängigkeit von der Anreibezeit

Anreibezeit (1) 0 Stunden
 Anreibezeit (2) 51 Stunden
 Anreibezeit (3) 100 Stunden
 Molverhältnis $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_3 = 5$
 Reaktionstemperatur: 90°C

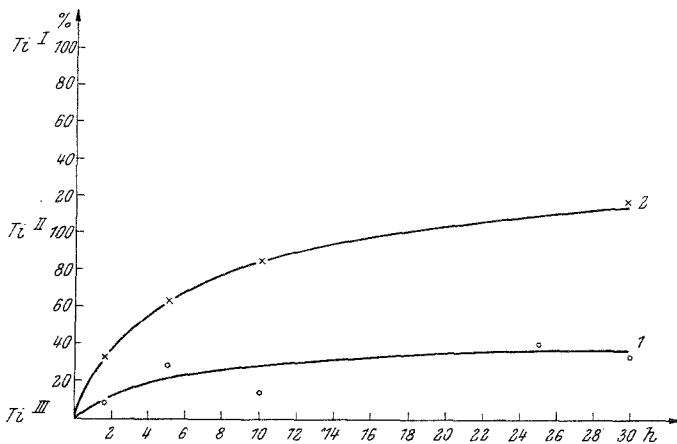


Abb. 11. Die Valenzerniedrigung des Titans des aus TiCl_3 und AlEt_3 bestehenden Katalysators in Abhängigkeit vom Molverhältnis der Komponenten

Molverhältnis $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_3$ (1) = 1
 Molverhältnis $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_3$ (2) = 5
 Mahlzeit 51 Stunden
 Reaktionstemperatur 90°C

Reaktion zwischen den beiden Katalysatorkomponenten und als Reduktion aufgefaßt wird, so muß am TiCl_3 -Kristall einerseits Chloraustausch, andererseits Chlorverlust auftreten. Eine Möglichkeit des Austausches ist durch den Eintritt der Aluminiumalkylgruppen geboten. Dadurch, daß eine gewisse Menge des Äthylsubstituenten aus dem Triäthylaluminium entweicht, bietet sich eine Möglichkeit zur Addition durch chemische Bindung an das Titanatom.

Die quantitativen Verhältnisse sind aus folgendem ersichtlich:

Wenn man, ohne auf die Bindungsverhältnisse des Katalysators einzugehen, die analytischen Ergebnisse für die einzelnen Präparate derart darstellt, daß die Menge der Titankomponente als Einheit gewählt wird, und die in Mol angegebenen Mengen der Chlor- und Äthylgruppen auf den sich im Verhältnis zum Titan ändernden Aluminiumgehalt bezogen werden, so erhält man mit guter Annäherung eine Gerade für die Mengen der Chlor- und Äthylgruppen (die Lage der Geraden wurde durch die Methode der kleinsten Quadrate bestimmt; Abb. 12).

Die Zahl der durch Äthylgruppen substituierten Stellen nimmt mit wachsendem Aluminiumgehalt zu, wobei die Zahl der Chlorsubstituenten abnimmt. Wie aus der Abb. 12 ersichtlich, kommen mit guter Annäherung zwei Äthylgruppen auf je ein Aluminiumatom; es scheint demnach naheliegend, daß AlEt_2 -Gruppen in den Katalysator eingebaut werden.

In diesem Falle muß angenommen werden, daß das Al unmittelbar an das Ti gebunden ist. Das andere, unmittelbar an Ti gebundene Atom ist selbstverständlich das Chlor, das sich noch im Katalysator befindet. Die Summe (b) der Al- und der Cl-Atome — vorausgesetzt, daß keine Reduktion stattfindet — müßte jeweils das Dreifache der Zahl der Titanatome (a) sein ($b/a = 3$).

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, nimmt dieser Wert mit fortschreitender Reduktion von $3 - b/a$ allmählich ab. Unter Umständen (heftige Reaktion) kann diese Zahl bis auf 1,1 abfallen. Die Abnahme der Zahl der an das Titan gebundenen Komponenten muß als Reduktion aufgefaßt werden. Dies ist in Tab. 1 unter den $(3 - b/a)$ -Werten angeführt. Das sich während der Reaktion entwickelnde Gas weist auch auf die

