

# Σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες με πολυμερισμό Ziegler-Natta

➤ Βασική μέθοδος πολυμερισμού από την οποία προκύπτουν στερεοειδικά πολυμερή.

➤ Το είδος του πολυμερισμού αυτού χρησιμοποιείται ευρέως για την παρασκευή ισοτακτικών, συνδιοτακτικών πολυμερών και πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας σε βιομηχανική κλίμακα.

➤ Το PE που παράγεται με αυτό το είδος του πολυμερισμού περιέχει πολύ λιγότερες διακλαδώσεις λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας πολυμερισμού και της έλλειψης αντιδράσεων μεταφοράς σε σχέση με το ριζικό πολυμερισμό.

➤ Ένα άλλο πλεονέκτημα του πολυμερισμού αυτού είναι και η ικανότητα να πολυμερίζονται ορισμένα είδη α-ολεφινών (όπως προπυλένιο και 1-βουτένιο) τα οποίες δεν πολυμερίζονταν με ριζικό ή ιονικό πολυμερισμό.

➤ Οι απαρχητές που χρησιμοποιούνται αποτελούνται συνήθως από οργανομεταλλικές ενώσεις της ομάδας I-III των μετάλλων σε συνδυασμό με ενώσεις στοιχείων μεταπτώσεως των ομάδων IV-VIII.

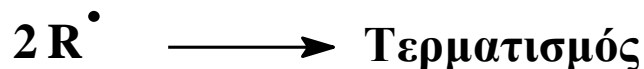
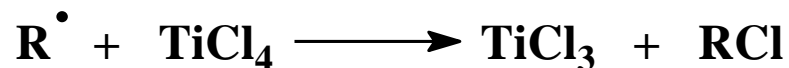
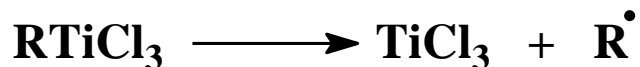
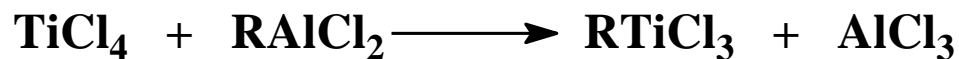
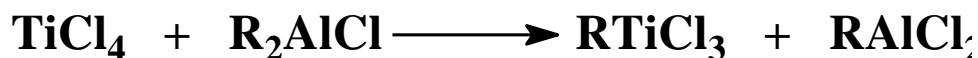
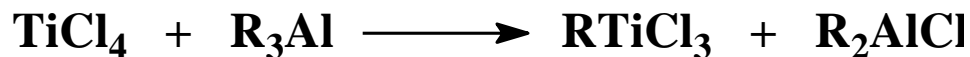
Ομάδα Μετάλλων I-III	Μέταλλο Μεταπτώσεως
$(C_2H_5)_3Al$	$TiCl_4$
$(C_2H_5)_2AlCl$	$TiCl_3$
$(C_2H_5)_2AlBr$	$TiBr_3$
$(C_2H_5)AlCl_2$	$VCl_4$
$(i-C_4H_9)_3Al$	$VCl_3$
$(C_2H_5)_2Be$	$(C_5H_5)_2TiCl_2$
$(C_2H_5)_2Mg$	$(CH_3COCHCOCH_3)_3V$
$C_4H_9Li$	$Ti(OC_4H_9)_4$
$(C_2H_5)_2Zn$	$Ti(OH)_4$
$(Ph_2N)_3Al$	$MoCl_5$
$PhMgBr$	$NiO$
$(C_2H_5)_4AlLi$	$CrCl_3$
$C_5H_{11}Na$	$ZrCl_4$
$(C_2H_5)_2Cd$	$WCl_6$
$(C_2H_5)_3Ga$	$MnCl_2$

# ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ZIEGLER-NATTA

Ο πολυμερισμός Ziegler-Natta γίνεται με δύο μηχανισμούς: Μονομεταλλικός και διμεταλλικός μηχανισμός με μικρές τροποποιήσεις για την κάθε περίπτωση.

