

Ziegler-Natta-Katalysatoren

Alexander Bonk

Matthias Müller

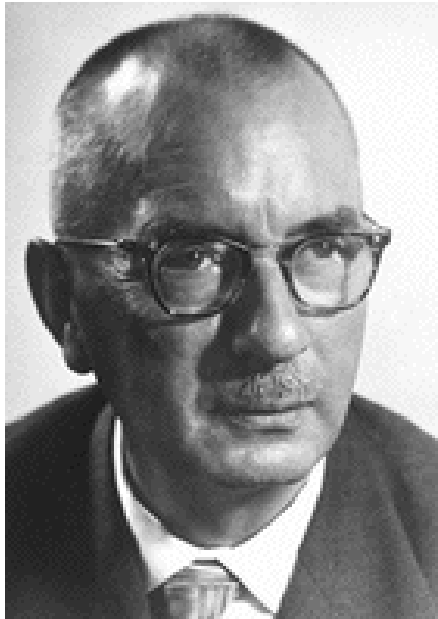


Inhalt

- Die Entdeckung
- Struktur des Katalysators
- Synthese von Ziegler-Natta-Katalysatoren
- Aktivierung und Polymerisation
- Homogene Ziegler-Natta-Katalysatoren
- Kunststoffherstellung
- Quellenangaben

Die Entdeckung

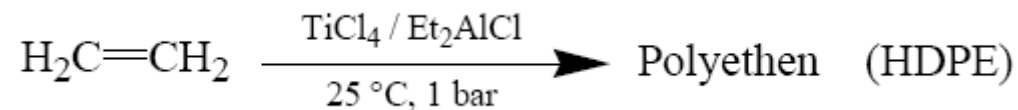
Prof. Dr. Karl Ziegler (1898 – 1973)



Verfahren der „Imperial Chemical Industries (I.C.I.) (1939)

- 1000 – 2000 atm
- 200 °C
- Niedrige Temperaturresistenz
- Niedrige Steifigkeit

„Mülheimer-Normaldruck-Polyethylen-Verfahren“ (1955)



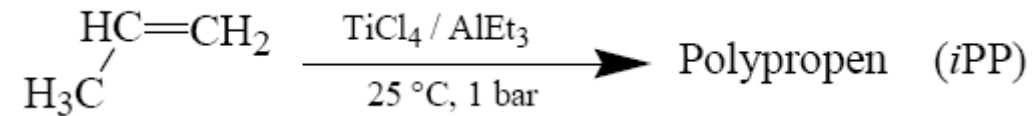
- Höhere Temperaturresistenz
- Größere Steifigkeit

Die Entdeckung

Prof. Dr. Giulio Natta (1903 – 1979)



Polymerisation von Propen nach G. Natta (1955)



- Erstes Verfahren um Propen zu polymerisieren
- Hohe Dichte
- Hohe Härte
- Hohe Zähigkeit

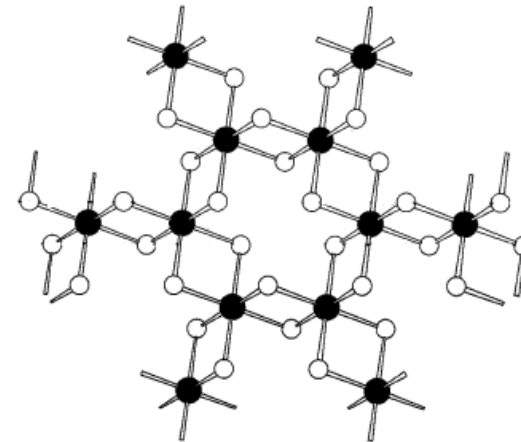
Karl Ziegler und Giulio Natta
erhielten 1963 den Nobelpreis für Chemie