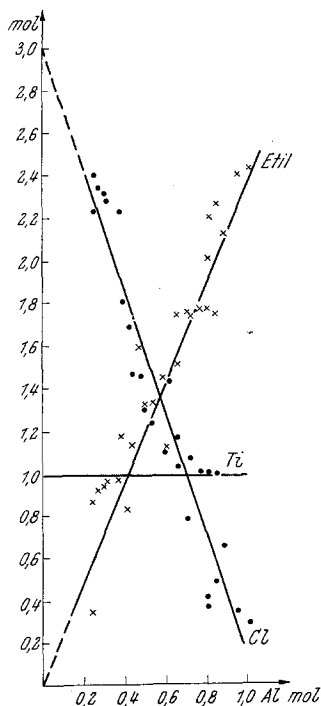


Abb. 12. Die Zusammensetzung der aus TiCl_3 und AlEt_3 gebildeten Katalysatoren, bezogen auf die Titankomponente

Reduktion des Titans hin, und ist wahrscheinlich Reaktionen zuzuschreiben, die schon früher beschrieben wurden. Das durch sekundäre Disproportionierung entstehende Äthylen polymerisierte zum größten Teil und es wurde, wie bereits erwähnt, als festes Polyäthylen vorgefunden.

Die unmittelbare Messung der Reduktion des Titans ist, wie aus den vorangehenden ersichtlich, nur unter gewissen Umständen möglich. Die Reduktion ist größtenteils vom Molverhältnis der beiden Komponenten abhängig (Abb. 11). Die Reduktion des Titans nimmt, wie zu erwarten ist, mit dem Anstieg der Reaktionstemperatur und dem Dispersitätsgrad des Titanchlorids zu (Abb. 9—10). Messungen, die später ausgeführt wurden als zu dem in den Diagrammen angeführten Zeitpunkte, waren wegen der oben erwähnten Ursachen nicht real.

Tabelle 1

Stdn.	a (g Atom Ti)	b Mol [Cl + Al]	$\frac{b}{a}$	e Gasentwicklung (Mol pro g Atom Ti)	$2 \cdot e \cdot a$	Valenzerniedrigung des Ti	$3 - \frac{b}{a}$
2	0,23	$0,59 + 0,03 = 0,62$	2,7	0,4	0,184	0,14	0,3
4	0,22	$0,53 + 0,054 = 0,584$	2,66	0,5	0,23	0,20	0,34
12	0,22	$0,52 + 0,061 = 0,581$	2,64			0,30	0,36
32	0,22	$0,51 + 0,067 = 0,577$	2,62			0,37	0,38
48	0,22	$0,5 + 0,066 = 0,566$	2,57			0,39	0,43
70	0,22	$0,49 + 0,08 = 0,57$	2,58			0,4	0,42

Mahlungsdauer: 51 Stunden
 Reaktionstemp.: 90° C
 Molverhältnis $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_3 = 1$

Demnach muß Einklang zwischen der Reduktion, der Gasentwicklung und der Anzahl der an das Titangitter gebundenen Substituenten bestehen. Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse müssen selbstverständlich die erwähnten Schwierigkeiten in Betracht gezogen werden. Die in Tab. 1 angeführten Versuchangaben z. B. zeigen für die drei Meßserien nahe beieinander liegende Werte, jedoch ist die Übereinstimmung nicht in jedem Fall gut, wobei aber die Tendenz immer dieselbe bleibt.

Die oben gemachten Angaben reichen nicht zur Erklärung aller Einzelheiten der Reaktion aus.

Ein annäherndes Bild kann jedoch gegeben werden: Demnach würde sich bei der Reaktion des TiCl_3 mit AlEt_3 eine ähnliche Reaktion abspielen, wie für TiCl_4 und AlEt_3 beschrieben wurde^{7, 8}. Der entschei-

⁷ A. Simon, L. Kovács, L. Kollár und Gy. Dezsényi, Mh. Chem. **90**, 443 (1959).

⁸ A. Simon und Gy. Ghymes, J. Polymer Sci. **53**, 327 (1961).

dende Unterschied besteht darin, daß die soeben besprochene Reaktion sich nur an der Oberfläche des TiCl_3 -Gitters abspielt und daß die Gesamtmenge des Katalysators nur stufenweise — entsprechend dem Zerfall des Gitters — reagieren kann. Solange also bei der Reaktion des TiCl_4 der raschen Einstellung des Gleichgewichts nichts im Wege steht, kann der Katalysator aus den erwähnten Gründen im Falle des TiCl_3 als inhomogen betrachtet werden. Diese Inhomogenität besteht während der ganzen Reaktion, weil — während die fortlaufend freiwerdende TiCl_3 -Oberfläche reagiert — das durch die Anfangsreaktion gebildete Produkt zu metallischem Titan reduziert wird.

Röntgenaufnahmen, durch die der Ablauf der Änderungen im Katalysatorsystem verfolgt werden kann, sind im Gange. Wir hoffen, daß sie die zur Zeit nur als Annahmen zu betrachtenden Folgerungen unterstützen werden.