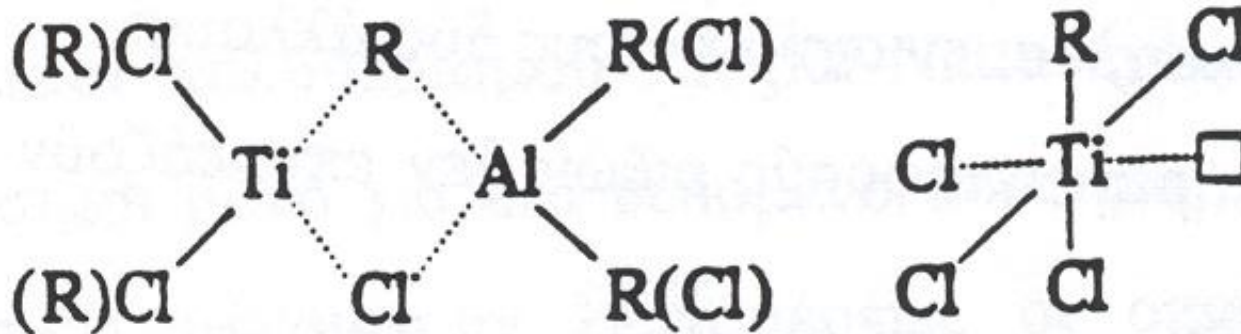
➤ Ο τύπος του κέντρου διάδοσης του πολυμερισμού Ziegler-Natta εξαρτάται τόσο από το σύστημα του απαρχητή όσο και από το μονομερές. Για παράδειγμα μερικοί πολυμερισμοί που ονομάστηκαν Ziegler-Natta ήταν τυπικοί ριζικού, κατιοντικού ή ανιοντικού τύπου.

➤ Επίσης, μονομερή με ηλεκτρονιακά πλούσιους διπλούς δεσμούς πολυμερίζονται κατιοντικά εάν χρησιμοποιηθούν ηλεκτρονιόφιλοι απαρχητές όπως  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{VCl}_4$ , και  $\text{RAlCl}_2$ .



- Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του πολυμερισμού Ziegler-Natta είναι ότι τα πολυμερή που προκύπτουν είναι στερεοειδικά. Στερεοεκλεκτικότητα δημιουργείται όταν ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα μέσω ενός μηχανισμού σύμπλεξης.
- Υπάρχουν όμως πειραματικά δεδομένα που αποκλείουν τον μηχανισμό ριζικού τύπου, και ενισχύουν τους δύο άλλους (ανιοντικό, κατιοντικό):
  - ✓ Αντιδραστήρια μεταφοράς ριζών δεν επηρεάζουν το μοριακό βάρος του πολυμερούς.
  - ✓ Ο χρόνος ημιζωής των κέντρων διάδοσης είναι πολύ μεγαλύτερος από τους αντίστοιχους στον κλασσικό ριζικό πολυμερισμό.
  - ✓ Κατά συστάδες συμπολυμερή έχουν παρασκευαστεί με τη διαδοχική προσθήκη δύο διαφορετικών μονομερών.
  - ✓ Αλλαγή απαρχητή συνεπάγεται αλλαγή στους λόγους δραστηκότητας του μονομερούς.
- Ένας άλλος παράγοντας που ενισχύει την θεωρία της ιοντικής φύσης του πολυμερισμού είναι ότι η ταχύτητα διάδοσης του πολυμερισμού αυξάνει με τη σειρά αιθυλένιο>προπυλένιο>1-βουτένιο. Θα περίμενε κανείς την αντίστροφη σειρά για τη μετατροπή ενός μονομερούς στο αντίστοιχο ιόν. Κατά την προσθήκη του καρβοανιόντος στο μονομερές η προσβολή γίνεται στον α- άνθρακα και σχηματίζεται το λιγότερο υποκατεστημένο (και περισσότερο σταθερό) ανιόν.
- Επιπλέον οι α-υποκαταστάτες παρεμποδίζουν στερεοχημικά την περαιτέρω αντίδραση του ανιόντος, και έτσι η δραστηκότητα των μονομερών μειώνεται αυξανόμενου του μεγέθους του υποκαταστάτη.