Struktur des Katalysators

TiCl₃ und seine Modifikationen

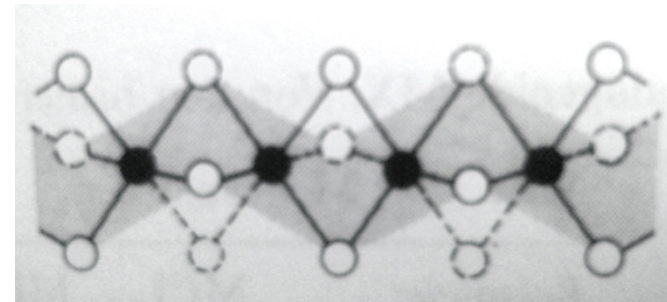
α -TiCl₃ ; γ -TiCl₃

- Violett
- Kantenverknüpfte TiCl₆-Oktaeder
- Schichtstruktur (BiI₃-Struktur)
- Hexagonal-dichteste Packung (α -TiCl₃)
- Kubisch-dichteste Packung (γ -TiCl₃)



β -TiCl₃

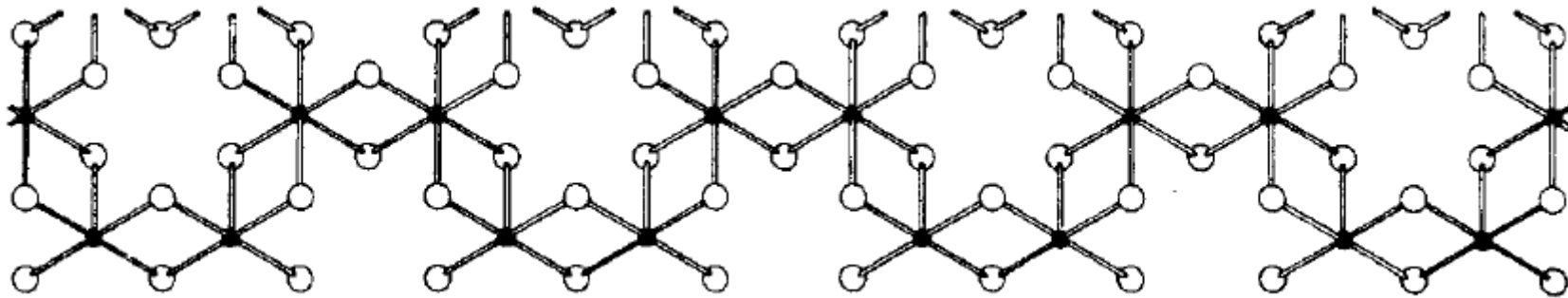
- Braun
- Flächenverknüpfte TiCl₆-Oktaeder
- Kettenstruktur (ZrI₃-Struktur)



δ -TiCl₃

Struktur des Katalysators

Die katalytisch aktiven Zentren

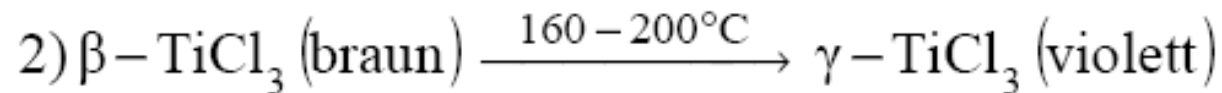
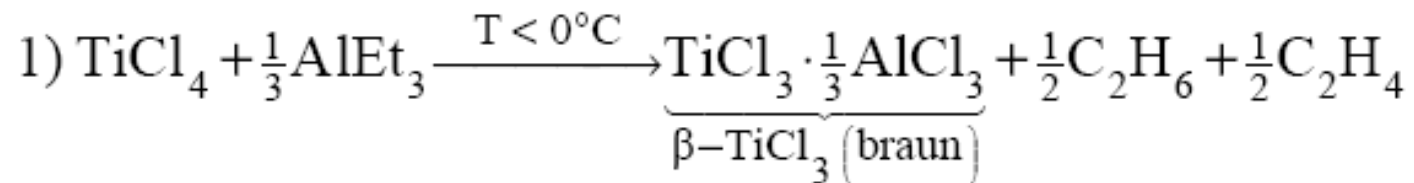


Außenkante von violetterm TiCl_3

Die nur fünffach koordinierten Ti-Atome an der Außenkante des Kristalls stellen die katalytisch aktiven Zentren dar

