

Zurzeit sind von den Hauptkatalysatoren für das Erhalten des Polypropylens sind Titanmagnesiumkatalysatoren der 4. Generation mit innerem Phthalatelektronendonator. Das Schema dieser Katalysatoren kann man in der folgenden Art $MgCl_2/TiCl_4/D_1/D_2/TEA$ vorstellen. Als aktive Komponente enthält der Katalysator das vierchlorhaltige Titan auf dem Träger (hochdispergiert $MgCl_2$). Die Zusammensetzung des Katalysators enthält auch stereoregulierend Elektronendonatorverbindung (innerer Donor D_1). Für die Aktivierung des Katalysators ist es aluminiumorganische Verbindung (Triethylaluminium) in der Kombination mit zusätzlich stereoregulierend Elektronendonatorverbindung (externe Donor D_2) notwendig.

Allgemein werden Donoren eingesetzt, um die Aktivität sowie die Regio- und Stereoselektivität zu erhöhen. Der externe Donor (ED) beeinflusst besonders die Aktivierungsphase des Katalysators. Aus chemischer Sicht vermindert er das Reduktionspotential des Triethylaluminiums, indem er mit ihm den Komplex bildet. Das komplexe Triethylaluminium ist weniger aktiv, wodurch der Überreduktion des Titans stark verringert wird.

Es gibt mehrere Klassen von externen Donors: Ester (normalerweise Benzoesäure), mehrzählige Phosphin- Oxide, verschiedene Alkoxysilanverbindungen (Alkyl -, Cycloalkyl -, Alkoxidverbindungen von Silicium mit verschiedenen Zusammensetzungen vorzugsweise Dimethoxysilan mit Isopropyl, Cyclopentyl -und Cyclohexylgruppen). Unter allen Arten breitest, eben ist was wichtig, die industrielle Anwendung haben Alkoxysilanen bekommen. Alkoxysilane (AS) ist Typ der Verbindungen ($R_nSi(OR)_{4-n}$), wobei R ist ein Kohlenwasserstoffrest, OR ist Alkoxygruppe.

Der Einfluss von externem und internem Donor auf die katalytische Aktivität wurde bereits in mehreren Arbeiten ausführlich untersucht. So fand Albizzati et al., dass die Anfangsaktivität mit steigender Menge an externem Donor, in dem Fall ein Alkoxysilan, zunahm. Zum gleichen Befund gelangte auch Sacchi et al., der Phenyltriethoxysilan (PTES) als externen Donor sowie Diisobutylphthalat als internen Donor untersuchte.

Einen Schritt weiter ging Weickert, der die Polymerisation mit einer geringen Menge an externem Donor startete und nach einer gewissen Zeit Triethylaluminium oder Alkoxysilan nachdosierte. Anfänglich war die Katalysatoraktivität sehr gering und nahm nach der Zudosierung von externe Donor oder Triethylaluminium jedoch deutlich zu. Darüber hinaus beeinflusst der externe Donor die Stereoselektivität der aktiven Zentren und damit die Produkteigenschaften des Polymers.

Spitz et al. berichtete, dass die Reaktionsrate ansteigt, wenn das Verhältnis ED/TEA zwischen 0 und 0,05 liegt. Zudem beschreibt er einen Mechanismus für die Aktivierung durch Alkoxysilan. Demnach wandelt das Alkoxysilan aktive Zentren, die gering isotaktisches Polypropylen produzieren, in hoch isotaktische Zentren um.

Generell ist die Aktivität hoch isotaktischer zentren größer, weil die Wachstumsgeschwindig-keitskonstante größer ist. Allerdings steigt die Aktivität durch die Addition von Alkoxysilanen nur bis zu dem Punkt, an dem die Konzentration an Alkoxysilan so groß ist, dass die aktiven Zentren inhibiert werden.

In seiner Arbeit M.C. Sacchi und seine Kollegen haben versucht, die strukturellen Parameter von Alkoxysilan zu identifizieren, die sich auf die Stereospezifität der Polymerisation von Propylen beeinflussen. So, nach Ihrer Meinung, wenn ein externer Donor eine ziemlich «sperrig» Kohlenwasserstoffradikal (Z. B. phenyl, tert - und isobutyl) enthält, so wird es zur Schwierigkeit der Dekontamination der unsterespezifischen aktiven Zentren bringen. Wenn der Kohlenwasserstoffradikal klein (zum Beispiel, eine Metylgruppe) ist, so wird die unselektive Vergiftung wie der unsterespezifischen aktiven Zentren, als auch hochsterespezifischen der aktiven Zentren gehen. Im Endeffekt kann es zum Produktivitätsrückgang des Katalysators bringen.

In der Arbeit [3] betonten die Autoren die Aufmerksamkeit auf der Rolle des Umfanges der Alkoxygruppe. So soll nach ihrer Meinung, Alkoxygruppe viel zu groß nicht sein, da sich mit der Vergrößerung ihres Umfanges die koordinierende Fähigkeit verringert. Bedeutet es verringert sich auch die Zahl des Donors auf der Oberfläche des Trägers.

In der Literatur sind die Ergebnisse über den Einfluss des externen Donor verschiedener Struktur: Phenyltriethoxysilan (Vollzeitäquivalente) Dicyclopentyl (DTSPDMS) diizopentildimetoksisilan (DIPDMS), Isopropyl-propildimetoksisilan (PiPDMS), Di-n-propildimetoksisilan (DnPDMS) auf die Molekularmassencharakteristiken des bekommenen Polypropylens auch vorgestellt.

Mit der Ergänzung des externen Donors ins katalytische System verschiebt sich die Kurve der Molekularmassenverteilung ins Gebiet der höheren molekularen Massen. Es ist mit der Vergrößerung des Ausgangs des stereoregulierten Polypropylens verbunden, das die höhere molekulare Masse hat. Jedoch ändert sich der Anteil der Fraktion mit der verhältnismäßig niedrigen molekularen Masse weniger, dass zu einer Ausdehnung der molekular-Massenverteilung letzten Endes bringt.

Literatur

1. Dingenouts N., Horvath A. Polymerpraktikum: Grundlagen. Versuchsbeschreibungen. – KIT: Karlsruher Institut für Technologie. – Stuttgart, 2015. – 295 S.
2. Funck A. Synthese von Polyolefin/CNT Nanocomposites durch in situ Polymerisation mittels Metallocen/MAO Katalyse [Электронный курс]. – Режим доступа: URL: <https://www.chemie.uni-hamburg.de/bibliothek/2008/DissertationFunck.pdf>.
3. Hoff M. . Polymerisation sterisch gehinderter Alkene mit single-site Katalysatoren [Электронный курс]. – Режим доступа: URL: <https://www.chemie.uni-hamburg.de/bibliothek/2007/DissertationHoff.pdf>.
4. Johannsen M. Metallocen-katalysierte Synthese von polaren Olefin-basierten Makromonomeren [Электронный курс]. – Режим доступа: URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/35189880.pdf>.
5. Patzlaff M. Kinetische Untersuchung der Polymerisation von Propylen mit neuartigen Ziegler-Natta Katalysatoren in Gas- und Flüssigphase [Электронный курс]. – Режим доступа: URL: https://depositonce.tu-berlin.de/bitstream/11303/1702/1/Dokument_12.pdf.