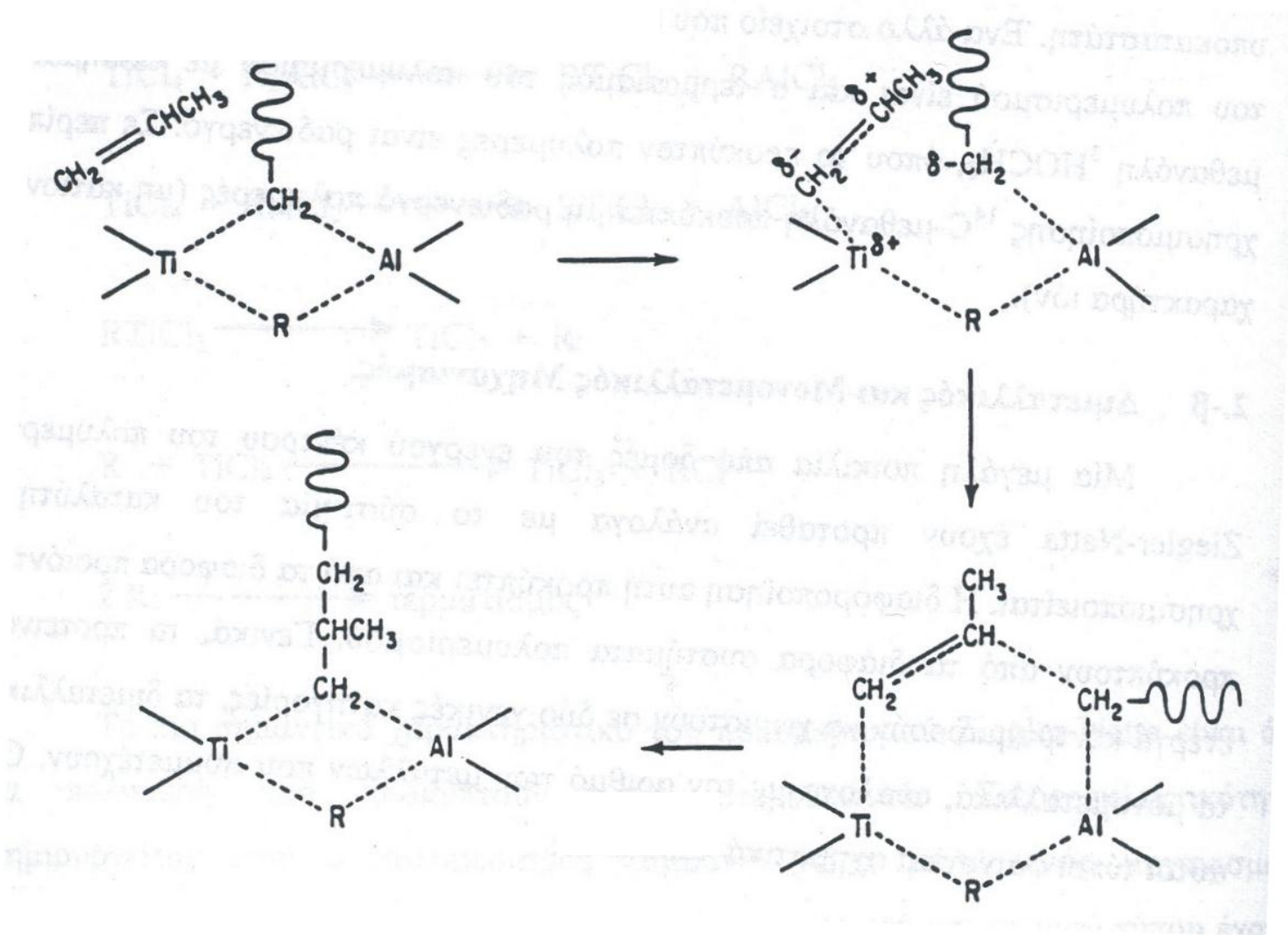
➤ Τα προτεινόμενα ενεργά κέντρα μπορούν να χωριστούν σε δύο γενικές κατηγορίες, τα διμεταλλικά και τα μονομεταλλικά, ανάλογα με τον αριθμό των μετάλλων που συμμετέχουν. Οι δύο αυτοί τύποι φαίνονται σχηματικά παρακάτω:



➤ Παράγονται από την αντίδραση του χλωριούχου τιτανίου με το αλκυλιούχο αργίλιο. Ο συμβολισμός □ αντιστοιχεί σε μία ελεύθερη θέση στο οκταεδρικό τροχιακό του τιτανίου.