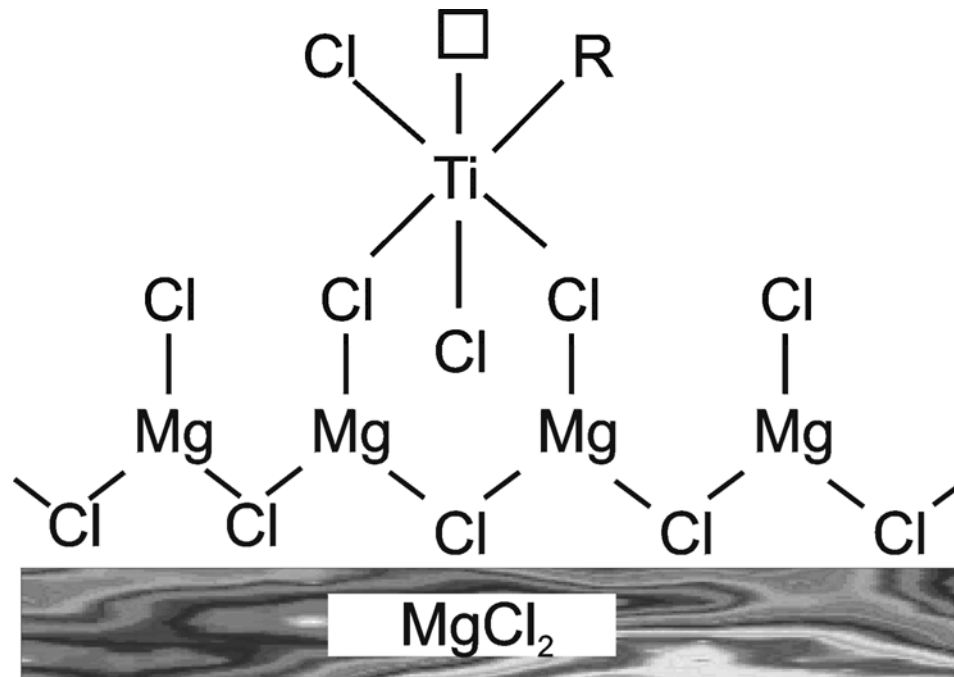
Synthese von ZN-Katalysatoren

Reduktion von TiCl_4 mit Aluminiumalkylen



Synthese von ZN-Katalysatoren

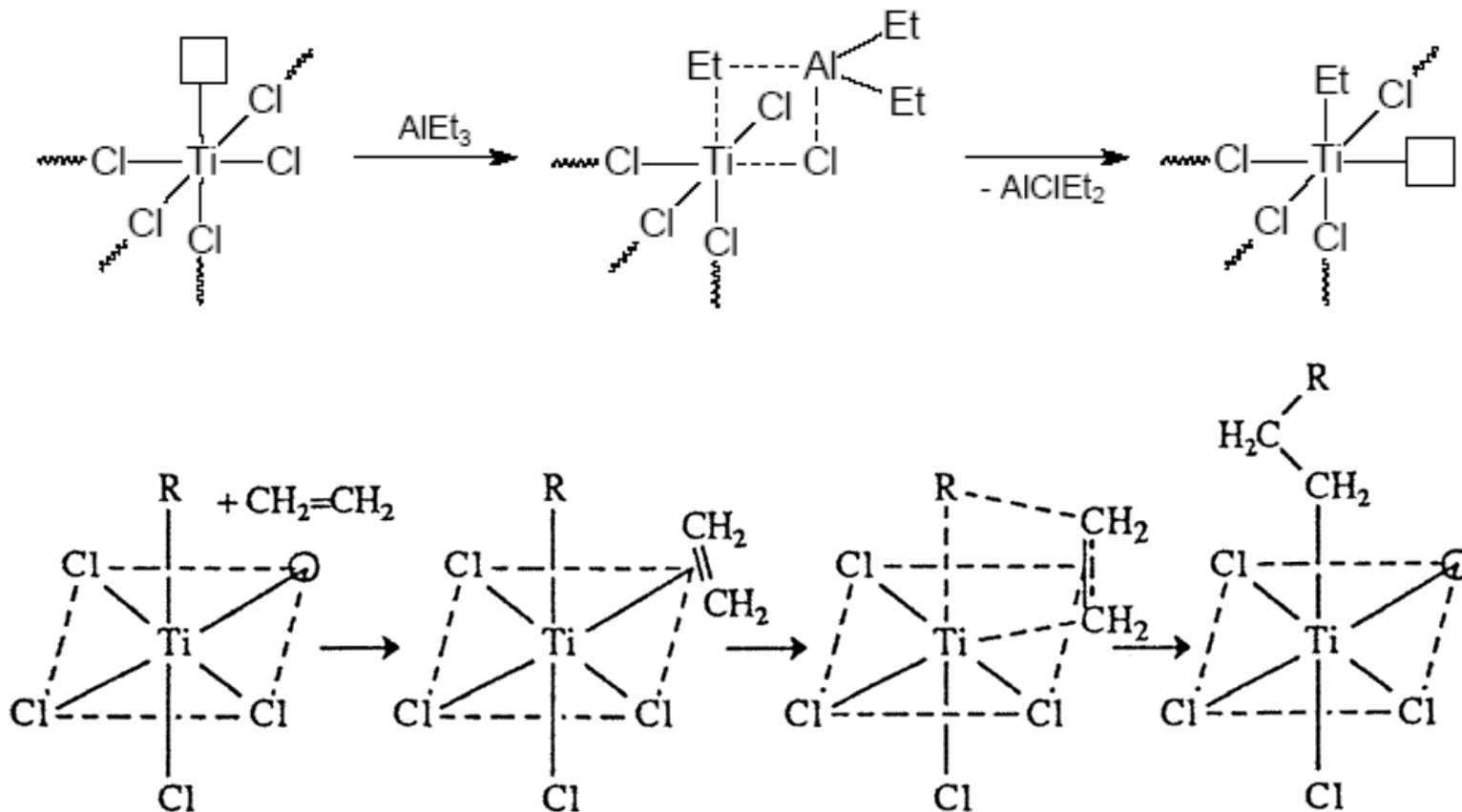
Moderne Ziegler-Natta-Katalysatoren



SiO₂ , MgO , Al₂O₃ , MgCl₂

Aktivierung und Polymerisation

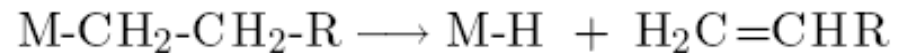
Mechanismus nach Arlman und Cossee



Aktivierung und Polymerisation