➤ Η αριστερή δομή προκύπτει από τη σύμπλεξη των ενώσεων τιτανίου και αργιλίου. Η τοποθέτηση των R και Cl σε παρένθεση δείχνει ότι η ακριβής θέση των υποκαταστατών του Al και Ti δεν είναι γνωστή. Το είδος και ο αριθμός των υποκαταστατών που είναι ενωμένα σε κάθε μέταλλο μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τις ενώσεις που χρησιμοποιούνται και με τη σχετική τους αναλογία.

➤ Ο διμεταλλικός μηχανισμός - όπου στο στάδιο της διάδοσης συμμετέχουν δύο μεταλλικά κέντρα - φαίνεται παρακάτω. Το μονομερές αφού συμπλεχτεί με το μέταλλο μετάπτωσης και την πολυμερική αλυσίδα εισέρχεται στον πολωμένο δεσμό μετάλλου-άνθρακα.



➤ Ο μονομεταλλικός μηχανισμός – όπου στο στάδιο διάδοσης συμμετέχει ένα μεταλλικό κέντρο - φαίνεται παρακάτω.

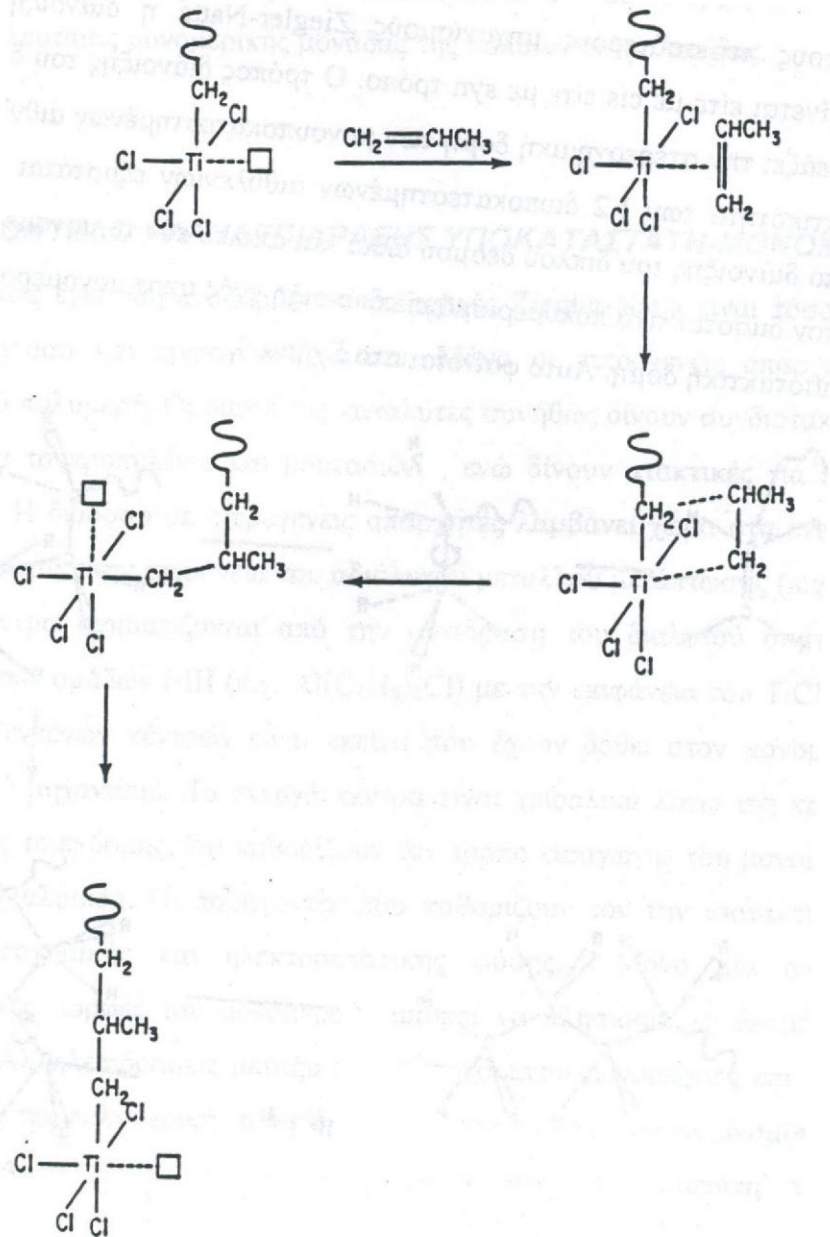
➤ Το μονομερές αφού μπει στη κενή θέση σύνταξης του οκταεδρικού τροχιακού του μετάλλου μετάπτωσης, εισέρχεται μετά στη πολυμερική αλυσίδα στο δεσμό μετάλλου-άνθρακα.