Abbruchreaktionen

Abbruch durch β -H-Eliminierung



Übertragung des Restes auf das Monomer



Aktivierung und Polymerisation

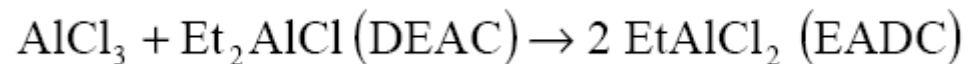
Co-Katalysator DEAC und Katalysatorgift EADC

Co-Katalysatoren

- AlEt₃ → geringe Selektivität
- AlEt₂Cl (DEAC) → am besten geeignet
- AlEtCl₂ (EADC) → Katalysatorgift

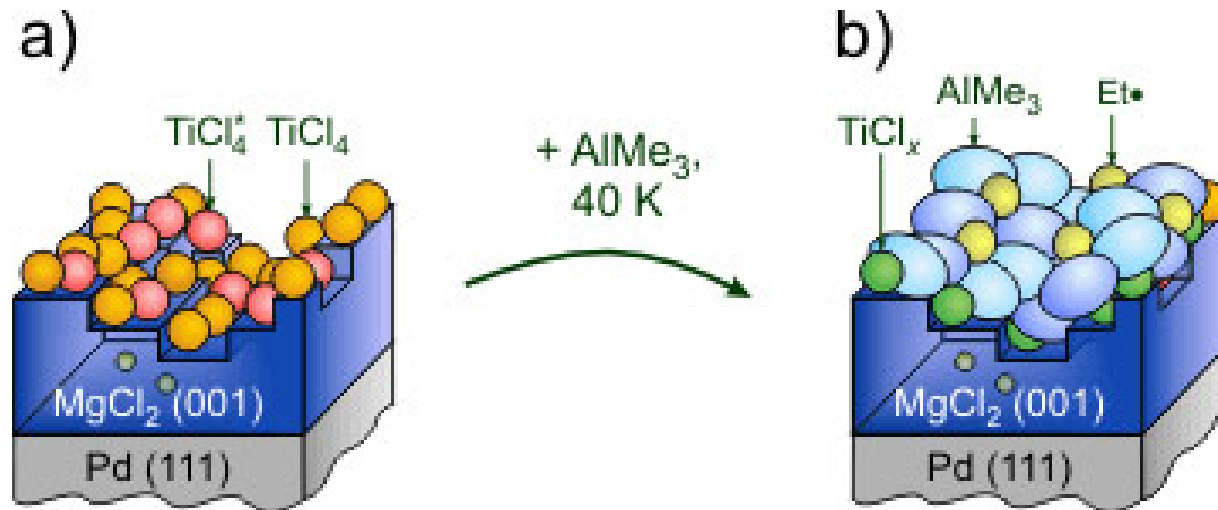
EADC entsteht durch:

- Alkylierung der Katalysatoroberfläche
- Reaktion des Co-Katalysators mit AlCl₃



Aktivierung und Polymerisation

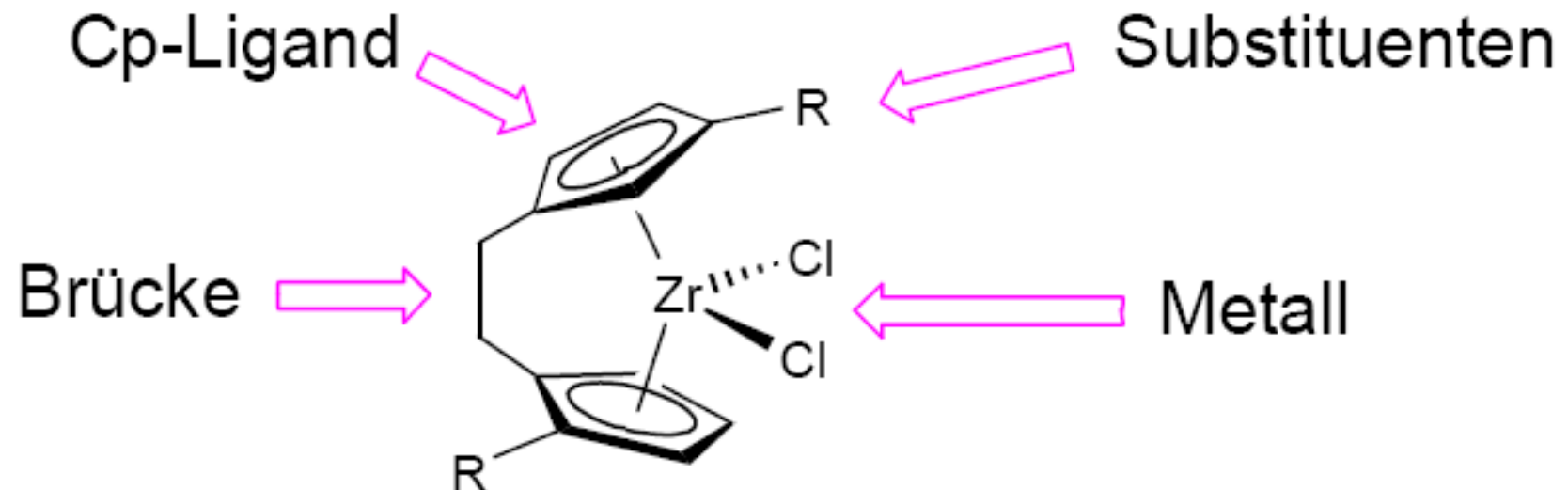
Beobachtung von Radikalen



Grafik: Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft

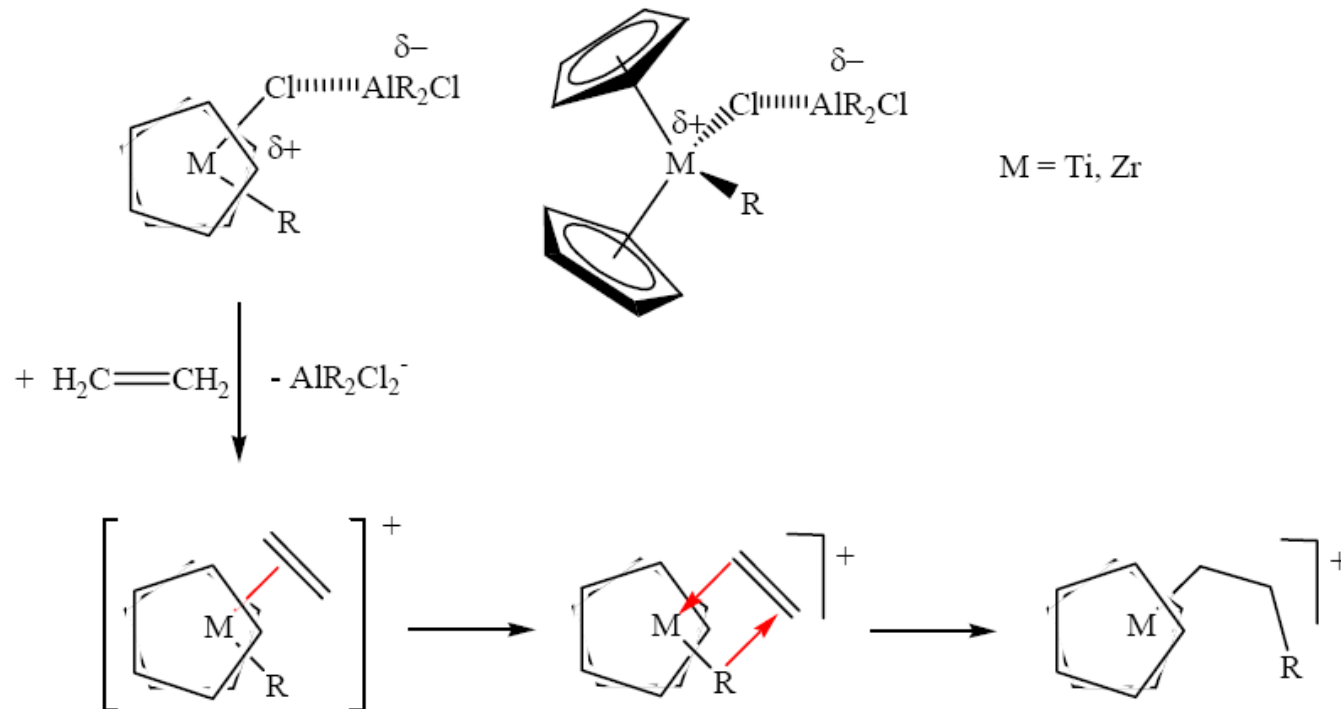
Homogene Ziegler-Natta-Katalysatoren

Allgemeine Struktur von Metallocenen



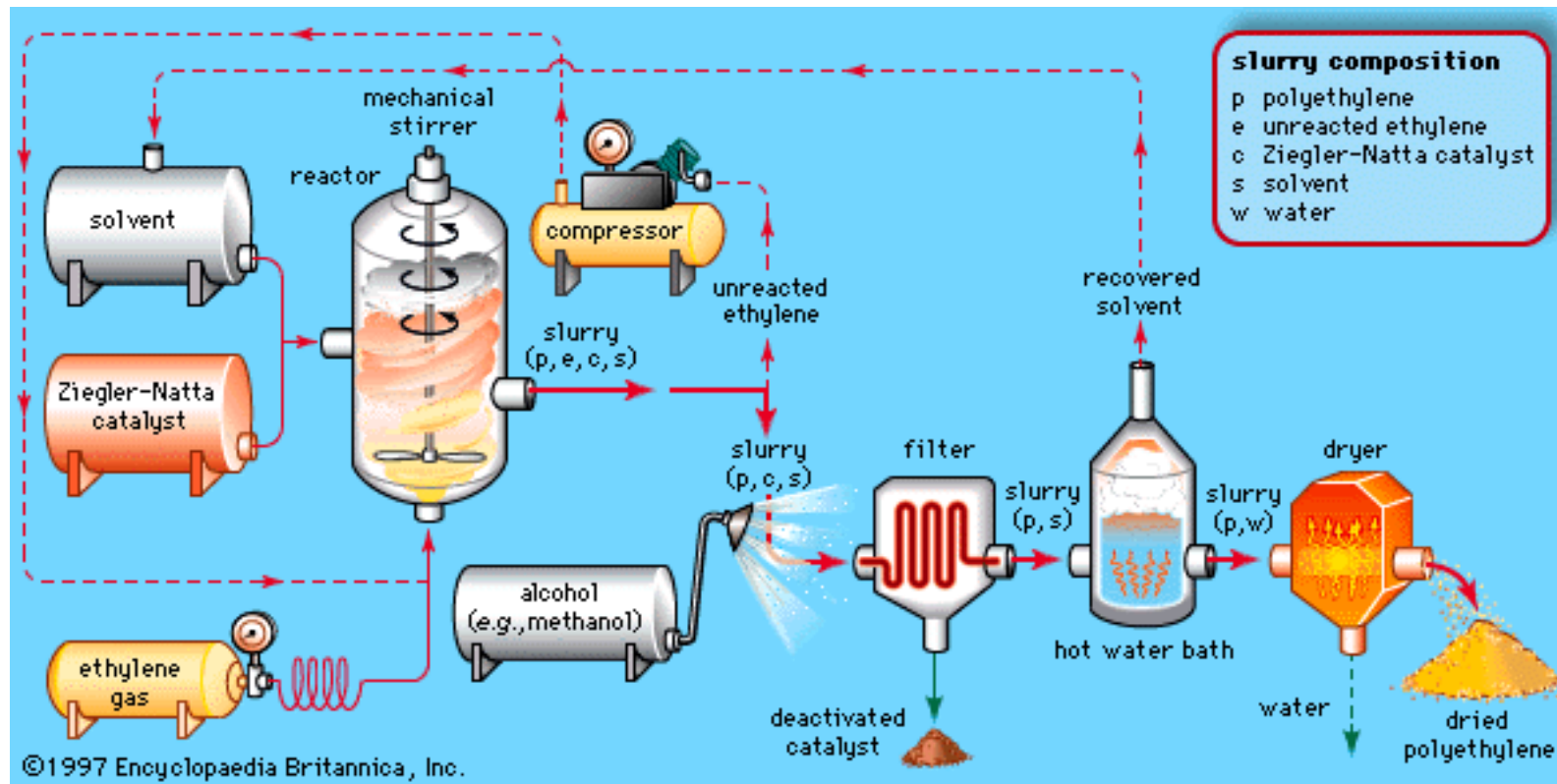
Homogene Ziegler-Natta-Katalysatoren

Mechanismus nach Breslow und Newburg



Kunststoffherstellung

Produktionsschema



Kunststoffherstellung

Verfahren und Produkte

Verfahren