➤ Αυτό έχει ως συνέπεια να δημιουργείται ξανά η κενή θέση στο μοριακό τροχιακό του μετάλλου σε διαφορετική θέση από την αρχική.

➤ Εάν η διάδοση συνεχιζόταν με αυτό το ενεργό κέντρο τότε το πολυμερές που θα προέκυπτε θα ήταν συνδιοτακτικό.

➤ Για να προκύψει ισοτακτικό πολυμερές θα πρέπει να γίνει μεταφορά της πολυμερικής αλυσίδας στην αρχική της θέση και τη δημιουργία κενής θέσης ίδια με την αρχική.

➤ Ο μονομεταλλικός μηχανισμός φαίνεται απλούστερος, μόνο που απαιτείται μεταφορά της πολυμερικής αλυσίδας.

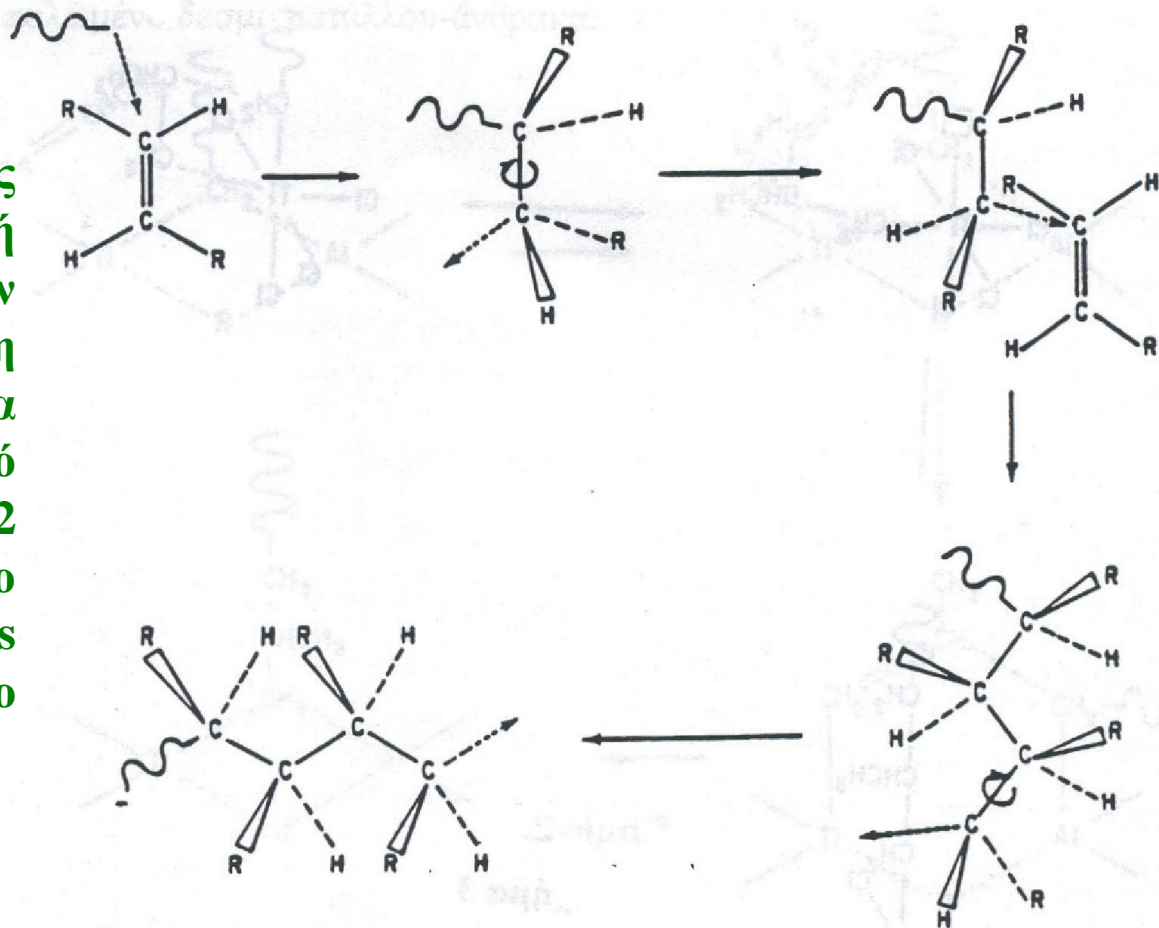




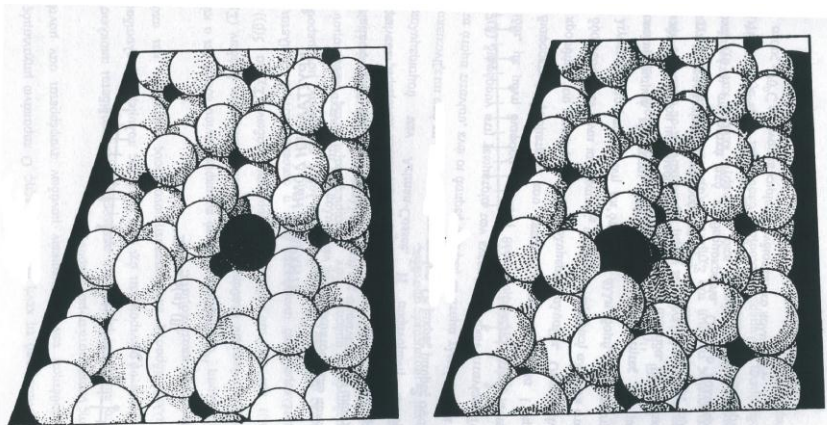
➤ Στους περισσότερους μηχανισμούς Ziegler-Natta η διάνοιξη του διπλού δεσμού γίνεται είτε με *cis* είτε με *syn* τρόπο. Ο τρόπος διάνοιξης του διπλού δεσμού δεν επηρεάζει την στερεοχημική δομή των μονοϊποκατεστημένων αιθυλενίων.

➤ Όμως η διατακτικότητα των 1,2 διϊποκατεστημένων αιθυλενίων εξαρτάται όχι μόνο από τον τρόπο διάνοιξης του διπλού δεσμού αλλά και από το εάν το μονομερές είναι *cis* ή *trans*. Στον διϊσοτακτικό πολυμερισμό *cis* διάνοιξη ενός *trans* μονομερούς θα έδινε τη *threo*-διϊσοτακτική δομή.

Κατά το μοντέλο αυτό ο δεσμός άνθρακα-άνθρακα στη μονομερική μονάδα περιστρέφεται μετά την προσθήκη του μονομερούς στη πολυμερική αλυσίδα για να αποφευχθούν όσο το δυνατό περισσότερο οι 1,2 αλληλεπιδράσεις. Για τον ίδιο λόγο *cis* διάνοιξη του *cis* μονομερούς θα έδινε το ερυθροδιϊσοτακτικό πολυμερές.