- Suspensions-Verfahren
- Hoch-, Tiefsieder-Verfahren
- Lösungs-Verfahren
- Gasphasen-Verfahren
- Kaskaden-Technologie
- Extrusions-Technologie

Produkte

- | PE | PP |
|---------|--------------------------|
| -PE-HD | -Homopolymere |
| -PE-MD | -Statistische Copolymere |
| -PE-LD | -hi-PP |
| -PE-VLD | |

Quellenangaben

Links zur Literatur

- „Stereokontrolle in heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren“ von Ingo Braun

http://www.uni-heidelberg.de/institute/fak12/AC/huttner/heinze/katja/seminar/ziegler_natta.pdf

- „Darstellung von isotaktischem Polystyrol“ von Oliver Gobin

http://ogobin.de/bin/studium/makro_ziegler_natta.pdf

- „Skriptum zur Laborübung Organisch“ von S. Smolak und C. Slugovc

<http://www.ictos.tugraz.at/download/pp-praktikum.pdf>

- „Metallkatalysierte Polymerisation von Alkenen“

<http://www.kalorimetrietage.tu-freiberg.de/~boehme/lehre/polymerisation/zieglerkat.pdf>

- „Charakterisierung eines Ziegler-Natta-Modellkatalysators für die Polyethylen-Herstellung“ von Jörg Schmidt

http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=96364792x&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=96364792x.pdf