- Οι απαρχητές Ziegler-Natta είναι τόσο ομογενούς όσο και ετερογενούς τύπου.
- Μόνο οι ετερογενείς απαρχητές δίνουν ισοτακτικά πολυμερή. Οι ομογενείς καταλύτες συνήθως δίνουν συνδιοτακτικές δομές κυρίως για το προπυλένιο και βουταδιένιο, ενώ δίνουν ατακτικές για πολλά άλλα μονομερή.
- Η διάδοση με ετερογενείς απαρχητές λαμβάνει χώρα στα ενεργά κέντρα που βρίσκονται στην επιφάνεια του αδιάλυτου μετάλλου μετάπτωσης (π.χ.  $TiCl_3$ ).
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ του εισερχόμενου μονομερούς και του τελικού μονομερούς της πολυμερικής αλυσίδας ελαχιστοποιούνται μέσω του δεσμού μετάλλου-άνθρακα. Αυτή η διαδικασία απομακρύνει τον υποκαταστάτη της τελικής μονομερικής μονάδας από τη κενή θέση σύμπλεξης.
- Η ισοτακτικότητα των πολυμερών που προκύπτουν από πολυμερισμό Ziegler-Natta εξαρτάται από τη κρυσταλλική δομή της επιφάνειας του απαρχητή. Η αυξανόμενη πολυμερική αλυσίδα απεικονίζεται από τη μεγάλη μαύρη σφαίρα. Οι μικρές μαύρες σφαίρες απεικονίζουν τα άτομα τιτανίου, ενώ οι άσπρες σφαίρες τα άτομα χλωρίου.

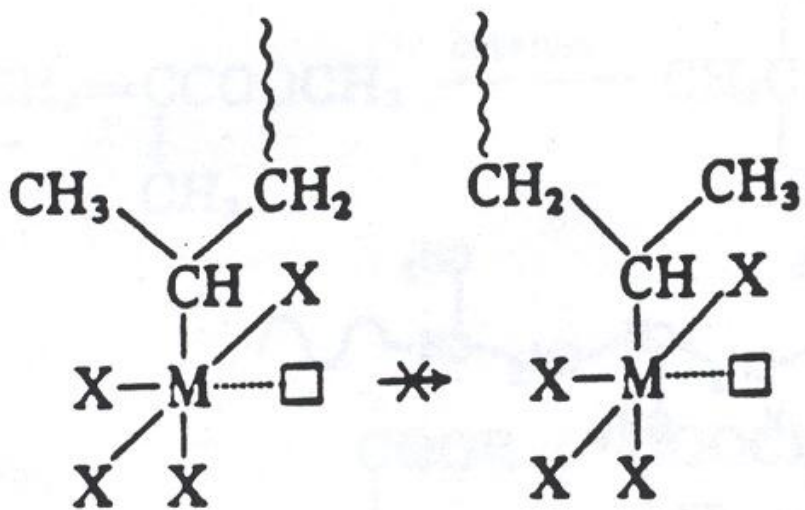


Τα Σχήματα διαφέρουν στη γεωμετρία των ενεργών κέντρων τιτανίου. Τα κέντρα είναι τα ίδια, με μόνη διαφορά τη κενή θέση σύμπλεξης.



➤ Συνδιοτακτικό πολυπροπυλένιο μπορεί να παρασκευαστεί με τη χρήση τόσο ετερογενών όσο και ομογενών καταλυτών. Όμως μόνο οι ομογενείς καταλύτες δίνουν πολυμερή με υψηλό ποσοστό συνδιοτακτικού πολυμερούς. Οι διαλυτοί καταλύτες Ziegler-Natta με τους οποίους μπορούμε να πάρουμε συνδιοτακτικό πολυπροπυλένιο σε μεγάλο ποσοστό είναι ενώσεις κυρίως του βαναδίου. Πιο συγκεκριμένα ο απαρχητής που παρασκευάζεται από αντίδραση  $VCl_4$  και  $(C_2H_5)_2AlCl$  είναι ένα από τα αποτελεσματικότερα συστήματα.

➤ Ο καθοριστικός παράγοντας για την συνδιοτακτική τοποθέτηση των μονομερικών μονάδων στη πολυμερική αλυσίδα είναι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υποκαταστατών της τελικής μονομερικής μονάδας της πολυμερικής αλυσίδας και του εισερχόμενου μονομερούς.



**Μοντέλο του μηχανισμού  
συνδιοτακτικού πολυμερισμού**

Στον συνδιοτακτικό πολυμερισμό η διάδοση γίνεται εναλλασσόμενα στις δύο κενές θέσεις σύμπλεξης όπως φαίνεται παρακάτω:

